



# Allmän vattenkemi före och efter kalkning i sjöar inom Integrerad **KalkningsEffektUppföljning**

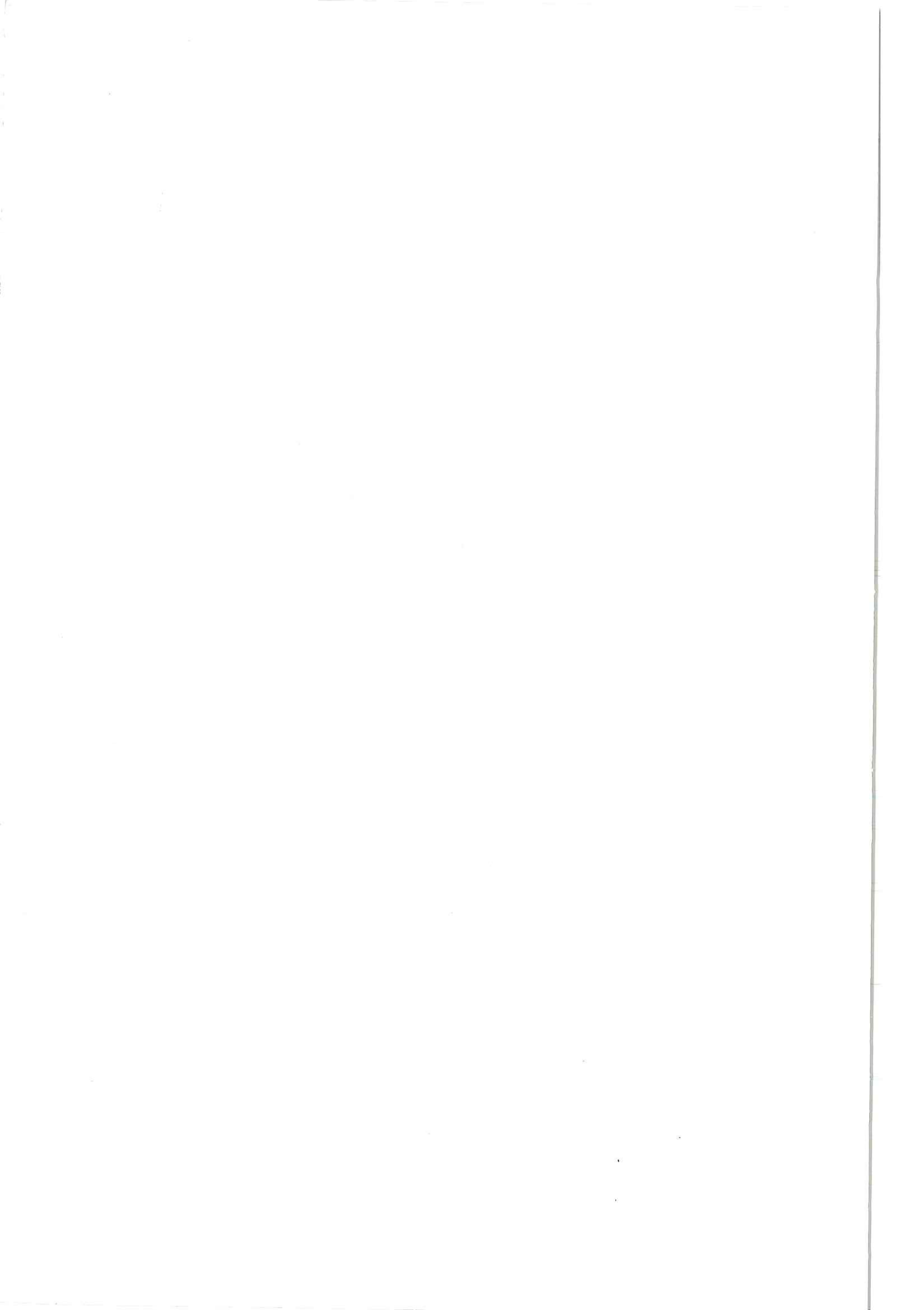
av

Gunnar Persson<sup>1</sup> och Anders Wilander<sup>1</sup>

<sup>1</sup>) Institutionen för miljöanalys,  
Box 7050  
750 07 Uppsala  
E-mail: Gunnar.Persson@ma.slu.se  
E-mail: Anders.Wilander@ma.slu.se

Allmän vattenkemi före och efter  
kalkning i sjöar inom Integrerad  
**KalkningsEffektUppföljning**

Tryck 2002/05  
Upplaga 40 ex  
Inst. för miljöanalys  
ISSN 1403-977X



# Sammanfattning

De långsiktiga kemiska och biologiska effekterna av sjö- och vattendragskalkning studeras inom programmet för Integrerad KalkningsEffektUppföljning (IKEU). Inom programmet har den vattenkemiska utvecklingen följts i, som mest, 15 sjöar från augusti 1989 och framåt (figur 1). I ett särskilt vattendragsprogram har vattenkemin följts i 7 vattendrag fram till 1994 då programmet omstrukturerades och kom att omfatta 15 vattendrag (idag 12 vattendrag).

Vattenkemiska uppgifter från tiden före IKEU-programmet finns framför allt från sjöar och denna redovisning har begränsats till att omfatta sjöarnas vattenkemi.

Alla sjöarna var kalkade innan projektets start med den tidigaste kalkningsstarten 1972 och den senaste 1985. Före kalkningarna inleddes i sjöarna finns i regel en "förundersökningsperiod" då det vattenkemiska tillståndet dokumenterades. Efter kalkningarnas start har vattenkemisk kalkningseffektuppföljning genomförts med varierande intensitet. Utöver detta "standardförfarande" har ca. hälften av sjöarna ingått i forskningsprogram oftast drivna från ITM (Institutet för Tillämpad Miljö- och Vårdsforskning), tidigare PU-lab. Från tiden före ca. 1955-65 finns kemidata av enklare typ insamlade utan inriktning på försurning.

Data från sammanlagt 2053 prov före IKEU-perioden har samlats i en databas och kombinerats med ytterligare 3605 prov från IKEU-perioden (1989-2001). Den största datamängden före IKEU-perioden (1645 prov) härrör från prov tagna efter första kalkning. Från perioden inför kalkning finns 406 prov och från perioden innan försurningen uppmärksammades finns endast enstaka data från 7 sjöar.

Analysmetodikerna har förändrats under 1900-talet och eftersom strävan har varit att få fram jämförbara data över hela tidsperioden har en särskild metodutredning gjorts och lagts som "Appendix 2". Korrigeringar och konverteringar har gjorts för att i ett långt perspektiv presentera surhet (pH-värde), "salthalt" (vätejonkorrigerad konduktivitet) och siktdjup. Dessa variabler presenteras som medelvärden för tre tidsperioder samt ett prognosvärde:

1. perioden Före försurningen kom att uppmärksammas som ett problem (FS),
2. perioden Före första Kalkning (FK)
3. perioden efter lång tids kalkning (IKEU)
4. prognosticerade värden (Prog)

Jämförelsen mellan perioderna FS och FK ("försurningsförändringar") har gjorts för sju sjöar (figur 2). pH-sänkningen var minst och ca. 0,5 enheter i Bösjön, Lien och Stensjön. I Västra Skälsjön, Gyslättasjön, Stengårdshultasjön och Stora Härsjön var sänkningen större än en pH-enhet. Sänkningarna har gett pH under 5,5 för de fyra sist nämnda sjöarna, medan Bösjöns och Stensjöns pH stannat i intervallet 5,5 till 6,0 och Liens över 6,0.

Konduktiviteten har ökat i storleksordningen 25% i Gyslättasjön, Stengårdshultasjön, och Stensjön (St. Härsjön ej mätt). I de övriga två sjöarna finns bedömningsproblem men konduktiviteten har antingen varit konstant eller minskat.

I fyra av sex sjöar har siktdjupet ökat fram till kalkning.

Jämförelsen mellan perioderna FS och IKEU visar att pH i alla sju jämförda sjöar är högre än 7,0 under IKEU-perioden och därmed också högre än sjöarnas pH under FS-perioden. Kalkningarna har ökat konduktiviteten med 40-50% i sydliga sjöar och 20-30% i nordliga.

Siktdjupet förändras vid kalkning så att det helt och hållet återgår till samma djup som under FS-perioden i Gyslättasjön och Västra Skälsjön. I Stensjön och Stengårdshultasjön där inga förändringar skedde fram till kalkning, förblir siktdjupet konstant efter kalkning. I St. Härsjön och Lien som fick en siktdjupsökning fram till före kalkning består ökningen efter kalkning. I Stengårdshultasjön, Stensjön och Bösjön där siktdjupet inte förändrades fram till kalkning förblir det konstant även efter kalkning.

I Appendix 1 ges mätdata i form av tidsserier från varje enskild sjö. Där inkluderas pH, alkalinitet, kalcium+magnesium, sulfat, COD<sub>Mn</sub>, TOC och absorbans. Denna mer moderna uppsättning variabler ger jämte kalkningsdatum en detaljbild av utvecklingen från 1965 alt, 1970 och framåt. Denna komplettering med enskilda mätvärden i 56 diagram gör det ibland möjligt att följa kalkningseffekter under 25 år.

Dessutom visas sulfathaltens snabba minskning under senare år och den mer långsamma minskningen under tidigare år, vilket speglar den minskade depositionen av svavelsyra. En mycket snabb ökning av vattenfärgen under de fyra senaste åren kan också avläsas i IKEU-sjöarna, framför allt i Västsverige.

# Innehåll

---

<b>ammanfattning</b>	1
<b>Innehåll</b>	2
<b>Inledning</b>	3
<b>Datafångst</b>	4
Tillgång till kemidata från IKEU-sjöar före 1989	4
Metodproblem och konverteringar	5
Redovisningsteknik för några nyckelfaktorer	7
Prognoser av tillstånd efter kalkning	9
<b>Vattenkemiska förändringar mellan olika faser</b>	10
Sjöarnas försurningsförändringar	10
Sjöarnas återgång vid kalkning	10
Sjöarnas kalkningspåverkan i relation till prognos	11
Förändrad fosforhalt?	13
<b>Referenser</b>	14
<b>Appendix 1. Vattenkemiska förändringar i enskilda sjöar</b>	
<b>Appendix 2. Jämförbarhet mellan äldre och nyare metoder</b>	

# Inledning

Den biologiska och kemiska utvecklingen efter kalkning har följts i mer än 10 år i 14 sjöar inom programmet för Integrerad KalkningsEffektUppföljning (IKEU). Programmet startade 1990 och har drivits i sjöar enligt figur 1.

Undersökningarna i Upprämnen och Rödingträsket upphörde 1994 respektive 1998. Nedre Särnamannasjön tillkom 1997 och Långsjön i Stockholms län 1999. I den sistnämnda följs ett återförsurningsförlopp.

Allmän vattenkemi i dessa sjöar har följts med 5-8 provtagningar per år sedan augusti 1989. Provtagningslokaler finns beskrivna i Appelberg & Aldén (1992) och på projektets hemsida (<http://www.ma.slu.se/IKEU>) där även mätdata finns tillgängliga i form av tids-serier och sammanfattningar.

Inom projektet finns ett övergripande syfte att med olika metoder bedöma om de nuvarande vattenkemiska förhållandena efter en lång period av kalkning överensstämmer med vattenkemin så som den såg ut före försurning och hur den avviker från det surare tillståndet innan kalkning. Vi talar då främst om de variabler som inte primärt påverkas av kalktillsatsen t.ex. organiskt material, växt-näringsämnen och metaller.

Från kalkningarnas start finns också ett behov att dokumentera hur de vattenkemiska kalkningsmålen i sjöarna uppfylls. Detta gäller såväl efter IKEU-uppföljningens start som före. Tillsammantaget skapar detta ett behov att samla alla typer av vattenkemiska data från tiden före IKEU-programmets start och att sammanlänka dessa med mätdata tillkomna efter 1989.

Vattenkemiska data från perioden före IKEU kan sökas i form av äldre mätningar gjorda från perioden omkring det senaste sekelskiftet och framåt. Påsiktsvattenfärg (gulbrun, blågrön etc.) och siktdjup hör till de tidigast mätta variablerna, men ganska snart följde elektrolytisk ledningsförmåga (konduktivitet) och pH.

Från 1960-talet och framåt kan man vänta att finna de flesta nutida variabler mätta med jämförbar och reproducerbar metodik. För ca hälften av IKEU-sjöarna kan den vattenkemiska utvecklingen på detta sätt berättas med mätdata från perioden före försurning och framåt.

Ett andra sätt att beskriva utvecklingen i IKEU-sjöar kan vara att nyttja registreringar i mycket likartade sjöar där mätdata finns i tidsserier.



Figur 1. Kalkade sjöar som någon period åren 1990-2000 ingått i IKEU-projektet

Ett tredje sätt kan vara att beräkna "jämförvärden" enligt metoder beskrivna i Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag (NV 1999). Jämförvärden skall spegla ett opåverkat eller obetydligt påverkat tillstånd.

Ett fjärde sätt kan vara att tolka äldre tiders miljöförhållanden genom de rester av organismer eller olika substanser som i tidsföljd lagras i sjösedimenten och varifrån miljöförhållanden, bl. a. pH-värden, kan rekonstrueras (paleolimnologi).

Den beskrivning av tidigare vattenkemi som vi gör här baseras framför allt på en omfattande insamling av mätdata från perioden före 1989. Jämförvärden har också beräknats. Därtill pågår en successiv analys av sedimentproppar från sjöarna för att beskriva bl. a. pH-utvecklingen från istiden och framåt. Dessa data redovisas i fristående rapporter varav en om Källsjön (Korsman et al 2000, en om Stengårdshultasjön (Gählman et al. 2001) och en om Stensjön och Gylttasjön (Ek et al 2001) finns tillgängliga.

# Datafångst

## Tillgång till kemidata från IKEU-sjöar före 1989

Kemidata från perioden före IKEU finns från alla sjöar. Den databas som sammanställts omfattar totalt 2053 prov där en enstaka eller flera variabler mätts (tabell 1). Ett prov motsvarar därför ibland enbart en temperaturmätning. Databasen omfattar även prov från sjöutlopp. Databasen finns i en "inmatningsversion" och en "användarversion". Båda omfattar de mätningar som utgör underlag för tabell 1. Databasen är tillgänglig på förfrågan.

Den största datamängden, eller 1645 prov berör perioden efter första kalkning och fram till IKEU-starten. Analyserna domineras då av enkla kalkningsuppföljningsvariabler som pH, alkalinitet och kalcium+magnesium.

Från perioden inför kalkning d.v.s. ca 1965-1989 finns 406 prov i databasen och från perioden dessförinnan, benämnd "före sur", finns 61 prov i databasen. De sistnämnda proven domineras emellertid av temperaturmätningar och den "nyttiga" datamängden utgörs egentligen endast av enstaka mätningar i 7 sjöar. Därtill kan läggas uppgifter från 1800-talets slut från några sjöar där påsiktsfärg an-

givits t. ex "gulbrun" eller "blågrön". På grund av den subjektiva och därtill svår användbara karaktären har dessa uppgifter inte lagts in i databasen. Som helhet har dock "före sur"-data påträffats från fler sjöar än väntat.

När man sedan ser till data inför kalkning finns förhållandevis få sådana i vissa sjöar (tabell 1). Anmärkningsvärt är att färre än 7 prov anges från 5 sjöar. Från Rödingträsket har ingen mätning påträffats och från Källsjön endast en, medan ett stort antal finns från sjöns utlopp. Sannolikt har i dessa fall fler mätningar funnits vilket åtminstone för Källsjöns del framgår av figurer och tabeller i rapporter från "Kalkning-kvicksilver-projektet" (Andersson et al 1989, 1991).

Den vattenkemiska databas som skapats inom IKEU-projektet 1989-2001 innehåller 3605 prov vilket kan ställas mot de 2053 prov som nu redovisas från perioden före IKEU. Jämförelsen haltar givetvis eftersom varje prov i projektets databas innehåller "kompletta" vattenkemiska data. Den visar under alla förhållanden att många av sjöarna provtagits ofta och att tidsserier för de vanligaste variablerna kan följas tämligen väl tillbaka till det första kalkningstillfället och några år dessförinnan.

Tabell 1 Antal vattenkemiska prov (inklusive temperaturmätningar) i olika sjöar dels före kalkning dels efter kalkning men före IKEU (<1989). Data från perioden före luftföroreningsförsumning (ca 1950) anges separat ("före sur"). I de två sista kolumnerna anges de äldsta funna registreringarna över huvud taget medan årtal i kolumnen "Före sur" visar de äldsta data som kan nyttiggöras.

NAMN	Kemisk-fysikaliska variabler			Anmärkning	
	Före sur	Före kalk	Efter kalk	Tidigaste data	Typ
Stensjön	17, 1926-71*	48	343	1926	O2, Siktdj.
Stengårdshultasjön	1, 1935	16	86	1935	pH, Siktdj.
Gylättasjön	1, 1927	19	62	1927	pH
Gylltigesjön	-	107	329	1897	Påsiktsfärg, Siktdj.
Ejgdesjön	-	6	140	1897	Påsiktsfärg
Stora Härsjön	1, 1935	31	96	1897	Påsiktsfärg
Långsjön	-	21	23	1975	pH, kond
Västra Skälsjön	25, 1943**	68	158	1881	Påsiktsfärg
Lien	15, 1949	15	59	1949	pH, siktdj.
Bösjön	1, 1968	3	12	1968	pH, kond ,A', färg
Tryssjön	-	5	21	1977	pH, kond ,A'
Nedre Särnamannasjön	-	72	83	1964	pH, kond, CaMg
Källsjön	-	1	55	1981	pH
Rödingträsket (1)	-	-	178	1984	pH, kond ,A'

\*2 temp-profiler 1926-27

\*\*3 temp-profiler 1943

## Metodproblem och konverteringar

Äldre data har givetvis ett egenvärde, men blir nyttiga i detta sammanhang först när de kan jämföras med data producerade idag. Olika metoders jämförbarhet och deras värde vid jämförelser behandlas i en särskild bilaga som innehåller de flesta aktuella variabler (Bilaga 2). Ett problem vid värderingen av äldre data är att den exakta metodiken inte alltid finns specificerad. Man får då bedöma vilka metoder som var i bruk vid olika laboratorier vid den aktuella tidpunkten. Detta problem belyses särskilt i Appendix 2.

