



rappport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Deposition och avrinning av metaller, svavel och
kväve vid Holmsvattnet nära Rönnskärsverken
1986-2001

Johan C Knulst och Olle Westling
B 1480
Aneboda, december 2002

Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address Aneboda 360 30 Lammhult	Projekttitel/Project title Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor
Telefonnr/Telephone 0472-26 77 80	Boliden Mineral AB
Rapportförfattare/author Johan Knulst, Olle Westling	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Deposition och avrinning av metaller, svavel och kväve vid Holmsvattnet nära Rönnskärsverken under åren 1986-2001.	
Sammanfattning/Summary Depositionen av svavel i granskog minskade kraftigt mellan 1986 och 1997 (58-60 %). En viss minskning av kvävedepositionen, framför allt ammoniumkväve, har noterats under perioden 1986 till 2001. Nederbördsmängden på undersökningslokalen har successivt ökat under hela 1990-talet och var störst under 2000/01. Det resulterade även i något ökat deposition av svavel och nitratkväve just det året. Depositionen av arsenik samt tungmetaller på öppet fält och i granskog mellan de olika perioderna visar på en kraftig minskning (50-83 %) mellan 1986-1989 och 1998-2001 för arsenik, kadmium, koppar, bly och zink. Under de senaste åren har halterna av arsenik, kadmium, krom, nickel och zink i nederbörd varit på samma nivå som bakgrundsstationer i mellersta och norra Sverige. Endast koppar och bly uppvisade något högre halter. Utlakningen till bäcken av sulfat har minskat, även om minskningen ännu så länge är mindre än i depositionen (30-35 %). Detta får till följd att flera andra ämnen minskat samtidigt, främst kalcium och mangan. Vattenfärgen uppvisade stora variationer mellan åren. Utlakningen, och halterna, av kadmium, koppar, bly och zink har minskat kraftigt (22-59 %) till 2000/01, jämfört med 1986 till 1989. Utlakningen av arsenik var högre under de senaste åren, jämfört med perioden 1986 till 1989. Halterna av arsenik, kadmium, koppar, zink och bly var högre än de sannolika bakgrundsvärdena i kustnära områden i norra Sverige. Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för miljökvalitet visar att halterna under de senaste tre åren (1999-2001) av flertalet tungmetaller samt arsenik i bäcken vid Holmsvattnet placeras i klass 2, låga halter. Undantag under 2000/01 var bly med halter något över gränsen mellan klass 2 och 3. Den minskande belastningen i Holmsvattenområdet av svavel, och kväve är sannolikt ett resultat av en minskad regional bakgrundsbelastning, där lägre svavelutsläpp från Rönnskärsverken även kan ha bidragit. Depositionsminskningen av tungmetaller och arsenik i området är sannolikt orsakad av utsläppsminskningar vid Rönnskärsverken, men även här har det skett en viss minskning av den regionala bakgrundsbelastningen. Ekologiska effekter av metallförekomsten i avrinningen är troligen ej registrerbara på grund av de låga halter som uppmättes.	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords regionala bakgrundsvärden, ytvatten, tungmetaller, svavel, kväve, smältverk, norra Sverige	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B 1480	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address Hemsida: www.ivl.se/rapporter e-post: publikationsservice@ivl.se Fax: 08-598 563 90 Brev: IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm	

Innehållsförteckning

Innehållsförteckning	3
Sammanfattning	4
Summary	4
1. Inledning	5
2. Metoder	6
2.1. Deposition	6
2.2. Avrinningsvatten.....	8
2.3. Hydrologi.....	8
2.4. Analysmetoder.....	9
2.5. Kontamineringsrisker	9
3. Resultat från 2000/01 jämfört med 1986-2000	9
3.1. Deposition	9
3.2. Avrinning.....	14
3.3. Jämförelse mellan deposition och avrinning.....	16
4. Referenser	21
Bilaga 1. Årlig deposition, avrinning och medelhalt.....	22
Bilaga 2. Sammanfattning av undersökningarna under perioden 1986-1989.....	26

Sammanfattning

IVL utför undersökningar av deposition och avrinning av svavel, kväve samt metaller i ett äldre granskogsområde vid Holmsvattnet, 17 km SSV av smältverket vid Rönnskär. Syftet är att kvantifiera depositionen samt beskriva eventuella förändringar i det avrinnande vattnets kemi. Undersökningarna under 2000/01 jämförs med mätningar under 1986 till 1989 samt 1992 till 2000 i samma område.

Depositionen av svavel i skogen minskade kraftigt mellan 1986 och 1997 (58-60 %). Under det senaste mätåret (2000/01) finns en tendens till ytterligare minskning av torrdepositionen till skog. En viss minskning av kvävedepositionen, framför allt ammoniumkväve, har noterats under hela perioden 1986 till 2001. Nederbördsmängden på undersökningslokalen har successivt ökat under hela 1990-talet och var störst under 2000/01. Det resulterade även i större deposition av svavel och nitratkväve.

Depositionen av arsenik samt tungmetaller på öppet fält och i granskog mellan de olika perioderna visar på en kraftig minskning (50-83 %) mellan 1986-1989 och 2000/01 för arsenik, kadmium, koppar, bly och zink. Under de senaste året har halterna av arsenik, kadmium, krom, nickel och zink i nederbörd varit på samma nivå som bakgrundsstationer i mellersta och norra Sverige. Endast koppar och bly uppvisade något högre halter.

Utlakningen till bäcken ut ur avrinningsområdet av de flesta makrokonstituenterna var likartad under de olika perioderna. Utlakningen av sulfat har minskat, även om minskningen ännu så länge är mindre än i depositionen (30-35 %). Detta får till följd att flera andra ämnen minskat samtidigt, främst kalcium och mangan. Vattenfärgen uppvisade stora variationer mellan åren.

Utlakningen, och halterna, av kadmium, koppar, bly och zink har minskat kraftigt (22-59 %) till 2000/01, jämfört med perioden 1986 till 1989. Utlakningen av arsenik var högre under de senaste åren, jämfört med perioden 1986 till 1989. Halterna av arsenik, kadmium, koppar, zink och bly var högre än de sannolika bakgrundsvärdena i kustnära områden i norra Sverige. Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för miljö kvalitet visar att halterna under de senaste tre åren (1998-2001) av flertalet tungmetaller samt arsenik i bäcken vid Holmsvattnet placeras i klass 2, låga halter. Undantag under 2000/01 var bly med halter något över gränsen mellan klass 2 och 3.

Den minskande belastningen i Holmsvattenområdet av svavel, och kväve är sannolikt ett resultat av en minskad regional bakgrundsbelastning, där lägre svavelutsläpp 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. Ekologiska effekter av metallförekomsten i avrinningen är troligen ej registrerbara p g a. de låga halter som uppmättes.

Summary

This study is based on monitoring of atmospheric deposition and run-off of sulphur, nitrogen and heavy metals 17 km SSW of a smelter at Rönnskär along the northeastern coast of Sweden. Measurements during the period 1986 to 2001 showed decreasing deposition of sulphur to open field and Norway spruce forest (throughfall). The deposition of heavy metals to open field and spruce forest decreased by 50-83 % between 1986 and 2001. Overall annual precipitation increased during the 1990's and was greatest 2000/01. This even caused deposition of sulphur and nitrate to be somewhat higher the last year than between 1994 and 2000. Of the investigated metals, only copper and lead concentrations were higher than general background levels for this area.

Acidity of the runoff from a small, forested catchment in the area generally decreased during the study period, most likely due to reduced atmospheric deposition of acidifying pollutants.

The annual volume weighted concentrations of heavy metals in the small stream decreased with 48 % (Cadmium), 35 % (Copper), 47 % (Lead) and 63 % (Zinc) between 1986 and 2001. The concentrations of arsenic in run off have increased by 97 % between the two periods 1986-1989 and 1991-2001. The reason is unclear, but could be related to variations in water discharge from the catchment.

The concentrations of heavy metals in run-off 2000/01 were generally low according to Swedish reference values. The monitored data in the stream were typical for areas with increased concentrations of metals due to releases from local sources, or long-distance transport via the atmosphere. But levels that occur naturally in certain geologically unusual areas may also fall into this class. In most cases the concentrations were not high enough to suspect measurable biological effects. The only investigated metal that was slightly raised was lead.

The witnessed decrease of heavy metals in deposition and stream water was most likely caused by reductions of emissions from the smelter. Reduced regional deposition of metals, caused by long range transport, contributed to the decrease to a smaller extent. For sulphur and nitrogen the smelter may have caused reduced deposition in the area, but the greatest reduction was most likely due to reduced long range transported pollutant loads.

1. Inledning

IVL utför undersökningar av deposition och avrinning av svavel, kväve, arsenik samt ett antal tungmetaller 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 2000/2001 (oktober till och med september) och jämförelser med tidigare resultat från samma område. IVL har tidigare rapporterat resultat från åren 1991 till 1997 (Westling, 1998) samt 1998 till och med 2000 (Westling, 2000, Westling, 2001). IVL har studerat tungmetallflöden i samma område mellan 1986 och 1989. Det projektet ingick i IVLs branschgemensamma forskningsprogram och studiens mål var att beskriva transporten av luftdeponerade tungmetaller genom marksystemet till ytvatten. Betydelsen av de dåvarande utsläppen värderades i förhållande till tidigare tungmetalldeposition under 1900-talet (Westling och Larsson, 1991). En sammanfattning av de undersökningarna redovisas i bilaga 2.

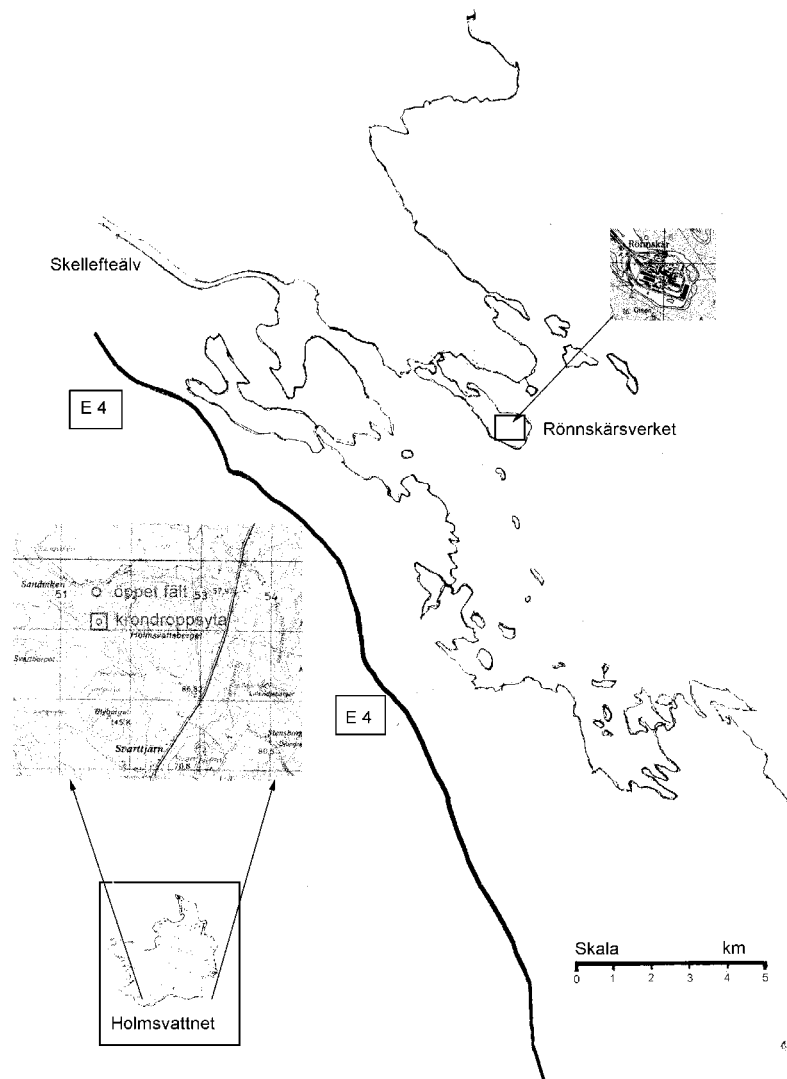
Undersökningarna utförs i ett 240 ha stort avrinningsområde, 17 km SSV Rönnskårsverket, strax söder om sjön Holmsvattnet (Figur 1 och 2). Den södra delen utgörs av ett flackt parti omgivet av svallade höjder med berg i dagen. Den norra delen består av en nordsluttning mot sjön. Området är beläget på 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 har en humus-podsol.

