

Deposition och avrinning  
av metaller, svavel och  
kväve vid Holmsvattnet  
under åren 1986-2006

Årsrapport 2006

Anna Nettelbladt

B1756  
Oktober 2007

Rapporten godkänd  
2008-06-24



John Munthe  
Avdelningschef

<b>Organisation</b> IVL Svenska Miljöinstitutet AB	<b>Rapportsammanfattning</b>
<b>Adress</b> Box 5203 411 33 Göteborg	<b>Projekttitel</b> HVTMET
<b>Telefonnr</b> 031 7256200	<b>Anslagsgivare för projektet</b>  Boliden Mineral AB
<b>Rapportförfattare</b> Anna Nettelblatt	
<b>Rapporttitel och undertitel</b> Deposition och avrinning av metaller, svavel och kväve vid Holmsvattnet under åren 1986-2006. Årsrapport 2006	
<b>Sammanfattning</b> IVL utför undersökningar av deposition och avrinning av svavel, kväve samt metaller i ett 70-årigt granskogsområde vid Holmsvattnet, 17 km SSV om smältverket vid Rönnskär. Syftet är att kvantifiera depositionen samt beskriva eventuella förändringar i det avrinnande vattnets kemi. Undersökningarna under 2005/06 jämförs med mätningar under 1986 till 2005 i samma område. Depositionen av svavel öppet fält och kron dropp var lägre än tidigare år, men beror troligtvis på att en lägre nederbörds mängd erhöles under 2005/06. Depositionen av kväve öppet fält var däremot obetydligt lägre i förhållande till närmast föregående år. Resultatet kan förklaras av att den låga depositions mängden kompen serades av högre kvävehalter. Halterna av sulfatsvavel i nederbörd vid Holmsvattnet har legat runt 0.3-0,4 mg/L sedan 1996, efter en kraftig minskning mellan 1986 (0,9 mg/L) och 1992 (0,5 mg/L). Kvävehalterna i nederbörd var genomgående låga och har varierat något runt 0,2 mg N/L sedan 1996. Kvävet som deponerats till skogen togs nästan helt upp i vegetationen och bidrog således inte direkt till markförsurning vid Holmsvattnet. Depositionen i form av nederbörd på ett öppet fält av arsenik och metaller under det senaste mätåret har varit lik den uppmätta på andra lokaler i Sverige för alla metaller utom koppar och zink. Depositionen av koppar (8 g/ha och år) och zink (216 g/ha och år) var liksom tidigare år förhöjd jämfört med övriga lokaler i landet. Jämfört med året innan har zink depositionen ökat, främst beroende på en ökad koncentration av zink i nederbörden. Skogsmarken i området är fortfarande påverkad av försurning, indikerat av avrinningsvattnets kemi. Årsavrinningen på 214 mm, var lägre än normalt och ledde till små förluster av metaller och andra markbundna ämnen till vattendraget. Avrinningen var till största del grundvatten som generellt uppvisade låga metallhalter. Liksom för sulfatsvavel uppvisar halterna i nederbörd av metallerna arsenik, kadmium och bly en tydlig minskning mellan åren 1986 och 1989, för att därefter plana ut med mindre variationer kring en stabil nivå. Dock är den trenden inte lika tydlig för koppar och zink där variationerna mellan åren varit större, främst för zink där en ökande trend kan skönjas under senare år. Detta mönster följer inte utvecklingen i smältverkets utsläppsnivåer, där utsläppen kontinuerligt minskats. Totaldepositionen av metaller från nederbörd i området 2005/06 var lägre för alla metaller utom zink, jämfört med närmast föregående år. Utlakningen av arsenik, som var rätt hög under andra halvan av 1990-talet har minskat under senare år. Det är inte troligt att det senaste mätårets halter av undersökta metaller, surhetsgraden i avrinningen eller utlakning av organiska syror orsakar ekologiska skador.	
<b>Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren</b> regionala bakgrundsvärden, ytvatten, metaller, svavel, kväve, smältverk, norra Sverige	
<b>Bibliografiska uppgifter</b> IVL Rapport B1756	
<b>Rapporten beställs via</b> Hemsida: www.ivl.se, e-post: publicationservice@ivl.se, fax 08-598 563 90, eller via IVL, Box 21060, 100 31 Stockholm	

## Sammanfattning

IVL utför undersökningar av deposition och avrinning av svavel, kväve samt metaller i ett 70-årigt granskogsområde vid Holmsvattnet, 17 km SSV om smältverket vid Rönnskär. Syftet är att kvantifiera depositionen samt beskriva eventuella förändringar i det avrinnande vattnets kemi. Undersökningarna under 2005/06 jämförs med mätningar under 1986 till 2005 i samma område.

Depositionen av svavel öppet fält och krondropp var lägre än tidigare år, men beror troligtvis på att en lägre nederbördsmängd erhöles under 2005/06. Depositionen av kväve öppet fält var däremot obetydligt lägre i förhållande till närmast föregående år. Resultatet kan förklaras av att den låga depositions mängden kompen serades av högre kvävehalter. Dock var depositionen av kväve via krondropp relativt hög (43 % högre än medelvärdet för de senaste 4 åren) beroende på förhöjda halter av NO<sub>3</sub> och NH<sub>4</sub> i deposition. Vid en jämförelse längre bakåt i tiden, sedan mätseriens början i mitten på 80-talet, har dock halterna minskat tydligt, svavel med uppemot 60 %, och kväve med omkring 30 %.

Halterna av sulfatsvavel i nederbörd vid Holmsvattnet har legat runt 0,3-0,4 mg/L sedan 1996, efter en kraftig minskning mellan 1986 (0,9 mg/L) och 1992 (0,5 mg/L). Kvävehalterna i nederbörd var genomgående låga och har varierat något runt 0,2 mg N/L sedan 1996. Kvävet som deponerats till skogen togs nästan helt upp i vegetationen och bidrog således inte direkt till markförsurning vid Holmsvattnet.

Liksom för sulfatsvavel uppvisar halterna i nederbörd av metallerna arsenik, kadmium och bly en tydlig minskning mellan åren 1986 och 1989, för att därefter plana ut med mindre variationer kring en stabil nivå. Dock är den trenden inte lika tydlig för koppar och zink där variationerna mellan åren varit större, särskilt för zink med ökande halter under senare år. Detta mönster följer inte utvecklingen i smältverkets utsläppsnivåer, där utsläppen kontinuerligt minskats. Ökningen tycks inte bero på ökad bakgrundsbelastning då lokaler på andra platser i Sverige, Norge och Finland inte uppvisar några tecken på detta. En möjlig orsak skulle därför kunna vara tillfälliga händelser under året med högre utsläpp från verksamheten, vilket avspeglar sig i högre halter i nederbörden vissa månader.

Under det senaste året i undersökningen, 2005/06, har halterna av arsenik, kadmium, krom, och nickel i nederbörd varit på samma nivå som vid bakgrundsstationer i mellersta och norra Sverige. Endast koppar och zink uppvisade tydligt högre halter. Att halterna av dessa metaller var förhöjda i nederbörden medförde även att *depositionen* i g/ha var högre än på bakgrundsstationerna.

Skogsmarken i området är fortfarande påverkad av försurning, indikerat av avrinningsvattnets kemi. Den låga årsavrinningen på 214 mm, ledde till måttliga förluster av metaller och andra markbundna ämnen till vattendraget. Avrinningen var till största del grundvatten som generellt uppvisade låga metallhalter.

Utlakningen av arsenik, var i nivå med förvarande år. Det är inte troligt att det senaste mätårets halter av undersökta metaller, surhetsgraden i avrinningen eller utlakning av organiska syror orsakar ekologiska skador.

## **Annual report 2006**

# **Summary**

Deposition and run-off of the acidifying compounds sulphur and nitrogen, and a number of metals were measured by IVL Swedish Environmental Research Institute in an about 70-year old stand of Norway spruce and the primary stream draining the area at Holmsvattnet, 17 km SSW of the Rönnskär smelter. The main goals were to follow the changes in annual deposition and runoff chemistry. Results from the 2005/06 hydrological year (Oct - Sep) are presented and compared with earlier results from the same location.

The measured deposition of sulphur 2005/06 was somewhat lower in comparison to previous years which probably is a result of the lower deposition amounts received in comparison to 2004/05. The total deposition amount during the last year was somewhat lower than the mean average values for the past five years. Nitrogen deposition in open field was insignificantly lower than last year. The lower total deposition amount was compensated by a higher nitrogen concentration in deposition. However, the deposition of nitrogen in through fall was higher in comparison to previous years due to increased nitrogen concentrations in deposition.

Concentrations of sulphate-sulphur in precipitation have been about 0.3-0.4 mg/L since 1996, after a strong decline between 1986 (0.9 mg/L) and 1992 (0.5 mg/L). Concentrations of nitrogen have continuously been low, and have stayed at about 0.2 mg N/L since 1996. The nitrogen deposited to forest was almost completely utilised by the vegetation. Therefore, nitrogen did not likely contribute to soil acidification at Holmsvattnet.

As for sulphate-sulphur, the concentrations of the metals arsenic, cadmium and lead in precipitation show a strong decline between 1986 and 1989 with stable levels in the following years. On the contrary, this trend is not as clear for copper and zinc where the variations in between years are larger, especially for zinc with increasing concentrations during latter years. However, this pattern is not found in the emissions from the smelter. The increase does not seem to be caused by increasing background levels, when comparison is made with other measurements sites in Sweden, Norway and Finland. One possible explanation could be events during the year causing temporarily higher emissions from the smelter, resulting in the higher concentration seen in some of the monthly values.

The deposition of arsenic and other studied metals in the area during 2005/06 was similar to that measured at 4 other sites in Sweden during the same year, except for copper, and zinc. Copper (8 g/ha and yr) and zinc deposition (216 g/ha and yr) is clearly higher at Holmsvattnet in comparison to other Swedish sites.

In spite of the reduced deposition of acidifying compounds since the start of measurements at Holmsvattnet forest soil acidification is still observable, according to the runoff chemistry. Small losses of soil minerals and metals were noted, as most of the runoff was groundwater base flow. The deposition and concentrations of studied metals, acidity of the run off, and organic acid contents of the streamwater are not expected to cause any apparent ecological damages in the stream ecosystem.

## Innehållsförteckning

Sammanfattning .....	1
Summary.....	2
1 Inledning .....	5
2 Metoder .....	6
2.1 Deposition.....	6
2.2 Avrinningsvatten .....	8
2.3 Hydrologi.....	8
2.4 Analysmetoder .....	8
2.5 Kontamineringsrisker .....	9
3 Resultat 2005/06 jämfört med 1986-2004 .....	10
3.1 Miljö tillståndet 2005.....	10
3.2 Deposition.....	10
3.3 Haltvariation.....	14
3.4 Avrinning.....	19
3.5 Jämförelse mellan deposition, halter och avrinning .....	23
4 Referenser .....	28
Bilaga 1. Årlig deposition, avrinning och medelhalt.....	29



## 1 Inledning

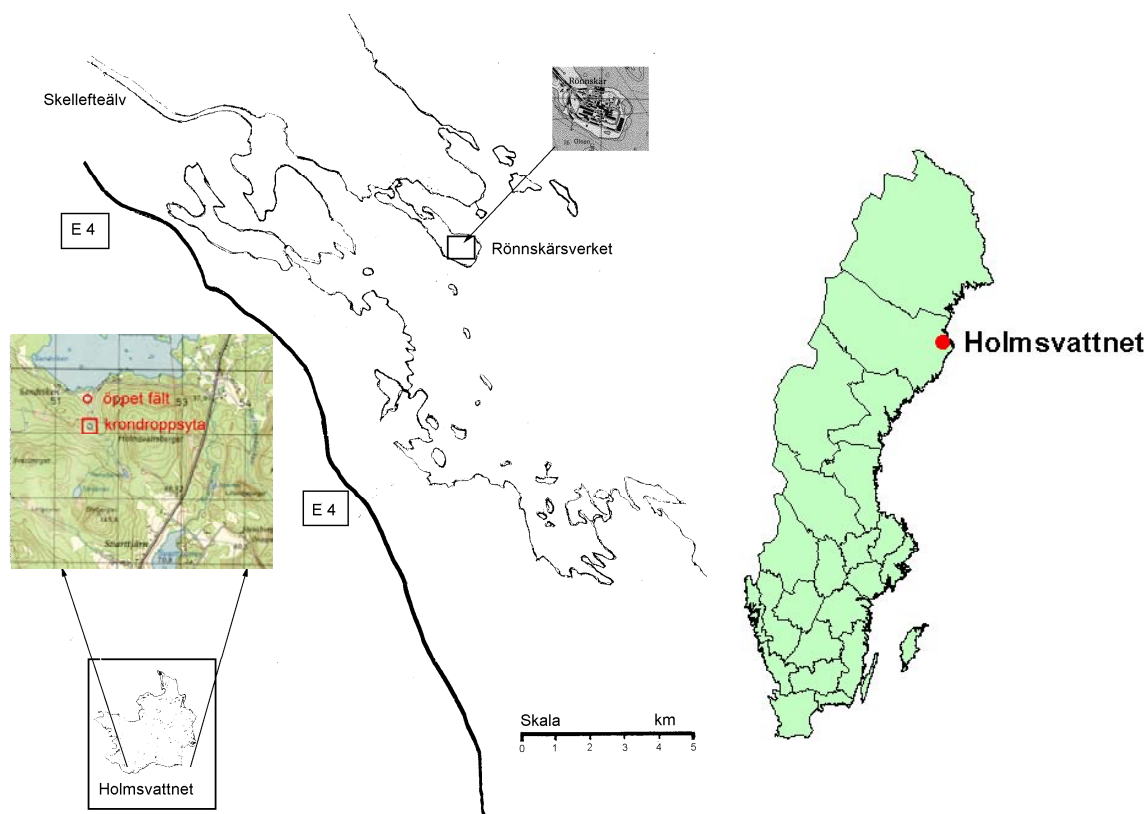
IVL utför undersökningar av deposition och avrinning av svavel, kväve, arsenik samt ett antal metaller i ett skogsområde nära smältverket vid Rönnskär, på uppdrag av Boliden Mineral AB. Syftet är att kvantifiera depositionen samt beskriva eventuella förändringar i det avrinnande vattnets kemi med tiden. Denna rapport beskriver undersökningarna under det hydrologiska året 2005/06 (oktober till och med september) och gör jämförelser med tidigare resultat från samma område. IVL har tidigare rapporterat resultat i ett antal årsrapporter, den senaste Liljergren och Westling (2006). IVL har studerat metallflöden i samma område mellan 1986 och 1989. Det projektet ingick i IVLs branschgemensamma forskningsprogram och studiens mål var att beskriva transporten av luftdeponerade metaller genom marksystemet till ytvatten. Betydelsen av de dåvarande utsläppen värderades i förhållande till tidigare metalldeposition under 1900-talet (Westling och Larsson, 1991).