Mycket tyder på att äldre metoder i vissa fall är likvärdiga med dagens, i andra avviker metoderna men kan göras användbara. Detta kan i regel åstadkommas med konvertering så länge metodbeskrivning samt upplösning och noggrannhet i de äldre mätningarna är tillräcklig (Appendix 2). Originalvärden har därför matats in så långt möjligt i utgångsdata-basen. Därefter har transformering till nutida enheter gjorts i den publicerade databasen. Korrigeringar/transformeringar har behandlats för följande variabler:

**Siktdjup** behandlas helt okorrigerat. Det påverkas främst av om vattenkikare använts och av siktskivans storlek.

**Vattenfärg** anges mätt i platinaenheter i en kolumn. I en kompletterande kolumn anges en transformering till absorbans (division med 500) som medger en koppling till nutida mätningar av absorbans inom IKEU-projektet. Allmänt kan sägas att vattenfärg mätt med komparator kan vara osäker framför allt vid låga nivåer (<30 mg Pt/l) dels pga att synen inte alltid medger en korrekt bedömning, dels på grund av att gelatinfilterskivor åldras. Det kan också vara så att kvoten mellan fotometermätningar vid 420 nm och "platinabrunt" är naturligt variabel. Vid fortsatt utvärdering måste man därför beakta att omräkningsfaktorn långt ifrån alltid är konstant.

Vattenfärg har av Thunmark (1937) angivits med metylorange-standard för Gyslättasjön. En omräkning till platinaenheter har gjorts enligt Appendix 2.

För bestämning av **grumlighet** har några olika metoder använts. Enheterna är dock i viss mån jämförbara. För praktiskt bruk kan man anse att 1 FTU=1 FNU = 1 NTU ~ 1 JTU (NV 1999). Mätvärden anges nu med enheten FNU enligt svensk standard.

Som mått på **organisk substans** har permanganatförbrukning länge använts. Den har här räknats om till kemisk syreförbrukning (COD<sub>Mn</sub>) genom division med 3,95. Möjligheten att uppskatta organiskt kol i vattnet genom att räkna om COD<sub>Mn</sub> till TOC har utnyttjats trots att den empiriska omräkningsfaktorn kan vara tämligen variabel i tid och rum (Appendix 2). Växlingen mellan den äldre COD<sub>Mn</sub>-metoden och TOC-metoden kom i början av 1994 inom IKEU-projektet. Genom att göra den något tveksamma konverteringen till TOC för tidigare år skapas i några fall relativt långa tidsserier vilket motiverar att redovisa både COD<sub>Mn</sub> och beräknad TOC.

Vattnets **konduktivitet** eller elektrolytiska ledningsförmåga är generellt en mätning med hög precision genom hela seklet (Appendix 2). Den har dock angivits vid 3 olika standardiserade temperaturer (18°, 20°, och 25°C) allteftersom laboratorieklimatet ändrats. Eftersom temperaturnormen sällan skrivits ut är det ett problem att veta när en korrigering till den nutida 25°-normen skall göras. Vi har antagit att 25°-normen infördes praktiskt först sedan den blivit svensk standard (1974). 18°-normen anges oftast i de äldre källorna. Korrigeringsfaktorer motsvarande i runda tal 2% per grad har använts vid korrigering till 25° (Appendix 2).

**pH** är tyvärr generellt sett en variabel med stor mätosäkerhet. Den mättes förr med en kombination av färgindikatorer. Låg salthalt i sjövattnet och dåliga indikatorlösningar kunde då störa. Förfarandet användes långt fram i tiden och var bl.a. typiskt för fiskeritjänstemännens mätningar kring sekelskiftet 1900 och för de flesta mätningar fram till åren efter andra världskrigets slut. När pH-elektroder kom i bruk kunde väl så stora fel som tidigare uppstå på grund av felaktig kalibrering, gamla felaktiga elektroder och svag jonstyrka i sjövattnet. Mätvärden finns också redovisade från samma prov både i fält och i laboratoriet vilket kan ge ca 0,5 enheters skillnad. En bidragande orsak kan då vara att provet är koldioxidövermättat i fält, vilket framgår när mätning görs före och efter genombubbling med luft.

Av de källor som använts vid sammanställningen framgår sällan något av ovanstående. Där fält-pH eller luftat pH angivits som komplement har det oluftade laboratoriemätta värdet redovisats i användar-databasen. I något



fall (Ejgdesjön) har ett samband mellan fält-pH och lab-pH använts för att konvertera fält-till lab-pH.

Fältnätta pH-värden borde i och för sig ge det bästa begreppet om den vätejonmiljö som organismerna lever i, men har generellt mätts under mer svårkontrollerade förhållanden och med fler utrustningar av enklare utförande än de laboratoriemätta varför dessa prioriterats.

**Alkaliniteten** bestäms genom titrering med syra och avdrivning av bildad koldioxid på ett i princip reproducerbart sätt. Trots detta har valet av slut-pH för titreringen (och tillhörande färgindikator) skapat problem vid utvärderingen. Slutpunkten bör enligt nutida uppfattning ligga vid pH 5,4 vilket avviker från pH 4,0 (metylorange) och 5,0 (metylrott) som användes fram till i början av 1950-talet. Detta ger högre mätvärden för alkalinitet än nutida metod, speciellt i humusrika vatten där även humussyror titreras vid låga pH. Om enbart karbonatalkalinitet styr kan en korrektion för slutpunktsfelet göras (Appendix 2). Denna korrektion ger en väsentligt lägre alkalinitet än den som registrerades med dåtida metoder. Den är därför viktig att applicera även om det varierande inslaget av humussyror gör korrektionen osäker. Den bör därför behandlas som sådan i de relativt få fall den tillämpats för IKEU-sjöarna.

I något enstaka fall finns vattnets **hårdhet** uttryckt i tyska hårdhetsgrader, värden som har räknats om till summa Ca+Mg. De äldre såptitreringsmetoderna har inget systematiskt fel men generellt en större osäkerhet.

I kalkningsuppföljningen har ofta summan **kalcium+magnesium** (Ca+Mg) analyserats genom EDTA-titrering. Numera analyseras de separat med atomabsorptionsteknik. Tidsserier har här skapats genom att även redovisa en summering av de sentida Ca och Mg-mätningarna utförda med atomabsorptionsteknik. De har utan vidare korrektion jämförts med värdena från direkttitrering av Ca+Mg. Man kan därigenom oftast skapa jämförbara tidsserier tillbaka till perioden före kalkning. En möjlighet att skapa tidsserier genom att beräkna Ca och Mg separat från de gamla summamätningarna och ett antaget konstant förhållande mellan Ca och Mg har förkastats.

Bestämningar av **natrium och kalium** anses vara jämförbara över hela den aktuella tidsperioden och har därför använts okorrigerade, ibland efter omräkning från mg/l till mekv/l.

De negativa jonerna (utom vätekarbonat, "alkalinitet") bestäms numera med jonkroma-

tografi på ett mer exakt sätt än som tidigare var möjligt.

**Sulfat** bestämdes tidigare med många metoder (sju metoder 1971!). En äldre gravimetrisk metod, en EDTA-titrering och en titrering med thordin som indikator ger likvärdiga resultat, medan den s.k. Mackereth-metoden, använd av IMA 1964-1984, ger höga värden (Appendix 2). Sulfat beräknas då som en skillnad mellan en summatitrering av klorid och sulfat och en separat titrering av klorid. I titreringen ingår dock fler anjoner, bl.a. nitrat och organiska anjoner. För nitrat gjordes korrektioner men effekten av organiska anjoner kvarstod. Detta innebär att sulfathalten kan överskattas om inga korrektioner görs. Nuvarande korrektion för organiska anjoner, som appliceras på äldre data, är dock inte tillräcklig och utvecklingsarbete pågår. Liksom för några andra variabler har ett stort problem varit att finna uppgifter om vilken sulfatmetod som tidigare använts.

**Klorid** bestämd med titrimetri och med jonkromatografi har behandlats som helt likvärda.

Vid analys av växtnäringsämnen har **nitrat** inte kunnat analyseras med precision före 1960-talets början då kadmiumreduktor började användas för nitratanalyser. **Ammonium** har analyserats framgångsrikt längre tillbaka än nitrat. Det förutsätts här att analyserna gjorts relativt snabbt på okonserverade prov. Analyser av **totalkväve** utfördes tidigare med Nesslerreagens vilket gav opålitliga värden med låg precision (jfr Lohammar 1938). Först i början av 1960-talet (Jönsson 1966) utvecklades en för naturvatten anpassad variant av metoden för bestämning av **Kjeldahlkväve** (organiskt kväve+ammonium). Totalkväve beräknades då genom att addera nitrathalten. I mitten av 1980-talet förändrades metoden igen när våtoxideration med persulfat vid 120°C började användas för att bryta ned organiskt kväve som sedan detekterades som nitrat (svensk och internationell standard). Denna nyare metod ger ca 10% lägre totalkväve jämfört med den gamla. Dessutom har resultaten varit mer variabla vid IMA:s laboratorium.

Ingen korrektion för ovanstående metodbyten har införts eftersom alla växtnäringsanalyser i IKEU-sjöarna härrör från perioden efter 1960 och en systematisk korrektion av den nuvarande totalkvävemetoden kan tillföra fel i enskilda fall.

**Kisel**bestämningar anses vara jämförbara över hela tidsperioden och har därför använts okorrigerade, ibland efter omräkning från SiO<sub>2</sub> till Si.

Fosforanalyser (**fosfatfosfor och totalfosfor**), slutligen, har genomförts med likartad metodik sedan 1960-talet. För analys av totalfosfor användes fram till 1970-talet en uppslutningsblandning av starka syror och en temperatur av 220°C (Ahlgren & Ahlgren 1970). Numera används en svagare syrablandning med persulfat och 120° temperatur. Detta anses inte påverka utbytet i de lågproduktiva och partikelfattiga vatten som berörs här. Speciellt totalfosforanalysen har ändå rykte om sig att vara "lynnig" och ibland ge osannolikt höga värden, särskilt i det låga haltregistret.

### **Redovisningsteknik för några nyckelfaktorer**

Bland de vattenkemiska variablerna finns bara några få som både är mätta under lång tid och är relevanta för försurnings – kalkningsproblematiken. Tre variabler som uppfyller dessa kriterier är pH, konduktivitet och siktdjup.

**pH**-värdet kan som framgått ovan mätas under olika förutsättningar (ofta ospecificerade) och är ofta behäftat med svårbedömda analysfel. Med vissa begränsningar presenteras det ändå här, bl a därför att alternativa variabler som alkalinitet saknas i äldre mätningar. De restriktioner som oftast använts vid presentationen av pH-värden är att data från inflöden, utflöden och bottenvatten (<2m från botten i skiktade sjöar) har uteslutits eftersom sådana värden ofta beskriver atypiska värden i små avgränsade vattenmassor. Möjligheten att utesluta även mätvärden från surt smältvatten direkt under vårisen har diskuterats.

Med hänsyn till att littoral organismersamhällen kan beröras av detta vatten och att vattenvolymerna ned till någon meters djup kan utgöra en stor andel av sjövolymen har dock sådana mätvärden inkluderats. Medelvärden av alla resterande data har beräknats för perioderna "före sur", "före kalk" och "IKEU".

Olika antal data och data från olika årstider bildar således underlag för denna beskrivning. Det är t. ex. uppenbart att många extremvärden registrerade i ett tunt vattenskikt under vårisen kan väga tungt bland provtagningarna "före kalk" och därmed inte vara helt jämförbara med de huvudsakligen sommartid gjorda mätningarna under den "IKEU"-period 1990-93 som använts. Genom att använda medelvärden och inte medianvärden ges

extremvärdena också en relativt stor betydelse. Med de förbehåll som gäller enstaka mätningars pålitlighet har dessutom minimumvärden före och efter kalkning angivits i de sammanfattande figurerna för varje sjö.

Variabeln **konduktivitet** uttrycker vattnets samlade jonstyrka som i sin tur påverkas av depositionen av starka syror. Den påverkas även av varierade deposition av marina salter och av varierande inflöden av saltrikare grundvatten till sjöarna vilket i sin tur styrs av avrinningen. Vi redovisar här konduktiviteten korrigerad för vätejonens ledningsförmåga eftersom vi vill visa på salthalten och vätejonhalten (pH) separat. Detta görs genom att korrigera för vätejonens ledningsförmåga som vid  $\text{pH} < 5,5$  ger ett stigande bidrag till den totala konduktiviteten och kan öka den kraftigt. Den subtraktionsterm som används vid korrigeringen beräknas med ekvationen:

$$\text{H}^+_{\text{kor}} = F \cdot 10^{-\text{pH}}$$

Där  $F = 31400$  vid 18°, 32500 vid 20° och 35000 vid 25°.

Det på så sätt korrigerade värdet är ett mått på vattnets halt av salter. En förändrad konduktivitet kan ha många orsaker och för att tolka en ökning som en effekt av ökad syradeposition bör man veta att vattenflöden och därmed tillskottet av saltrikt grundvatten eller havssaltdeposition ej förändrats eller kunna korrigera för en förändring. Är dessa förutsättningar uppfyllda kan en stigande konduktivitet under tidsperioden fram till kalkning vara ett mått på ökad deposition av luftföreningssyror. Primärt rör detta deponerade syrorernas anjoner (sulfat och nitrat), sekundärt kan halterna av framför allt kalcium och magnesium öka genom jonbyte med vätejoner i marken.

**Siktdjupet** regleras dels av vattnets färg, dels av dess grumlighet. Det beskrivs oftast som en exponentiell funktion av dessa variabler och små ändringar i vattenfärg eller grumlighet får stora effekter på siktdjup i klara vatten. Speciellt i SV Sverige har en siktdjupsökning i måttligt färgade vatten ansetts vara typisk i ett försurningsförlopp. I fattiga vatten, som i fallet med IKEU-sjöarna styrs siktdjupet huvudsakligen av vattenfärgen och kan följaktligen förutsägas om vattenfärgen är känd eller kan prognosticeras (se nedan). Vi har här använt en funktion enligt Ahlgren (1980). Funktionen tar hänsyn till vattenfärg och klorofyllhalt. Den senare har för IKEU-

sjöarna antagits vara konstant och 1 µg Chl a/l.

$$S = 1/(0.024 + 0.013 \cdot Pt^{0.7} + 0.082 \cdot Chl^{0.61})$$

S = siktdjup (m)

P = vattenfärg (mg Pt/l)

Chl = klorofyllhalt (µg klorofyll a/l)

Eftersom vattenfärgen (eller absorptionsbansen) visar relativt goda samband med halten av organiskt kol (TOC, COD<sub>Mn</sub>) och totalfosfor kan en prognos av vattenfärg också ge en allmän indikation om sjöns biologi och produktivitet. Erfarenheten visar dock att denna typ av tolkningar skall göras med stor försiktighet.

Med ovanstående framställningssätt redovisas för varje sjö pH, konduktivitet och siktdjup för perioderna "före sur" och "före kalk". Därtill redovisas motsvarande värden för perioden (1990-93) inom IKEU-projektet.

### ***Prognoser av tillstånd efter kalkning***

Ovanstående presentation speglar varje sjös vattenkemiska utveckling. Den bör också ställas mot en norm eller förväntan för vattenkemin i de kalkade sjöarna. Försök har därför gjorts att utan användande av data från IKEU-perioden förutsäga vilka värden de tidigare redovisade variablerna kan väntas anta efter kalkning. Ett väntat pH har satts efter gällande kalkningsmål som anger att alkaliniteten 0,1 mekv/l skall uppnås efter kalkning. Det väntade pH-värdet blir då c:a 7,2 om vattnets koldioxidtryck antas motsvara luftens. pH-värdet blir c:a 6,8 om vattnets koldioxidtryck antas vara tre gånger luftens vilket bl. a. konstaterats i Riksinventeringen 2000 (Wilander opubl.) I detta fall, med huvudsakligen sommarprov (och koldioxidförbrukning genom assimilation) har det prognosticerade pH-värdet satts till 7,0 för alla sjöar.

En väntad konduktivitet kan beräknas genom att till saltkonduktiviteten före kalkning lägga det bidrag till konduktiviteten som tillförs med kalken. Det beräknas i sin tur genom att multiplicera ekvivalentledningsförmågan för kalcium och vätekarbonat med den koncentrationshöjning som erfordras för att nå alkaliniteten 0,1 mekv/l. Avdrag måste också göras för den mängd vätekarbonat som avgår genom neutralisering av vätejoner vid låga pH-värden.

Dessutom har en empirisk korrektion gjorts för de vätekarbonatjoner som åtgår vid titrering av organiska syror och aluminiumsystemets surhet vid låga pH. Det tillägg till konduktiviteten som skapas vid kalkning har visat sig vara 1,07 mS/m per 0,1 mekv/l vid pH >5,6 och öka till ca 1,4 vid pH 5,0.