Skogsbestånden domineras av frisk barrskog med inslag av hållmarkstallskog, frisk lövskog (björk, 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 domineras 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. Provtagningen vid Holmsvattnet har utförts av personal från Boliden Mineral. Övrig provhante-

ring har till största delen utförts av Gunnel Hedberg och Karol Koos. Ansvarig för undersökningen var Olle Westling. Undersökningen har sammanställts av Johan Knulst.



Figur 1: Översiktskarta över Västerbottens kustområde innanför Skelleftebukten med sjön Holmsvattnet där IVL har undersökt flöden av metaller, svavel och kväve.

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 i medelålder). Skogen strax NO om skogsytan avverkades för två år sedan. Avverkningen sträcker sig upp till bäcken som rinner tvärs längs slutningen, 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 makrokonstituentanalyser

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

sattes ut slumpmässigt i 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. Tio krondropsinsamlare sammanhölls i fält, eller efter upptining inomhus. Volymen bestämdes och ett mindre delprov uttogs för analys av makrokonstituenten. Delprovet skickades till IVL i Aneboda för vidare hantering.



Figur 2: Detaljkarta med placering av krondropsyta (fyrkant) och öppet fältlokaler (cirkel) för nederbördsinsamling strax söder om sjön Holmsvattnet.

Insamling av nederbörd för makrokonstituentanalyser

På öppet fält provtogs nederbörd med hjälp av en PE tratt med en diameter på 203 mm. Vinter-tid utnyttjades en PE snösäck (110 cm lång) med en öppningsdiameter på 195 mm. Samtliga insamlare tömdes en gång per månad. Volymen bestämdes efter insamling i fält eller efter eventuell upptining inomhus. Ett mindre delprov uttogs och skickades till IVL i Aneboda för vidare hantering.

Insamling av krondropp för metallanalyser

Insamling av krondropp för metallanalys skedde med en likartad utrustning som för krondropsmätningarna beskrivna ovan. Blyfri glasull hade stoppats i trattspetsarnas övre del. De exponerade PE dunkarna/hinkarna inklusiv allt prov skickades med allt insamlat vatten till IVLs laboratorium i Aneboda. Proverna volymbestämdes och fixerades med koncentrerad salpetersyra (suprapur). Proverna lagrades i minst två veckor så att eventuella tungmetaller som adsorberats på kärnväggarna frigjordes. Krondropsinsamlarna (10 stycken) sammanhölls

sedan och ett delprov uttogs som sparades i kylskåp (+4°C och mörker). Analys utfördes på kvartalsprov, där tre månadsdelprover sammanfördes volymvägt.

Insamling av nederbörd för metallanalyser

Insamling av nederbörd för metallanalys skedde med en likartad utrustning som för nederbörds mätningarna beskrivna ovan. Blyfri glasull hade stoppats i trattspetsarnas övre del. De exponerade PE dunkarna/säckarna inklusiv allt prov skickades med allt insamlat vatten till IVLs laboratorium i Aneboda. Volymen bestämdes. Proverna fixerades med koncentrerad salpetersyra (suprapur) och lagrades i minst två veckor så att eventuella tungmetaller som adsorberats på kärnväggarna frigjordes. Ett delprov uttogs som sparades i kylskåp (+4°C och mörkret). Analys utfördes på kvartalsprov, där tre månadsdelprover sammanfördes volymvägt.

Analys

Parametrar som analyserades på makrokonstituentprov var pH, sulfat-svavel (SO₄-S), klorid (Cl), nitrat-kväve (NO₃-N), ammonium-kväve (NH₄-N), konduktivitet (Kond) samt eventuellt alkalinitet (Alk, uppmättes endast om pH högre än 4,5).

Parametrar som analyserades på metallprov var järn (Fe), mangan (Mn), aluminium (Al), kalcium (Ca), magnesium (Mg), natrium (Na), kalium (K), arsenik (As), barium (Ba), kadmium (Cd), kobolt (Co), krom (Cr), koppar (Cu), nickel (Ni), bly (Pb) och zink (Zn).

Analys av makrokonstituenterna skedde på pappersfiltrerat prov (00A). Alkalimetaller, tungmetaller 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 det torra depositionens bidrag till uppmätta halter i krondropp för vissa ämnen. Grovt räknad utgörs skillnaden mellan öppet fältdeposition och krondropp av torrdepositionsdelen. 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, Ca, Mg, Na, K, SO₄-S, Cl, NO₃-N, NH₄-N, Fe, Mn, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb och Zn.

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 vattendrag (Storbäcken i Ostvik) som rinner strax norr om Skellefteå. Dessa data (avrinning per månad och ha) för perioden 1986 till och med 2001 har använts vid beräkning av månatliga vattentransporter ut från avrinningsområdet vid Holmsvattnet. I tidigare rapporter har data från Sävarån använts och därför kan värden på avrinning i denna rapport avvika något från tidigare rapporterade siffror. Medelavrinningen i de två åarna 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 har en mer noggrann metod använts, jämfört med tidigare, som interpolerar fram dagliga halter som divideras med uppmätta dagliga flöden. Tidigare års resultat har räknats om med den nya metoden.

Nederbörds mängderna som redovisas i studien är hämtade från IVL:s depositions mätningarna på öppet fält (Figur 2). Alla årsdata avser hydrologiska år (oktober till och med september) för öppet fält, krondropp samt avrinning. Torrdepositions andelen som oftast tenderar att fastna i trädkronan under den kalla årstiden (nov-apr) fångas i insamlaren under rätt hydrologiskt år men kan falla ner under fel kalenderår om uppdelningen görs 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 massspektrometri (ICP-F/MS) på SGAB Analytica i Luleå. Övriga analyser utfördes vid IVL i Aneboda och i Göteborg. SO₄-S, Cl och NO₃-N analyserades med jonkromatograf. NH₄-N analyserades med FIA och en spektrofotometrisk metod. pH och konduktivitet mättes med elektrod. Samtliga analyser utfördes av ackrediterade laboratorier. Alkalinitet mättes genom titration ifall pH-värdet på provet var 5,4 eller högre.

Analysmetoder av proverna på 1980-talet avvek från de metoder som användes efter 1991. Det brukar finnas god överensstämmelse mellan resultat och känslighet för metaller med ICP-MS och den tidigare använda metod med grafitugn adsorptionsspektrometer (AAS).

2.5. Kontamineringsrisker

Speciell hänsyn togs till kontamineringsrisker i samband med förväntade låga halter av metaller. Material i kontakt med provvatten var utfört 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 dubbeldestillerat vatten. Återanvänt material lakades med 0,1 M HCl i två veckor samt sköljdes med dubbeldestillerat vatten. Destillerat vatten för diskning och spädning samt syra för lakning analyserades kontinuerligt.

3. Resultat från 2000/01 jämfört med 1986-2000

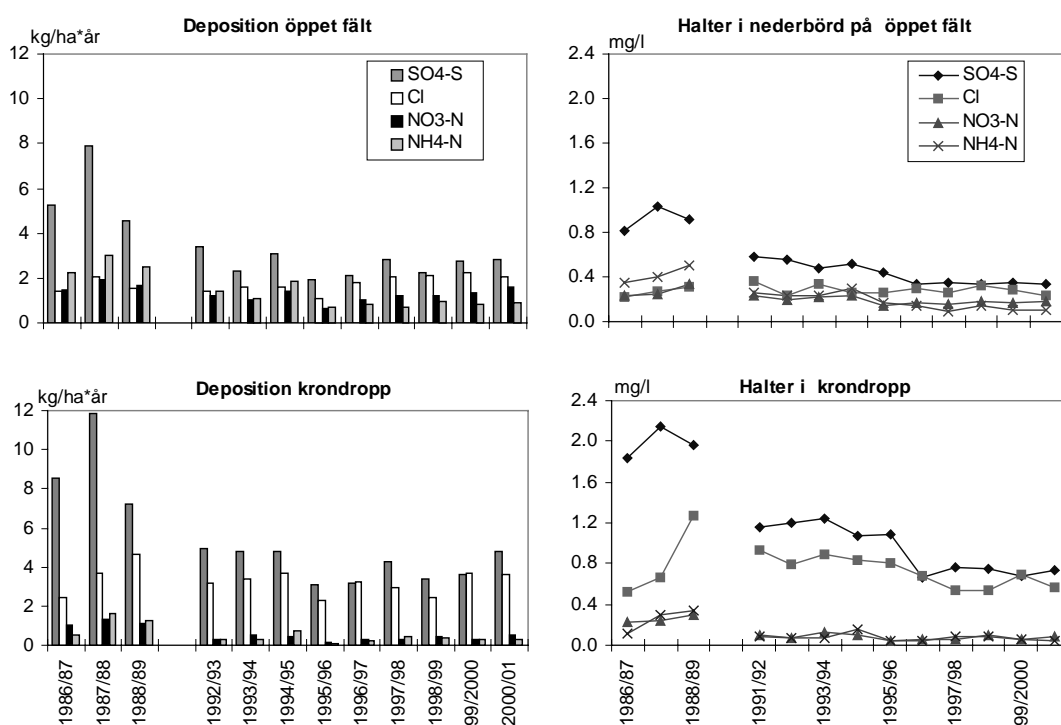
Alla årsvärden (hydrologiska år, okt - sep) från undersökningarna av nederbörd, krondropp och avrinning redovisas både som deposition och som volymvägda medelkoncentrationer i bilaga 1 (tabell 1-6). Medelkoncentration är värdefullt vid jämförelser mellan år, i synnerhet för nederbörd och avrinning. Volymen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

3.1. Deposition

Deposition och medelhalter av svavel i nederbörd och krondropp minskade kraftigt, 55 - 60 %, mellan 1986 och 1997. Under de följande åren är förändringarna små (Figur 3). Motsvarande förändringar finns registrerade i hela norra Sverige genom den regionala miljöövervakningen av luftföroreningar (krondroppsnätet), där även skogsytan vid Holmsvattnet ingår. Deposition av svavel och kväve var något högre i regionala bakgrundsmätningar under 2000/01 jämfört med året innan (Hallgren Larsson, 2002). Anledningen är ökning av den totala nederbörds mängden. Holmsvattnet hade näst högsta deposition av svavel bland de 18 lokaler som redovisades av Hallgren Larsson (2002).