Undersökningarna utförs i ett 240 ha stort avrinningsområde, 17 km SSV rönnskärsverken, strax söder om sjön Holmsvattnet (figur 1). Den södra delen utgörs av ett flackt parti omgivet av svallade höjder med berg i dagen. Den norra delen består av en nordsluttning mot sjön. Området är beläget på 52 till 145 m. ö. h.

Mineraljorden i området domineras av relativt blockrik morän (45 % av ytan) samt ett svallsandsparti (28 %) i den centrala dalgången genom området. I de södra delarna finns även myrområden (12 %) och hållmarker (15 %). Jordtäcket är i stora partier mäktigt med undantag för övergångszonen till höjder med berg i dagen. Jordmånen på fastmarken består vanligtvis av järnpodsol. Den norra delen av svallsandsområdet domineras av humuspodsol.

Skogsbestånden domineras av frisk barrskog med inslag av hållmarkstallskog, frisk lövskog (björk och asp) samt fuktig till våt barr- och lövskog. I nordsluttningen i den norra delen av området finns ett stort bestånd av äldre granskog. På de flacka partierna dominerar gles tallskog med inslag av björk. Skogen i området är konventionellt brukad. Fältskiktet är huvudsakligen av ristyp. Bottenskiktet domineras av vit-, hus- och väggmossa. Området avvattnas både genom naturliga bäckar och grävda diken. Inom området finns två mindre gölar.

Undersökningarna av deposition och markvatten utförs i en skogsyta som även ingår i ett regionalt nät av provytor för övervakning av luftföroreningar som täcker större delen av Sverige. Data presenteras på Krondroppsnetzets hemsida (<http://www.ivl.se/miljo/projekt/kron/index.asp>). Provtagningen vid Holmsvattnet har utförts av personal från Boliden Mineral. Övrig provhantering har till största delen utförts av Inger Torbrink, Irene Wählström och Karol Koos vid IVL. Ansvarig för undersökningen var Anna Nettelbladt. Sammanställningen har utförts av Anna Nettelbladt och granskats av John Munthe, båda vid IVL i Göteborg.



Figur 1: Översiktsskarta över Västerbottens kustområde innanför Skelleftebukten med sjön Holmsvattnet (rektangeln) där IVL har undersökt flöden av metaller, svavel och kväve. Sverigekarta med lokalen inlagd i bilden.

## 2 Metoder

### 2.1 Deposition

Provtagning skedde dels av nederbörd på öppet fält och dels av krondropp (nederbörd som passerat trädens krontak) i en permanent skogsyta (30\*30 m) med äldre granskog (>60 år). Skogen strax NO om skogsytan avverkades hösten 1999. Avverkningen sträcker sig upp till bäcken som rinner tvärs längs sluttningen, cirka 100 m från ytan. Själva beståndet där ytan finns har därmed inte rörts men har blivit exponerat något mera för nordliga vindar. Depositionsinsamlare dubblerades på varje plats för att skilja insamling för analys av metaller från analys av övriga parametrar.

#### *Insamling av krondropp för analys av makrokonstituenten*

Under sommarhalvåret utnyttjades totalt 10 trattar (Ø 155 mm) för insamling av krondropp. Trattarna monterades på 2 liters dunkar, som var mörkklagda med aluminiumfolie. Dunk och tratt, båda av polyeten (PE) placerades på en stolpe ca 50 cm



ovanför marken. Insamlarna sattes ut slumpmässigt på ytan. Under vinterhalvåret ersattes trattarna med 5 liters PE plasthinkar (Ø 214 mm) monterade på stolpar för insamling av krondropp i form av snö. Samtliga insamlare tömdes en gång per månad. De tio krondroppsansamlarna sammanhölls i fält, eller efter upptining inomhus. Volymen bestämdes och ett mindre delprov togs ut och skickades till IVLs laboratorium för analys.

#### *Insamling av nederbörd för analys av makrokonstituent*

På öppet fält provtogs nederbörd med hjälp av en PE tratt med en diameter på 203 mm. Vintertid användes plasthink av PE. Samtliga insamlare tömdes en gång per månad. Den totala volymen bestämdes efter insamling i fält eller efter eventuell upptining inomhus. Ett mindre delprov togs ut och skickades till IVLs laboratorium för analys.

#### *Insamling av krondropp för metallanalys*

Insamling av krondropp för metallanalys skedde med en likartad utrustning som för krondroppsmätningarna beskrivna ovan. Blyfri glasull hade stoppats i trattspetsarnas övre del. De exponerade PE dunkarna/hinkarna inklusive allt prov skickades med allt insamlat vatten till IVLs laboratorium. Proverna volymbestämdes och fixerades med koncentrerad salpetersyra (suprapur). Proverna lagrades i minst två veckor så att eventuella metaller som adsorberats på kärnväggarna frigjordes. Krondroppsansamlarna (10 stycken) sammanhölls sedan och ett delprov togs ut och skickades till ALS Scandinavia AB i Luleå för analys.

#### *Insamling av nederbörd för metallanalys*

Provtagning av nederbörd för metallanalys skedde genom insamling av ett prov. Likartad utrustning som för nederbörds-mätningarna beskrivna ovan användes. Blyfri glasull hade stoppats i trattspetsarnas övre del. De exponerade PE dunkarna/hinkarna inklusive allt prov skickades till IVLs laboratorium. Volymen bestämdes. Proverna fixerades med koncentrerad salpetersyra (suprapur) och lagrades i minst två veckor så att eventuella metaller som adsorberats på kärnväggarna frigjordes. Ett delprov togs ut och skickades till ALS Scandinavia AB för analys.

#### *Analys*

Parametrar som analyseras på makrokonstituentprov är pH, sulfatsvavel (SO<sub>4</sub>-S), klorid (Cl), nitratkväve (NO<sub>3</sub>-N), ammoniumkväve (NH<sub>4</sub>-N), konduktivitet (Kond) samt eventuellt alkalinitet (Alk, uppmättes endast om pH högre än 4,5).

Parametrar analyserade på metallprov är sedan 1986, mangan (Mn), kalcium (Ca), magnesium (Mg), natrium (Na), kalium (K), arsenik (As), kadmium (Cd), koppar (Cu), bly (Pb) och zink (Zn). Efter hösten 1992 har även järn (Fe), aluminium (Al), barium (Ba), kobolt (Co), krom (Cr) och nickel (Ni) undersökts.

Analys av makrokonstituent skedde på membranfiltrerat prov (0,8 µm). Alkalimetaller, metaller och arsenik analyserades på ofiltrerat prov, men en viss filtrering skedde direkt i fält under insamlingen, där blyfri glasull hade stoppats i trattspetsarnas övre del.

Depositionsmätningarna gör det möjligt att beräkna depositionen av olika ämnen i skogsytan, uppmätt som krondropp. Krondropp består av våt- och torrdeposition, samt trädens läckage och upptag av olika ämnen. Mätningarna på öppet fält utnyttjades som referens, samt som underlag för att bedöma den torra depositionens bidrag till uppmätta halter i

kronddropp för vissa ämnen. Grovt räknad utgörs skillnaden mellan öppet fältdeposition och kronddropp av torrdepositionsandelen. Årsdepositionen och volymvägda årsmedelkoncentrationer beräknades för hydrologiska år, oktober till och med september.

## 2.2 Avrinningsvatten

Avrinningsvatten provtogs en gång per månad i huvudfåran av bäcken som avvattnar det 240 hektar stora avrinningsområdet söder om Holmsvattnet. Prover för analys av metaller fixerades i fält med salpetersyra (suprapur). Analyserade parametrar var pH, vattenfärg (abs f 400/5 med standardkurva Pt/l), Ca, Mg, Na, K, SO<sub>4</sub>-S, Cl, NO<sub>3</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N, Mn, As, Cd, Cu, Pb och Zn. Sedan hösten 1992 analyserades även Fe, Al, Ba, Co, Cr och Ni.

## 2.3 Hydrologi

En hydrologisk mätdamm uppfördes hösten 1986 i utflödet från avrinningsområdet. Vattenståndet i mätdammen har tidigare avlästs manuellt i samband med provtagning. Dammen har inte fungerat tillfredsställande efter 1991. Därför har hydrologiska data från SMHI inhämtats från ett 150,5 km<sup>2</sup> stort avrinningsområde med vattendrag Storbäcken i Ostvik, som rinner strax norr om Skellefteå. Dessa data (avrinning per månad och ha) för perioden 1986 till och med 2002 har använts vid beräkning av månatliga vattentransporter ut från avrinningsområdet vid Holmsvattnet. I rapporter från före 2001 har data från Sävarån använts och därför kan värden på avrinning i denna rapport avvika något från tidigare rapporterade siffror. Medelavrinningen i de två vattendragen är mycket lika, men fördelningen under året skiljer sig något, med högre känslighet för snabba flödesvariationer i Storbäcken. Storbäcken är betydligt mindre än Sävarån, vilket gör den mer lik bäcken vid Holmsvatten.

Vid beräkningen av arealförluster (transporter ut) har dagliga halter interpolerats fram, som med uppmätta dagliga flöden ger mängder transporterade ämnen. Sedan har dygnsvärden för mängderna summerats för månader och hela det hydrologiska året. En förbättring i rutinen för beräkning av metalltransporter gjordes under 2005. Data från 2003-2005 har därför räknats om, vilket gett små förändringar i resultaten. Detta påverkar dock inte slutsatserna kring avrinning, halter och mängd uttransporterade metaller.

Nederbördsmängderna som redovisas i studien är hämtade från IVLs depositions­mätningar på öppet fält. Årsdata på vatten­mängder avser hydrologiska år (oktober till och med september) för öppet fält, kronddropp samt avrinning. Torrdepositionsandelen, som oftast tenderar att fastna i träd­kronan under den kalla årstiden (nov-apr), fångas således i insamlaren under rätt hydrologiskt år men kan samlas in under fel kalenderår om uppdelningen skulle göras kalenderårsvis (jan-dec).

## 2.4 Analysmetoder

Elementärt Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb och Zn analyserades på salpetersyra konserverade prov med högupplösande induktivt kopplad plasma mass-

spektrometri (ICP-SFMS) eller induktivt kopplad plasma atom-emission-spektrometri (ICP-AES) på ALS Scandinavia AB i Luleå. Övriga analyser utfördes av IVL. SO<sub>4</sub>-S, Cl och NO<sub>3</sub>-N analyserades med jonkromatograf. NH<sub>4</sub>-N analyserades med FIA och en spektrofotometrisk metod. pH och konduktivitet mättes med elektrod. Samtliga analyser utfördes av ackrediterade laboratorier. Alkalinitet mättes genom titrering ifall pH-värdet på provet var 5,4 eller högre.

Analysmetoder av proverna på 1980-talet avvek från de metoder som användes efter 1991. Oftast fås god överensstämmelse mellan analysresultat för metaller med ICP-SFMS/ICP-AES och den tidigare använda metoden med grafitugn adsorptionsspektrometer (AAS) (Analytica, 2003).

## **2.5 Kontamineringsrisker**

Speciell hänsyn togs till kontamineringsrisker i samband med förväntade låga halter av metaller. Material i kontakt med provvatten var uteslutande av polyeten av livsmedelskvalitet. Diskrutinerna för nytt material följde schemat sköljning med etanol, lakning i 4 M saltsyra (HCl) i två veckor, lakning i 0,1 M HCl i två veckor samt sköljning med MQ-vatten. Återanvänt material lakades med 0,1 M HCl i två veckor samt sköljdes med MQ-vatten.

## 3 Resultat 2005/06 jämfört med 1986-2005

Årsvärden (hydrologiska år, okt - sep) från undersökningarna av nederbörd, kronddropp och avrinning redovisas både som deposition och som volymvägda medelkoncentrationer i bilaga 1 (tabeller 1 - 6). Medelkoncentration är värdefullt vid jämförelser mellan år, i synnerhet för nederbörd och avrinning. Volymen vatten i kronddropp, nederbörd och avrinning under de undersökta åren redovisas i bilaga 1, tabell 7 samt i flera av rapportens figurer.

### 3.1 Miljötillståndet 2006

Det generella miljötillståndet vid Holmsvattnet kan beskrivas med indikatorer för försurning och metallbelastning. Deposition av försurande ämnen i kronddropp och nederbörd har minskat avsevärt. Försurning av mark och vatten (avrinning) har dock inte minskat i samma omfattning. Vattendraget är försurningspåverkat enligt bedömningsgrunderna för försurning (NFS 2008:1), det vill säga pH bedöms ha sjunkit med mer än 0.4 pH-enheter sedan förindustriell tid. Vattenkemi och avrinning från olika år ger något olika bedömningar på grund av den naturliga variationen i nederbörd och deposition, men den generella bilden är att området är försurat och inte återhämtar sig nämnvärt. En osäkerhet i bedömningen är om det finns sulfatvittring i området – då kan en del av ”försurningspåverkan” istället vara naturlig påverkan från sulfat i marken. Nederbörd och kronddropp, samt markens vittring, bidrar inte med tillräckligt mycket baskatjoner för en snabb återhämtning från försurning. Nedfallet av flertalet undersökta metaller uppvisar förhållandevis låga värden 2006, men mellanårsvariationen är stor. Halter av koppar och zink i framförallt kronddropp är högre än förväntade bakgrundsvärden i övriga landet, trots minskade halter för koppar. Även nederbörd uppvisar halter av metallerna koppar och zink som är högre än förväntade bakgrundshalter för den aktuella regionen. Halterna av metaller i avrinning har i de flesta fall minskat kraftigt sedan mitten av 1980-talet. Trots den minskade depositionen av arsenik till området visar avrinningen fortfarande måttligt till höga arsenikhalter, med fluktuationer som troligen styrs av hydrologiska parametrar. Kadmiumhalter har minskat till låga nivåer i både nedfallet och avrinningen, medan bly fortfarande är något förhöjd i nedfallet, men inte i avrinningen.