Siktdjupet låter sig inte lika enkelt förutsägas. Eftersom prognosen förutsätter att inga vattenkemidata (som vattenfärg) används, måste vattenfärg eller siktdjup förutsägas som en funktion av de yttre förhållandena i sjöns avrinningsområde. En funktion baserad på 130 finska sjöar (Kortelainen 1993) med förutsägelse av TOC från arealen torvmark, sjöns latitud och sjöprocenten i avrinningsområdet har testats. Test har också gjorts med en motsvarande svensk modell (Peters & Håkanson 1995) som beskriver vattenfärg som funktion av andelen berg i dagen, vattnets omsättningstid, myrmarksandelen, andelen uppströms sjöyta, andelen moränmark och kvoten mellan tillrinningsområdet och sjöns yta. Den baseras på 96 svenska skogssjöar. En liknande modell har också utvecklats baserad på 38 svenska kalkreferenssjöar där absorptionsbansen anges som funktion av andelen myr- och våtmark samt sjöns vattenomsättningstid. Ytterligare en modell har också tagits fram baserad på 17 intensivundersökta kalkreferenssjöar för samma tidsperiod som behandlas för IKEU-sjöarna. De variabler som ingår är: sjöns arealandel av avrinningsområdet, andelen uppströms sjöyta samt andelarna berg i dagen och öppen mark.

Alla modeller förklarar mer än 50% av variationen i TOC eller färg (absorptionsbansen), men ca 1/3-1/4 av variansen förblir oförklarad. Vid tillämpning av den finska modellen på 17 intensivundersökta svenska referenssjöar med pH >6 visar det sig att finska sjöar tycks vara i medeltal dubbelt så bruna som svenska under samma omgivningsbetingelser. Detta medför att den finska modellen måste förkastas. Det visar sig också att den svenska modell som baserats på 38 kalkreferenssjöar ger i medeltal 75% för höga färgtal för testgruppen av 17 intensivundersökta referenssjöar. Dessutom ger den mycket varierande överensstämmelse med mätta värden. Den har därför uteslutits från vidare bearbetning. Av de återstående två funktionerna (Tabell 2) kan bara den ena

testas på data från de intensivundersökta referenssjöarna, den andra baseras på just detta material.

Den testbara funktion 1 (Peters & Håkanson 1995) förutsäger i medeltal något höga färgtal för de 17 testsjöarna (+11%) och drygt hälften av testsjöarnas färgvariation förklaras.

När färgtalet beräknas för IKEU-sjöarna med båda funktionerna visar det sig att mer än 2/3 av sjöarnas färgvariation förklaras i en regression mellan mätta och beräknade värden. Funktion 1 förutsäger ca 20% högre färg än de mätta värdena och funktion 2 ca 20% lägre färg. Standarddeviationen för kvoten mellan predikterade värden och mätvärden är hög i relation till medelkvoten, speciellt när funktion 2 används (tabell 2).

Förstahandsintrycket blir att ingen av funktionerna är användbar för att med rimlig precision förutsäga förväntad vattenfärg i IKEU-sjöarna i ett icke-surt tillstånd. Trots att predikterade värden knappast kan anses ha någon bevisstygnd redovisas ändå värden beräknade med funktion 1 som "prognos" för de enskilda sjöarna. Skillnaderna mellan predikterade och mätta färgvärden framgår av figur 2. För att medge jämförelse bakåt i tiden har färgvärdena på samma sätt som ovan räknats om till siktdjup med en funktion enligt Ahlgren (1978).

Prognosvärden för individuella sjöar redovisas i figur 2+3 tillsammans med motsvarande mätvärden för sjöarnas olika utvecklingsfaser.

Tabell 2. Jämförelse mellan predikterade och mätta färgtal dels för 17 intensivundersökta skogssjöar med pH>6, dels för 15 IKEU-sjöar. Funktion 1 (= ekvation enl tab 7.26 i Peters & Håkanson 1995) har applicerats på både referens- och IKEU-sjöar medan funktion 2 utvecklats på referenssjöar och här tillämpats på IKEU-sjöar. Anpassning ( $r^2$ ) mellan predikterad och mätt färg anges liksom medelvärde och standarddeviation för kvoten mellan predikterad och mätt vattenfärg.

	R <sup>2</sup> pred vs. mätt	Medel (pred/mätt) (%)	SD (pred/mätt) (%)
Funkt 1 Referenssjöar	0,58	111	47
Funkt 1 IKEU	0,71	122	47
Funkt 2 IKEU	0,69	79	50

# Vattenkemiska förändringar mellan olika faser

## *Sjöarnas försurningsförändringar*

Data från perioden före försurning finns från sju av sjöarna (figur 2). Sänkningen av **medel-pH**, till perioden före kalkning, har varit mer än 1,5 enheter i ett fall (Stora Härsjön) och något lägre i Stengårdshultasjön. I Västra Skälsjön och Gyslättsjön handlar sänkningen om ca. 1 enhet medan den är ytterligare lägre och ca 0,5 enheter i Bösjön, Lien och Stensjön.

Sänkningarna har lett till medel-pH under 5,5 i Stora Härsjön, Stengårdshultasjön, Gyslättsjön och V. Skälsjön medan Bösjön och Stensjön stannat i intervallet 5,5–6,0. Liens pH-sänkning har stannat över pH 6,0.

Lägsta pH före kalkning ligger under 4,8 för alla sjöarna i figuren utom Bösjön och Lien där pH-värdena 5,7 respektive 5,4 uppmätts. Beskrivningen av pH-förändringar och slutpunkt innan kalkning ger således en rimlig beskrivning av förändringar och slutpunkter i dessa sjöar. De problem som redovisats med pH-metodiken gör att absolutvärden inte skall härddras, speciellt inte enstaka mätningar.

**Konduktiviteten** finns mätt i samma sjöar utom Stora Härsjön. Den har ökat mest i Stengårdshultasjön, Gyslättsjön och Stensjön (ca. 25%) och obetydligt i Lien (8%) fram till perioden före kalkning. Både i V. Skälsjön och Bösjön har konduktiviteten minskat något. I V. Skälsjön är skillnaden ca. 3% vilket bör tolkas som att konduktiviteten varit nästan oförändrad. I Bösjön är salthalten ca. 20% lägre men salthalten är extremt låg och heterogen i olika vattenmassor. 20% skillnad finns t.ex. mellan prov tagna mitt i sommaren på 1 respektive 2 m djup. Förändringarna i dessa två sjöar talar därför snarast för ett generellt lågt försurningstryck.

Allmänt kan resultaten tolkas så att salt och syratillförseln ökat i de sydliga sjöarna upp till Bergslagen men kanske inte norröver.

**Siktdjupets** utveckling fram till perioden före kalkning kan visas från samma sjöar utom Bösjön. Huvudutvecklingen är ökande siktdjup i fyra av sex fall. Detta följer också en vanlig tumregel (Wilander et al 1978). Ökade siktdjup (=lägre vattenfärg och/eller partikelhalt) har konstaterats i Stora Härsjön, Västra Skälsjön, Gyslättsjön och Lien.

Det är framför allt i sjöar som fått ökande siktdjup under en sur period som man har att vänta reducerade siktdjup vid en kalkning. Dit hör alltså ovanstående sjöar. Stengårdshultasjön och Stensjön som visat obetydligt

sänkta eller konstanta siktdjup kan vid en kalkning antas få bara små siktdjupsförändringar.

## *Sjöarnas återgång vid kalkning*

I de sju sjöar som har mätningar under perioden "före sur" finns möjlighet att jämföra med tillståndet efter kalkning vilket enklast görs med de tre variabler som tidigare använts (figur 2).

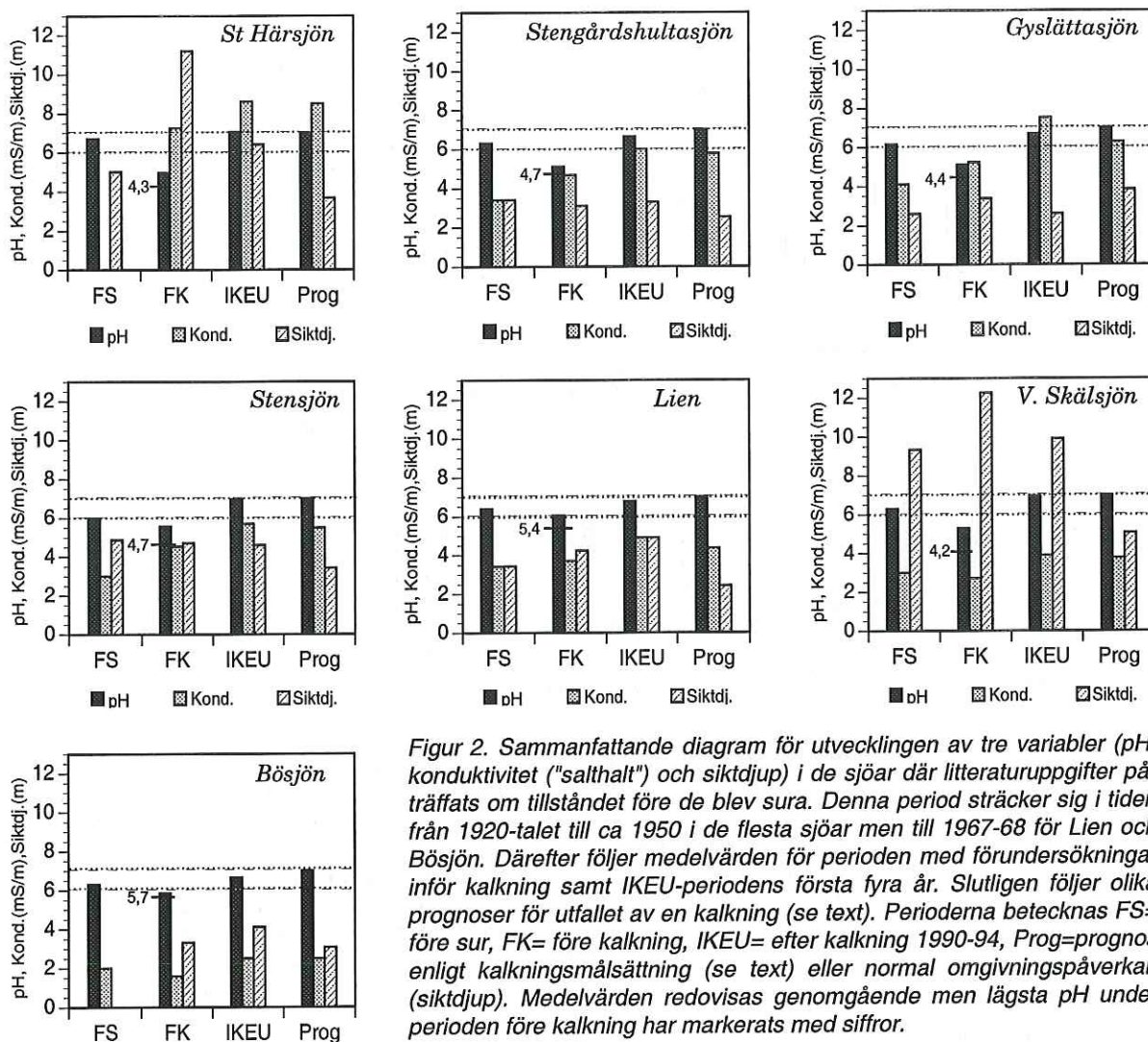
**pH-värdet** efter kalkning ("IKEU-perioden") är som medeltal i alla sju sjöarna högre än motsvarande värden under den första icke sura perioden. Med en målsättning att uppnå ett pH omkring 7 är detta föga överraskande. Skillnaden är som störst en pH-enhet, men ser man till max-värden efter kalkning blir den större. Den blir också större om man jämför med data från IKEU-programmets senare år då kalkningsnivån generellt höjts i de sydliga sjöarna (se Appendix 1)

**Konduktiviteten** (salthalten) ökar kraftigt vid kalkningar av svårt försurade sjöar. I de sex sjöar där en jämförelse kan göras mellan perioderna "före sur" och "IKEU" har salthalten ökat med 40-50% i sydliga sjöar som Stengårdshultasjön, Gyslättsjön, Stensjön medan påslaget var 20-30% i Lien, V. Skälsjön och Bösjön.

**Siktdjupet** har som framgått ökat vid försurning i fyra av sex fall, och i två av dessa fyra fall (Västra Skälsjön och Gyslättsjön) är återgången total, d.v.s. en minskning av siktdjupen efter kalkning ger siktdjup motsvarande FS-periodens (tabell 3). Bestående siktdjupsskillnader efter kalkning tycks Lien, Stora Härsjön ha. I Stensjön och Stengårdshultasjön där inga förändringar skedde fram

Tabell 3 Siktdjupets förändringar mellan olika faser i sjöarnas utveckling. Försurningseffekter väntas vid övergång mellan faserna FS och FK och kalkningseffekt väntas vid övergång från fasen FK till IKEU-fasen.

Siktdjupsförändr.	FS→FK	FK→IKEU
Västra Skälsjön	Ökning	Tot retur
Gyslättsjön	Ökning	Tot retur
Stora Härsjön	Ökning	Ökn består
Lien	Ökning	Ökn består
Stengårdshultasj.	Konstant	Konst
Stensjön	Konstant	Konst



Figur 2. Sammanfattande diagram för utvecklingen av tre variabler (pH, konduktivitet ("salthalt") och siktdjup) i de sjöar där litteraturuppgifter påträffats om tillståndet före de blev sura. Denna period sträcker sig i tiden från 1920-talet till ca 1950 i de flesta sjöar men till 1967-68 för Lien och Bösjön. Därefter följer medelvärden för perioden med förundersökningar inför kalkning samt IKEU-periodens första fyra år. Slutligen följer olika prognoser för utfallet av en kalkning (se text). Perioderna betecknas FS= före sur, FK= före kalkning, IKEU= efter kalkning 1990-94, Prog=prognos enligt kalkningsmålsättning (se text) eller normal omgivningspåverkan (siktdjup). Medelvärden redovisas genomgående men lägsta pH under perioden före kalkning har markerats med siffror.

till surt tillstånd förblir siktdjupet/vattenfärgen konstant efter kalkning. Skillnaderna är dock små och antalet mätningar under den första perioden är få. Förändringarna sammanfattas i tabell 3.

### Sjöarnas kalkningspåverkan i relation till prognos

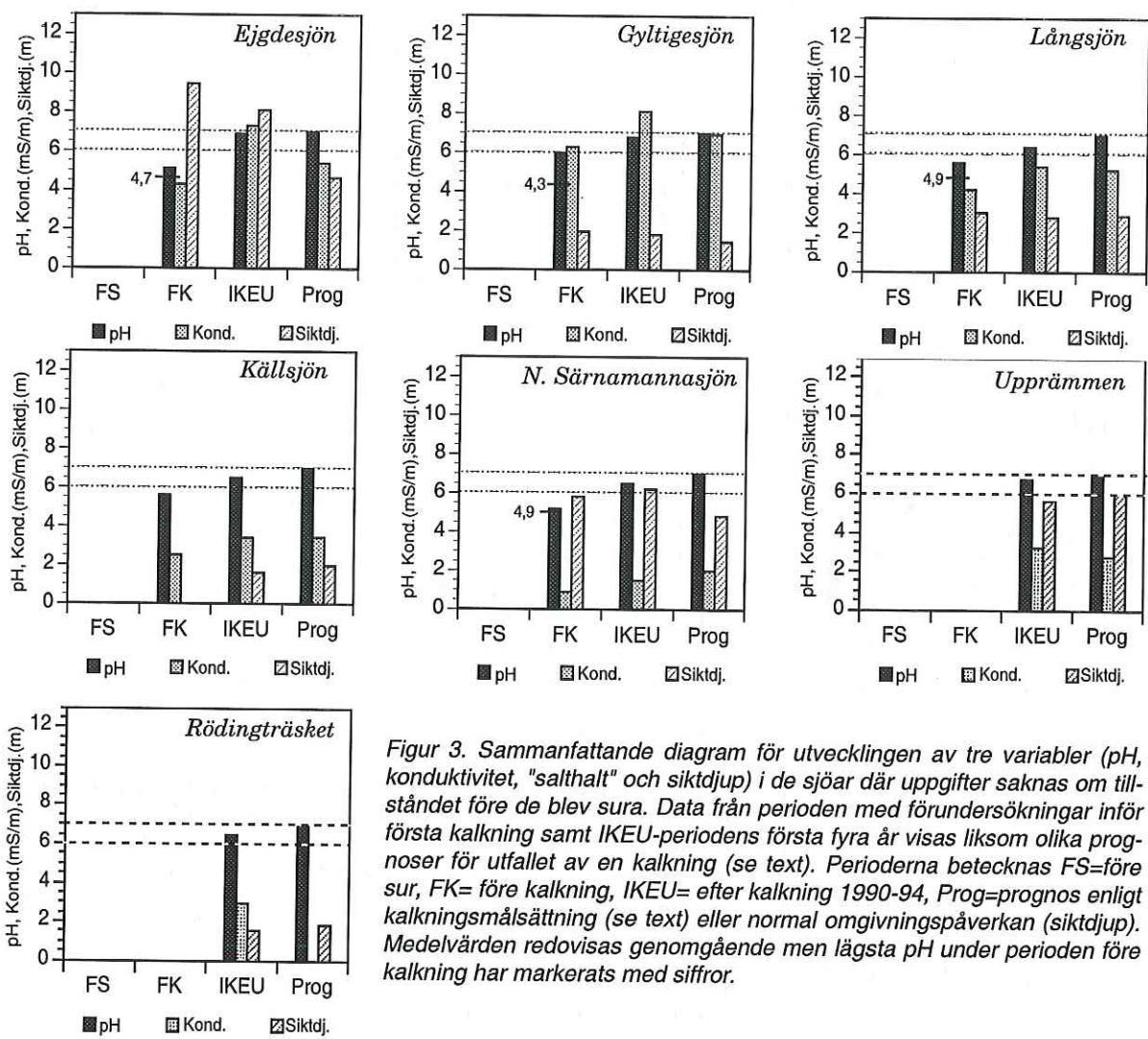
Med kalkningsmålet att nå en alkalinitet högre än 0,1 mekv/l kommer både pH och ledningsförmåga att bli högre än vad någon av dessa sjöar naturligt haft (figur 2).

Ur figur 2 och 3 kan man också utläsa om tillståndet under IKEU-perioden stämmer med prognoserna.