Olika mätningar har visat att den årliga nederbördsmängden ökade något under hela 1990-talet. Ökningen i norra Sverige har varit relativt stor (Rose, 2002). Den ökade mängd nederbörd har sannolikt påverkat årsdepositionen på två olika sätt. För det första ökar totala mängder transporterade ämnen med ökad volym. Men sekundärt har de allt större mängderna av nederbörd gett upphov till en högre mättnadsgrad i det övre markskiktet. Kontakttiden mellan mark och vatten i ytliga markskikt har ökat. Som följd av detta kan en större andel markbundna ämnen utlakas till vatten.

Skillnaden mellan nederbörd och krondropp utgörs av torrdeposition. Under perioden 1986 till 1989 var den torra andelen av svaveldepositionen i skog ungefär 50 % jämfört med nederbördens bidrag på öppet fält. Den låga torrdepositionen av svavel under det senaste åren gjorde att andelen var cirka 25 % jämfört med nederbördens bidrag (som också minskat kraftigt sen slutet på 1980-talet). Minskningen av svaveldepositionen till granskogen vid Holmsvattnet var 44 % under 1990-talet, vilket är i samma storleksordning som större delen av landet. Det är dock något mindre än för samtliga granskogslokaler i krondropsnätet i norra Sverige som har mätningar sedan början av 1990-talet, vilka visar upp en minskning på drygt 50 %.

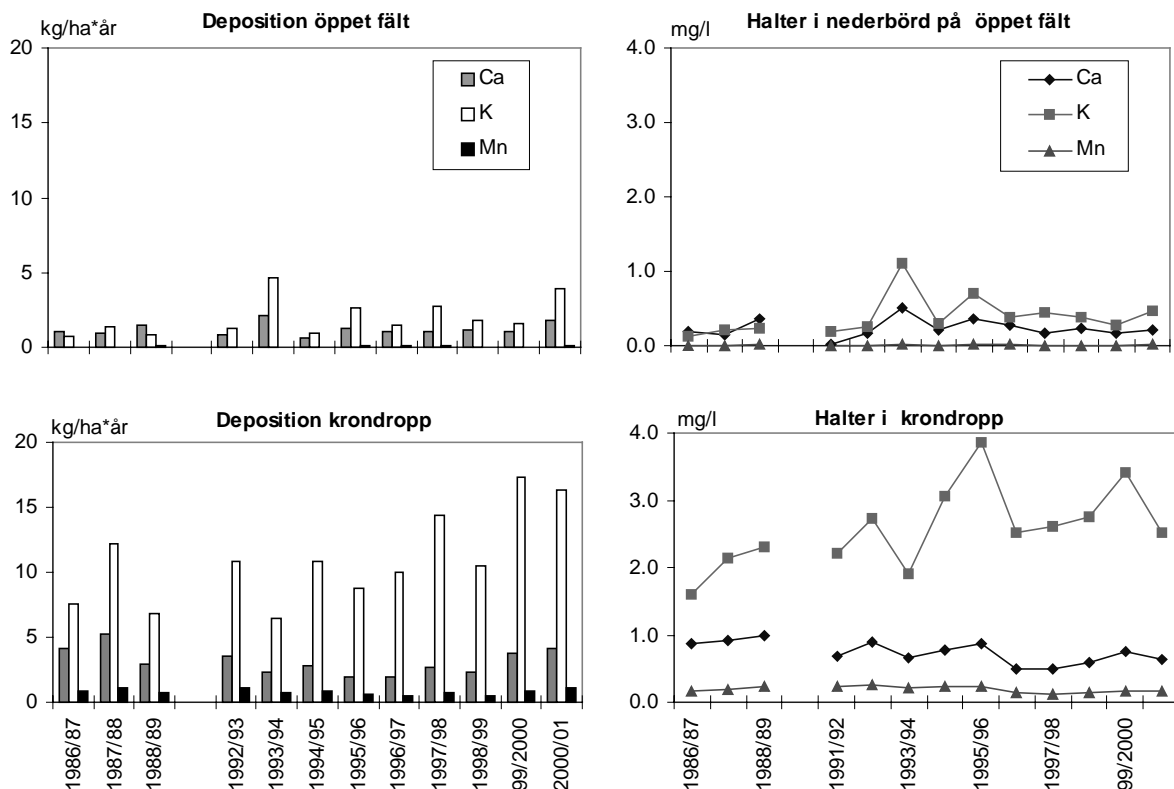


Figur 3: Deposition och volymvägda medelhalter (hydrologiska år) av svavel, klorid och kväve på öppet fält och i krondropp vid Holmsvattnet för hydrologiska åren 1986/87 till och med 2000/01. Ett mätavbrott skedde under åren 1989-92.

En viss minskning av deposition och halter av kväve ($\text{NO}_3\text{-N}$ och $\text{NH}_4\text{-N}$) i nederbörd har noterats under hela perioden 1986 till 2000 (Figur 3). Det gäller i synnerhet $\text{NH}_4\text{-N}$ som minskat påtagligt både som deposition och halter i nederbörd. Kvävehalterna i krondropp har varit fortsatt låga och lägre än i nederbörd under 2000/01, vilket indikerar omfattande upptag och omvandling av oorganiskt kväve i trädskronorna. 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 4). En stor del av den relativt stora ökningen av kaliumhalterna i krondropp mellan slutet av 1980-talet och de senaste åren beror sannolikt på att depositions­mätningarna efter 1992 koncentrerades till en provyta med äldre granskog. Den stora kronbiomassan i skogsytan bidrar till ett omfattande läckage från barren.

Även kalcium interncirkuleras, normalt så att ett nettoläckage uppstår från trädkronan. Kalciumläckaget är oftast nära kopplat till depositionen av försurande luftföroreningar, främst torrdepositionen av svavel. Eftersom svaveldepositionen har minskat kraftigt under senare år har även läckaget av kalcium minskat något (Figur 4).

Övriga makrokonstituenten i nederbörd uppvisar relativt små skillnader under 1990-talet utöver effekten av vissa år med högre nederbörds mängd. Den rikliga nederbörden 1999/00 och 2000/01 gjorde att depositionen var något högre än tidigare år för många ämnen. Halterna var dock ganska likartade mellan 1999/00 och 2000/01.

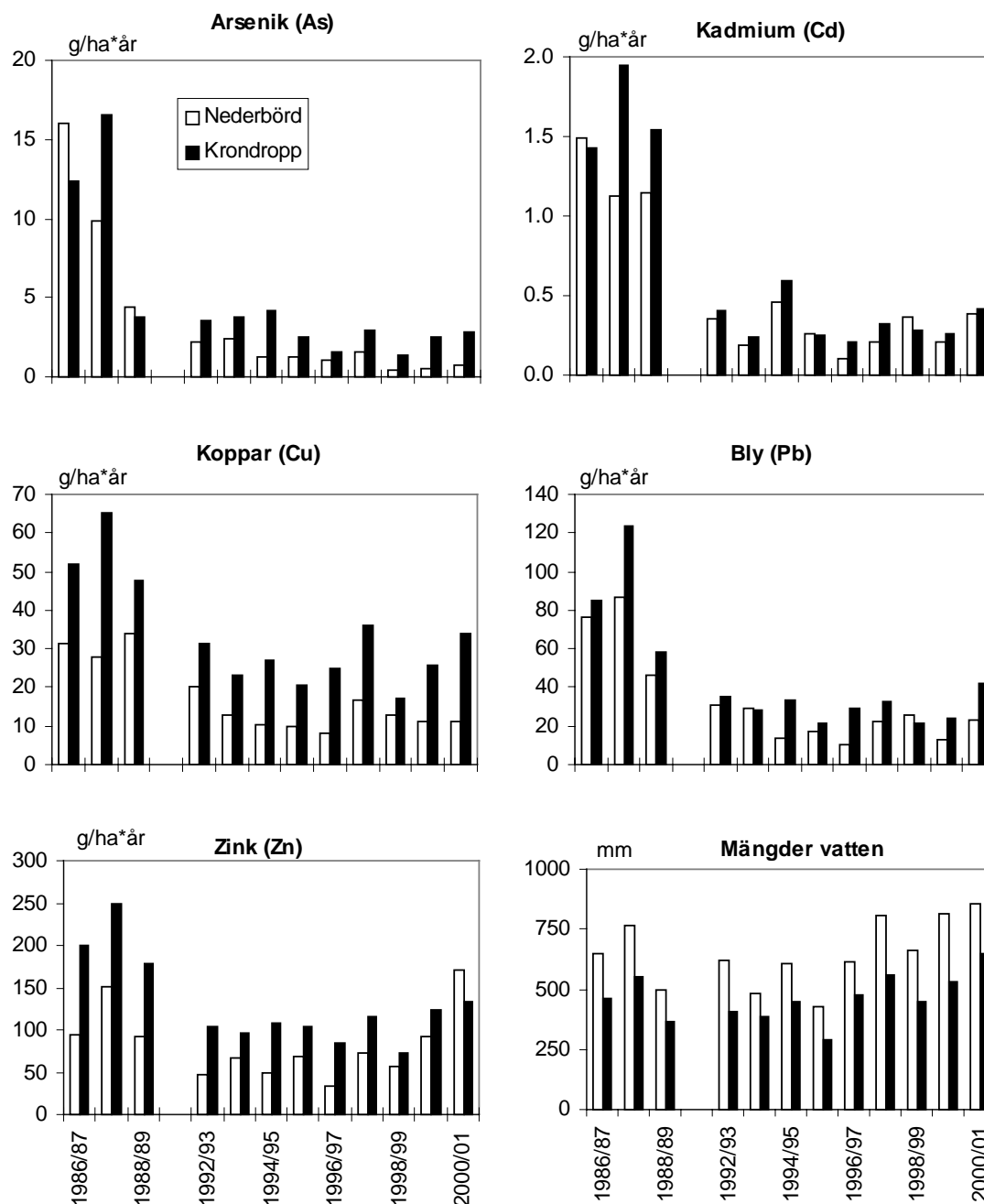


Figur 4: Deposition och volymvägda medelhalter (hydrologiska år) av i trädkronan intern-cirkulerande ämnen kalcium (Ca), kalium (K) och mangan (Mn) på öppet fält och i krondropp vid Holmsvattnet för hydrologiska åren 1986/87 till och med 2000/01. Ett mätavbrott skedde under åren 1989-92

Figur 5 visar depositionen av arsenik och ett urval tungmetaller i nederbörd, krondropp. Se för jämförelse med avrinning Figur 11 i avsnitt 3.3. Depositionen av arsenik samt jämförbara tungmetaller på öppet fält och i granskog mellan de olika perioderna visar på en kraftig minskning mellan 1986-1989 och 2000/01 för arsenik (As), kadmium (Cd), koppar (Cu), bly (Pb) och zink (Zn). Minskningen av koppar och zink i depositionen var något mindre, jämfört med de andra tungmetallerna. Depositionen av tungmetaller uppvisar inga tydliga trender under 1990-talet. Arsenik i nederbörd och krondropp har minskat tydligt efter 1995. Den stora minskningen av metaller som är relaterade till utsläpp från Rönnskärsverken skedde i skarven mellan de båda undersökningsperioderna.