### 3.2 Deposition

Deposition av svavel och kväve på öppet fält i regionen uppvisar endast smärre mellanårsvariationer under de senaste åren, som kan förklaras med meteorologiska betingelser under exponeringstiden (tabell 1). Detta gäller även provytan vid Holmsvattnet. Trots den generellt högre nederbörden vid Holmsvattnet än vid övriga mätlokaler i norra Sverige under tidigare år, har nederbördsmängden vid Holmsvattnet varit lägre än vid regionens mätpunkter under de sista fyra åren (tabell 1). Detta kan dock delvis bero på att antalet jämförelsestationer minskade kraftigt år 2001, då flertalet öppna fältstationer avvecklades.

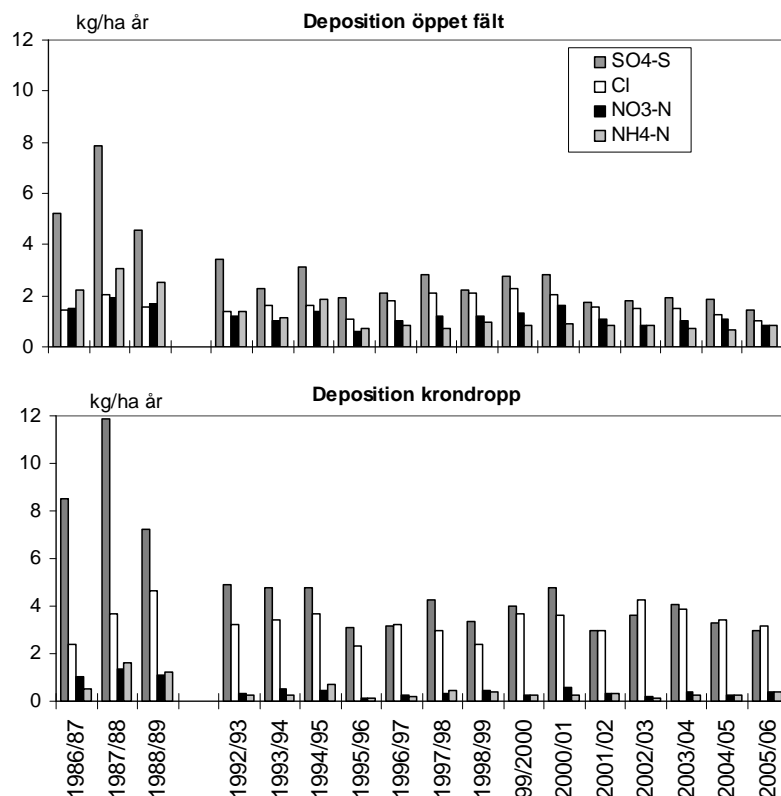
Deposition av svavel i nederbörd och kronddropp minskade kraftigt, 55 - 60 %, mellan 1986 och 1992. Under de följande åren är förändringarna små (figur 2). Motsvarande förändringar finns registrerade i hela norra Sverige genom den regionala miljöövervakningen av luftföroreningar (kronddroppsnätet), där även skogsytan vid Holmsvattnet ingår.

En viss minskning av deposition av kväve (NO<sub>3</sub>-N och NH<sub>4</sub>-N) i nederbörd har noterats under perioden 1986 till 1992. Efter 1992 har depositionen av svavel och kväve främst samvarierat med årliga förändringar i nederbörds mängder.

Tabell 1: Jämförelse av de senaste fem hydrologiska årens nederbörds mängder (NB i mm) samt deposition (kg/ha) på öppet fält vid Holmsvattnet (AC35) med medelvärden för alla lokaler med nederbörds kemiska mätningar på öppet fält i norra Sverige inom Kronddroppsnätet.

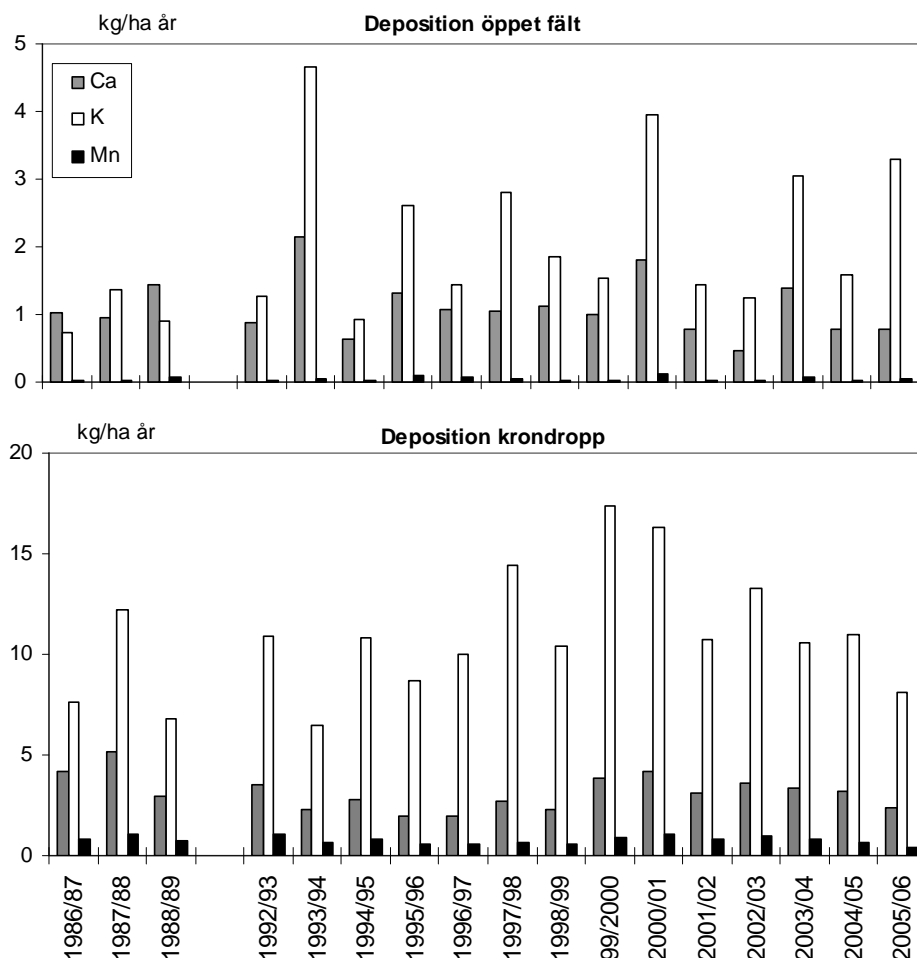
Lokaler	Hyd år	NB (mm)	H <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> -S	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N
öf medel n. Sv (n=24)	1999/00	710	0,08	1,80	2,78	1,12	0,90
<b>öppet fält AC35</b>	<b>1999/00</b>	<b>814</b>	<b>0,13</b>	<b>2,79</b>	<b>2,27</b>	<b>1,34</b>	<b>0,86</b>
öf medel n. Sv (n=20)	2000/01	682	0,11	2,06	1,79	1,34	1,11
<b>öppet fält AC35</b>	<b>2000/01</b>	<b>857</b>	<b>0,14</b>	<b>2,83</b>	<b>2,03</b>	<b>1,59</b>	<b>0,89</b>
öf medel n. Sv (n=13)	2001/02	387	0,04	0,90	1,38	0,65	0,61
<b>öppet fält AC35</b>	<b>2001/02</b>	<b>513</b>	<b>0,06</b>	<b>1,74</b>	<b>1,54</b>	<b>1,09</b>	<b>0,82</b>
öf medel n. Sv (n=5)	2002/03	519	0,06	1,25	1,45	0,93	0,64
<b>öppet fält AC35</b>	<b>2002/03</b>	<b>455</b>	<b>0,05</b>	<b>1,78</b>	<b>1,51</b>	<b>0,84</b>	<b>0,87</b>
öf medel n. Sv (n=4)	2003/04	658	0,08	1,53	1,60	1,00	0,70
<b>öppet fält AC35</b>	<b>2003/04</b>	<b>619</b>	<b>0,09</b>	<b>1,94</b>	<b>1,47</b>	<b>1,04</b>	<b>0,70</b>
öf medel n. Sv (n=4)	2004/05	732	0,09	1,45	1,97	1,02	0,64
<b>öppet fält AC35</b>	<b>2004/05</b>	<b>631</b>	<b>0,10</b>	<b>1,84</b>	<b>1,28</b>	<b>1,06</b>	<b>0,63</b>
öf medel n. Sv (n=4)	2005/06	483	0,06	1,19	1,45	0,95	0,82
<b>öppet fält AC35</b>	<b>2005/06</b>	<b>428</b>	<b>0,06</b>	<b>1,46</b>	<b>1,02</b>	<b>0,83</b>	<b>0,84</b>

Den under främst 80- och 90-talet minskande belastningen i Holmsvattenområdet av svavel, och i mindre utsträckning kväve, är sannolikt ett resultat av en minskad regional bakgrundsbelastning, men svavelutsläppen från Rönnskärsverken kan även ha bidragit. Depositionsminskningen av tungmetaller och arsenik i området är sannolikt orsakad av utsläppsminskningar vid Rönnskärsverken i första hand, men även här har det skett en viss minskning av den regionala bakgrundsbelastningen.



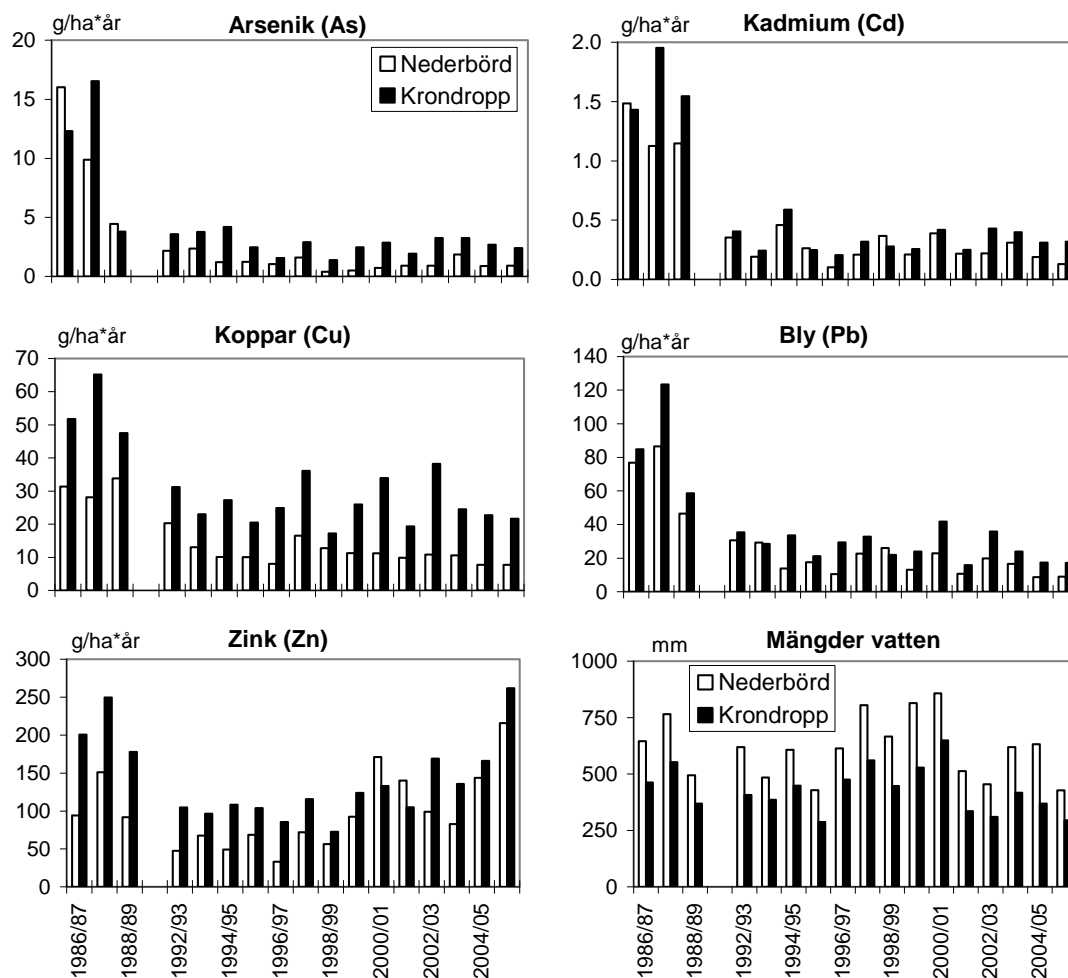
Figur 2: Deposition av svavel, klorid och kvävekomponenter på öppet fält och i krondropp vid Holmsvattnet för hydrologiska åren 1986/87 till och med 2005/06. Ett mätavbrott skedde under åren 1989-92.

Deposition av kloridjoner har inte förändrats nämnvärt på öppet fält och speglar mest väderrelaterade fluktuationer. Krondroppsdeposition av kloridjoner har konsekvent varit högre än på öppet fält, vilket beror på att kloridjoner ofta är associerade med partiklar som effektivt fastnar på trädkronans stora blad- och grenyta. En stor del av den nederbörd som faller i trädkronan avdunstar och därmed blir koncentrationer av mindre flyktiga ämnen vanligen förhöjda i krondroppet.