**pH-värdet** ligger i linje med prognosen i sex sjöar dvs omkring 7,0. Inget medel-pH ligger under 6,0 men Tryssjön och Långsjön har lägre pH än 6,5. Ser man till extremerna (tabell 4) framgår dock att underskridanden av det biologiskt mer kritiska alkalinitetsvärdet 0,05 mekv/l har skett i 8 sjöar. pH-värdet 6,0 har underskridits i 7 sjöar.

Tabell 4. Min- och maxvärden för pH i ytvattnet i IKEU-sjöarna 1990-94. Dessutom anges antalet mät-tillfällen då alkaliniteten underskridit 0,05 mekv/l i ytvattnet (N, Alk<0,05)

Sjö	pH <sub>min</sub>	pH <sub>max</sub>	N, Alk<0,05
Bösjön	6,1	7,2	0
Ejgdesjön	5,8	7,3	1
Gylltigesjön	6,4	7,3	0
Gyslättsjön	4,7	7,3	6
Källsjön	6,2	7,0	0
Lien	6,2	7,1	0
Långsjön	5,9	7,0	2
N. Särnamannasj.	5,6	6,7	5
Rödingträsket	5,9	7,1	0
Stengårdshultasj.	6,2	7,3	0
Stensjön	5,5	7,4	1
Stora Hårsjön	6,3	7,5	1
Tryssjön	5,9	7,0	3
Upprämnen	6,3	7,1	1
V. Skälsjön	6,5	7,3	0



Figur 3. Sammanfattande diagram för utvecklingen av tre variabler (pH, konduktivitet, "salthalt" och siktdjup) i de sjöar där uppgifter saknas om tillståndet före de blev sura. Data från perioden med förundersökningar inför första kalkning samt IKEU-periodens första fyra år visas liksom olika prognoser för utfallet av en kalkning (se text). Perioderna betecknas FS=före sur, FK=före kalkning, IKEU= efter kalkning 1990-94, Prog=prognos enligt kalkningsmålsättning (se text) eller normal omgivningspåverkan (siktdjup). Medelvärden redovisas genomgående men lägsta pH under perioden före kalkning har markerats med siffror.

Överskridanden är också av intresse och sådana förekommer i olika utsträckning framför allt under perioden efter direkta sjökalkningar. En allmänt accepterad definition av "överskridande" saknas emellertid. En alkalinitet över 0,25 mekv/l har nämnts, vilket skulle motsvara ca 7,4 pH-enheter (2 ggr koldioxidövermättnad antagen). Om man ser till naturliga förhållanden i skogssjöar är redan ett pH över 7,2 sällsynt och detta kan också utgöra en gräns för överskridande. Med den liberalare gränsen har överskridanden skett i 2 sjöar och med den hårdare i 6 sjöar. Överskridandena blir fler under den senare hälften av IKEU-perioden (se Appendix 1)

**Konduktiviteten** under IKEU-perioden överensstämmer med förväntade värden i fyra sjöar. Gemensamt för övriga sjöar är att högre salthalt än prognosticerat krävs för att uppnå ett givet pH. Detta förhållande gäller främst de bruna sjöarna och kan enklast förklaras med att en del vätejoner från humussyror måste neutraliseras av kalciumvätekarbonatet vilket leder till ökad konduktivitet utan att pH-vär-

det ökar. I den mycket klara Ejgdesjön tycks dock ovanligt mycket kalk gå åt för att neutralisera aluminium och humussyror

Både **siktdjupet** under icke sura förhållanden (FS) och under IKEU-perioden kan jämföras med den modellberäknade prognosen. För FS-perioden kan modellprognoser jämföras med mätta siktdjup i sex sjöar (figur 2). Jämförelsen ger indikationer på att det naturliga siktdjupet kan vara högre än det modellberäknade i dessa sjöar. Skillnaden kan vara liten i de brunare vattnen. I fallet Gylttasjön som t.o.m. indikerar lägre siktdjup än prognos bygger presentationen på bara en siktdjupsbestämning "före sur". I klarare vatten (Västra Skälsjön, Stora Härsjön och Stensjön) förutsäger modellen lägre siktdjup än de uppmätta under FS-perioden.

När sedan siktdjupen i kalkade sjöar (IKEU-perioden) ställs mot predikterade siktdjup pekar även denna jämförelse på att sjöarna nästan genomgående har högre siktdjup än modellerat (figur 4). Jämförelsen med siktdjup "före sur" kan också användas som argument

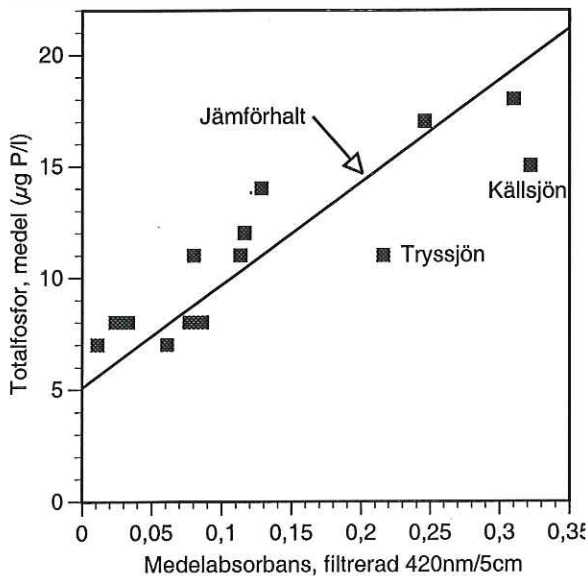
för att samma relation mellan omgivningskarakteristik och siktdjup råder både före försurning och efter kalkning.

Som tidigare nämnts ökade siktdjupen i några sjöar under den sura perioden före kalkning, åtminstone i de fyra fall som framgår av tabell 3. De två sjöar av dessa där siktdjupsökningen blivit bestående efter kalkning (Lien och Stora Härsjön) borde avvika i figur 4 genom att ha mycket högre siktdjup än prognosticerat. Så är också fallet.

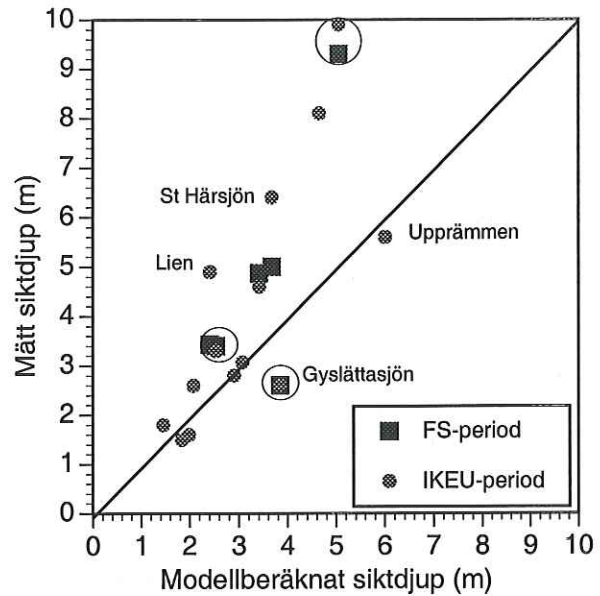
### Förändrad fosforhalt?

I tidigare rapporter har fosforhalten i IKEU-sjöarna visats vara lägre än i gruppen av intensivundersökta referenssjöar (17 st neutrala) och 14 andra referenssjöar (Bergström 1999, Persson & Appelberg 2001). Detta gäller i all synnerhet om fosforhalten vid identisk halt av organiskt material jämförs mellan grupperna. Fosforhalten var då ca 20% lägre (signifikant) i IKEU-sjöarna jämfört med de intensivundersökta referenssjöarna.

Här har ett liknande angreppssätt använts för att jämföra förväntade halter med de som uppmätts i IKEU-sjöarna. Förväntade halter har beräknats enligt den funktion som används för att beräkna jämförvärden för fosfor i bedömningsgrunderna för vattenkvalitet (NV 1999). Jämförvärden skall spegla opåverkade förhållanden och beräknas som en funktion av vattnets absorbans, d.v.s. vattenfärgen. Vid framtagandet av jämförvärden har säsongmedelvärden under 5 år plottats mot motsvarande absorbansvärden i 38 sjöar utan påvisbar lokal påverkan. Sedan har punktsvärmens



Figur 5. Säsongmedelfosforhalter 1991-94 i IKEU-sjöarna efter kalkning relaterade till beräknade jämförvärden för fosfor (linje i figur) enligt bedömningsgrunder för ytvatten (NV 1999).



Figur 4. Jämförelse mellan mätta och modellberäknade siktdjup i IKEU-sjöarna efter kalkning (IKEU-period) och före sjöarna blev sura (FS-period). Beräknad vattenfärg enligt Peters & Håkanson (1995) konverterad till vattenfärg enligt Ahlgren (1978). Inringat = överensstämmelse mellan perioder.

undre räta avgränsningslinje använts som mått på de lägsta möjliga fosforhalterna vid varje given absorbans. Vid jämförelsen mellan uppmätta fosforhalter i IKEU-sjöar och jämförhalter (figur 5) visar det sig att två sjöar (Tryssjön och Källsjön) har tydligt lägre halter än jämförvärdet. Sett som helhet ansluter gruppen av IKEU-sjöar i ovanligt hög grad till jämförvärdet som är ett lägsta-värde för 38 sjöar. Jämförelsen stöder således tidigare iakttagelser att IKEU-sjöarna har något lägre fosforhalter i relation till vattenfärgen jämfört med icke kalkade referenssjöar (Bergström 1999, Persson & Appelberg 2001).

När iakttagelserna om vattenfärg/siktdjup och fosforhalt sammanfattas framgår att vattenfärgen är lägre (siktdjupet större) än modellberäknat i IKEU-sjöarna (figur 5). Fosforhalterna i relation till vattenfärgen är nu något lägre än i olika grupper av referenssjöar.

Vad gäller förändringar mellan olika tidsperioder finns inte nog många direkta fosformätningar i perioderna före kalkning för att göra rättvisande jämförelser. Överensstämmelsen i vattenfärg/siktdjup för några sjöar mellan perioden före sjöarna blev sura och IKEU-perioden (figur 4) skulle i och för sig kunna tolkas som att fosforhalten också överensstämde. I bedömningsgrunderna (NV 1999) varnas dock för att utgå från att humushalt och totalfosfor samvarierar i tiden. Tidsserier i enskilda IKEU-sjöar (Appendix 1) visar också att humushalt och fosforhalt knappast samvarierar.



# Referenser

---

- Ahlgren, I. 1980. A dilution model applied to a system of shallow eutrophic lakes after diversion of sewage effluents. *Arch. Hydrobiol.* 89: 17-32.
- Ahlgren, G. & Ahlgren I. 1970. Vattenkemiska analysmetoder. Kompendium, Limnologiska inst., Uppsala.
- Andersson, P., Borg, H. & Kärrhage, P. 1991. Kalkningseffekter på kvicksilver i fisk. Läget efter åtgärder i 19 typsjöar. Projekt Kalkning-Kvicksilver-Cesium. Naturvårdsverket Rapport 3883.
- Andersson, P., Borg, H., Olsson, B., Nilsson, Å. & Håkanson, L. 1989. Bakgrundstillstånd och genomförda åtgärder i PU-laboratoriets sjöar. Projekt Kalkning-Kvicksilver-Cesium. Naturvårdsverket Rapport 3608.
- Appelberg M., Aldén U. 1992. Integrerad uppföljning av kalkningens effekter på sjöar och vattendrag – en treårsrapport. Information från sötvattenslaboratoriet Drottningholm. Nr 4.
- Bergström, A.-C. 1999. En jämförelse av bakterieantal mellan kalkade och okalkade sjöar. Rapport 199:11, Inst. f. Miljöanalys, Sveriges Lantbruksuniversitet Uppsala, ISSN 1403-977X.
- Ek, A., Korsman, T., Wallin, J.-E & Renberg, I., 2001. Paleolimnologiska undersökningar av kalkade referenssjöar. Del 3. Stensjön (Stockholms län) och Gyslättasjön (Kronobergs län). Institutionen för ekologi och geovetenskap, Umeå univ. ISBN 91-7305-125-X.
- Gählman, V., Renberg, I., Wallin, J.-E & McGowan, S. 2001. Paleolimnologiska undersökningar av kalkade referenssjöar. Del 2. Stengårdshultasjön, Jönköpings län. Institutionen för ekologi och geovetenskap, Umeå univ. ISBN 91-7305-124-1
- Jönsson, E. 1966. The determination of Kjeldahl nitrogen in natural water. *Vattenhygien* 22:10-14.
- Korsman, T., 2000. Paleolimnologiska undersökningar av kalkade referenssjöar. Del 1. Källsjön, Gävleborgs län. Inst. f. Ekologi och geovetenskap, Umeå univ. ISBN 91-7191-959-7.
- Kortelainen, P. 1992. Content of total organic carbon in Finnish lakes and its relationship to catchment characteristics. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50:1477-1483.
- Lohammar, G. 1938. Wasserchemie und höhere Vegetation schwedischer Seen. *Symb. Bot. Upsal.* 3:1, 252 s.
- NV 1999. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Sjöar och vattendrag. Bakgrundsrapport 1, kemiska och fysikaliska parametrar. Naturvårdsverket, Rapport 4920.
- Persson, G. & Appelberg, M. 2001. Evidence of lower productivity in long term limed lakes as compared to unlimed lakes of similar pH. *Wat. Air Soil Pollut.* 130:1769-1774.
- Peters, R. & Håkanson, L. 1995. Predictive limnology. Methods for predictive modeling. SPB Academic Publishing, Amsterdam.
- Thunmark, S. 1937. Über die regionale Limnologie von Südschweden. *Sver. Geol. Unders. Ser. C*, No 410, Stockholm.
- Wilander, A., Blomqvist, P. & Nylund, B. 1978. Humusämnenas roll i naturvatten. Rapport 1978:10, Limnologiska inst. Uppsala.

# Appendix 1

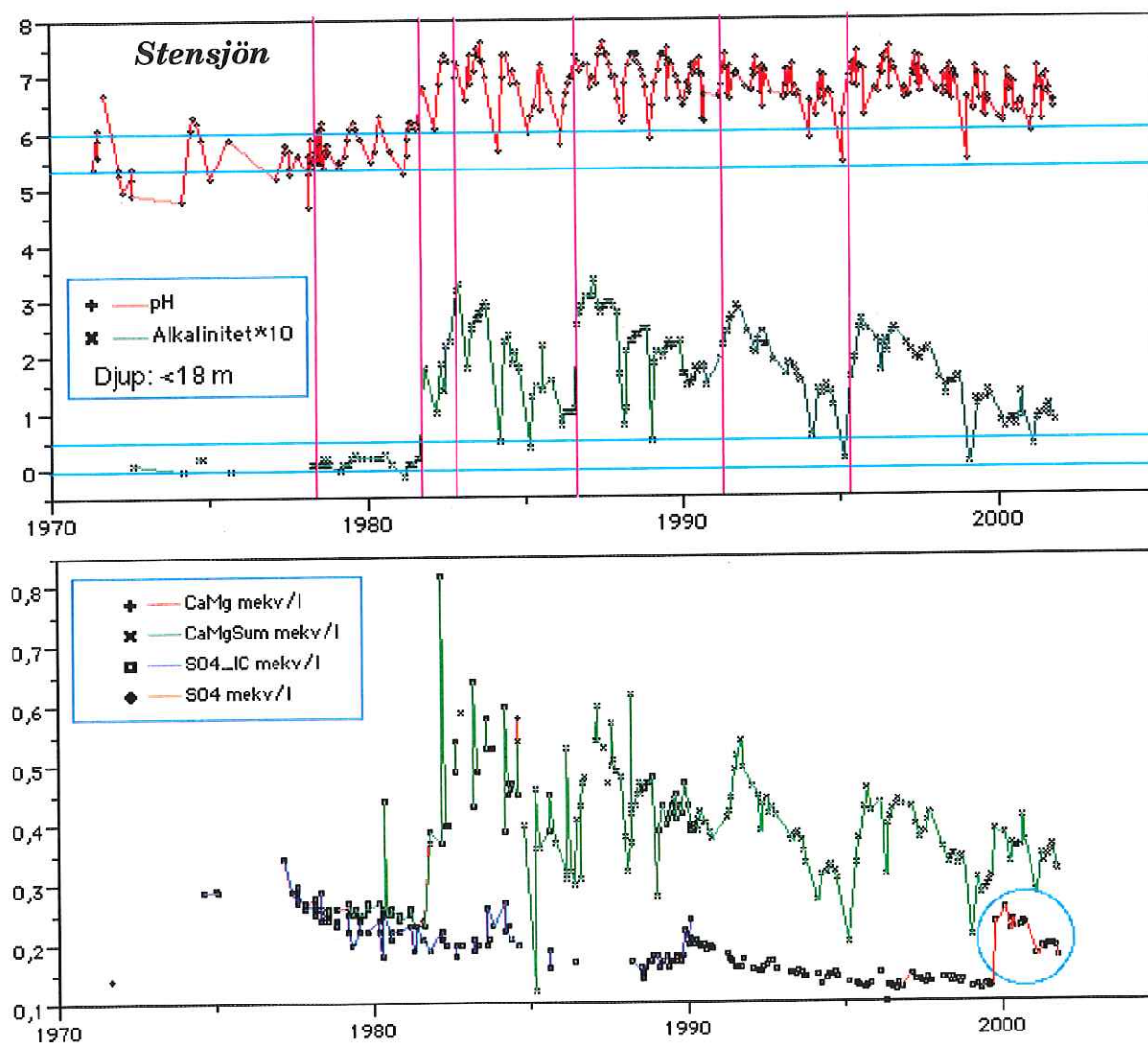
## Enskilda sjöars vattenkemiska utveckling

### Stensjön

När Stockholms sportfiskeklubb började sin verksamhet i Stensjön genomfördes undersökningar 1926/27 (Höckenström 1927, Alm 1928). Undersökningarna var främst biologiska men temperatur, siktdjup och syrgashalt mättes.