Depositionen av arsenik, koppar och zink i form av nederbörd och krondropp var något högre under 1999/00 än året innan på grund av riklig nederbörd det året (Figur 5). Zink uppvisade något högre halter i nederbörd under slutet av 1990-talet och strax efter sekelskiftet (Figur 6).

Halterna av zink i nederbörd har ökat sedan 1998 till samma nivå som i början av mätserien (Figur 6).

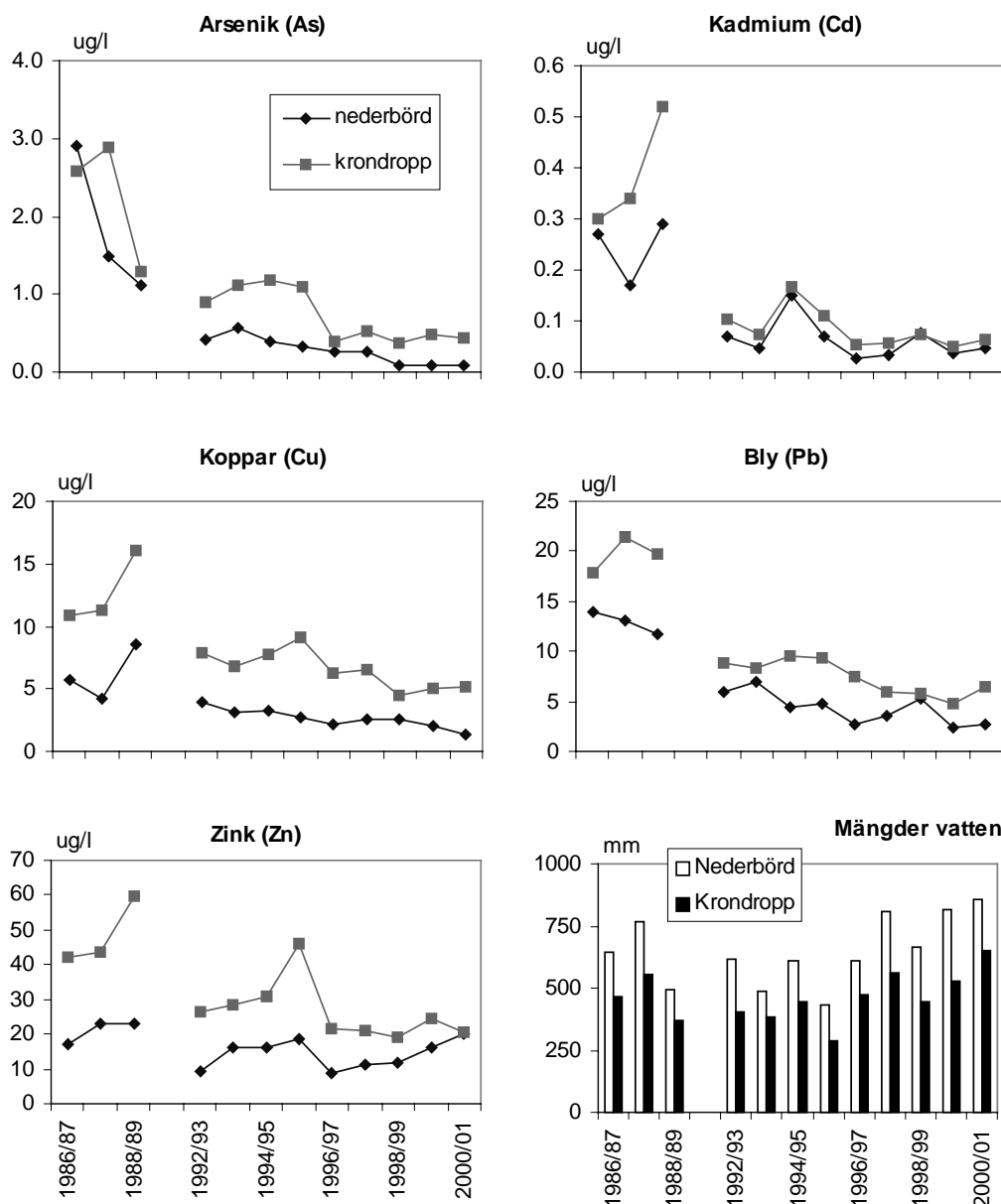


Figur 5: Deposition av arsenik och tungmetallerna kadmium (Cd), koppar (Cu), bly (Pb) och zink (Zn) vid Holmsvattnet mellan oktober 1986 och september 2001. Ett mätavbrott skedde åren 1989-92.

Volymvägda medelkoncentrationer i nederbörd på öppet fält kompenserar i viss mån för nederbördsskillnader mellan åren (Figur 6), vilket underlättar jämförelser (bilaga 1, tabell 2). Under de senaste året (2000/01) i undersökningen har halterna av arsenik, kadmium, krom, nickel och zink i nederbörd varit på samma nivå som bakgrundsstationer i mellersta och norra Sverige (jfr. resultat från det nationella nederbördskemiska nätet, se <http://www.ivl.se/miljo>). Endast koppar och bly uppvisade tydligt högre halter vid Holmsvattnet jämfört med Bredkälven i centrala Jämtland som sannolikt ligger i ett av de minst belastade områdena i Sverige med avseende på

luftföroreningar. Inom den nationella miljöövervakningen saknas för närvarande referenslokaler för deposition av tungmetaller längs hela norrlandskusten. Det försvårar en relativtetsbedömning av potentiella punktkällornas bidrag avsevärt.

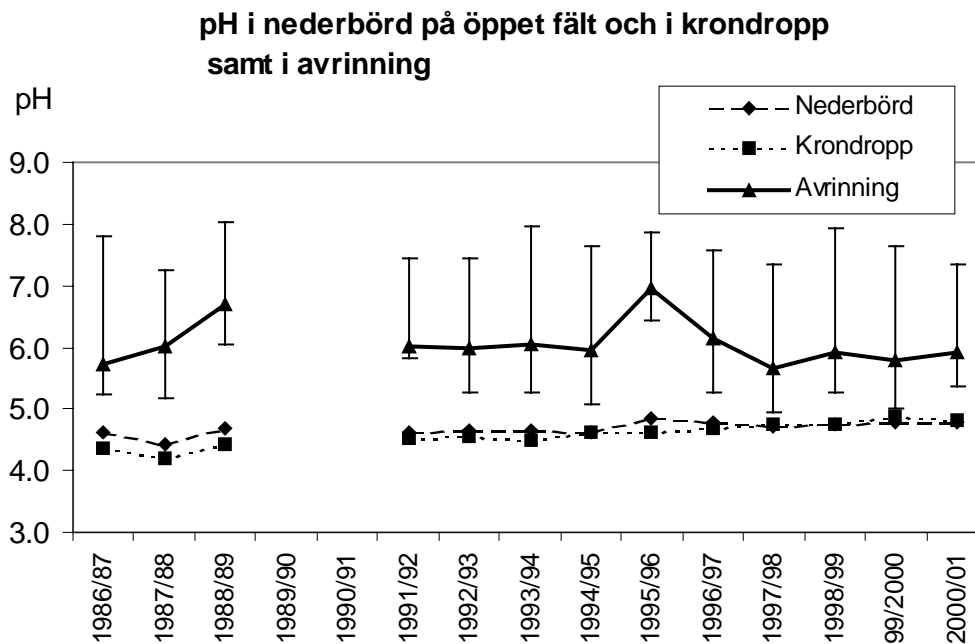
Den minskande belastningen i Holmsvattenområdet av svavel, och i mindre utsträckning kväve, är sannolikt ett resultat av en minskad regional bakgrundsbelastning, men lägre svavelutsläpp från Rönnskärsverken kan även ha bidragit. Depositionsminskningen av tungmetaller och arsenik i området är sannolikt orsakad av utsläppsminskningar vid Rönnskärsverken i första hand, men även här har det skett en viss minskning av den regionala bakgrundsbelastningen. Bakgrundsbelastningen av framförallt bly och kadmium har minskat kraftigt i hela Sverige, vilket kan betyda att relativt större andel av dagens belastning i regionen kommer från Rönnskärsverken under de senaste åren. Halterna av tungmetaller och arsenik i nederbörd från Holmsvattnet är i genomsnitt låga, i krondropp låga eller måttligt höga (endast koppar och bly).



Figur 6: Volymvägda medelkoncentrationer av arsenik (As) och tungmetallerna kadmium (Cd), koppar (Cu), bly (Pb) och zink (Zn) i nederbörd och krondropp vid Holmsvattnet mellan oktober 1986 och september 2001. Ett mätavbrott skedde åren 1989-92. Vattenmängderna i olika medier har ökat under hela 1990-talet.

3.2. Avrinning

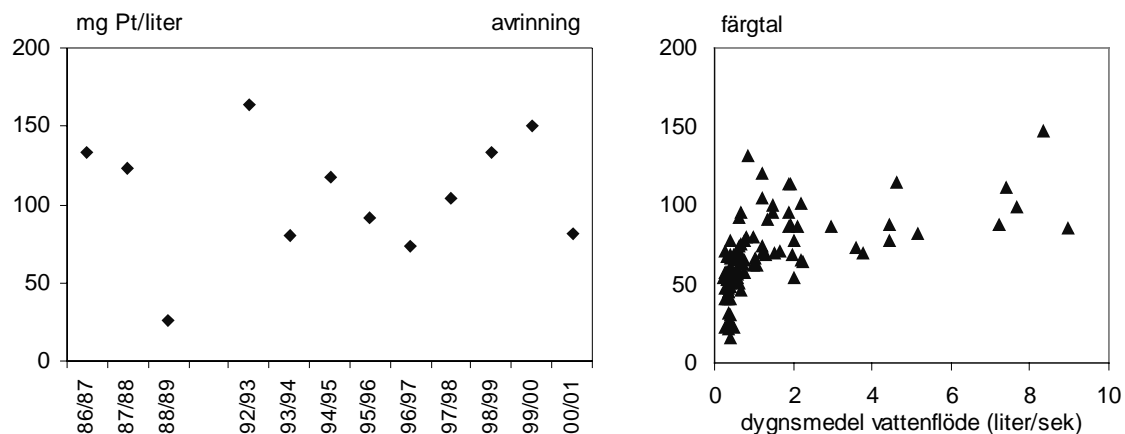
Transporten av olika ämnen genom bäcken uppvisar skillnader mellan de undersökta hydrologiska åren (bilaga 1, tabell 5). Utlakningen till bäcken ut ur avrinningsområdet av de flesta makrokonstituenterna var likartad under de olika perioderna, men ämnen som påverkas av försurningsgraden i marken som omger 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 2000/01 (bilaga 1, tabell 6). Utlakningen av sulfat har minskat, även om minskningen ännu så länge är mindre än i depositionen. Detta får till följd att utlakning av flera andra ämnen minskat samtidigt, främst kalcium och mangan.