Figur 3: Deposition av i trädkronan interncirkulerande ämnen kalcium (Ca), kalium (K) och mangan (Mn) på öppet fält och i krondropp vid Holmsvattnet för hydrologiska åren 1986/87 till och med 2005/06. Notera att olika skalor används. Ett mätavbrott skedde under åren 1989-92.

Kvävedepositionen i form av krondropp till skogsmarken har generellt varit liten (figur 2), vilket betyder att det mesta av nederbördens bidrag av kväve tas upp i träden. Det effektiva upptaget av kväve motsvaras även av en stor interncirkulation av kalium (K) och mangan (Mn) i trädet. Dessa ämnen deltar sannolikt i processer där upptag av kväve sker i kronan och resultatet blir ett omfattande läckage av K och Mn från barren som sedan återfinns i krondroppet (figur 3). Även kalcium (Ca) interncirkuleras, normalt så att ett nettoläckage uppstår från trädkronan. Kalciumutlakningen är oftast nära kopplad till depositionen av försurande luftföroreningar, främst torrdepositionen av svavel.



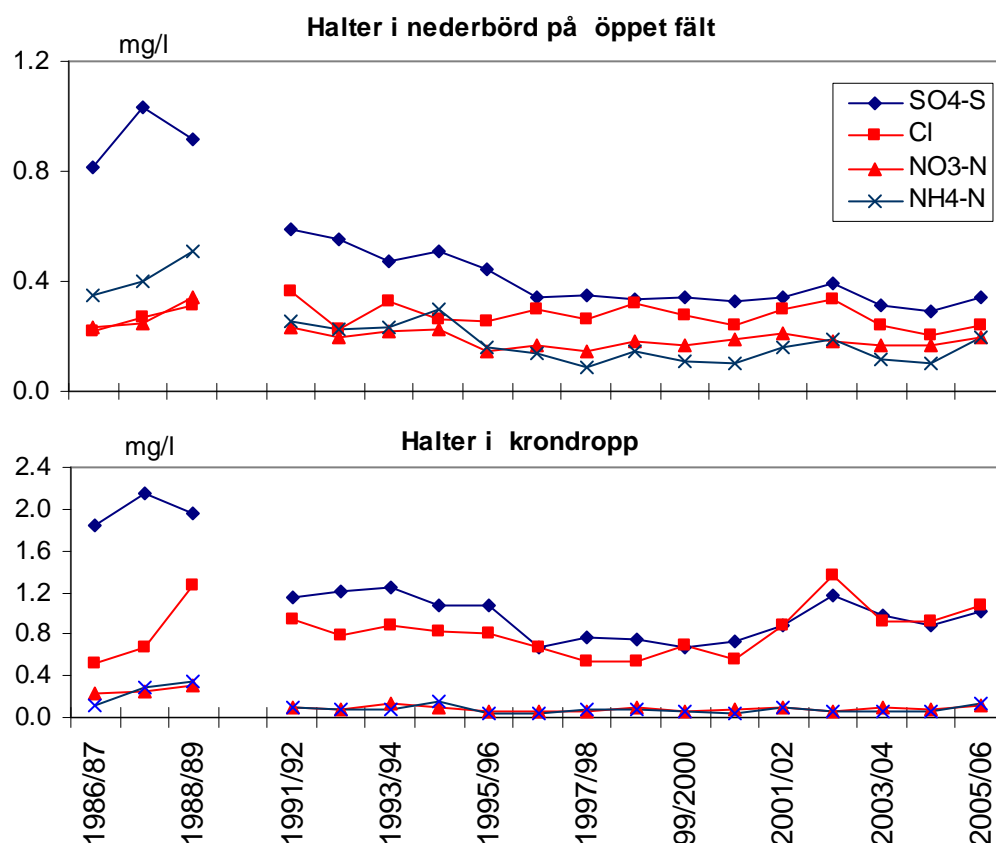
Figur 4: Deposition av arsenik och metallerna kadmium (Cd), koppär (Cu), bly (Pb) och zink (Zn) vid Holmsvattnet mellan oktober 1986 och september 2006. Ett mätavbrott skedde åren 1989-92.

Figur 4 visar depositionen av arsenik och ett urval metaller i nederbörd och kronddropp. Se för jämförelse med avrinning figur 11 i avsnitt 3.5. Depositionen av arsenik med flera undersökta metaller har minskat kraftigt sedan slutet av 1980-talet. Dock har koppardepositionen inte minskat i samma omfattning. Depositionen av zink verkar till och med ha ökat under senare år. Vad det beror på är emellertid oklart. Enligt Rönnskärverkets årliga utsläppsnivåer (redovisas ej i denna rapport) har zink-emissionerna kontinuerligt reducerats. En undersökning där Rönnskärverket jämförde egna emissionsdata av zink med månadsvärden av zinkdeposition i Holmsvattnet visade ingen gemensam trend. Men å andra sidan är depositionen i Holmsvattnet under enskilda månader i hög grad beroende av rådande väderleksförhållanden. Resultatet angående zink jämförs med mätningar på andra platser och diskuteras vidare i kapitel 3.3.

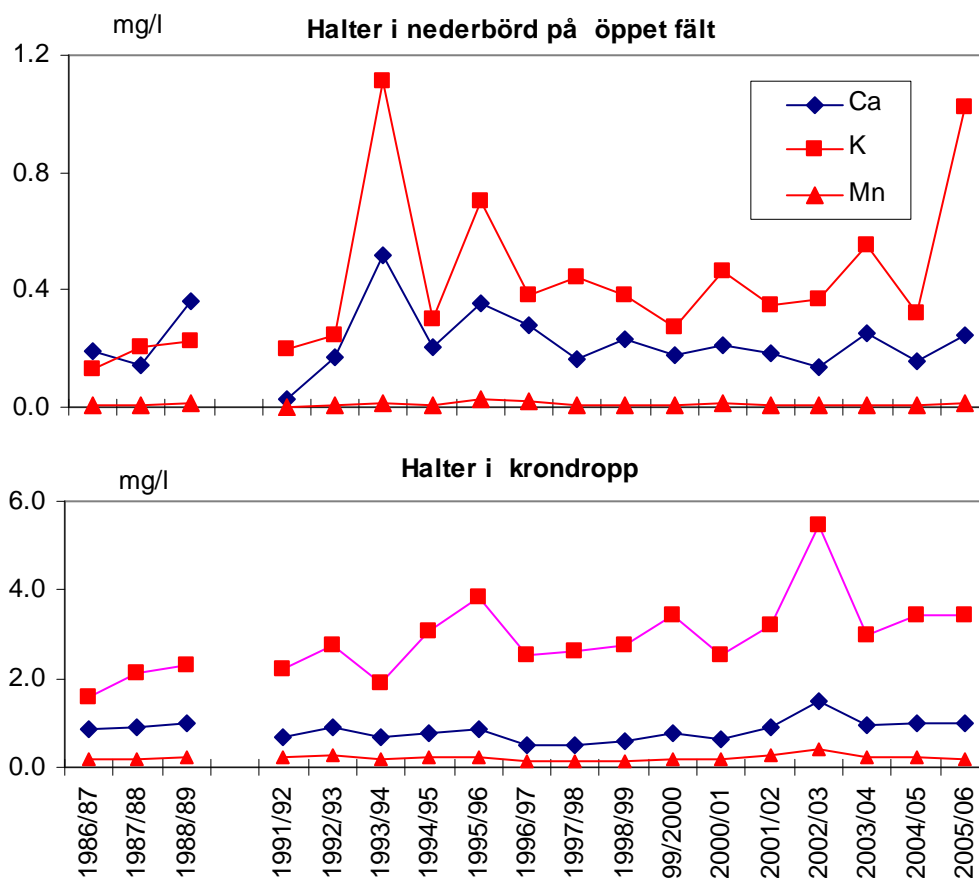


### 3.3 Haltvariation

Svavelhalterna (figur 5) har minskat successivt mellan 1986 och 1996, både i nederbörd och i krondropp. Sedan 1996 har halterna av svavel och kväve i nederbörd legat på ungefär samma nivå. I stort sett gäller det samma också för krondropp men en viss variation i svavel- och kloridhalterna har förekommit sedan 2002/2003.



Figur 5: Volymvägda medelhalter av svavel, klorid och kvävekomponenter på öppet fält och i krondropp vid Holmsvattnet för hydrologiska åren 1986/87 till och med 2005/06. Notera att olika skalor används. Ett mätavbrott skedde under åren 1989-92.



Figur 6: Volymvägda medelhalter av kalcium (Ca), kalium (K) och mangan (Mn) på öppet fält och i krondropp vid Holmsvattnet för hydrologiska åren 1986/87 till och med 2005/06. Notera att olika skalor används. Ett mätavbrott skedde under åren 1989-92.

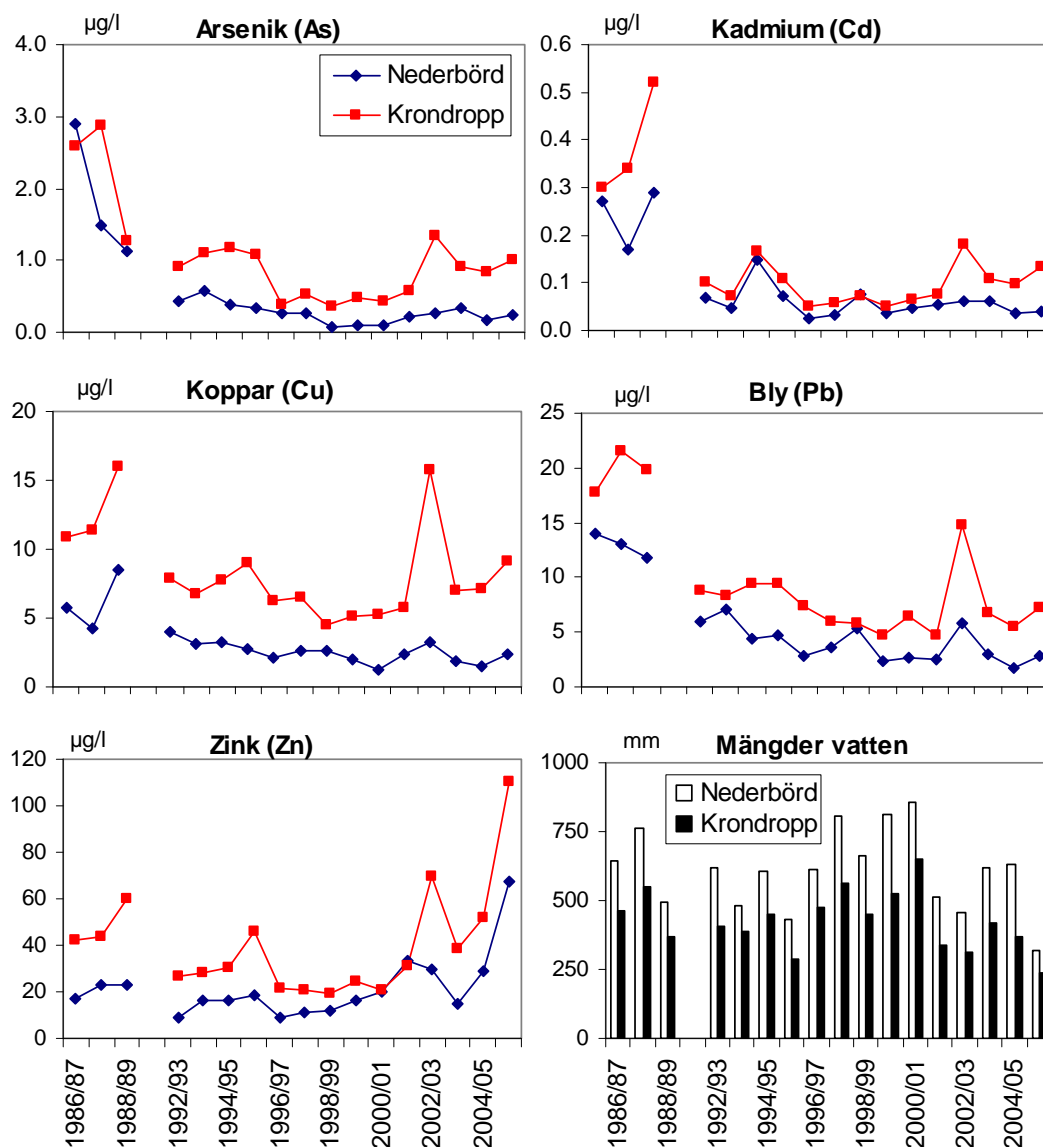
Kvävehalterna i krondropp har varit fortsatt låga, vilket indikerar omfattande upptag och omvandling av oorganiskt kväve i trädkronorna. Kloridhalten varierar mellan åren, vilket till största delen förmodligen beror på växlande väderförhållanden.

Metallhalterna i krondropp är vanligen något högre än de i nederbörd, beroende på avdunstning i trädkronan och inverkan av torrdeposition, som nämnts ovan. Nederbörds- och krondroppshalter i figur 7 illustrerar tydligt detta fenomen. Under det hydrologiska året 2005/06 var nederbördsmängden lägre än under 2004/05 vilket delvis förklarar de måttligt ökade halterna av As, Cd, Cu, Pb, i förhållande till året innan, se figur 7 och tabell 2 och 4 i bilaga 1. Däremot kan den stora ökningen av zinkhalter i deposition och krondropp inte endast tillskrivas en lägre nederbörsmängd. För att utreda om zinkdepositionen beror på en allmänt ökad bakgrundsbelastning av zink har jämförelser gjorts med bakgrundstationer inom Sverige (Bredkålen, Arup, Aspvreten och Gårdsjön). Data från dessa mätstationer tyder dock inte på att zinkhalterna i bakgrundsluft ökat. Eftersom dessa mätplatser ligger långt söderut i landet har även jämförelse gjorts med mer nordligt belägna stationer i Finland och Norge, se figur 8. Även i förhållande till dessa platser ter sig mätresultatet från Holmsvattnet avvikande. Vilket, under förutsättning att mätningarna är riktiga, tyder på en lokal påverkan. Om det rör sig om utsläpp av zink från Rönnskärsverket eller någon annan

närliggande källa kan dock inte avgöras. Vid granskning av enskilda månadsvärden under de 3 senaste åren framgår att förhöjda halter uppträder företrädesvis under vintern. Vidare finns en god överensstämmelse mellan deposition och kron dropp även när det gäller den nämnda årstidsvariationen. För att säkerställa att förhöjda zinkvärden inte har med provtagning och hantering av provtagningsutrustning eller analys att göra har en del undersökningar gjorts under 2007. Provtagningen på Visingsö sker med motsvarande metodik och utrustning samt analyseras av samma laboratorium som Holmvattensproven och där visar mätningarna inte någon förhöjd zinkhalt. Blankprov för att testa provutrustning och diskrutiner kommer att göras under hösten 2008 för att ytterligare verifiera mätresultaten.