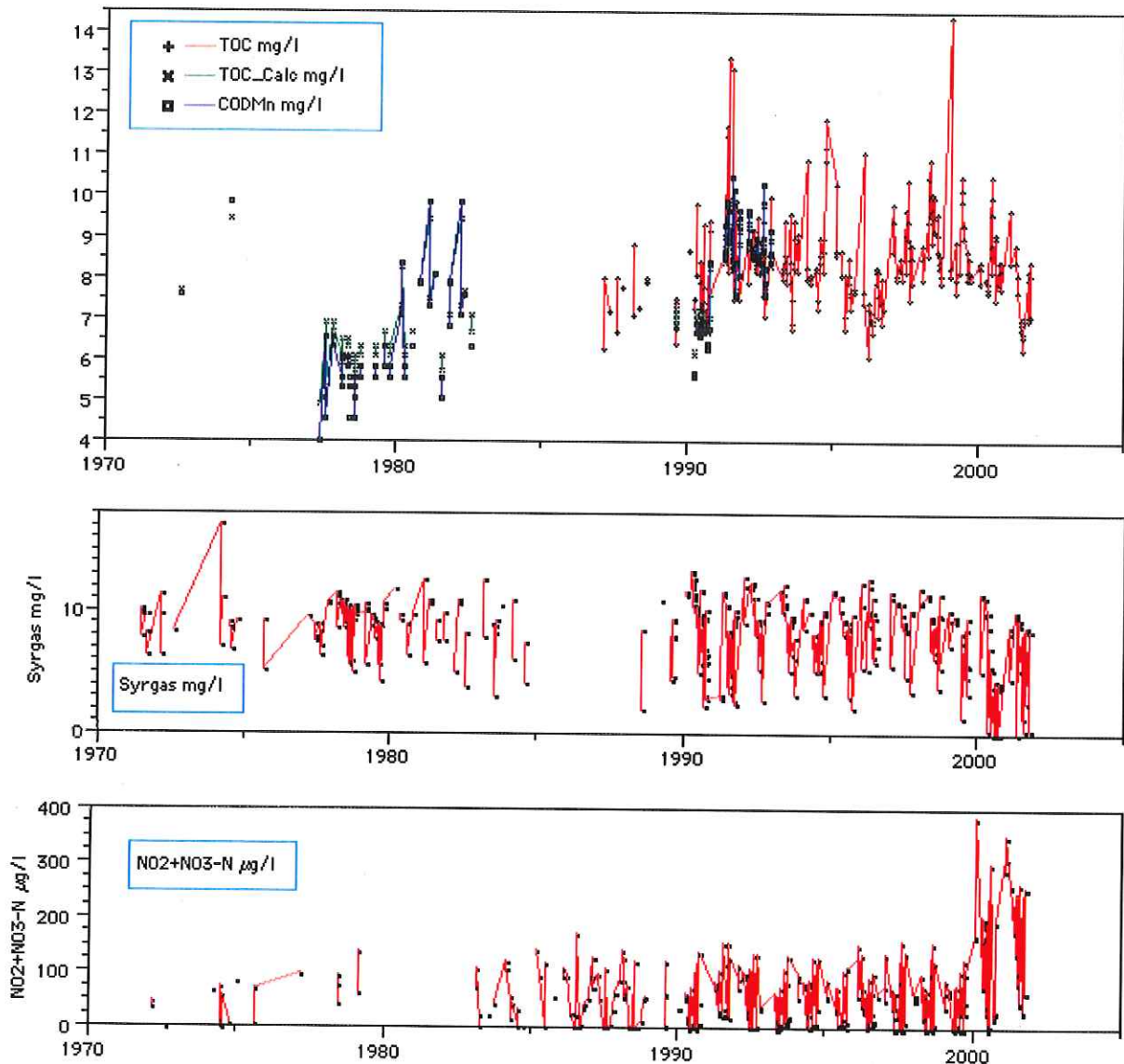
Från 1947-48 finns bl a pH- och konduktivitetmätningar (A. Silfversparre opubl.). Från början av 1970-talet och framåt finns tämligen löpande data framtagna med modern teknik först inom 1000-sjö-undersökningen sedan av länsstyrelsen och från 1974 inom Ävapro-

jektet (Hörnström et al 1992). Från 1984 studerades sjön inom Kalkning-kvicksilverprojektet (Andersson et al 1989, 1991). Reguljär kalkningsuppföljning har också redovisats från sjön i DMN-databasen (Databas Miljö och Naturvård). De olika studierna har lett till att mycket omfattande tidsserier skapats. Analyserna inom projekten har gjorts av ITM och data har inhämtats från lab-protokoll och labdatabas vid ITM samt från DMN. Från 1989 till 1992 finns analyser gjorda både inom IKEU och tidigare projekt.



Figur 1a. Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Stensjön. Linjer markerar kriterier för kalkning (Alk=0,05, pH=6,0) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet (pH=5,4, Alk=0,00). Data från djuphålan har utslutits.

Figur 1b. Kalkningseffekt beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg) Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen (SO<sub>4</sub>). OBS höjningen av sulfathalt i aug 1999(se text).



Figur 2. Organiskt material (a), syrgashalt (b), och nitrathalt (c) i Stensjön. Organiskt material redovisas dels som mätt TOC, dels beräknat från mätt permanganattal (se Bilaga 2). Dessutom visas mätt  $COD_{Mn}$ . Syrgashalten redovisas från alla djup i vertikalprofiler liksom nitrat- och nitrithalten.

Utvecklingen av pH, konduktivitet och sikt-djup behandlas i huvudtexten (figur 2). Vid de tidiga undersökningarna låg pH över 6 medan medel-pH före kalkning låg runt 5. Medelsikt-djupet har varit tämligen konstant de olika perioderna.

För perioden efter 1970 är datatillgången god och tidsserier kan baseras på moderna mätmetoder om än med vissa konverteringar.

Av figur 1a framgår mer i detalj hur pH-utvecklingen varit i Stensjön. Efter den första kalkningen fick sjön en viss buffertförmåga och motsvarande pH-stabilisering och från den tredje kalkningen har såväl kalkhalt som alkalinitet och pH legat högre än vad som varit vanligt i denna sjö före 1950-talet. Under de senaste åren har dock nivåerna närmat sig vad som bör vara mer naturligt för sjön.

Under de dryga 20 år sjön varit kalkad finns under ca 10 år tillfälliga kraftiga nedgångar för framför allt pH och alkalinitet. De inträffar nästan undantagslöst under vårvintern och fångas i marsprovtagningarna. De bildar en tillfällig förstärkning av ett normalt säsongmönster och det är förmodligen möjligt att fastställa vilka meteorologiska betingelser som ger dessa "surstötsår".

Om man ser till möjliga skadeverkningar av dessa tillfälliga pH-sänkningar så torde de vara små. Dels finns få aktiva djur och växter under isen, dels sjunker aldrig pH och alkalinitet till riktigt låga värden. Skador skulle främst kunna drabba littoralfaunan.

Sulfatmätningarna som presenteras i figur 1 bevisar under drygt 20 år en nedgång från ca 0,3 till 0,12 mekv/l, dvs mer än en halver-

ing av halterna. Detta antas till största delen vara ett resultat av minskad deposition av luftföroreningsvavel. I augusti 1999 lyfter sulfathalten snabbt i samband med den stora skogsbranden i området (Eriksson 2002). Den huvudsakliga anledningen antas vara att branden kom att bekämpas med bräckt vatten från havet. Kloridhalten steg vid samma tillfälle till tre gånger den naturliga och halten av kalcium och magnesium steg till en högre nivå för att därifrån fortsätta sin nedgång (figur 1 b).

I den figur som beskriver halterna av organiskt kol i sjön (figur 2a) visas framför allt att TOC-halterna tycks ha legat på en lägre nivå åren före 1980. Den konvertering från  $COD_{Mn}$  till TOC som gjorts för den tidigare perioden (Appendix 2) orsakar knappast skillnaden eftersom konverteringar gjorda efter 1990 överensstämmer med mätta TOC-halter. Orsakerna till de låga TOC-halterna i samband med den första kalkningen återstår att analysera. Figuren visar också att TOC-halten i sjön inte ökat efter branden utan snarare minskat.

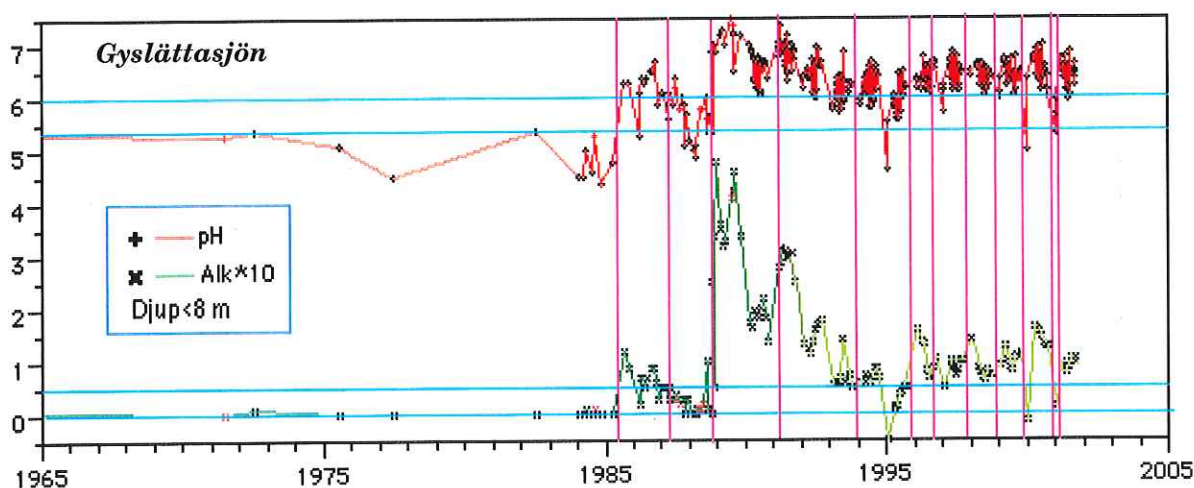
Ytterligare effekter av branden finns emellertid. Först och främst har sjöns djuphåla blivit syrgasfri åren 2000 och 2001. Detta har aldrig tidigare inträffat under en 30-årsperiod (figur 2b). Orsaken är främst en produktionshöjning i sjön som slår igenom året efter branden. Den orsakades främst av ökad nitrattillgång redan under vårvintern 2000 då nitrathalterna var fördubblade på grund av nitrifikation och kväveläckage från skogsbrandfältet (figur 2c). Nitrathalten sjönk liksom tidigare år till noll på sommaren vilket indikerar att tillräckligt med fosfor fanns för

att stödja den ökade produktion som den ökade nitrattillgången speglar. Detta pekar också på att växtplanktonproduktionen under tidigare år har varit reglerad av tillgången på kvävesalter. År 2001 var produktionen också höjd men då förbrukades inte allt nitrat vilket kan peka på att fosfortillgången detta år var reglerande. Dessa skogsbrandeffekter har således bidragit till att bättre förstå ekosystemen. De kemiska brandeffekterna blir också förmodligen kortvariga. Kanske är de borta om 5 år.

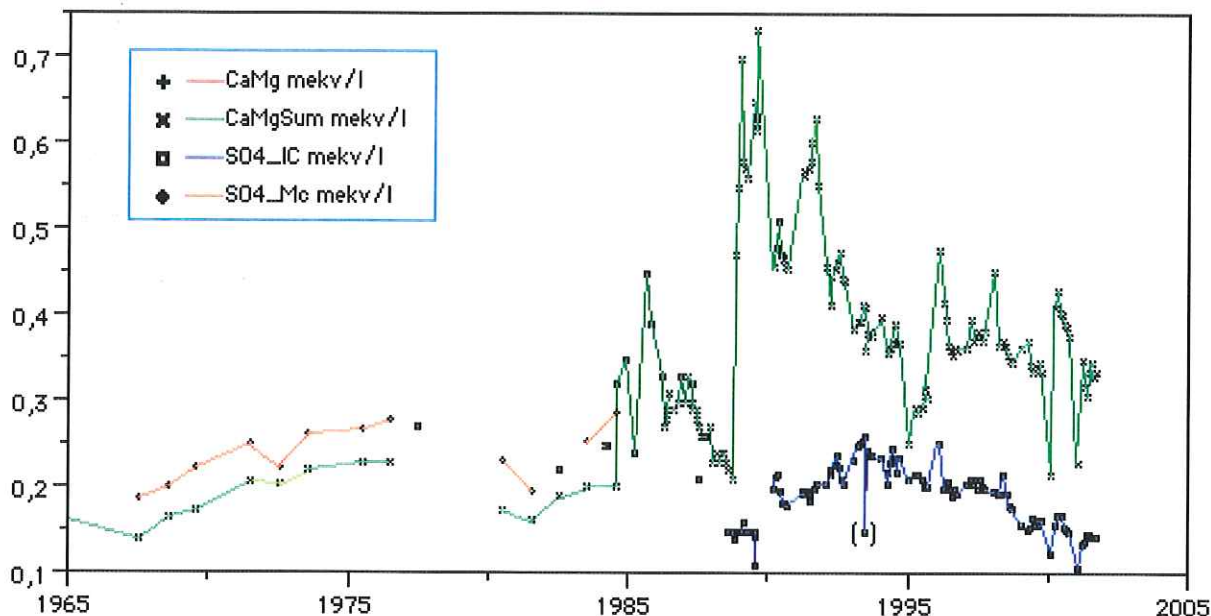
## Gyslättsjön

Eftersom sjön ligger nära den svenska limnologins vagga i Aneboda har undersökningar redovisats redan från 1920-talets slut (Lönerblad 1931, Lang 1931). Ytterligare kemidata redovisas av Malmer (1961) och Andersson (1971). Gunnar Andersson har nu ställt ett publicerat material till förfogande som sträcker sig från slutet på 1960-talet till början på 1980-talet. Data finns dessutom i länsinventeringar från Kronobergs län.

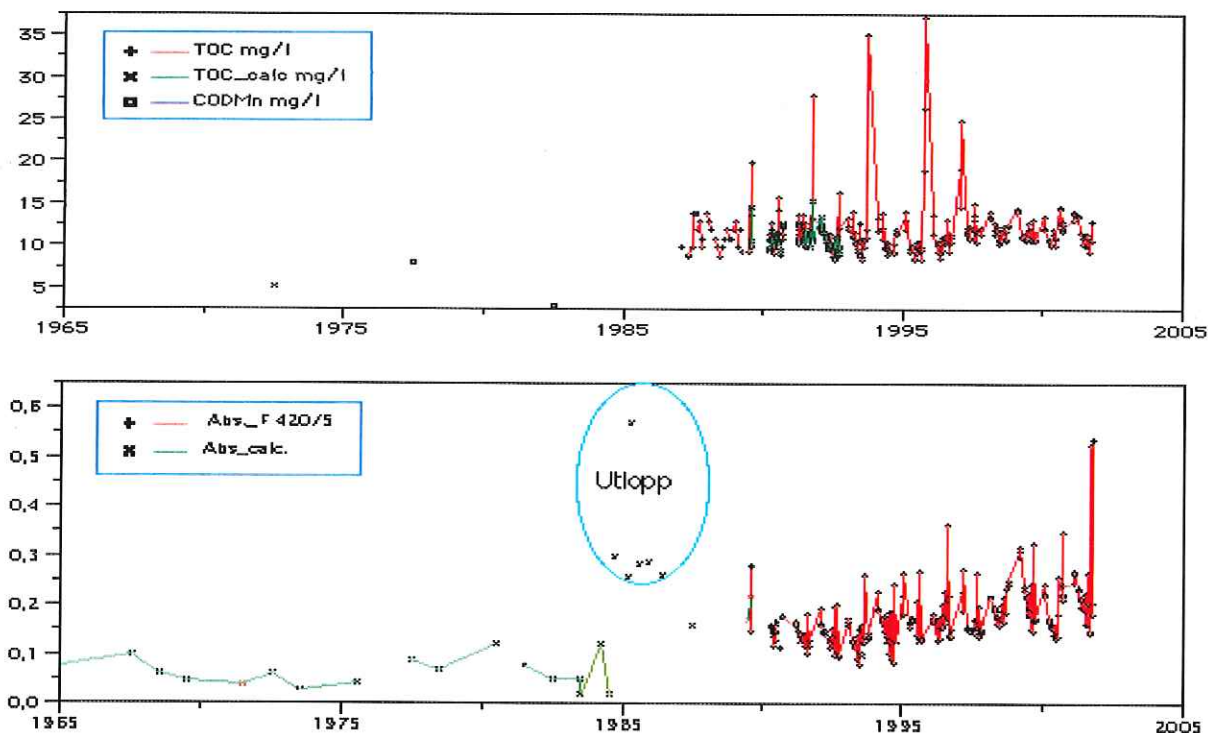
Från 1980-talets början ingick sjön i ett projekt om metaller i skogssjöar (Andersson et al 1982) och från 1985 i projektet Kalkning - kvicksilver (Andersson et al 1989, 1991). Båda projekten har drivits av ITM och data har hämtats från ITM:s lab-databas. Data från reguljär kalkningsuppföljning har inhämtats från DMN (Databas miljö- och naturvård). Gyslättsjöns kemi och biologi finns sammanfattad som "case study" i "Kalkbibeln"



Figur 3a Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Gyslättsjön. Linjer markerar kriterier för kalkning ( $Alk=0,05$ ,  $pH=6,0$ ) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet ( $pH=5,4$ ,  $Alk=0,00$ ). Data från djuphålan har uteslutits.



Figur 3b. Utgångsläge före kalkning i Gylättasjön samt kalkningseffekt beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg) Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen ( $SO_4$ ).



Figur 4. Halten av organiskt material i Gylättasjön beskriven med olika metoder, dels som mätt TOC, dels beräknat från mätt permanganattal (se Bilaga 2). Dessutom visas mätt  $COD_{Mn}$ . Vattenfärg anges dels som mätt absorbans, dels som beräknad absorbans omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter.