Figur 7: Surhetsgraden (pH) beräknad från hydrologiska årsmedelkoncentrationer av vätejoner i nederbörd, krondropp och avrinning från Holmsvattenområdet, Västerbotten. För avrinning visas även årens max-min intervallet. Ett mätavbrott skedde under åren 1989-92.

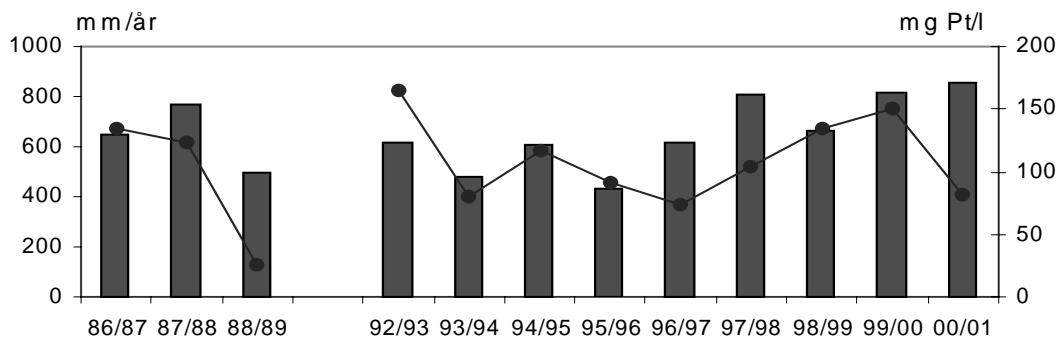
Bäckens genomsnittliga pH ökade under sent 1980-talet, vilket sannolikt beror på de minskade depositionerna av försurande luftföroreningar. En abrupt pH höjning skedde under 1995/96, troligen till följd av den extremt låga nederbördsmängden som föll under det året. Under den tiden kom den största delen av bäckvattnet ifrån djupare grundvatten. Grundvattennivån var mycket under det normala. Det ger både ett högre pH-värde samt lägre transporter av ämnen från det översta markskiktet. Efter 1997 har pH värdena i bäcken varit lika de i början av mätningarna på 1980-talet. Den rikliga nederbörden och relativt höga avrinningen resulterade sannolikt i en förhållandevis omfattande vattentransport i ytliga marklager som är surare på grund av organiska ämnen (humussyror) och tidigare nedfall av sura luftföroreningar. Både nederbörd och krondropp har däremot uppvisat stigande pH-värden under hela mätperioden (Figur 7). 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 skador av metaller i vattendraget.

Vattenfärgen, som grovt indikerar hur mycket organiskt material (humus) transporteras genom bäcken, varierar från år till år (Figur 8) och det finns ett samband mellan vattenföring och färgtal.



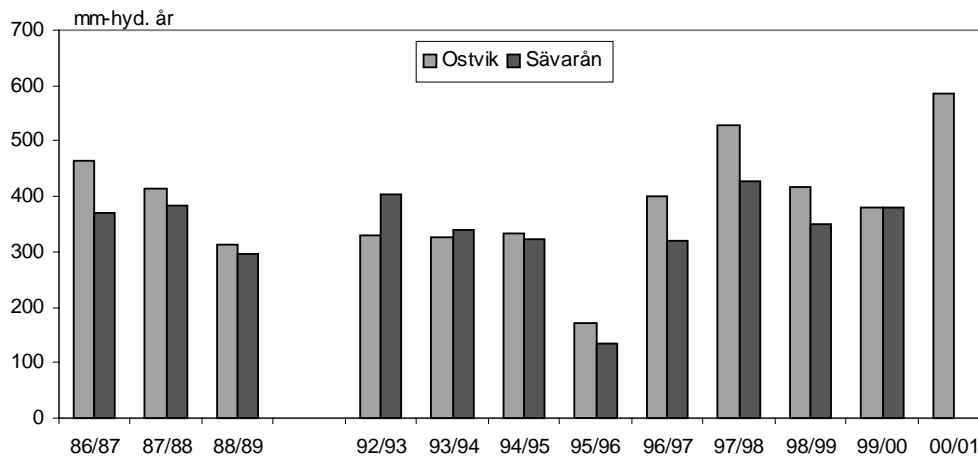
Figur 8: Vattenfärg (hydrologiska årsmedelvärden) på avrinning från Holmsvattenbäcken samt relationen mellan den uppmätta vattenfärgen och den rådande vattenföringen i bäcken. Vattenföringsdata är från SMHI referensen Storbäcken (Ostvik).

Figur 8 visar viktiga förhållanden vid Holmsvattnet som kan påverka halter och utlakning av olika ämnen. Avrinningens storlek, som påverkar humusmängden i vattnet, påverkar i sin tur halterna av andra ämnen, främst tungmetaller som i stor utsträckning är bundna till organiskt material. En svag samvariation noteras för mängden nederbörd på öppet fält och den genomsnittliga vattenfärgen i bäcken (Figur 9). Den högsta avrinningen (Figur 10) och den högsta nederbördsmängden (Figur 10) som noterats under alla undersökta år noterades 2000/01.



Figur 9: Årliga (hydrologiska år) nederbördsmängder på öppet fält (staplar) och medelvattenfärg (linje) i bäcken vid Holmsvattnet, östra Västerbotten län.

År 1997/98 hade hög avrinning i relation till nederbördsmängden. De två åren mellan 1997/98 och 2000/01 hade mera normal avrinning i relation till nederbördsmängden. Avrinning styrs förutom av mängden nederbörd även av hur mycket vatten som finns lagrad 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 (färgtal minskar) i bäcken. I vissa fall kan vattenfärgen vara hög, även vid låga vattenflöden. Detta orsakas ofta 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.



Figur 10: Jämförelse mellan hydrologisk årsavrinning i tidigare använda referensbäcken Sävarån och SMHI referensbäcken vid Ostvik, Storbäcken, som har använts i denna rapport. Mätdata anges inte för avbrottsperioden 1989-92.

3.3. Jämförelse mellan deposition och avrinning

Utlakningen, och de volymvägda medelkoncentrationerna, av kadmium, koppar, bly och zink har minskat till 2000/01, jämfört med perioden 1986 till 1989. Huvuddelen av minskningen skedde i skarven mellan de olika undersökningsperioderna (Figur 11 och Figur 12). Den minskade utlakningen av kadmium och zink i avrinningen jämfört med tidigare, är sannolikt en kombination av minskad deposition av de båda tungmetallerna, samt minskad surhet i mark och vatten. Minskningen av bly- och kopparutlakningen är troligen en orsak av depositionsminskningen i första hand, eftersom rörligheten inte påverkas så kraftigt av olika pH-värden.

Både utlakning och halter i bäckvattnet påverkas av hydrologiska skillnader mellan åren. Detta är framför allt tydligt under 1995/96 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 tungmetaller befinner sig. Uttransporten av organiskt material för med sig även metaller, i synnerhet metaller som kalcium, koppar och bly med stark bindning till organiska ämnen.

Utlakningen av arsenik är trots låga genomsnittliga halter ($< 5 \mu\text{g/liter}$) ganska omfattande (Figur 11). Ökningen, trots en minskat deposition under senare år kan inte säkert förklaras. Mest troligen är det processer i avrinningsområdet som orsaker utlakning av just arsenikföreningar. Bäckvattnet innehåller stora mängder humusämnen som eventuellt kan påverka förekomstformen av arsenik på ett sådant sätt att det ger utslag i olika analysmetoder.

Arsenik i naturvatten förekommer främst som arsenat, som är en anjon vilken i struktur liknar fosfat. Rörligheten och komplexbindningen av denna form av arsenik beror på flera faktorer som pH, samt halter av humus, kalcium, järn och aluminium (Landner, 1998). Lägre pH-värden ger starkare komplex mellan arsenat och humus, som kan öka rörligheten i humösa vatten. I bäcken vid Holmsvattnet har pH minskat något, vilket talar för att rörligheten av arsenat borde öka. Samtidigt har halterna av kalcium minskat något, vilket teoretiskt kan minska en utfällning av arsenat. Förändringarna i vattenkemi är dock så små att det är tveksamt om de kan påverka arsenikens rörlighet i den omfattning som mätvärdena indikerar.

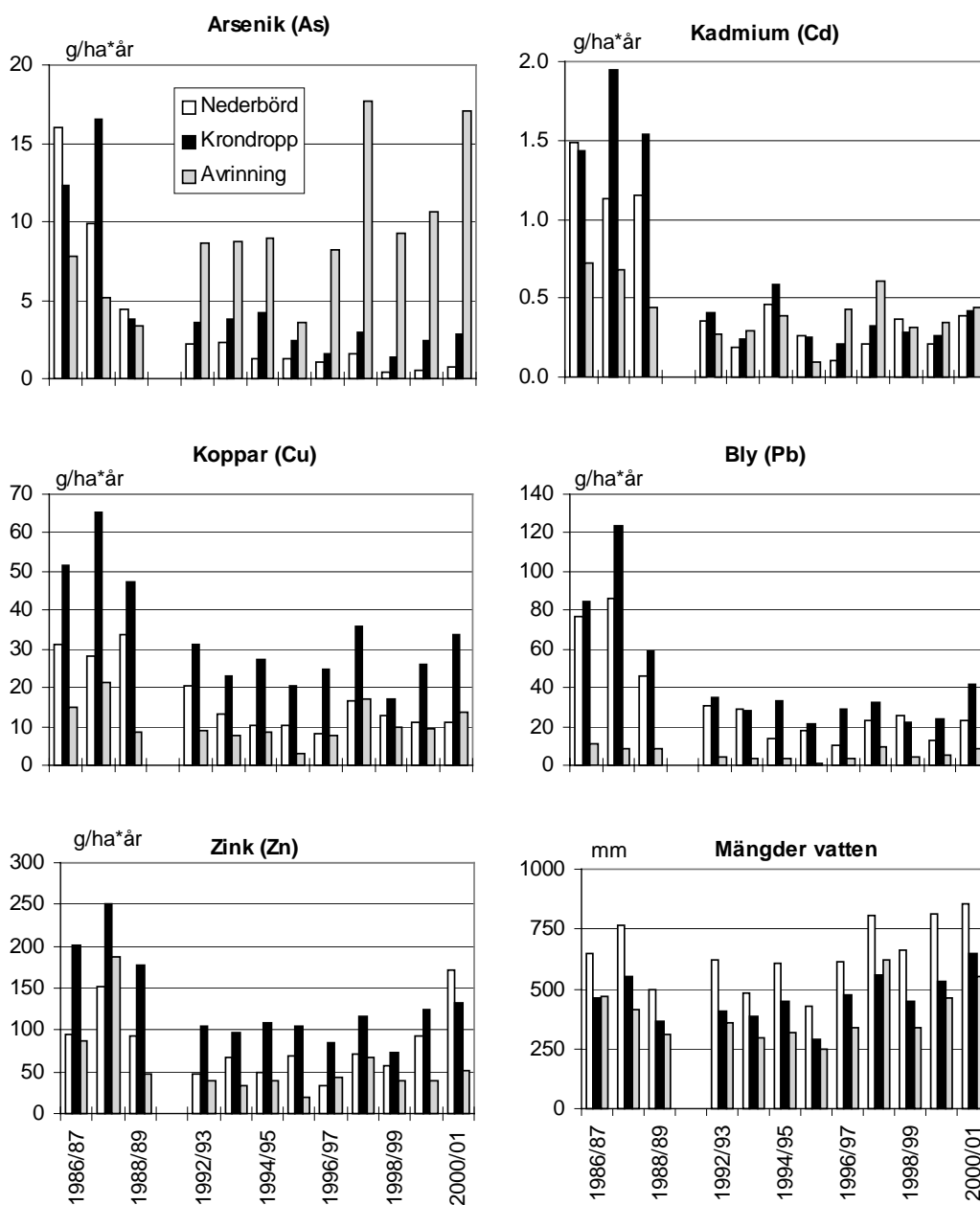
Trots att halterna av tungmetaller minskat i bäckvattnet under 1990-talet (Figur 12) var utlakningen av arsenik, kadmium, och bly något högre än de sannolika bakgrundsvärdena i kustnära områden i norra Sverige. Naturvårdsverket (1999) visar att halterna under 1998 och 1999 av flertalet tungmetaller samt arsenik i bäcken vid Holmsvattnet (volymvägda medelvärden) place-