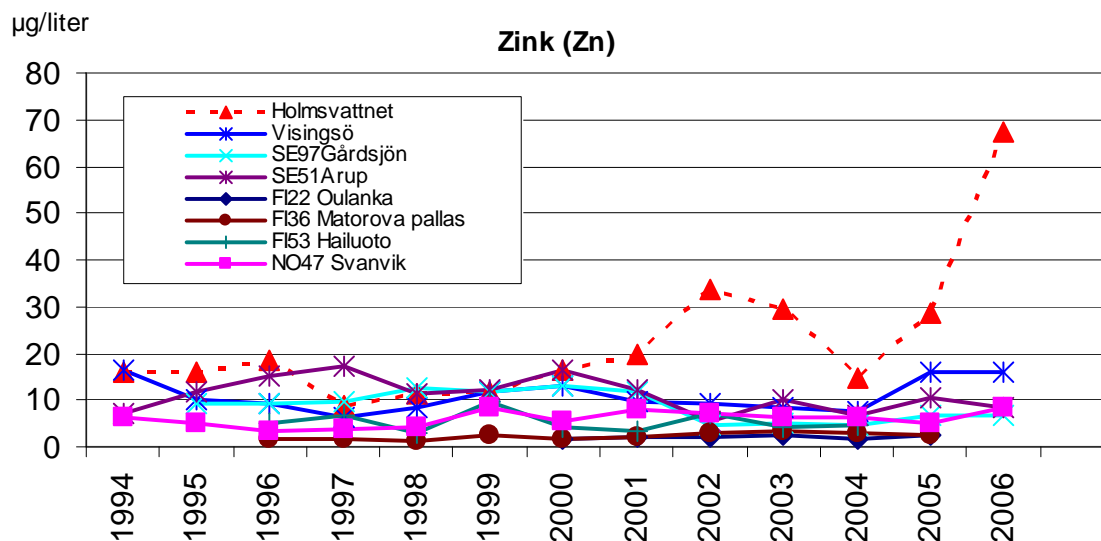
Den minskande belastningen i Holmsvattenområdet av svavel, och i mindre utsträckning kväve, är sannolikt ett resultat av en minskad regional bakgrundsbelastning, där lägre svavelutsläpp från Rönnskärsverken kan ha bidragit. Depositionsminskningen av metaller och arsenik i området är sannolikt orsakad av utsläppsminskningar vid Rönnskärsverken i första hand, men även här har det skett en viss minskning av den regionala bakgrundsbelastningen. Bakgrundsbelastningen av framförallt bly och kadmium har minskat kraftigt i hela Sverige. Halterna av metaller och arsenik i nederbörd från Holmsvattnet är i genomsnitt låga och i kron dropp låga eller måttligt höga (förutom för zink och koppar).

En stor del av ökningen av kaliumhalterna i kron dropp (figur 6) mellan slutet av 1980-talet och de senaste åren beror sannolikt på att depositions mätningarna efter 1992 koncentrerades till en provyta med äldre granskog. Den stora kronbiomassan i skogsytan bidrar till ett omfattande läckage från barren, vilket är normalt.



Figur 7: Volymvägda medelkoncentrationer av arsenik (As) och metallerna kadmium (Cd), koppar (Cu), bly (Pb) och zink (Zn) i nederbörd och kronddropp vid Holmsvattnet mellan oktober 1986 och september 2006. Ett mätavbrott skedde åren 1989-92.

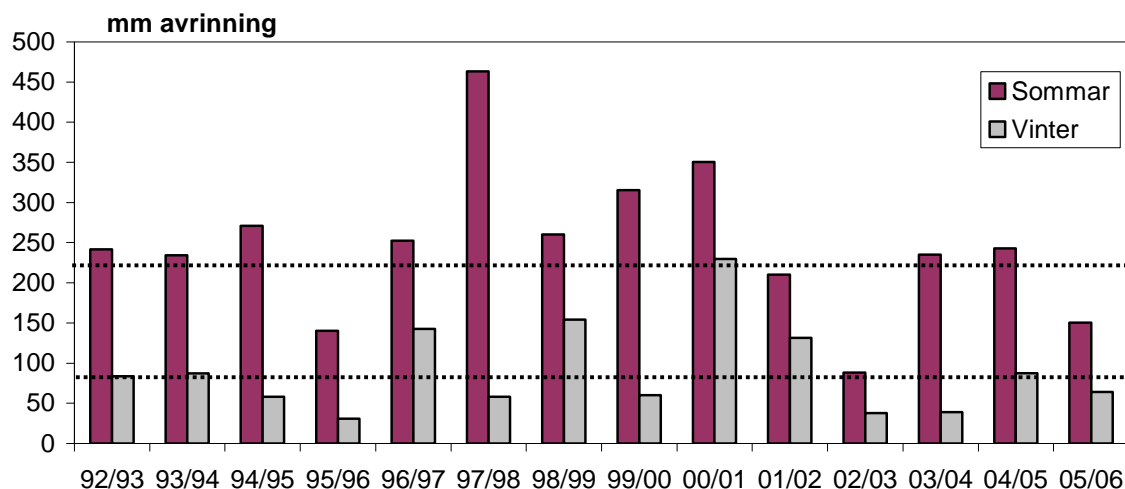
Volymvägda medelkoncentrationer av metaller i nederbörd på öppet fält kompenserar i viss mån för nederbördsskillnader mellan åren (figur 7), vilket underlättar jämförelser (bilaga 1, tabell 2). Under det senaste året (2005/06) i undersökningen har halterna av krom och nickel i nederbörd varit på samma nivå som bakgrundsstationer i mellersta och norra Sverige (jämför resultat från det nationella nederbördskemiska nätet, <http://www.ivl.se/miljo>). Koppar och framförallt zink uppvisade dock högre halter vid Holmsvattnet jämfört med bakgrundsstationerna inom den nationella miljöövervakningen samt Visingsö (Nettelbladt 2006).



Figur 8: Volymvägda medelkoncentrationer av zink (Zn) i nederbörd vid Holmsvattnet och bakgrundstationer i Sverige (SE), Finland (FI) och Norge (NO) mellan 1994 och 2006.

### 3.4 Avrinning

Transporten av olika ämnen i bäckvatten uppvisar skillnader mellan de undersökta hydrologiska åren (bilaga 1, tabell 5). Utlakningen till bäcken ut ur avrinningsområdet av de flesta makrokonstituenterna var likartad under de olika perioderna, men ämnen som påverkas av surhetsgraden i marken som omger bäcken (Ca, Mg, Na, K, Fe, Al m fl.) har svagt reagerat på den minskade syrelastningen från luften. Detta kan även ses i volymvägda medelkoncentrationer under 2005/06 som var snarlika de under 2004/05 (bilaga 1, tabell 6), förutom för nitrat som ökade något. Utlakningen av sulfat har minskat, även om minskningen ännu så länge är mindre än den i depositionen. I en analys av avrinningens fördelning under säsonger visas att den vanligaste situationen är att den största delen av avrinningen sker under sommarhalvåret, då riskerna för ekologiska effekter är relativt stora samtidigt som biokemiska omvandlingsprocesser är mest aktiva. Under sommarhalvåret står våren (april till maj) för huvuddelen av avrinningen, drygt 60 % 2005/06. Avrinningen under 2005/06 var något högre jämfört med föregående två år, framförallt under vinterhalvåret (fig 9).

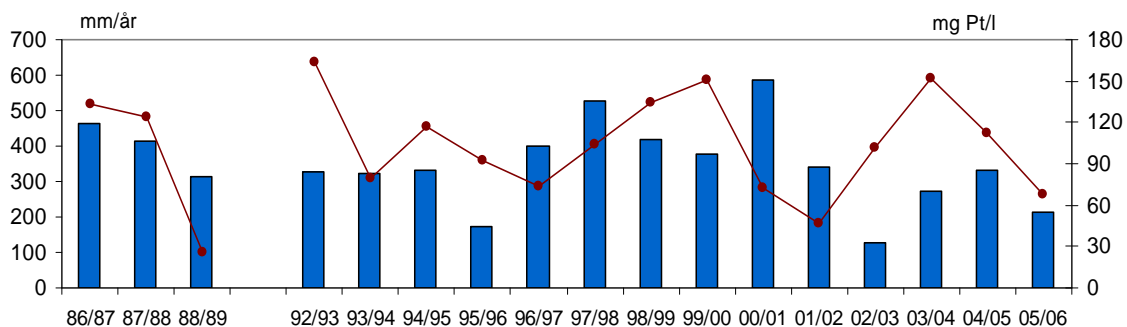


Figur 9: Fördelning av mängder avrinning vid Ostvik (Storbäcken) mellan sommar- (apr. t.o.m.. sep) och vinterhalvåret (okt. t.o.m.. mars) för perioder mellan 1992 och 2006. Streckade linjer indikerar sommar (254 mm) resp. vintermedelvärdet (92 mm) för samtliga år.

Bäckens genomsnittliga pH ökade under sent 1980-tal, vilket sannolikt beror på den minskade depositionen av försurande luftföroreningar. En abrupt pH höjning skedde under 1995/96 och sommaren 2002, troligen till följd av de låga nederbörds mängderna som föll då. Under den tiden kom den största delen av bäckvattnet troligen ifrån djupare grundvatten med något högre pH-värden, det så kallade basflödet. Det ger både ett högre pH-värde samt lägre transporter av ämnen ifrån det översta markskiktet. Efter 1992 har pH värdena i bäcken varit ganska lika de i början av mätningarna på 1980-talet. Den rikliga nederbörden och relativt höga avrinningen under sommaren 2001 resulterade sannolikt i en förhållandevis omfattande vattentransport i ytliga marklager som är surare på grund av organiska ämnen (humussyror) och tidigare ackumulerat nedfall av sura luftföroreningar. Under hydrologiska året 2005/06 var pH-värdena förhållandevis stabila och normala under året, och endast något lägre under vårfloden i april och maj. Vattenföringen i bäcken var förhållandevis låg, liksom vattenfärgen (figur 10). pH-värdet styr i hög grad hur vattenlösliga metallerna är, men metallerna tenderar att adsorberas på humusämnen. Höga humushalter (hög vattenfärg) kan därför minska risken för biologiska störningar av metaller i vattendraget. Den omvända situationen är att en generell låg vattenfärg kan innebära att metaller kan orsaka biologiska störningar även i lägre halter. Vattenfärgen i bäcken under det senaste året klassades som tillståndsklass 3 till 4, måttligt till betydligt färgat vatten enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder (1999, tabell 12). Årets låga halter av de flesta undersökta metallerna i bäcken vid Holmsvattnet har sannolikt inte orsakat några biologiska störningar med rådande surhets- och färgförhållanden.

Vattenfärgen, som grovt indikerar hur mycket organiskt material (humus) transporteras i bäcken, varierar från år till år och det finns ett samband mellan vattenföring och färgtal. Avrinningens intensitet som påverkar humusmängden i vattnet, påverkar i sin tur halterna och transporterna av andra ämnen, främst metaller som i stor utsträckning är bundna till organiskt material. En svag omvänd samvariation noteras för mängden nederbörd på öppet fält och den genomsnittliga vattenfärgen i bäcken. Den högsta avrinningen och den högsta