(Appelberg 1995). Med den goda datatillgången som bas har sjöns vattenkemiska utveckling kunnat följas bättre än i många andra sjöar.

Gylättasjön har en unikt lång kemisk mätserie före kalkning 1967-84 då moderna meto-

der använts. Gunnar Andersson besökte sjön mellan 20/7 och 15/8 årligen med några undantag. pH i sjön var under denna period (och även i juli 1960) aldrig över 5,4 och alkalinitet saknades med något enstaka undantag (figur

3a). Som redan visats i figur 2 i huvudtexten finns tidigare pH-mätningar (7 st omkring 1930) som ger ett medel-pH på drygt 6. Till-sammanslaget indikerar detta att sjön varit påverkad av humussyror samt att buffertförmågan (alkaliniteten) förlorats tidigt, möjligen före 1960-talet. Även efter de två första kalkningarna visade sig buffertkapaciteten vara så låg att sura episoder inträffade flera gånger. Den tredje kalkningen ledde å andra sidan till vad som kan betecknas som överkalkning (figur 3a). Med den under senare år använda kalkningstekniken med täta och små givor har tillfälliga pH-sänkningar inte kunnat undvikas och sjön anses vara svårkalkad.

Även halterna av kalcium+magnesium efter kalkning speglar de snabba utspädningsförlopp som kräver täta omkalkningar (figur 3b.). Före de första kalkningarna kan ett kalcium-maximum omkring 1975 bero på depositionsmaximum av syra vid denna tid. Mer kalcium +magnesiumjoner lämnar då marken efter jonbyte med vätejoner. Ökningen kan dock också bero på ökad grundvattentillförsel men det parallella förloppet med sulfathalten talar för att det är svavelsyradepositionen som styr kalciumhalten.

Åren före 1990 fanns ett tydligt sulfatminimum i Gyslättasjön. Ett liknande men svagare minimum syns även i Stensjön. Där finns dock inte det mycket tydliga andra sulfatmaximum som Gyslättasjön har i mitten på 1990-talet (figur 3b). Detta maximum når nästan samma höjd som på 1970-talet och avklingar till år 2000. Orsakerna är tills vidare oklara. Andra sjöar i regionen (Stora Härsjön, Stengårdshultasjön) saknar denna topp. I Gyltigesjön, som mottar avrinning från stora områden och har extremt snabb vattenomsättning, finns en skarp kortvarig sulfat topp sommaren-hösten 1992. Detta pekar på att sulfatförhöjningen är lokal. Någon form av avvikelse i markförhållanden t. ex. gödsling med svavelhaltiga gödselmedel är en mer sannolik förklaring än en lokal kortvarig depositionsökning.

De tidiga siktdjupsmätningarna i Gyslättasjön gav låga siktdjup (2–2,6 m, n=3) medan alla mätvärden under 1970-talet låg högre. Under de sista 6 åren har återigen alla mätta siktdjup legat under 2,6 m. Vattnets absorbans ligger numera omkring 0,2 och sjön är tydligt humös (figur 4). Konverteringen från färg mätt med platinaenheter till absorbans är visserligen osäker men bl.a. siktdjupen under den tidigare perioden tyder på att figuren beskriver det verkliga förloppet. Däremot innehåller datafilen ett antal mätningar i sjöns

utlopp efter kalkning en 1985 (figur 4). Dessa mätningar med vattenfärg upp till 160 mg Pt/l beskriver däremot knappast förloppet i själva sjön (figur 4).

Det är viktigt att notera att vattenfärgen bland annat också är beroende av surheten i vattnet och fungerar som färgindikator vilket ger högre färg om pH stiger. pH-beroendet ger dock bara ca 25% färgökning vid ökande pH från 5 till 6 vilket således inte räcker till att förklara absorbansskillnaden före och efter kalkning.

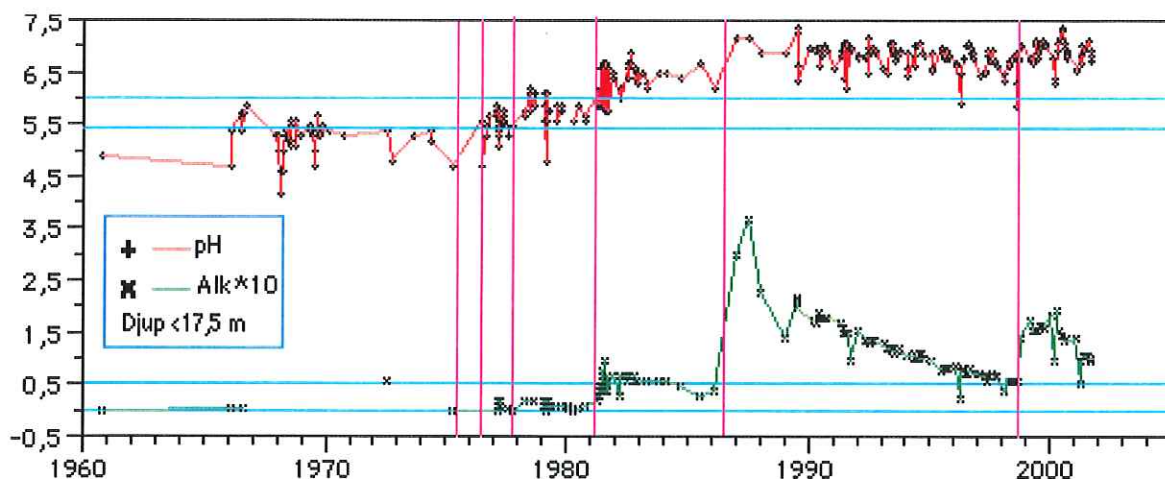
Sjöns rikedom på organiskt material i nutiden beskrivs också av TOC-halten där framför allt de regelbundna pulserna upp till ca. 30 mg C/l avviker från den bild som ges av absorbansen. En viktig orsak kan vara att TOC-analysen också inkluderar partiklar och löst organiskt material producerat i sjön.

Bilden av en sjö rik på organiskt material går igen också i syrgashalterna. Under hela IKEU-perioden har sjön haft total syrgasbrist i djuphålan på sensommaren. År 1996 var djuphålan t.o.m. syrgasfri från maj och framåt. Ibland uppträder också förhöjda fosforhalter i hypolimnion som skulle kunna bero på en måttlig utlösning från sedimenten.

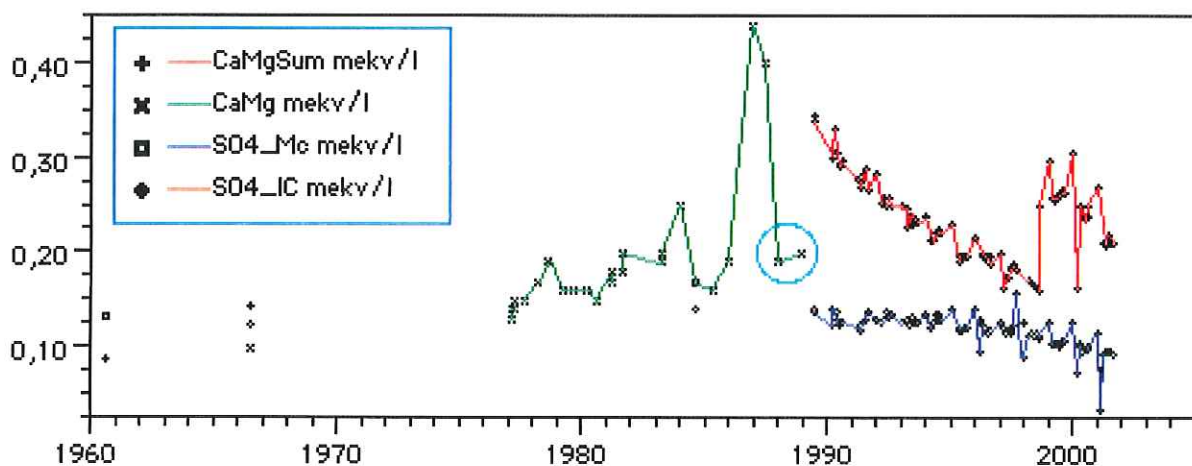
### *Västra Skälsjön*

Sjön har under mer än ett sekel varit föremål för fiskeriåtgärder och uppgifter om sjön publicerades före sekelskiftet. I samband med Brundins bottenfaunistiska undersökningar i mitten på 1940-talet publicerades de första fysikalisk-kemiska observationerna (Brundin 1949). Mer omfattande vattenkemiska analyser härstammar från 1960 (protokoll IMA) och framför allt från de regionala undersökningarna i området 1966/67 (Grönberg et al 1967, Ahl 1968). Sjön undersöktes i egenskap av sydlig rödingsjö 1972 (Dickson 1975). Efter de första kalkningarna (1975) inkluderades sjön i ett 10-årigt fiskeribiologiskt uppföljningsprogram som genererade en lång vattenkemisk mätserie (Nyberg et al 1986, Nyberg 1998). Sammanfattningar av sjöns utveckling finns i "Kalkbibeln" (Nyberg 1995) och i en tidigare kalkningseffektuppföljning (Eriksson et al 1982). Sjön har genom dessa insatser en bra vattenkemisk historiebeteckning tillbaka till 1960-talet, om än med ett begränsat antal variabler fram till IKEU-programmets start 1989. Data har här hämtats från ovanstående källor samt från en digitaliserad mätserie (Per Nyberg).

Sjön hade på 1940-talet pH över 6 (figur 5a). I 1960-talets senare hälft var pH lågt vid upp-



Figur 5a Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Västra Skålsjön. Linjer markerar kriterier för kalkning ( $Alk=0,05$ ,  $pH=6,0$ ) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet ( $pH=5,4$ ,  $Alk=0,00$ ). Data från djuphålan har uteslutits.



Figur 5b. Kalkningseffekt i Västra Skålsjön beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg) Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen ( $SO_4$ ). Observera två atypiska Ca+Mg-halter (inringade) samt de låga sulfathalterna i smältvatten vintertid de senaste åren (se text).

repade provtagningar och alkalinitet saknades. Med hjälp av "nya" data från sjön och dess inlopp i oktober 1960 kan nu surheten i sjön dateras ytterligare 6 år bakåt i tiden (figur 5a).

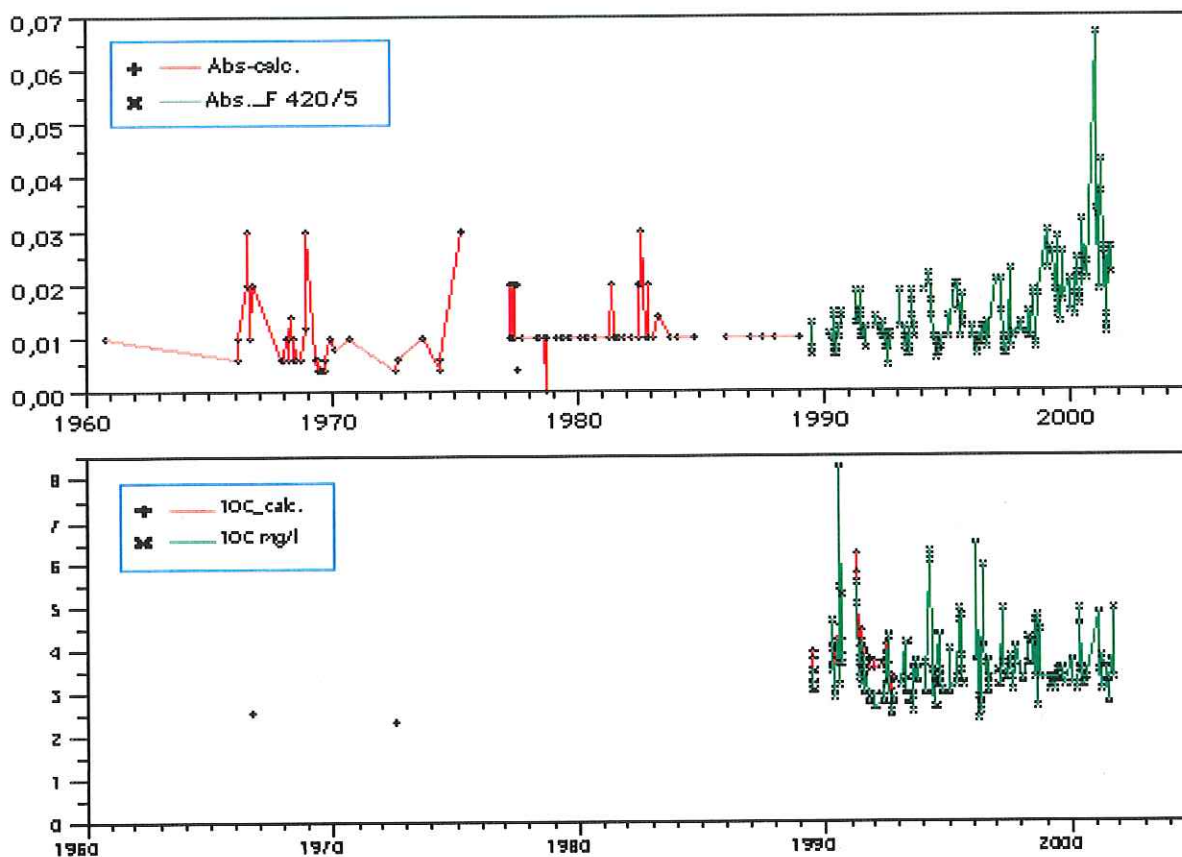
Med de tre första kalkningarna fick sjön en svag buffertkapacitet som dock inte hindrade att pH-värdet tillfälligt sjönk till 5. De kalkningar som sedan följde, eliminerade dessa problem och alkalinitet och pH har sedan dess legat högt. Tendenser till surstötar har funnits men pH har vid dessa tillfällen knappast sjunkit under 6. Sjöns långa vattenomsättningstid har gjort den lättkalkad sedan kalkningar direkt i sjön inleddes 1981 och efter den kraftiga kalkningen 1986 (överkalkning?) förflöt 12 år till nästa kalkning.

Halten av kalcium+magnesium beskriver kalkningsinsatsen relativt väl, speciellt under

IKEU-perioden. Det finns dock skäl att anta att de låga halterna som uppmättes vid vinterprovtagningarna 1988 och 1989 på två meters djup inte är representativa för hela vattenmassan i sjön (figur 5b).

Perioden före kalkning karakteriseras av en halt på ca 0,1 mekv Ca+Mg/l.

Halten av sulfat har under IKEU-perioden minskat med minst en tredjedel. De sparsamma uppgifterna från perioden före IKEU kan, med tanke på den långa vattenomsättningstiden, tolkas som att någon markerad topp mellan 1960 och 1990 inte funnits, utan snarare en svagt välvd kurva. Det är också värt att notera de tillfälligt sänkta sulfathalterna under vintrarna de senaste åren vilket kan tolkas som att smältvattnet nu håller lägre sulfathalter än sjövattnet. Att de aktuella proven innehåller smältvatten visas av de samtidigt



Figur 6. Halten av organiskt material i Västra Skålsjön beskriven med olika metoder, Vattenfärg (6a) anges dels som mätt absorbans, dels som beräknad absorbans omräknad från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas dels som direkta mätvärden (6b) dels beräknat från mätt permanganattal (se Bilaga 2).

lägre alkalinitets- och kalciumhalterna. Sulfathalten i tillrinningen (åtminstone den del som härrör från smältvatten) kan numera vara mindre än hälften av sjövattnets.

Västra Skålsjön har mycket låga halter av organiskt material. Detta visas mycket tydligt av siktdjupet som varierat mellan 6 och 16 meter genom åren. De högsta siktdjupen uppmättes före kalkning (jfr, figur 2 i huvudtexten) och de lägsta siktdjupen har uppmätts under IKEU-periodens senare del. Både beräknad och mätt absorbans (figur 6) ger en bild av utvecklingen genom åren som liknar siktdjupsutvecklingen. De höga siktdjupen under 1960 och -70-talen motsvaras dock inte av påtagligt lägre absorbans. Möjligen är upplösningen på de bakomliggande färgmätningarna för dålig eller också kan de höga siktdjupen under perioden bero på lägre partikel-mängder snarare är lägre vattenfärg (absorbans).

För TOC kan inte motsvarande långa tidsserie konstrueras, men de mätningar som finns under IKEU-perioden visar att vattnets totalhalt av organiskt kol inte har ökat under perioden. Det är således den färgade komponenten

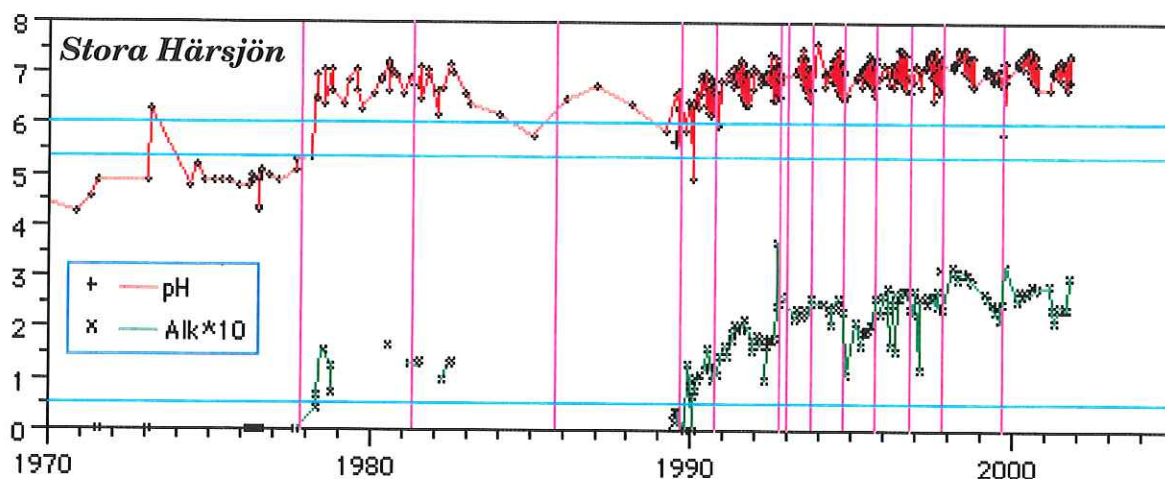
en i det lösta organiska materialet som ökat.