ras i klass 2, låga halter. Undantag under 2000/01 var bly med halter något över gränsen mellan klass 2 och 3. Risken för biologiska effekter i klass 2 beskrivs som;

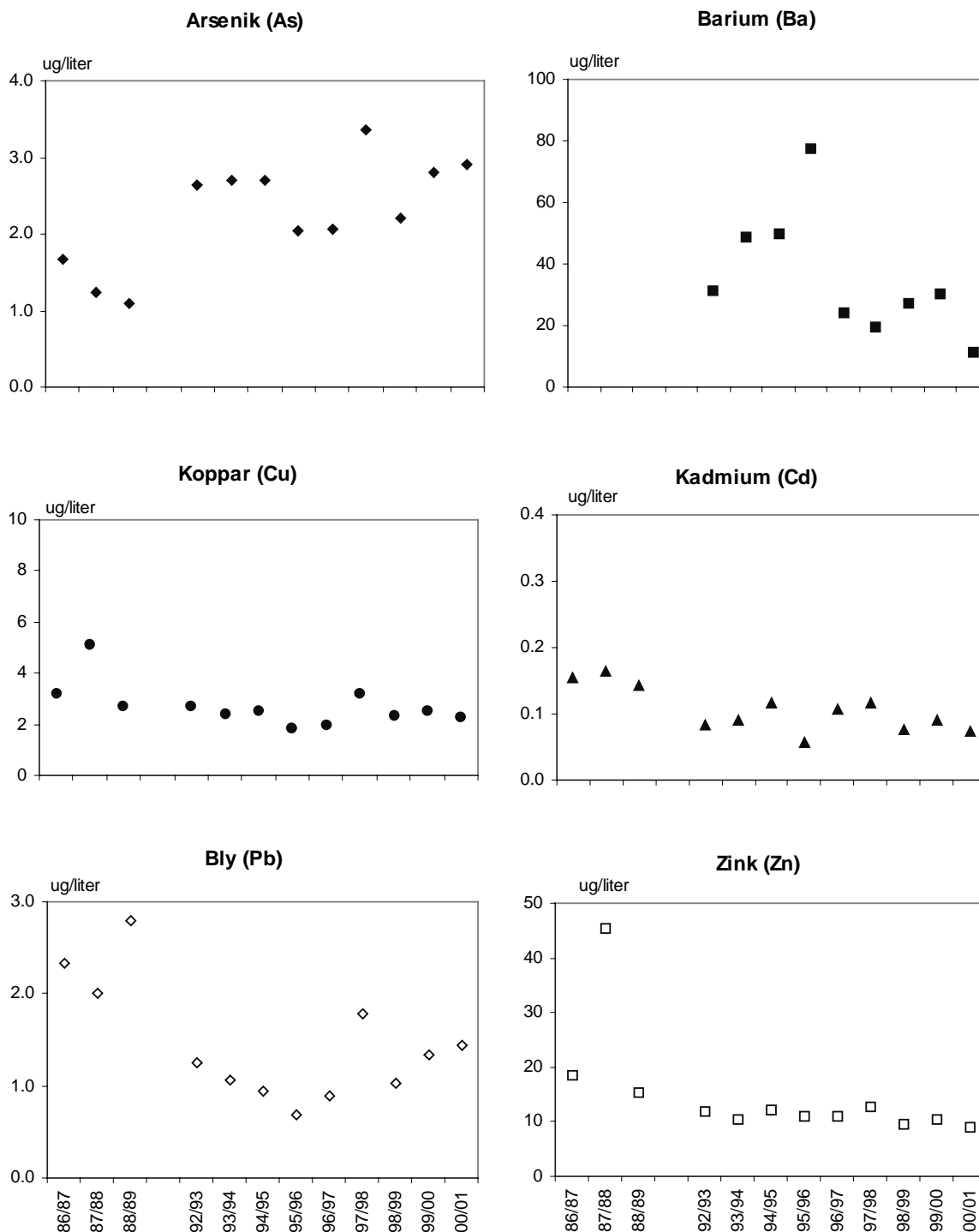
"Små risker för biologiska effekter. Majoriteten av vattnen inom denna klass har förhöjda metallhalter till följd av utsläpp från punktkällor och/eller långdistansspridning. Klassen kan dock inrymma halter som är naturliga i till exempel geologiskt avvikande områden".

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".

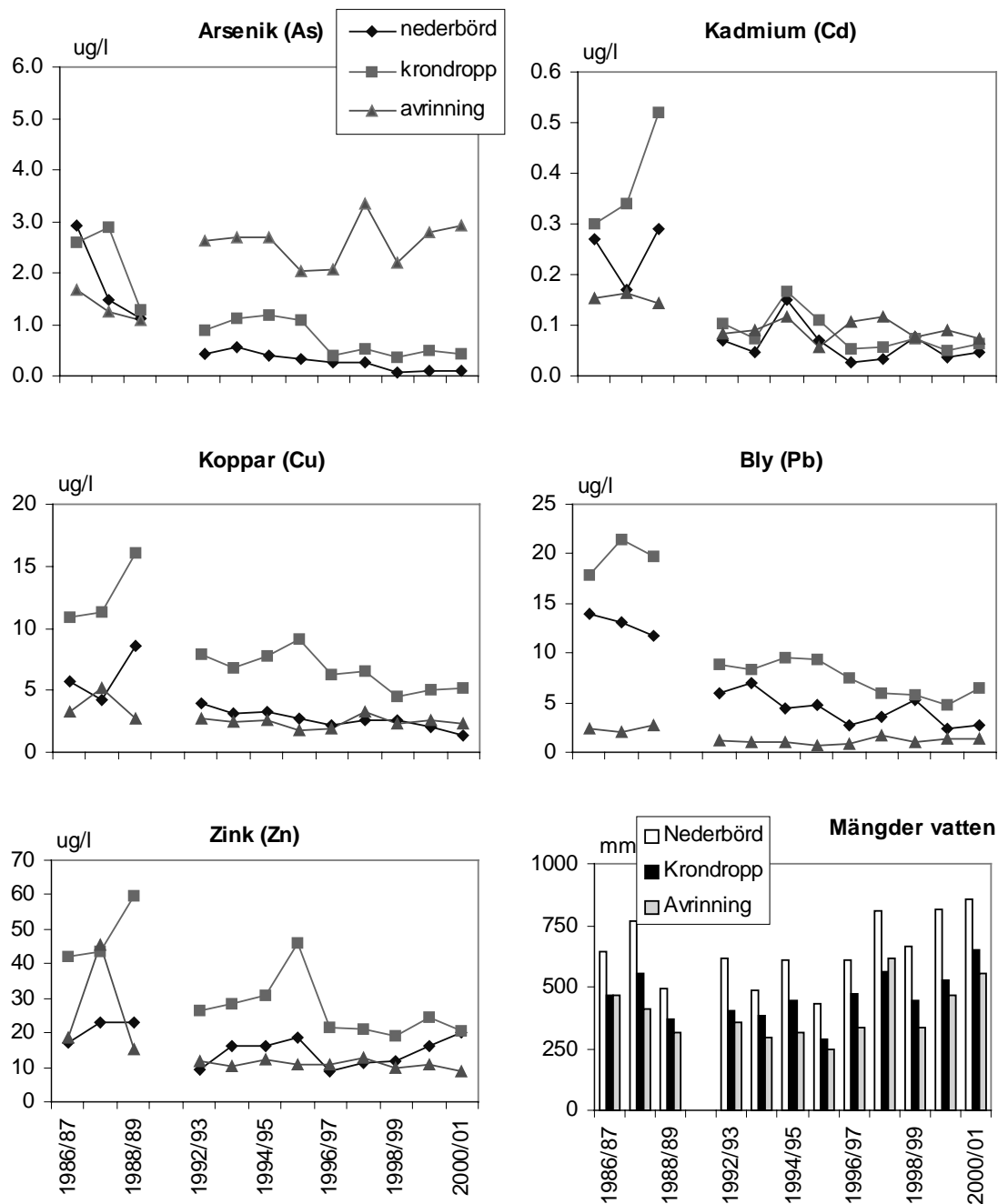


Figur 11: Metalltransporter (g/ha och hydr.år) i nederbörd, kronndropp och avrinning vid Holmsvattnet, Västerbotten. Mängder vatten (mm/år) anges som referens.



Figur 12: Volymvägda årsmedelvärden av halter av arsenik och tungmetaller i avrinning från Holmsvattenområdet nära Rönnskärsverken för hydrologiska åren 1986/87 t o m 2000/01.

Figur 13 visar tidsutvecklingen för volymvägda halter av arsenik och ett urval av övriga tungmetaller i nederbörd, krondropp och avrinning. De högsta halterna påträffas som regel i krondroppet 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. Arsenikhalter samvarierar med kalciumhalter i bäcken. Kadmiumhalterna är relativt lika mellan åren i de olika provtyperna efter 1989, med undantag för en viss förhöjning i deposition 1995.