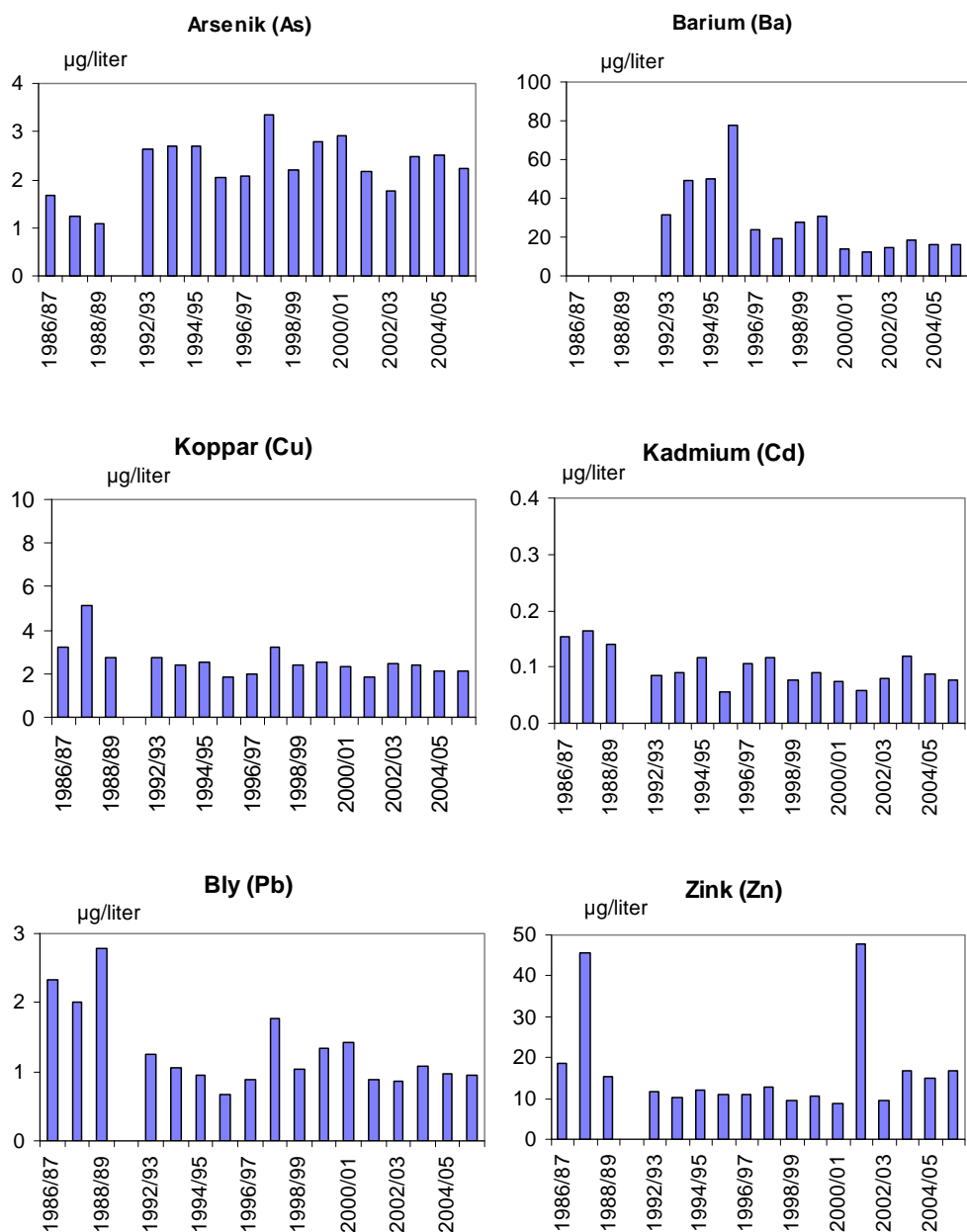
nederbördsmängden som noterats under alla undersökta år noterades 2000/01. Det medförde att koncentrationen av de transporterade humusämnen var lägre än tidigare år. Undantaget var den låga vattenfärgen 1988/89 som kan indikera att bäcken främst matades med djupare grundvatten, vilket även orsakade låg vattenfärg under 2001/02 och 2005/06 (figur 10). Det senaste hydrologiska året uppvisar i förhållande till åren innan ett relativt lågt färgtal.



Figur 10: Årlig (hydrologiska år) avrinningsmängd (staplar, mm/år) och medelvattenfärg (heldragen linje, mg Pt/l) i bäcken vid Holmsvattnet.

År 1997/98 hade hög avrinning i relation till nederbördsmängden. Avrinning styrs förutom av mängden nederbörd även av hur mycket vatten som finns lagrat i grundvattenmagasinet. Under året 1995/96 var grundvattennivåerna i norra Sverige mycket under normalt, medan de under 1997/98 var över normalt. Högre mättnadsgrad i marken med grundvatten leder sannolikt till ökad utlakning av vattenlösliga ämnen till ytvatten. Om däremot avrinning till stor del består av djupare grundvatten minskar transporten av organiska ämnen i bäcken. I vissa fall kan vattenfärgen vara hög, även vid låga vattenflöden, som till exempel 1999/00. Detta kan orsakas av höga halter järn och mangan som färgar vattnet. Högre pH i marken minskar vanligen vattenlösligheten av metaller, vilket innebär att metallerna ligger hårdare bundna till mineralpartiklarna i marken.

Under det senaste mätåret har de volymvägda medelhalterna av As och Cu, Cd, och Pb varit låga, och i nivå med, föregående år. Undantaget är Zink som trots den lägre avrinningen uppvisar något högre volymvägd medelhalt. (figur 11 samt tabell 6 i bilaga 1).



Figur 11: Volymvägda årsmedelvärden av halter av arsenik och metaller i avrinning från Holmsvattenområdet nära Rönnskärsverken för hydrologiska åren 1986/87 t o m 2005/06.

Enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder (2000, tabell 18) faller halterna av flertalet metaller (Cu, Zn, As, Pb, Cr, Ni) i bäcken vid Holmsvattnet (volymvägda medelvärden) i klass 2 låga halter under 2005/06.

Risken för biologiska effekter i klass 2 beskrivs som:



"Små risker för biologiska effekter. Majoriteten av vattnen inom denna klass har förhöjda metallhalter till följd av utsläpp från punktkällor och/eller långdistansspridning. Klassen kan dock inrymma halter som är naturliga i till exempel geologiskt avvikande områden".

Under perioden 1986 till 1989 placerade sig metallhalterna i bäcken i klass 3, måttligt höga halter, med undantag för arsenik som även då var i klass 2. Risken för biologiska effekter i klass 3 beskrivs som:

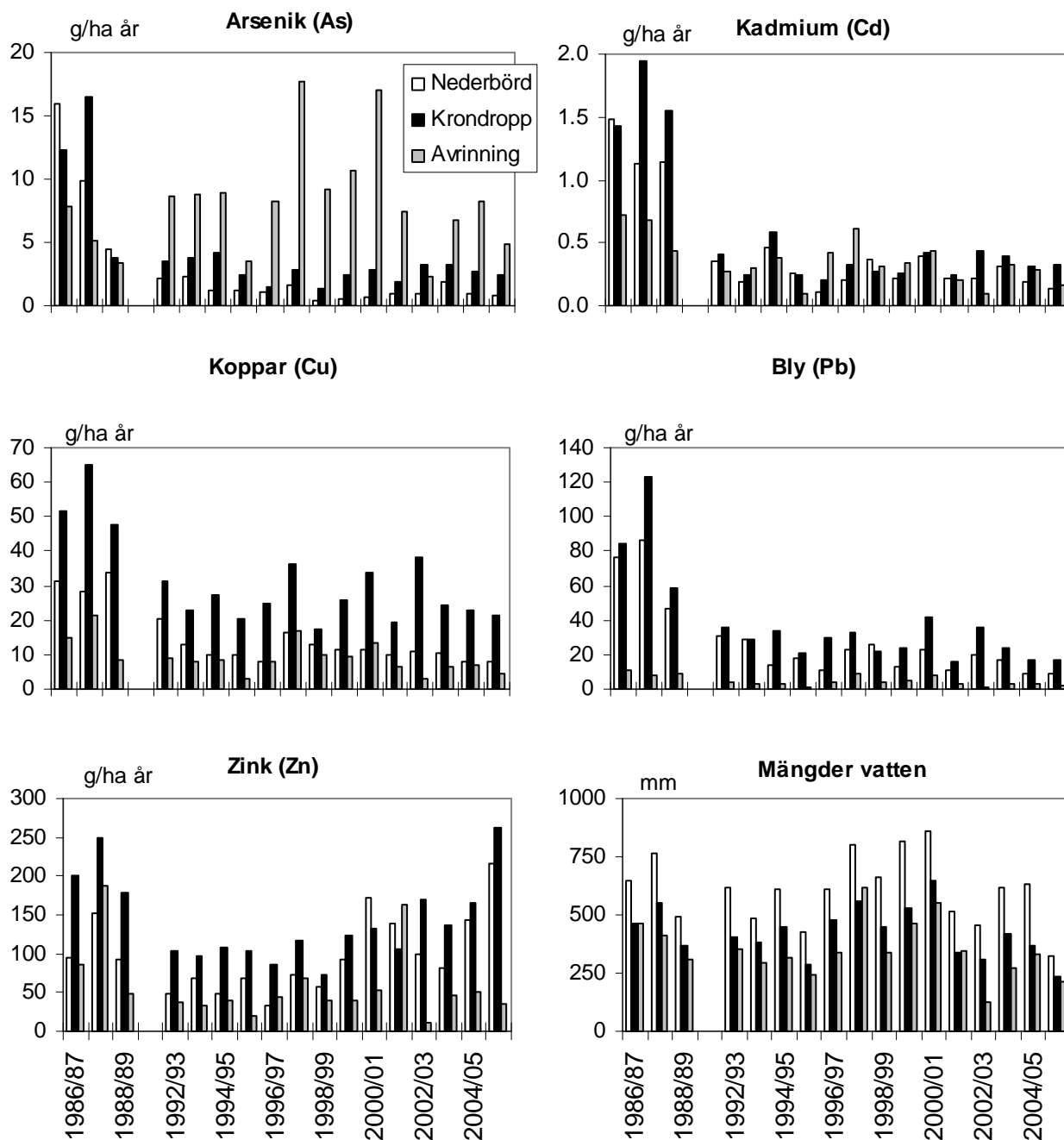
"Effekter förekommer i känsliga vatten. Risken är störst i mjuka, närings- och humusfattiga vatten, samt i vatten med lågt pH-värde. Med effekter menas här påverkan på arter eller artgruppers reproduktion eller överlevnad i tidiga livsstadier, vilket ofta yttrar sig som en minskning av artens individantal. Minskat individantal kan medföra återverkningar på vattnens organismsamhällen och på hela ekosystemets struktur".

### **3.5 Jämförelse mellan deposition, halter och avrinning**

Både utlakning och halter i bäckvattnet påverkas av hydrologiska skillnader mellan åren. Detta är framför allt tydligt under 1995/96 samt 2002/03 med låg avrinning och 1997/98 och 2000/01 med hög avrinning. År med hög avrinning sker en stor del av vattentransporten i ytliga marklager där de högsta halterna av upplagrade metaller befinner sig. Uttransporten av organiskt material för även med sig metaller, i synnerhet arsenik, kalcium, koppar och bly med stark bindning till organiska ämnen. Det senaste mätåret 2005/06 uppvisar en medelhög kvot mellan nederbörd och avrinning (tabell 7 i bilaga 1), vilket innebär att en del av nederbörden inte nådde fram till bäcken. Då var den ytliga vattentransporten inte stor och metalltransporterna därmed måttliga. Deponerade mängder metallföreningar under sådana förhållanden lagras i övre markskiktet.

Utlakningen, och de volymvägda medelkoncentrationerna, av arsenik, kadmium, koppar och bly har minskat 2005/06, jämfört med perioden 1986 till 1989 (figur 12). Huvuddelen av minskningen skedde i skarven mellan de olika undersökningsperioderna. Den minskade utlakningen av kadmium i avrinningen jämfört med tidigare, är sannolikt en kombination av minskad deposition, samt något minskad surhet i mark och vatten.

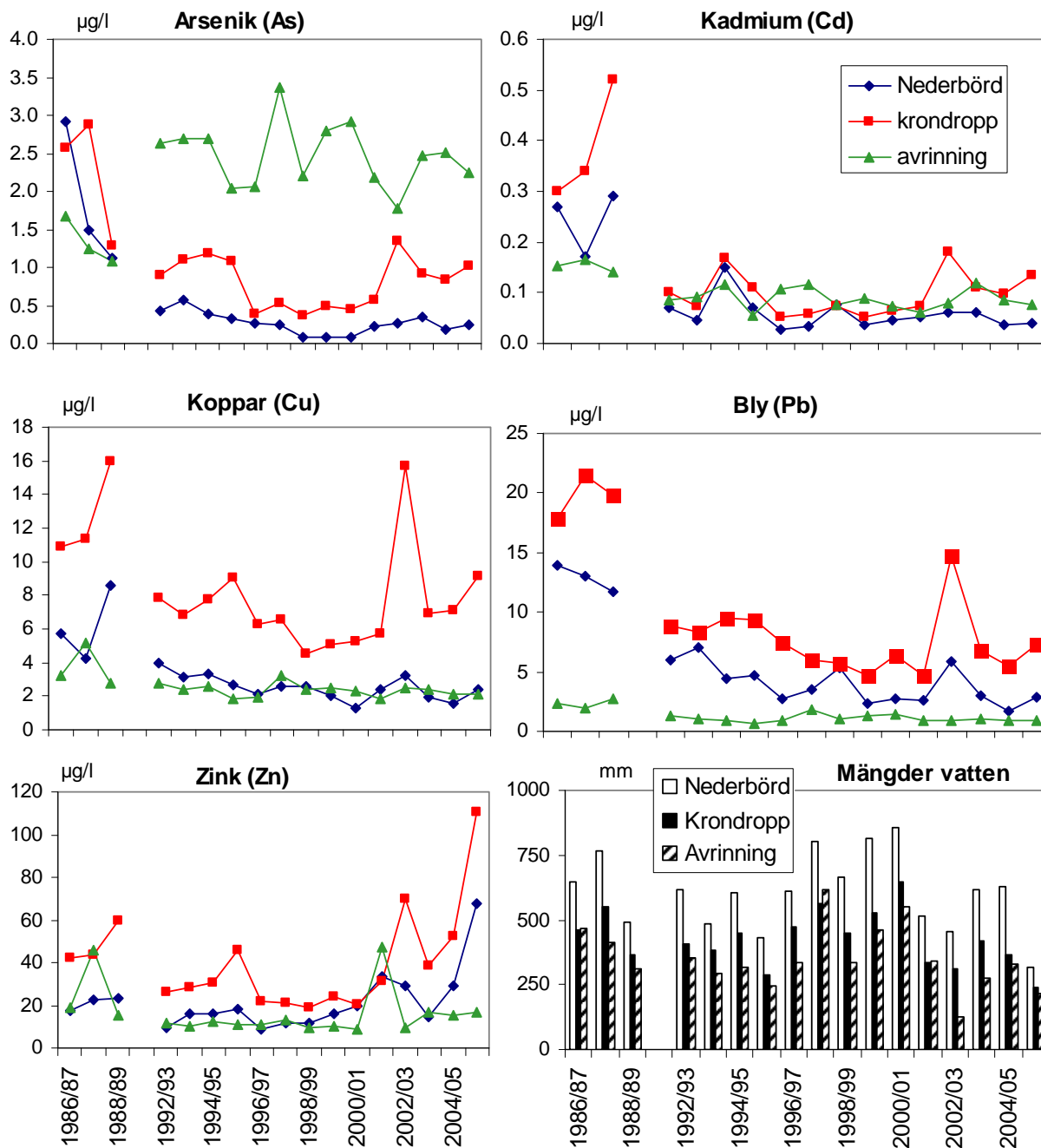
Utlakningen av arsenik, med låga genomsnittliga halter ( $< 5 \mu\text{g/liter}$ ), har under de första mätåren varit ganska omfattande (figur 9 och tabell 5 i bilaga 1) men därefter minskat, med ett lägsta uppmätt värde 2002/03. Under de två senaste åren har dock nivåerna återgått till motsvarande nivåer som tidigare. Det styrker tidigare antaganden (Knulst och Westling, 2002) att det är markprocesser som ligger bakom arsenikens utlakning till bäcken. Den mest troliga förklaringen kan finnas i att organiska syror har sin största adsorptionsförmåga för arsenikföreningar vid en pH omkring 5,5 (Thanabalasingam och Pickering, 1986). Under åren mellan 1999 och 2001 var förhållanden sådana att en maximal transport av organiska syror, med pH värden i bäcken strax över 5,5 ledde till omfattande borttransport av arsenikföreningar från skogsmarken, medan 2002/03 uppvisade ett betydligt högre pH-värde och därmed en mindre arsenikutlakning. Det senaste årets basflöde i bäcken visade för lokalen normala pH-värden. Halterna av arsenik i bäcken gick därmed ned igen, jämfört med året innan då pH-värdena var något lägre och utlakningen av arsenik högre.