Sjöns låga halt av organiskt material och låga produktion ger ingen total syrgasbrist i bottenvattnet. Syrgashalterna har som lägst varit 2 mgO<sub>2</sub>/l både under 1970-talet och under IKEU-perioden. Halterna har dock varit lägre under IKEU-periodens senare del än under den tidigare delen.

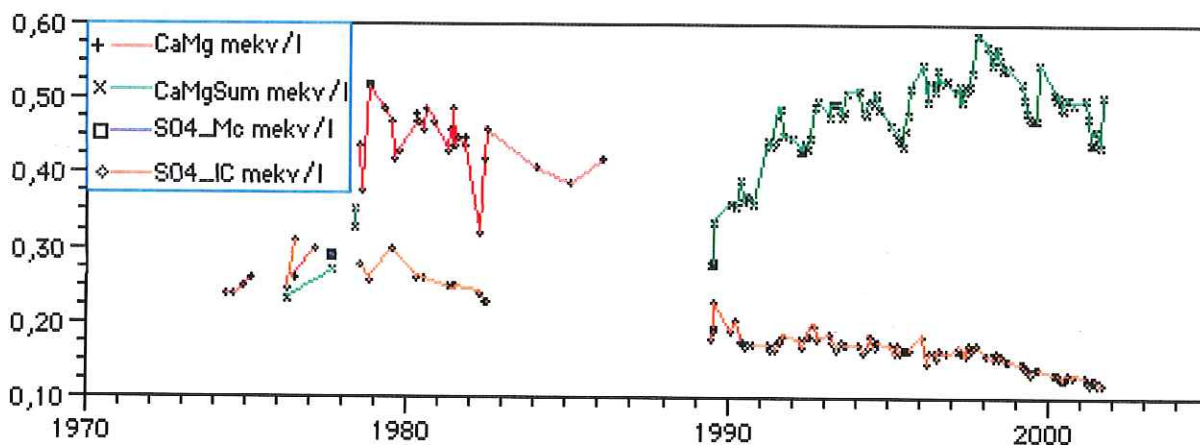
### Stora Härsjön

De tidigaste fysikalisk-kemiska noteringarna om sjön finns i Sötvattenslaboratoriets sjöregister (aug 1935). Sjön ingick sedan i de försurningsinventeringar som gjordes längs Västkusten i början på 1970-talet (Almer 1972, Dickson et al 1973, Andersson 1977). Sjön ingick sedan i Projekt Härskogen där en grupp sjöar kalkades under den svenska kalkningsverksamhetens försöksperiod. Detta skedde redan 1977. Efter kalkning gjordes bl. a. kemisk uppföljning av IVL i Göteborg (Alenäs 1979, 1986). Resultaten fram till 1989 sammanfattades i en rapport från IKEU-projektet (Appelberg et al 1990) och denna sammanfattning låg till grund för en "case study" i Kalkbi-





Figur 7a. Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Stora Härsjön. Linjer markerar kriterier för kalkning ( $Alk=0,05$ ,  $pH=6,0$ ) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet ( $pH=5,4$ ,  $Alk=0,00$ ).



Figur 7b. Kalkningseffekt i Stora Härsjön beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg) Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen ( $SO_4$ ).

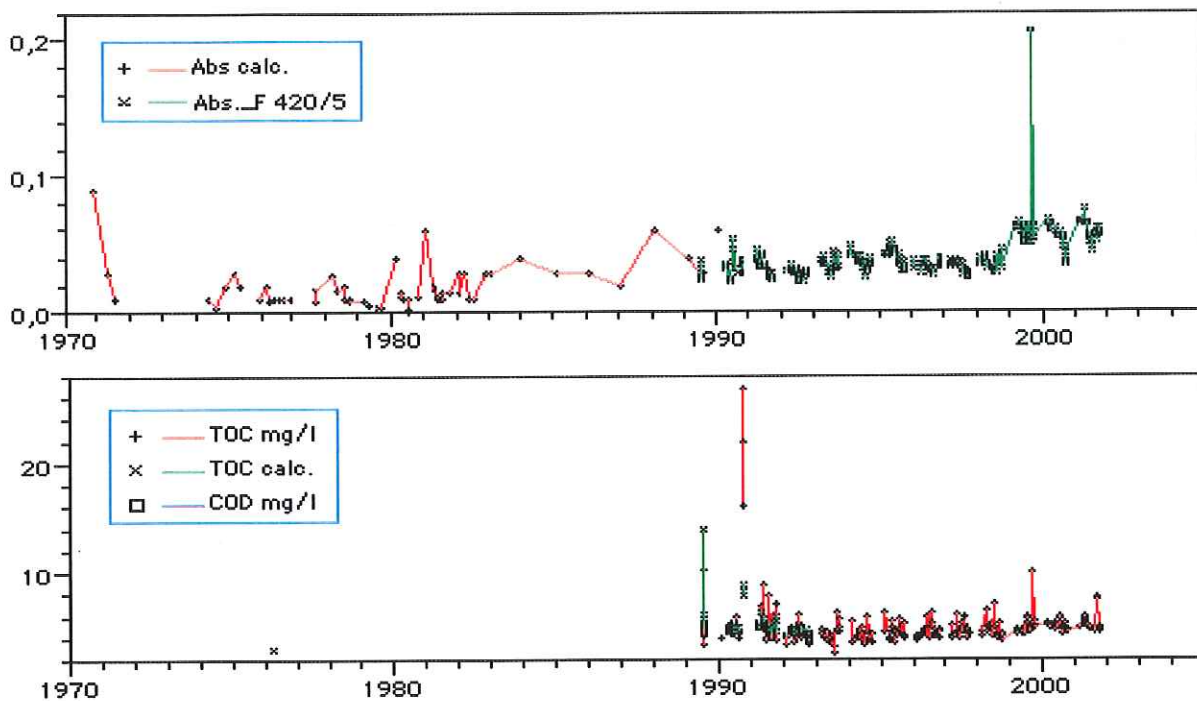
Åren innan kalkning låg pH-värdet nästan genomgående under 5,0 i Stora Härsjön. Buffertkapacitet (alkalinitet) saknades helt (figur 7a). Kalkningarna har hållit pH över 6 med några undantag som åren 1989/90 då både pH och alkalinitet sviktade. pH når regelbundet över 7,0 men sällan 7,5. Den förhållandevis jämna pH-nivån är resultatet av årliga kalkningar i en kedja av sjöar under en lång följd av år. Kalcium+magnesiumhalten i sjön låg före kalkning på ca. 0,25 mekv/l vilket är betydligt högre än t.ex. Gyslättsjön och kan spegla att mer kalciumjoner lämnat marken efter jonbyte med vätejoner från nederbörden. Kalkningen lyfter sedan halterna ca tre gånger med undantag för år 1999.

Sulfathalterna visar i Stora Härsjön ett lungt avtagande med ca. 2/3 från de första mätningarna. Det är också möjligt att de maximala halterna fångades vid mätningarna i 1970-talets slut.

Före kalkning uppmättes siktdjup från 6 till 14 m, medan siktdjupen pendlat omkring ett medelvärde runt 6 m efter kalkning (figur 2 i huvudtexten) och sjunkit ytterligare en meter de senaste tre åren. Detta speglas också av mätt och beräknad absorbans (figur 8a). Liksom i Västra Skälsjön är absorbansen ungefär lika stor åren före och efter kalkning vilket kan tolkas som att låg partikelmängd före kalkning har gett de höga siktdjup som uppmätts.

TOC, dvs vattnets totalhalt av organiska ämnen finns bara mätt under IKEU-tiden och äldre data som skulle göra uppskattningar möjliga har inte påträffats.

I hela dataserien finns totalt avvikande värden vid ett tillfälle, den 28/10 1990, då TOC-värdet låg minst 5 ggr högre än normalt och permanganattalet ca 2 ggr högre än "normalvärdet". För närvarande saknas förklaring till dessa värden.



Figur 8. Halten av organiskt material i Stora Härsjön beskriven med olika metoder, Vattenfärg (8a) anges dels som mätt absorbans, dels som beräknad absorbans omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas dels som direkta mätvärden (8b) dels beräknat från mätt permanganattal (se Bilaga 2). Dessutom visas mätt  $COD_{Mn}$ .

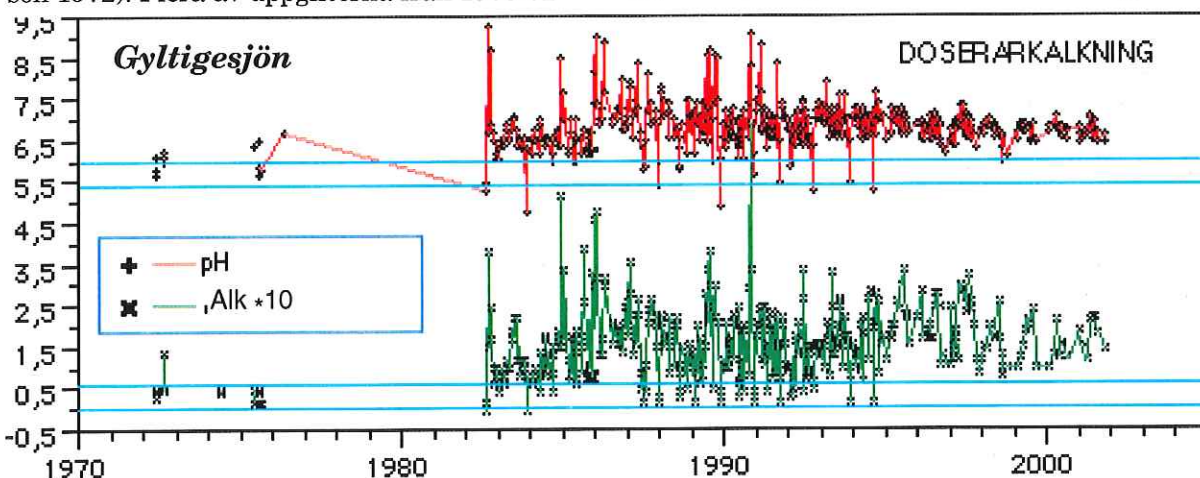
Som helhet har Stora Härsjön fortfarande tämligen låg organisk halt (2-5 mg TOC/l), låg fosforhalt och en hög resthalt av nitrat i slutet av vegetationssäsongerna. Syrgashalten i bottenvattnet är följdriktigt tämligen hög men har de senaste tre åren sjunkit något parallellt med vattenfärgens ökning (jfr. figur 8a).

### Gyltigesjön

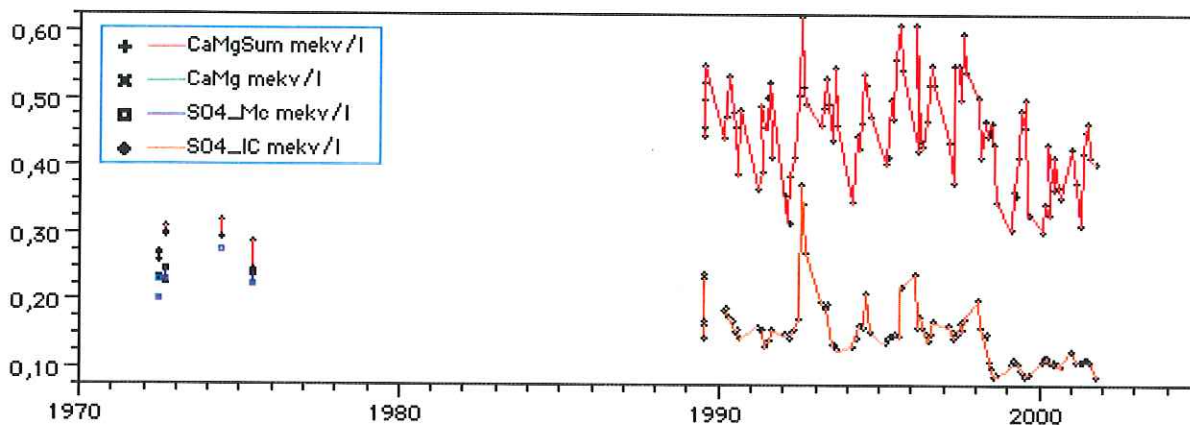
Vid de inledande försurningskarteringarna längs västkusten ingick även Gyltigesjön (Hörnström et al 1973, Almer 1972, Andersson 1972). Flera av uppgifterna från 1970-72

är dock inte datumsatta. En viktig mätserie från 1972-75 har ställts till förfogande av Stellan Hamrin vilket gör att situationen före kalkningarnas inledande (1982) är förhållandevis väl beskriven. Efter kalkningarnas start har en intensiv uppföljning gjorts av ett fåtal variabler. Data redovisas i DMN (Databas Miljö-och Naturvård).

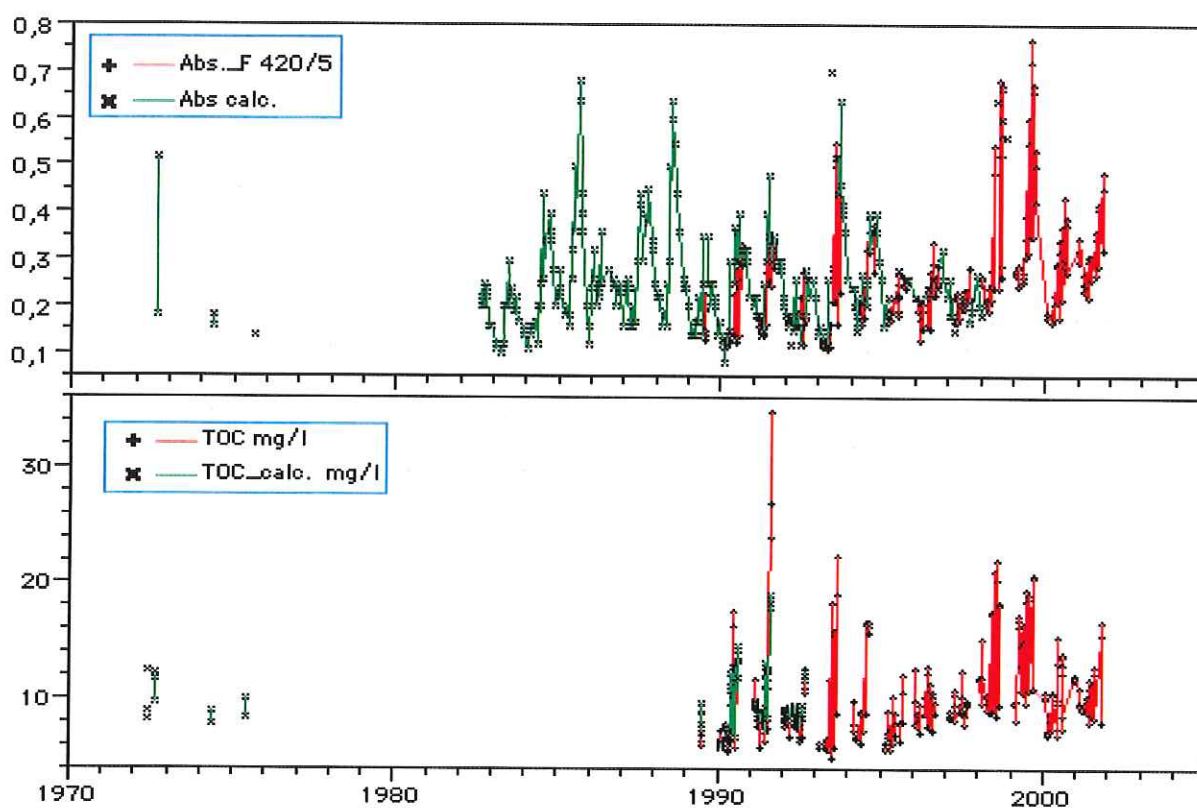
I det odaterade materialet 1970-71 anges pH till 4,3, 5,9 och 6,4. Senare mätserier ger pH enligt figur 9a. Av mätserien på 1970-talets mitt framgår att pH 6 underskreds men att alkalinitet aldrig saknades. Efter kalkningarnas



Figur 9a. Utvecklingen av pH och alkalinitet i Gyltigesjön. Linjer markerar kriterier för kalkning ( $Alk=0,05$ ,  $pH=6,0$ ) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet ( $pH=5,4$ ,  $Alk=0,00$ ).



Figur 9b. Kalkningseffekt i Gyltigesjön beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg) Sulfathalten speglar främst svavelsyra-depositionen ( $SO_4$ ).



Figur 10. Halten av organiskt material i Gyltigesjön beskriven med olika metoder, Vattenfärg (10a) anges dels som mätt absorbans, dels som beräknad absorbans omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas dels som direkta mätvärden (10b) dels beräknat från mätt permanganattal (se Bilaga 2).

start har alkaliniteten varit lägre vid många tillfällen. pH-värden under 5,4 har dock inte förekommit vid alla dessa tillfällen (figur 9a).

Kalkningsförutsättningarna är inte särskilt goda i Gyltigesjön eftersom vattnet har en medelomsättningstid på bara 0,06 år. Vattnet är också mycket humusrikt och en del av den tillsatta kalken åtgår till neutralisering av humussyror. För att bemästra de stora vattenflödena och den stora flödesvariationen har kalkning i 12 uppströms liggande sjöar använts i

kombination med kalkdoserare. Den klara förbättring av kalkningsutfallet som kan ses efter 1996 (figur 9a) sammanfaller med att flödesstyrning installerades på kalkdoseraren. Man kan också notera att kalkningsproblemen i Gyltigesjön inte enbart rör låga pH-värden. Vid många enskilda tillfällen har pH överstigit 8,5 och vid ytterligare ett antal tillfällen har pH varit högre än 8,0. Effekterna av dessa tydliga överkalkningar är svåra att bedöma.