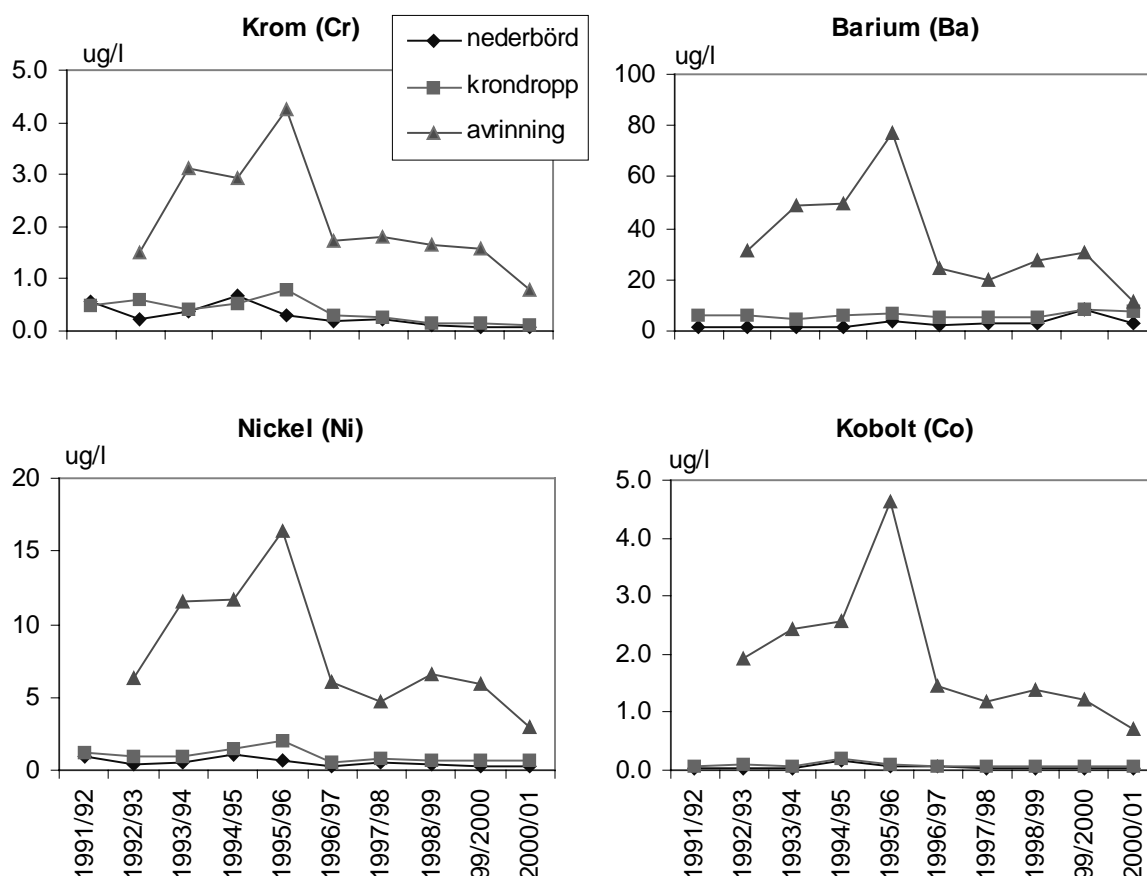
Figur 13: Volymvägda årsmedelvärden av halter i nederbörd på öppet fält och i krontropp samt avrinning av arsenik och tungmetaller vid Holmsvattnet (hydrologiska år).

Trots den kraftiga minskningen av depositionen av tungmetaller var utlakningen för tungmetallerna koppar, bly och zink fortfarande lägre än depositionen som krontropp under 2000/01. Kadmium uppvisade högre utlakning än deposition sedan 1997. Utlakningen från avrinningsområdet av arsenik var mycket högre än depositionen till skog (Figur 13 och bilaga 1, tabell 5) speciellt under perioden 1997 till 2001.

Tabell 1: Procentuella förändringar mellan perioderna 1986-1989 och 1998-2001. Positiva värden innebär en minskning, negativa en ökning.

	H ⁺	Ca	SO ₄ -S	Cl ⁻	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Nederbörd, deposition	29	-15	56	-27	95	74	62	70	5
Krondropp, deposition	64	17	57	9	79	81	53	67	48
Avrinning, arealförluster	-35	10	28	-12	-126	40	26	36	59
Avrinning, volymvägda halter	-51	23	38	8	-97	48	35	47	63

Den procentuella skillnaden mellan undersökningsperioderna 1986-1989 samt 1998-2001, framgår av Tabell 1. Skillnaderna i flöden (deposition och avrinningens arealförluster) är i de flesta fall stora. Depositionen av arsenik och tungmetaller till skog har minskat mellan 48 och 81 %. Depositionsminskningen på öppet fält är något större för arsenik jämfört med skog. Depositionens syrabidrag har minskat påtagligt, mätt som vätejoner och sulfat-svavel. Till detta kommer en viss minskning av nitrat- och ammoniumkvävet försurningsbidrag. Depositionsminskningarna är ett resultat av minskade utsläpp från Rönnskärsverken kombinerat med en generell minskning av bakgrundsbelastningen i norra Sverige.



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

Avrinnande vatten uppvisar minskade arealförluster av tungmetaller (26-59 %) samt vätejoner och sulfatsvavel mellan 1998/2001 jämfört med 1980-talet. Undantag är som tidigare diskuterats arsenik som uppvisar en ökning, förutsatt att analysmetoderna under de båda perioderna är jämförbara (Tabell 1). Största arealförlusterna sker vanligtvis under maj månad medan avrinningen i genomsnitt har varit högst under mars månad. Det är de försurande ämnen som har

lagrats i avrinningsområdet under vintern och mobiliseras under tidig vår, som skyndar på utlakning av övriga ämnen via avrinningen.

Efter 1991 har även andra tungmetaller analyserats (Figur 14), 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 metallhalter i bäcken vid Holmsvattnet. Alla fyra visar på en minskning i belastningen både med avseende på deposition och avrinning. Här utmärker sig främst 1994-1996 med något högre deposition i form av nederbörd och krongropp samt avrinning av tungmetaller än andra år under 1990-talet. Dessa fyra metaller förekommer, trots minskningen, vid högre koncentrationer än den av Naturvårdsverket (1999) föreslagna bakgrundshalter i små rinnande vatten i norra Sverige. Depositionen av barium var högre 1999/00 än tidigare och speciellt halterna i nederbörd har uppvisat högre värden de senaste fyra åren jämfört med tidigare år. Anledningen till ökningen är inte känd. Studier av förekomsten av barium i luften runt om i världen har visat att barium ofta uppvisar förhöjda halter i luft i områden med intensiv gruvdrift (WHO, 1990). Bariumhalterna har minskat betydligt i avrinningen vid Holmsvattnet de senaste åren.

4. Referenser

- Hallgren Larsson, E. (red.) 2002. Övervakning av luftföroreningar i norra Sverige - resultat till och med september 2001. IVL-rapport B 1470.
- Landner, L. 1998. Arsenic in the aquatic environment-speciation and biological effects. KEMI Rapport No 2/98.
- Naturvårdsverket, 1999. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Sjoar och vattendrag. NV rapport 4913. Naturvårdsverkets Förlag, Stockholm.
- Rose, J. 2002. Vädret har alltid varit värre. Forskning och Framsteg 5/02: s. 20.
- WHO. 1990. Barium. Environmental Health Criteria, volume no. 107. World Health Organization, Geneva. s. 24.
- Westling, O. 2000. Deposition och avrinning av tungmetaller, svavel och kväve vid Holmsvattnet nära Rönnskärsverken under 1998 och 1999. IVL-rapport B 1370.
- Westling, O. 1999. Deposition och avrinning av tungmetaller, svavel och kväve vid Holmsvattnet nära Rönnskärsverken under 1994 till och med 1997. IVL-rapport till Boliden Mineral AB.
- Westling, O. 1998. Deposition och avrinning av tungmetaller, svavel och kväve vid Holmsvattnet nära Rönnskärsverken under 1992 och 1993. IVL-rapport till Boliden Mineral AB.
- 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. Deposition i form av nederbörd på öppet fält vid Holmsvattnet.

Hydrologiska år		2000/01	98-01 medel 3 år	95-98 medel 3 år	92-95 medel 3 år	86-89 medel 3 år
H ⁺	kg/ha	0,14	0,13	0,10	0,13	0,18
Ca	kg/ha	1,81	1,31	1,14	1,22	1,14
Mg	kg/ha	1,16	0,62	0,64	0,45	0,20
Na	kg/ha	1,51	1,87	1,62	1,22	0,89
K	kg/ha	3,95	2,45	2,29	2,28	0,99
SO ₄ -S	kg/ha	2,83	2,62	2,27	2,93	5,89
Cl	kg/ha	2,03	2,14	1,67	1,53	1,68
NO ₃ -N	kg/ha	1,59	1,38	0,95	1,22	1,70
NH ₄ -N	kg/ha	0,89	0,90	0,76	1,45	2,60
Fe	kg/ha	0,11	0,10	0,10	0,10	
Mn	kg/ha	0,11	0,05	0,07	0,03	0,04
Al	kg/ha	0,10	0,08	0,09	0,08	
As	g/ha	0,72	0,54	1,30	1,92	10,11
Ba	g/ha	22,49	28,24	13,72	7,12	
Cd	g/ha	0,39	0,32	0,19	0,34	1,25
Co	g/ha	0,25	0,16	0,24	0,31	
Cr	g/ha	0,45	0,48	1,07	1,59	
Cu	g/ha	11,23	11,77	11,57	14,51	31,11
Ni	g/ha	2,36	1,95	2,41	2,63	
Pb	g/ha	22,89	20,66	16,91	24,55	69,92
Zn	g/ha	171,0	106,6	57,76	54,79	112,4

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

Hydrologiska år		2000/01	98-01 medel 3 år	95-98 medel 3 år	92-95 medel 3 år	86-89 medel 3 år
pH		3,85	4,75	4,70	4,75	4,55
Ca	mg/l	0,21	0,19	0,23	0,36	0,23
Mg	mg/l	0,14	0,09	0,11	0,16	0,04
Na	mg/l	0,18	0,36	0,30	0,37	0,17
K	mg/l	0,46	0,37	0,40	0,71	0,19
SO ₄ -S	mg/l	0,33	0,34	0,34	0,48	0,92
Cl	mg/l	0,24	0,26	0,29	0,28	0,27
NO ₃ -N	mg/l	0,19	0,18	0,17	0,20	0,27
NH ₄ -N	mg/l	0,10	0,10	0,12	0,23	0,42
Fe	mg/l	3,95	2,75	0,02	0,03	
Mn	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Al	mg/l	0,01	0,01	0,02	0,02	
As	ug/l	0,08	0,09	0,20	0,43	1,84
Ba	ug/l	2,88	4,48	2,82	2,32	
Cd	ug/l	0,05	0,04	0,05	0,09	0,24
Co	ug/l	0,03	0,03	0,04	0,09	
Cr	ug/l	0,06	0,05	0,18	0,45	
Cu	ug/l	1,31	1,65	2,46	3,05	6,16
Ni	ug/l	0,30	0,24	0,43	0,79	
Pb	ug/l	2,67	2,49	3,90	5,40	12,91
Zn	ug/l	19,95	18,12	10,55	16,87	21,04

Tabell 3. Deposition i form av krondropp i granskog vid Holmsvattnet.