Figur 12: Metalltransporter (g/ha och hydr. år) i nederbörd, kronddropp och avrinning vid Holmsvattnet. Mängder vatten (mm/år) anges som referens.

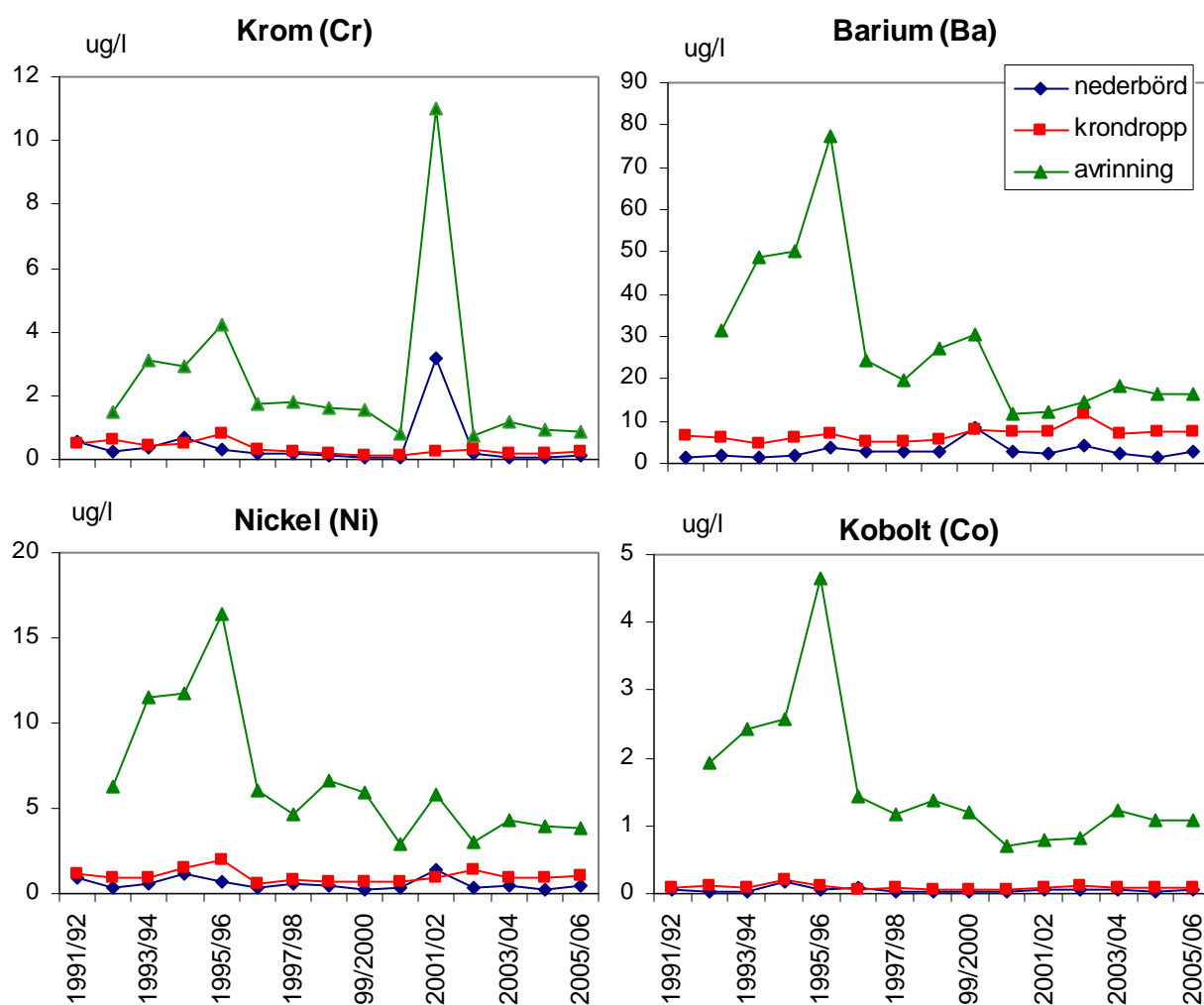
Figur 13 visar tidsutvecklingen för volymvägda halter av arsenik och ett urval av övriga metaller i nederbörd, kronddropp och avrinning. De högsta halterna påträffas som regel i kronddroppet därför att metallerna oftast är associerade med partiklarna i torrdepositionsandelen av nedfallet. Undantag är arsenik på 1990-talet där de högsta halterna noteras i avrinningen. Kadmiumhalterna är relativt lika mellan åren i de olika provtyperna efter 1989, med undantag för en viss förhöjning i deposition 1995. De övriga

metallerna visar generellt låga halter i både bäckvatten och deposition. Zink visar en uppåtgående trend i deposition (se vidare stycke 3.2) som inte återspeglas i bäckens transporter.



Figur 13: Volymvägda årsmedelvärden av halter i nederbörd på öppet fält och i krandropp samt avrinning av arsenik och metaller vid Holmsvattnet (hydrologiska år).

Trots den kraftiga minskningen av metalldepositionen var utlakningen för metallerna ofta mindre än deras deposition. Den minskande depositionstrenden före 1992 speglas inte heller lika tydligt i avrinningen. Inga tydliga trender finns för metalldeposition eller avrinning efter 1992. Kadmium uppvisade högre utlakning än deposition sedan 1997 med undantag av 2002/03 då de ligger på samma nivå. Zinkutlakningen överskred deposition något under 2001/02, men 2002/03 överskred depositionen den låga borttransporten i bäcken och likaså under 2003/04 och 2004/05. Arsenik utlakningen från avrinningsområdet var mycket högre än depositionen till skog (figur 12 och bilaga 1, tabell 5) speciellt under perioden 1997 till 2002. Under 2002/03 uteblev den förhöjda utlakningen från marken, men ökade igen under 2003/04 och 2004/05, för att under det senaste mätåret 2005/06 minska.



Figur 14: Haltvariationer (hydrologiska årsmedelvärden) av krom, barium, nickel och kobolt i nederbörd, kronddropp och avrinning från Holmsvattenområdet.

Efter 1991 har även andra metaller analyserats (figur 14 samt tabellerna 1-6 i bilaga 1); barium (Ba), kobolt (Co), krom (Cr) och nickel (Ni). Dessa metaller är troligen inte direkt kopplade till utsläpp från Rönnskärsverken och kan därför visa på en generell utveckling av

metallhalterna i nederbörd, krondropp och bäcken vid Holmsvattnet. Våra mätningar visar på en minskning i belastningen, både med avseende på deposition och på avrinning. Här utmärker sig främst 1994-1996 med något högre deposition i form av nederbörd och krondropp samt avrinning av metaller än andra år under 1990-talet. Kobolt, krom och nickel förekommer, trots minskningen, i högre koncentrationer än de av Naturvårdsverket (1999, tabell 24) uppskattade bakgrundshalterna i rinnande småvatten i norra Sverige under samtliga mätår.

## 4 Referenser

- Analytica AB. Produktkatalog 2003. Luleå, 2003. s. 90.
- IVL Svenska Miljöinstitutet, 2004. <http://www.ivl.se/miljo/> Datavärdskap för miljödata.
- Nettelbladt A. 2007. Nederbördskemisk undersökning av tungmetaller på Visingsö 2006. Uppdragsrapport åt Vätternvårdsförbundet, IVL Göteborg.
- Nettelbladt A. 2006. Nederbördskemisk undersökning av tungmetaller på Visingsö 2005. Uppdragsrapport åt Vätternvårdsförbundet, IVL Göteborg.
- NFS 2008:1. Naturvårdsverkets författningssamling; Naturvårdsverkets föreskrifter och allmänna råd om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten. ISSN 1403-8234m 11 februari 2008.
- Liljergren A. 2005. Nederbördskemisk undersökning av tungmetaller på Visingsö 2004. Uppdragsrapport åt Vätternvårdsförbundet, IVL Göteborg.
- Knulst, J C. och Westling, O. 2004. Deposition och avrinning av metaller, svavel och kväve vid Holmsvattnet nära Rönnskärsverken 1986 - 2003. IVL-rapport B 1581.
- Länsstyrelsen i Stockholms län. 2003. Nedfall av tungmetaller och kvicksilver. Resultat från mätningarna vid Mjölsta i Stockholms län åren 1993-2001. Rapport 2003:11, Miljö- och Planeringsavdelningen, Stockholm.
- Naturvårdsverket, 1999. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Sjöar och vattendrag. NV rapport 4913. Naturvårdsverkets Förlag, Stockholm.
- Thanabalasingam, P. och Pickering, W. F. 1986. Arsenic sorption by humic acids. *Environmental Pollution (Series B)* 12: 233-246.
- Westling, O. och Larsson, P-E. 1991. Miljöpåverkan från metallemitterande industri - Deposition och avrinning av tungmetaller, svavel och kväve i ett kontaminerat avrinningsområde nära Rönnskärsverken. IVL-rapport B 1028.

## Bilaga 1. Årlig deposition, avrinning och medelhalt Tabell 1-4 ändrade 13 maj-08

Tabell 1: Deposition i form av nederbörd på öppet fält vid Holmsvattnet.

Hydrologiska år		<b>05/06</b>	04/05	03/04	02/03	01/02	98/01 medel	95/98 medel	92/95 medel	86/89 medel
H <sup>+</sup>	kg/ha	<b>0,060</b>	0,098	0,095	0,050	0,061	0,13	0,10	0,13	0,18
Ca	kg/ha	<b>0,79</b>	0,78	1,39	0,57	0,77	1,31	1,14	1,22	1,14
Mg	kg/ha	<b>0,46</b>	0,25	0,59	0,26	0,33	0,62	0,64	0,45	0,20
Na	kg/ha	<b>0,67</b>	1,08	2,13	0,97	1,45	1,87	1,62	1,22	0,89
K	kg/ha	<b>3,28</b>	1,58	3,04	1,68	1,44	2,45	2,29	2,28	0,99
SO <sub>4</sub> -S	kg/ha	<b>1,46</b>	1,84	1,94	1,78	1,74	2,62	2,27	2,93	5,89
Cl	kg/ha	<b>1,02</b>	1,28	1,47	1,51	1,54	2,14	1,67	1,53	1,68
NO <sub>3</sub> -N	kg/ha	<b>0,83</b>	1,06	1,04	0,84	1,09	1,38	0,95	1,22	1,70
NH <sub>4</sub> -N	kg/ha	<b>0,84</b>	0,63	0,70	0,87	0,82	0,90	0,76	1,45	2,60
Fe	kg/ha	<b>0,07</b>	0,08	0,09	0,09	0,16	0,10	0,10	0,10	
Mn	kg/ha	<b>0,05</b>	0,03	0,07	0,03	0,03	0,05	0,07	0,03	0,04
Al	kg/ha	<b>0,12</b>	0,08	0,07	0,18	0,08	0,08	0,09	0,08	
As	g/ha	<b>0,76</b>	0,89	1,87	1,02	0,90	0,54	1,30	1,92	10,11
Ba	g/ha	<b>9,55</b>	7,76	12,5	17,3	10,4	28,2	13,7	7,12	
Cd	g/ha	<b>0,13</b>	0,19	0,31	0,24	0,22	0,32	0,19	0,34	1,25
Co	g/ha	<b>0,20</b>	0,15	0,30	0,21	0,23	0,16	0,24	0,31	
Cr	g/ha	<b>0,31</b>	0,37	0,43	0,64	13,06	0,48	1,07	1,59	
Cu	g/ha	<b>7,73</b>	7,70	10,6	11,6	9,88	11,8	11,6	14,5	31,1
Ni	g/ha	<b>1,57</b>	1,19	2,27	1,38	5,70	1,95	2,41	2,63	
Pb	g/ha	<b>9,03</b>	8,68	16,6	20,5	10,6	20,7	16,9	24,5	69,9
Zn	g/ha	<b>216</b>	144	82,5	102	140	107	57,8	54,8	112

Tabell 2: Volymvägda medelhalter i nederbörd på öppet fält vid Holmsvattnet.