Hydrologiska år		2000/01	98-01 medel 3 år	95-98 medel 3 år	92-95 medel 3 år	86-89 medel 3 år
H	kg/ha	0,10	0,08	0,09	0,11	0,23
Ca	kg/ha	4,15	3,41	2,21	2,85	4,10
Mg	kg/ha	1,82	1,41	0,95	1,19	1,22
Na	kg/ha	2,36	2,67	2,45	1,71	2,10
K	kg/ha	16,31	14,70	11,04	9,39	8,89
SO ₄ -S	kg/ha	4,78	3,91	3,51	4,83	9,19
Cl	kg/ha	3,64	3,24	2,84	3,43	3,58
NO ₃ -N	kg/ha	0,55	0,41	0,25	0,41	1,15
NH ₄ -N	kg/ha	0,29	0,31	0,27	0,42	1,14
Fe	kg/ha	0,22	0,18	0,14	0,14	
Mn	kg/ha	1,11	0,78	0,65	0,88	0,87
Al	kg/ha	0,18	0,19	0,19	0,15	
As	g/ha	2,86	2,38	2,73	4,55	10,88
Ba	g/ha	45,45	31,43	18,89	21,66	
Cd	g/ha	0,42	0,34	0,35	0,32	1,64
Co	g/ha	0,38	0,34	0,41	0,33	
Cr	g/ha	0,75	0,95	1,63	1,88	
Cu	g/ha	33,91	29,06	24,21	30,02	54,84
Ni	g/ha	4,25	3,83	3,99	3,79	
Pb	g/ha	41,75	32,14	28,03	34,35	88,97
Zn	g/ha	133	107,19	99,15	96,50	209,46

Tabell 4. Volymvägda medelhalter i krondropp i granskog vid Holmsvattnet.

Hydrologiska år		2000/01	98-01 medel 3 år	95-98 medel 3 år	92-95 medel 3 år	86-89 medel 3 år
pH		4,00	4,80	4,57	4,63	4,32
Ca	mg/l	0,64	0,66	0,62	0,78	0,92
Mg	mg/l	0,28	0,27	0,28	0,33	0,27
Na	mg/l	0,36	0,52	0,65	0,47	0,50
K	mg/l	2,51	2,89	3,00	2,57	2,01
SO ₄ -S	mg/l	0,74	0,72	0,84	1,17	1,98
Cl	mg/l	0,56	0,60	0,67	0,83	0,82
NO ₃ -N	mg/l	0,08	0,08	0,06	0,10	0,25
NH ₄ -N	mg/l	0,04	0,06	0,06	0,10	0,25
Fe	mg/l	0,01	0,03	0,04	0,04	
Mn	mg/l	0,17	0,16	0,17	0,24	0,20
Al	mg/l	0,07	0,05	0,06	0,04	
As	ug/l	0,44	0,43	0,67	1,06	2,25
Ba	ug/l	2,88	5,55	5,71	5,53	
Cd	ug/l	0,06	0,06	0,07	0,11	0,39
Co	ug/l	0,03	0,05	0,09	0,13	
Cr	ug/l	0,06	0,12	0,45	0,51	
Cu	ug/l	5,22	4,95	7,30	7,46	12,74
Ni	ug/l	2,93	1,45	0,97	1,11	
Pb	ug/l	6,43	5,63	7,59	8,92	19,68
Zn	ug/l	20,50	21,32	29,51	28,49	48,50

Tabell 5. Transporterade mängder i avrinningen vid Holmsvattnet.

Hydrologiska år		2000/01	98-01 medel 3 år	95-98 medel 3 år	92-95 medel 3 år	86-89 medel 3 år
	mm	586	461	366	327	397
H	kg/ha	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Ca	kg/ha	12,05	9,66	9,67	7,74	10,75
Mg	kg/ha	5,30	4,20	4,23	3,42	4,67
Na	kg/ha	9,32	7,48	6,84	5,51	7,00
K	kg/ha	3,42	2,50	2,45	1,82	2,59
SO ₄ -S	kg/ha	10,02	8,14	9,32	7,41	11,28
Cl	kg/ha	4,70	3,67	3,76	3,33	3,26
NO ₃ -N	kg/ha	0,34	0,24	0,09	0,20	0,19
NH ₄ -N	kg/ha	0,07	0,05	0,04	0,15	0,07
Fe	kg/ha	6,02	3,70	2,91	2,07	2,58
Mn	kg/ha	0,11	0,09	0,09	0,07	0,39
Al	kg/ha	2,81	2,20	1,81	1,41	2,26
As	g/ha	12,50	12,30	9,82	8,80	5,46
Ba	g/ha	67,40	100,25	111,23	142,88	
Cd	g/ha	0,31	0,37	0,38	0,32	0,61
Co	g/ha	4,07	5,15	6,66	7,57	
Cr	g/ha	4,58	6,75	7,92	8,30	
Cu	g/ha	9,44	11,00	9,32	8,45	14,92
Ni	g/ha	16,96	22,98	25,73	32,37	
Pb	g/ha	5,42	5,94	4,69	3,57	9,30
Zn	g/ha	40,24	44,08	43,47	37,42	107,41

Tabell 6 Volymvägda medelhalter i avrinningen vid Holmsvattnet.

Hydrologiska år		2000/01	98-01 medel 3 år	95-98 medel 3 år	92-95 medel 3 år	86-89 medel 3 år
pH		5,93	5,82	6,00	5,99	6,00
Ca	mg/l	2,06	2,11	2,81	2,36	2,73
Mg	mg/l	0,90	0,91	1,22	1,04	1,19
Na	mg/l	1,59	1,63	1,98	1,67	1,81
K	mg/l	0,58	0,53	0,67	0,55	0,67
SO ₄ -S	mg/l	1,71	1,77	2,67	2,25	2,87
Cl	mg/l	0,80	0,79	1,11	1,01	0,86
NO ₃ -N	mg/l	0,06	0,05	0,02	0,06	0,05
NH ₄ -N	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,05	0,02
Fe	mg/l	1,03	0,77	0,81	0,63	0,65
Mn	mg/l	0,02	0,02	0,03	0,02	0,09
Al	mg/l	0,48	0,48	0,45	0,43	0,57
As	ug/l	2,91	2,64	2,49	2,68	1,34
Ba	ug/l	11,50	22,24	40,41	43,43	
Cd	ug/l	0,07	0,08	0,09	0,10	0,15
Co	ug/l	0,69	1,11	2,41	2,30	
Cr	ug/l	0,78	1,45	2,59	2,53	
Cu	ug/l	2,31	2,40	2,34	2,57	3,69
Ni	ug/l	2,89	5,04	9,05	9,85	
Pb	ug/l	1,44	1,27	1,11	1,09	2,38
Zn	ug/l	8,89	9,67	11,59	11,38	26,42

Tabell 7. Nederbörd, krondropp och avrinning vid Holmsvattnet, Västerbotten. Avrinningsdata är tagna från SMHI referensbäcken Storbäcken, (Ostvik) strax norr om Skellefteå.

Hydrologiska år	2000/01	99/00	98-00 medel 3 år	95-98 medel 3 år	92-95 medel 3 år	86-89 medel 3 år
Nederbörd	857	814	761	550	624	635
Krondropp	649	528	512	403	431	461
Avrinning	586	463	442	366	327	397

Bilaga 2. Sammanfattning av undersökningarna under perioden 1986-1989

Undersökningarnas syfte var att beskriva transporten av luftdeponerade tungmetaller genom marksystemet till ytvatten i avrinningsområdet vid Holmsvattnet. Betydelsen av de nuvarande utsläppen värderades i förhållande till tidigare tungmetalldeposition under 1900-talet. Undersökningarna omfattade provtagning av nederbörd, kronddropp, mark samt mark-, grund- och avrinningsvatten som analyserades på makrokonstituenten, As samt tungmetallerna Cu, Pb, Cd, och Zn. Områdets topografi, geologi och vegetation karterades. Resultaten jämfördes med ett okontaminerat avrinningsområde utanför Umeå, samt andra undersökningar i Sverige.

Depositionen på det studerade avrinningsområdet var förhöjd under perioden 1986 till 1989 främst för Cu, Pb och As. De högsta koncentrationerna i nederbörd och kronddropp uppvisade i regel en samvariation med hög frekvens vindar i riktning från Rönnskärsverket mot området.

Skogsmarkens humusskikt hade en tydlig kontaminering av samtliga studerade tungmetaller. Jämfört med podsolprofiler i bakgrundsområden över hela Sverige var halterna i mineraljorden ej förhöjda möjligen med undantag för Cd i rostjord och underlag. Markprofilen hade låga pH-värden och låg basmättnadsgrad. Mark- och grundvatten uppvisade som regel relativt låga koncentrationer av tungmetaller med undantag för Cu och Pb i markvatten i rostjorden.

Depositionen av svavel och kväve i området var måttlig jämfört med försurade områden i södra Sverige. Massbalansstudier visade att samtliga baskatjoner samt mangan hade en betydligt högre avrinning än deposition. Vätejoner, kväve, fosfor, samtliga tungmetaller och arsenik hade en påtaglig retention i marksystemet. Svavel och klorid hade i stort sett balans mellan deposition och avrinning. Rörligheten av tungmetallerna minskade i ordningen $As > Zn > Cd > Cu > Pb$. Både deposition och avrinning av Cu, Pb och i viss mån Cd var förhöjd jämfört med andra avrinningsområden i skogsmark i Sverige.

Vid tillfällena med hög nederbörd och hög vattenföring transporterades humus från markens kontaminerade ytskikt ut i ytvattnet tillsammans med komplexbundna tungmetaller, vilket medförde att de högsta koncentrationerna av metaller i avrinningen sammanföll med de största vattenflödena.

Det är inte sannolikt att nederbörd eller kronddropp som penetrerade humusskikten på ett avgörande sätt bidrog till halter i ytvatten, beroende på den minskande svavelbelastningen i området, den låga rörligheten av tungmetaller i humusskiktet, samt relationen mellan den dåvarande (1986-1989) årliga tillförseln och den upplagrade poolen av tungmetaller i markens ytskikt. Det är mer sannolikt att den dåvarande depositionens tillförselväg till ytvatten var via deposition på mättade utströmningsområden.

Tungmetalldepositionen bestod av en regional bakgrund samt bidrag från emissioner vid Rönnskärsverket. Avrinningen av tungmetaller kunde härledas till bidrag från marken, vilket kan delas upp i ett bakgrundsbidrag och ett tillskott från den kontaminerade måren. Dessutom antogs direktdeposition på mättade utströmningsområden bidra. Även detta kan delas upp i bakgrundsbidrag och tillskott på grund av utsläpp från Rönnskärsverken. Med hjälp av ovanstående uppmätta och antagna värden kunde den dåvarande tungmetalldepositionens betydelse för halterna i avrinningen beräknas. Beräkningarna kan uttryckas som en minskning av koncentrationerna i avrinningsvattnet om utsläppen från Rönnskärsverket helt upphörde. Minskningen skulle bli 30 % för Cu, Cd 14 %, Pb 61 %, As 16 % och Zn 9 %. Detta är under förutsättning att depositionen av starka syror från atmosfären var oförändrad.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbetet för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forskning- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie)
IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden
IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt
IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsservice registreras i IVLs A-serie. Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

P.O.Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

P.O.Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 77 80
Fax: +46 472 26 77 90

www.ivl.se