Hydrologiska år		<b>05/06</b>	04/05	03/04	02/03	01/02	98/01 medel	95/98 medel	92/95 medel	86/89 medel
pH		<b>4,85</b>	4,81	4,82	4,96	4,93	4,75	4,70	4,75	4,55
Ca	mg/l	<b>0,25</b>	0,16	0,25	0,15	0,19	0,19	0,23	0,36	0,23
Mg	mg/l	<b>0,14</b>	0,05	0,11	0,07	0,08	0,09	0,11	0,16	0,04
Na	mg/l	<b>0,21</b>	0,22	0,39	0,25	0,35	0,36	0,30	0,37	0,17
K	mg/l	<b>1,02</b>	0,32	0,55	0,43	0,35	0,37	0,40	0,71	0,19
SO <sub>4</sub> -S	mg/l	<b>0,34</b>	0,29	0,313	0,39	0,34	0,34	0,34	0,48	0,92
Cl	mg/l	<b>0,34</b>	0,20	0,24	0,33	0,30	0,26	0,29	0,28	0,27
NO <sub>3</sub> -N	mg/l	<b>0,19</b>	0,17	0,17	0,18	0,21	0,18	0,17	0,20	0,27
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	<b>0,195</b>	0,10	0,114	0,19	0,16	0,10	0,12	0,23	0,42
Fe	mg/l	<b>0,02</b>	0,02	0,02	0,02	0,04	2,75	0,02	0,03	
Mn	mg/l	<b>0,02</b>	0,01	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Al	mg/l	<b>0,04</b>	0,02	0,01	0,05	0,02	0,01	0,02	0,02	
As	ug/l	<b>0,24</b>	0,18	0,34	0,26	0,22	0,09	0,20	0,43	1,84
Ba	ug/l	<b>2,98</b>	1,56	2,26	4,41	2,51	4,48	2,82	2,32	
Cd	ug/l	<b>0,13</b>	0,04	0,06	0,06	0,05	0,04	0,05	0,09	0,24
Co	ug/l	<b>0,20</b>	0,03	0,05	0,05	0,06	0,03	0,04	0,09	
Cr	ug/l	<b>0,31</b>	0,07	0,08	0,16	3,14	0,05	0,18	0,45	
Cu	ug/l	<b>2,41</b>	1,55	1,91	2,96	2,37	1,65	2,46	3,05	6,16
Ni	ug/l	<b>0,49</b>	0,24	0,41	0,35	1,37	0,24	0,43	0,79	
Pb	ug/l	<b>2,82</b>	1,74	3,00	5,22	2,56	2,49	3,90	5,40	12,9
Zn	ug/l	<b>67,4</b>	28,8	14,9	26,0	33,7	18,1	10,6	16,9	21,0

Tabell 3: Deposition i form av krondropp i granskog vid Holmsvattnet,

Hydrologiska år		<b>05/06</b>	04/05	03/04	02/03	01/02	98/01 medel	95/98 medel	92/95 medel	86/89 medel
H <sup>+</sup>	kg/ha	<b>0,064</b>	0,061	0,062	0,055	0,039	0,08	0,09	0,11	0,23
Ca	kg/ha	<b>2,35</b>	3,21	3,38	3,62	3,39	3,41	2,21	2,85	4,10
Mg	kg/ha	<b>0,77</b>	1,16	1,31	1,56	1,29	1,41	0,95	1,19	1,22
Na	kg/ha	<b>1,52</b>	1,85	2,29	1,63	3,26	2,67	2,45	1,71	2,10
K	kg/ha	<b>8,10</b>	11,0	10,58	13,31	16,74	14,70	11,04	9,39	8,89
SO <sub>4</sub> -S	kg/ha	<b>3,00</b>	3,29	4,09	3,63	2,98	3,91	3,51	4,83	9,19
Cl	kg/ha	<b>3,18</b>	3,42	3,85	4,23	2,98	3,24	2,84	3,43	3,58
NO <sub>3</sub> -N	kg/ha	<b>0,37</b>	0,29	0,36	0,19	0,32	0,41	0,25	0,41	1,15
NH <sub>4</sub> -N	kg/ha	<b>0,4</b>	0,23	0,27	0,15	0,34	0,31	0,27	0,42	1,14
Fe	kg/ha	<b>0,11</b>	0,14	0,14	0,29	0,13	0,18	0,14	0,14	
Mn	kg/ha	<b>0,44</b>	0,68	0,80	0,97	0,85	0,78	0,65	0,88	0,87
Al	kg/ha	<b>0,13</b>	0,15	0,15	0,27	0,13	0,19	0,19	0,15	
As	g/ha	<b>2,40</b>	2,68	3,25	3,25	1,94	2,38	2,73	4,55	10,88
Ba	g/ha	<b>17,8</b>	24,4	24,8	35,8	25,7	31,4	18,9	21,7	
Cd	g/ha	<b>0,32</b>	0,31	0,40	0,43	0,25	0,34	0,35	0,32	1,64
Co	g/ha	<b>0,24</b>	0,30	0,36	0,42	0,25	0,34	0,41	0,33	
Cr	g/ha	<b>0,53</b>	0,62	0,63	0,98	0,77	0,95	1,63	1,88	
Cu	g/ha	<b>21,6</b>	22,7	24,5	38,2	19,3	29,1	24,2	30,0	54,8
Ni	g/ha	<b>2,60</b>	2,87	3,33	4,46	3,05	3,83	3,99	3,79	
Pb	g/ha	<b>17,2</b>	17,3	23,9	35,8	15,9	32,1	28,0	34,3	89,0
Zn	g/ha	<b>262</b>	166	136	169	105	107	99,1	96,5	209

Tabell 4: Volymvägda medelhalter i krondropp i granskog vid Holmsvattnet,

Hydrologiska år		<b>05/06</b>	04/05	03/04	02/03	01/02	98/01 medel	95/98 medel	92/95 medel	86/89 medel
pH		<b>4,67</b>	4,78	4,82	4,75	4,94	4,80	4,57	4,63	4,32
Ca	mg/l	<b>0,99</b>	1,01	0,96	1,49	0,92	0,66	0,62	0,78	0,92
Mg	mg/l	<b>0,32</b>	0,36	0,37	0,64	0,41	0,27	0,28	0,33	0,27
Na	mg/l	<b>0,64</b>	0,58	0,65	0,67	0,56	0,52	0,65	0,47	0,50
K	mg/l	<b>3,41</b>	3,45	3,00	5,48	3,20	2,89	3,00	2,57	2,01
SO <sub>4</sub> -S	mg/l	<b>1,01</b>	0,89	0,98	1,17	0,89	0,72	0,84	1,17	1,98
Cl	mg/l	<b>1,07</b>	0,93	0,92	1,37	0,89	0,60	0,67	0,83	0,82
NO <sub>3</sub> -N	mg/l	<b>0,12</b>	0,08	0,09	0,06	0,09	0,08	0,06	0,10	0,25
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	<b>0,13</b>	0,06	0,06	0,05	0,10	0,06	0,06	0,10	0,25
Fe	mg/l	<b>0,05</b>	0,04	0,04	0,09	0,04	0,03	0,04	0,04	
Mn	mg/l	<b>0,19</b>	0,21	0,23	0,40	0,25	0,16	0,17	0,24	0,20
Al	mg/l	<b>0,05</b>	0,05	0,04	0,09	0,04	0,05	0,06	0,04	
As	ug/l	<b>1,01</b>	0,84	0,92	1,34	0,58	0,43	0,67	1,06	2,25
Ba	ug/l	<b>7,52</b>	7,67	7,04	11,56	7,64	5,55	5,71	5,53	
Cd	ug/l	<b>0,14</b>	0,10	0,11	0,18	0,07	0,06	0,07	0,11	0,39
Co	ug/l	<b>0,10</b>	0,09	0,10	0,13	0,08	0,05	0,09	0,13	
Cr	ug/l	<b>0,22</b>	0,20	0,17	0,32	0,23	0,12	0,45	0,51	
Cu	ug/l	<b>9,11</b>	7,14	6,96	15,7	5,75	4,95	7,30	7,46	12,7
Ni	ug/l	<b>1,10</b>	0,90	0,95	1,44	0,91	1,45	0,97	1,11	
Pb	ug/l	<b>7,27</b>	5,44	6,78	14,7	4,74	5,63	7,59	8,92	19,7
Zn	ug/l	<b>110</b>	52,1	38,6	69,5	31,2	21,3	29,5	28,5	48,5



Tabell 5: Transporterade mängder i avrinningen vid Holmsvattnet,

Hydrologiska år		'05/06	'04/05	'03/04	'02/03	'01/02	98/01 medel	95/98 medel	92/95 medel	86/89 medel
Avrin	mm	<b>214</b>	330	274	126	342	461	366	327	397
H <sup>+</sup>	kg/ha	<b>0,003</b>	0,006	0,010	0,002	0,004	0,020	0,010	0,010	0,010
Ca	kg/ha	<b>6.41</b>	8.74	7,37	3,96	7,66	9,66	9,67	7,74	10,75
Mg	kg/ha	<b>2.78</b>	3.77	3,20	1,60	3,27	4,20	4,23	3,42	4,67
Na	kg/ha	<b>4.92</b>	6.27	5,14	2,75	6,20	7,48	6,84	5,51	7,00
K	kg/ha	<b>1.7</b>	2.03	1,66	0,83	1,71	2,50	2,45	1,82	2,59
SO <sub>4</sub> -S	kg/ha	<b>5.46</b>	7.74	7,57	3,50	5,96	8,14	9,32	7,41	11,28
Cl	kg/ha	<b>2.51</b>	3.51	3,17	1,69	3,17	3,67	3,76	3,33	3,26
NO <sub>3</sub> -N	kg/ha	<b>0.26</b>	0.20	0,19	0,12	0,22	0,24	0,09	0,20	0,19
NH <sub>4</sub> -N	kg/ha	<b>0,06</b>	0,09	0,08	0,02	0,06	0,05	0,04	0,15	0,07
Fe	kg/ha	<b>2,08</b>	2,60	1,85	0,78	2,61	3,70	2,91	2,07	2,58
Mn	kg/ha	<b>0,06</b>	0,07	0,08	0,03	0,07	0,09	0,09	0,07	0,39
Al	kg/ha	<b>0,87</b>	1,47	1,27	0,37	1,15	2,20	1,81	1,41	2,26
As	g/ha	<b>4,80</b>	8,30	6,78	2,24	7,43	12,30	9,82	8,80	5,46
Ba	g/ha	<b>35,1</b>	54,5	50,6	18,5	41,7	100,2	111,2	142,9	
Cd	g/ha	<b>0,17</b>	0,29	0,33	0,10	0,20	0,37	0,38	0,32	0,61
Co	g/ha	<b>2,34</b>	3,62	3,35	1,03	2,71	5,15	6,66	7,57	
Cr	g/ha	<b>1,89</b>	3,13	3,27	0,97	37,60	6,75	7,92	8,30	
Cu	g/ha	<b>4,59</b>	7,08	6,57	3,10	6,41	11,00	9,32	8,45	14,92
Ni	g/ha	<b>8,26</b>	13,1	11,9	3,82	20,0	23,0	25,7	32,4	
Pb	g/ha	<b>2,02</b>	3,19	2,98	1,08	3,06	5,94	4,69	3,57	9,30
Zn	g/ha	<b>35,8</b>	49,9	46,4	11,8	162,7	44,1	43,5	37,4	107,4

Tabell 6: Volymvägda medelhalter i avrinningen vid Holmsvattnet.

Hydrologiska år		'05/06	'04/05	'03/04	'02/03	'01/02	98/01 medel	95/98 medel	92/95 medel	86/89 medel
pH		<b>5,89</b>	5,74	5,43	6,36	5,91	5,82	6,00	5,99	6,00
Ca	mg/l	<b>2,99</b>	2,65	2,69	3,14	2,24	2,11	2,81	2,36	2,73
Mg	mg/l	<b>1,30</b>	1,14	1,17	1,27	0,96	0,91	1,22	1,04	1,19
Na	mg/l	<b>2,30</b>	1,90	1,87	2,18	1,81	1,63	1,98	1,67	1,81
K	mg/l	<b>0,79</b>	0,61	0,61	0,65	0,50	0,53	0,67	0,55	0,67
SO <sub>4</sub> -S	mg/l	<b>2,55</b>	2,35	2,76	2,78	1,75	1,77	2,67	2,25	2,87
Cl	mg/l	<b>1,17</b>	1,06	1,16	1,34	0,93	0,79	1,11	1,01	0,86
NO <sub>3</sub> -N	mg/l	<b>0,12</b>	0,06	0,07	0,10	0,07	0,05	0,02	0,06	0,05
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	<b>0,03</b>	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05	0,02
Fe	mg/l	<b>0,97</b>	0,79	0,68	0,62	0,76	0,77	0,81	0,63	0,65
Mn	mg/l	<b>0,03</b>	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,09
Al	mg/l	<b>0,41</b>	0,44	0,46	0,29	0,34	0,48	0,45	0,43	0,57
As	ug/l	<b>2,24</b>	2,51	2,47	1,78	2,17	2,64	2,49	2,68	1,34
Ba	ug/l	<b>16,4</b>	16,5	18,5	14,6	12,2	22,2	40,4	43,4	
Cd	ug/l	<b>0,08</b>	0,09	0,12	0,08	0,06	0,08	0,09	0,10	0,15
Co	ug/l	<b>1,09</b>	1,09	1,22	0,81	0,79	1,11	2,41	2,30	
Cr	ug/l	<b>0,88</b>	0,95	1,19	0,77	11,01	1,45	2,59	2,53	
Cu	ug/l	<b>2,14</b>	2,14	2,40	2,46	1,88	2,40	2,34	2,57	3,69
Ni	ug/l	<b>3,86</b>	3,97	4,33	3,03	5,85	5,04	9,05	9,85	
Pb	ug/l	<b>0,94</b>	0,97	1,09	0,86	0,89	1,27	1,11	1,09	2,38
Zn	ug/l	<b>16,7</b>	15,1	16,9	9,36	47,6	9,67	11,59	11,38	26,42

Tabell 7: Nederbörd, krondropp och avrinning (mm/år) vid Holmsvattnet, Västerbotten. Avrinningsdata är tagna från SMHI referensvattendrag Storbäcken strax norr om Skellefteå. Kvoten mellan nederbördsmängden och avrinningen används för att tolka förutsättningar för vattentransporter.

Hydrologiska år	<b>2005/06</b>	2004/05	01-04	98-01	95-98	92-95	86-89
			medel 3 år	medel 3 år	medel 3 år	medel 3 år	medel 3 år
Nederbörd	<b>428</b>	631	529	761	550	624	635
Krondropp	<b>297</b>	368	354	512	403	431	461
Avrinning	<b>214</b>	330	247	442	366	327	397
Nedb/avrin kvot	<b>2,0</b>	1,9	2,5	1,7	1,5	1,9	1,6