Summahalten av kalcium+magnesium var redan före kalkning i nivån 0,25 mekv/l och

fördubblades i genomsnitt vid kalkningen (figur 9b). Fluktuationerna har varit stora och snabba även efter det att flödesstyrning av dosseraren infördes 1996.

Den snabba vattenomsättningen i sjön bidrar också till den "oroliga" kurvan för sulfathalten. Påverkan inom avrinningsområdet är den sannolika orsaken till korttidsvariationen. Långtidsvariationen torde bäst framgå vid en jämförelse med sulfathalter i mitten av 1970-talet. Då framgår att sulfathalten i runda tal halverats fram till början på 2000-talet.

Den höga halten av humusämnen i Gyltige-sjön har under olika perioder gett ett medelsiktdjup under 2 m i sjön. (jfr. figur i huvudtexten). Maximal vattenfärg har uppmätts till 360 och medianvärdet till 110mg Pt/l. Kurvan som beskriver vattnets absorbans visar på de mycket stora och snabba vattenkvalitetsskillnaderna i sjön (figur 10a). Eftersom kalkningseffektuppföljningen pågått parallellt med IKEU-programmet finns möjlighet att jämföra beräknad absorbans och mätt absorbans. Som framgår av figur 10a är avvikelserna små. Eftersom sjön har så snabb respons på avrinningen framgår här att det främst är åren 1998+1999 som ger avvikande stor tillförsel av humusämnen. I andra sjöar med längre vattenomsättningstid höjer en sådan extrem humustillförsel halterna ytterligare flera år framåt.

De höga humushalterna manifesterar sig också i höga TOC-halter (figur 10b). De samvarierar i detta fall tämligen väl med vattenfärgen (absorbansen) antagligen beroende på humusmateriallets totala dominans inom TOC. Vid ett tillfälle på sommaren 1991 finns uppenbarligen ett undantag då ett mindre färgat organiskt material dominerar, möjligen i form av alger.

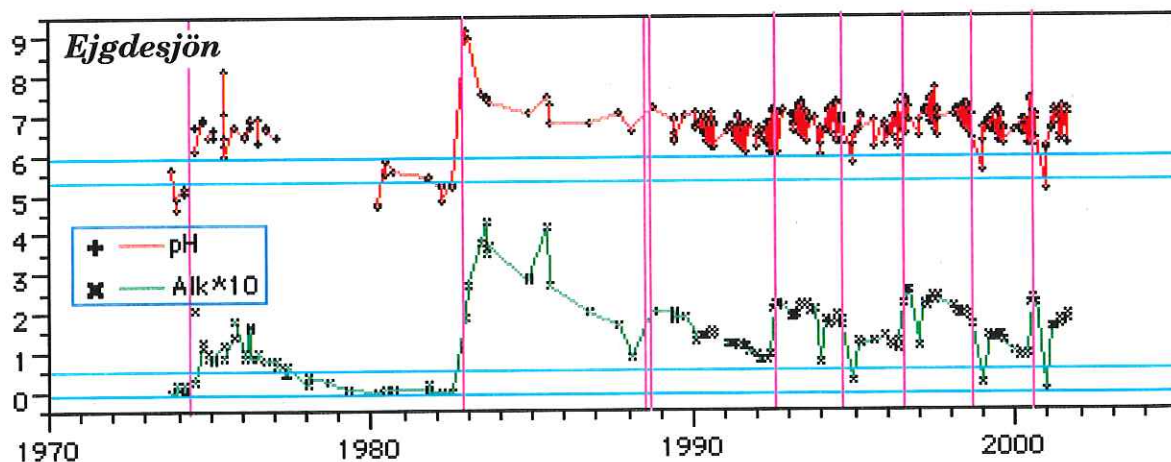
Den stora organiska belastningen på sjön medför regelmässigt dåliga syrgasförhållanden i bottenvattnet varje sensommar. Vattnet kan bli syrgasfritt eller näst intill syrgasfritt från mitten av sommaren till höstcirkulationen. År med isläggning uppstår liknande förhållanden även under senvintern.

### Ejgdesjön

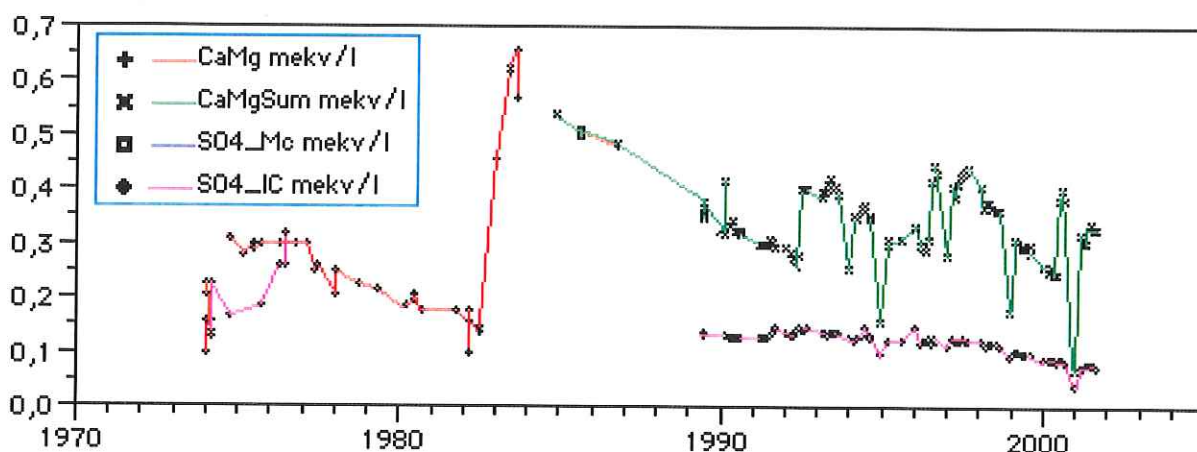
Få uppgifter finns redovisade från Ejgdesjön före kalkningen 1974. Sjön undersöktes sedan inom ramen för dåvarande PU-labs verksamhet. Data har därför till största delen inhämtats från ITM (PU-labs avläggare). Dessa data ger kompletterats med uppgifter från reguljär kalkningsuppföljning som den rapporterats till DMN (Databas Miljö och Naturvård) och regionalt (Hushålln.Sällsk. 1988, 1992, Fiskenämnnden 1981) samt publicerats av Hörnström & Ekström (1983).

Cirka fyra år efter den första kalkningsinsatsen kunde sjön betecknas som återförsurad att döma av alkalinitetsutvecklingen (figur 11a). Sjön befann sig ytterligare ca. fem år i ett sådant tillstånd. Vid den omfattande kalkningen 1982 som avslutade den sura perioden nåddes å andra sidan rekordhög pH-värde (pH=9,0). Vid de mer frekventa kalkningarna under senare tid har de extremt höga pH-värdena undvikits. Tendenser till surstötter finns å andra sidan registrerade och alkalinitet saknades senast vid vinterprovtagningen 2001.

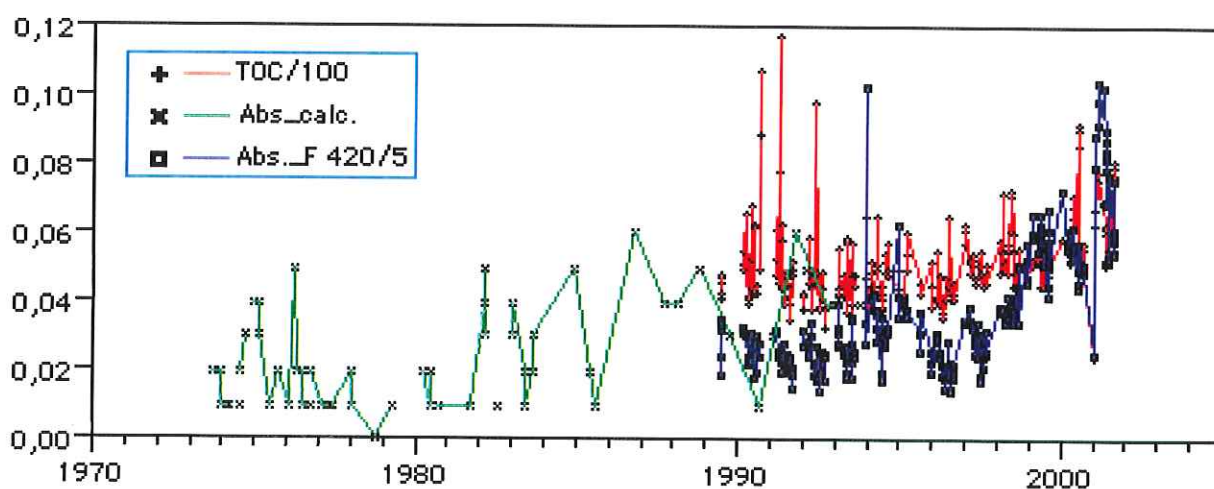
Av kalcium+magnesium-kurvan genom åren (figur 11b) framgår att sjön i slutet av återförsurningsperioden hade exakt samma kalcium+magnesiumhalt som innan den första kalkningen (0,15 mekv/l). Kurvan visar också att kalcium+magnesiumhalten under



Figur 11a. Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Ejgdesjön. Linjer markerar kriterier för kalkning (Alk=0,05, pH=6,0) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet (pH=5,4, Alk=0,00).



Figur 11b. Kalkningseffekt i Ejgdesjön beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg) Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen (SO<sub>4</sub>).



Figur 12. Halten av organiskt material i Ejgdesjön beskriven med olika metoder, Vattenfärg anges dels som mätt absorptions, dels som beräknad absorptions omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas som direkta mätvärden.

senare års "surstötter" varit lika låg eller lägre.

Sulfathalten har under senare år avklingat på ett lugnt sätt som kan förväntas med hänsyn till sjöns relativt långa vattenomsättningstid (2 år). Under mätperiodens inledning varierar däremot sulfatkoncentrationen på ett sätt som tyder på stor och tillfällig tillförsel. Analysproblem kan inte heller uteslutas. Haltsänkningen från periodens början till dess slut kan grovt skattas till en halvering.

Ejgdesjön tillhör klarvattensjöarna inom IKEU med siktdjup mellan 6 och 11,5 m. Detta är framför allt en effekt av de låga halterna av humusämnen i vattnet (figur 12). Figuren visar också hur de alltför stora avläsningsintervallen på en färgkomparator gör det svårt att skapa användbara tidsserier för svagt färgade vatten. Mest påfallande är dock den starkt ökade vattenfärgen från 1998 och framåt. TOC, som bara mätts under IKEU-perioden ligger generellt lågt (obs. skalan) men har ökat påtagligt under de senaste åren. Ök-

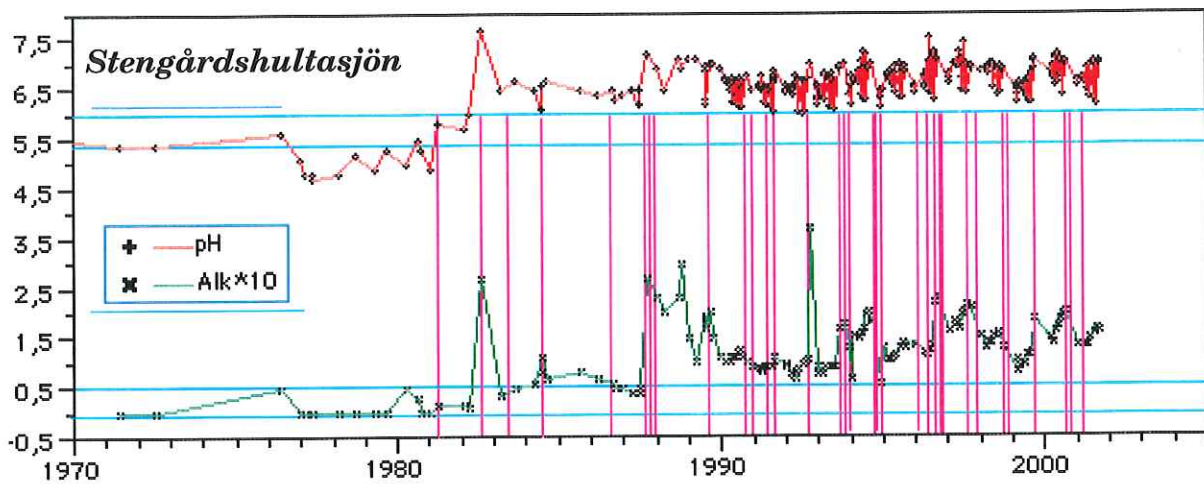
ningen är dock mindre än för absorbansen (vattenfärgen) i likhet med förhållandena i andra IKEU-sjöar.

De låga halter av organiskt material som fortfarande är typiska för sjön innebär att syrgasförbrukningen i bottenvattnet inte är särskilt stor. Syrgashalten har dock tre gånger under mätperioden underskridit 3 mg O<sub>2</sub>/l.

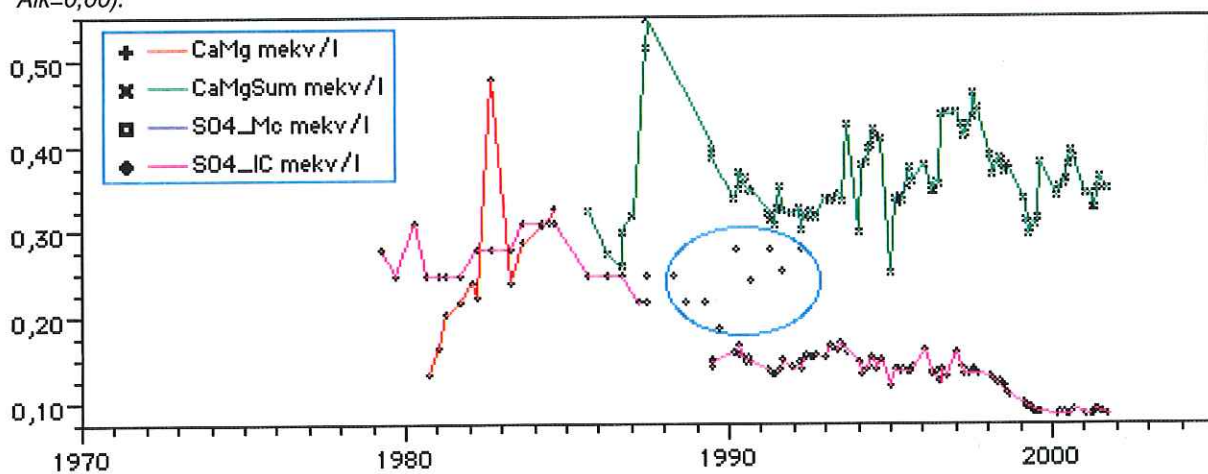
### Stengårdshultasjön

Uppgifter om sjöns vattenkemi före IKEU-perioden kommer nästan uteslutande från DMN-databasen där främst data från kalkningsuppföljningen lagras. Några viktiga uppgifter från 1970-talets början har dock annat ursprung (Lst F 1978).

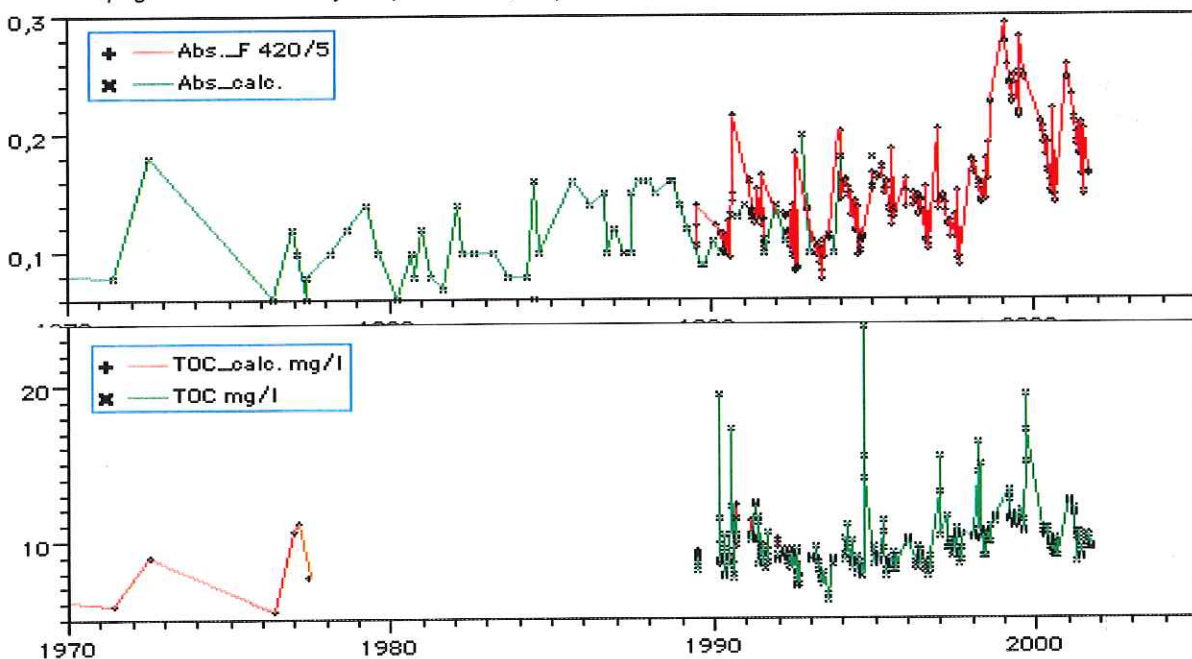
Från den period som föregick den första kalkningen 1981 rapporterades med något enstaka undantag pH-värden under 5,5 (figur 13a). Alkalinitet saknades vid de flesta provtagningstillfällena. Kalkningarna har bedrivits mycket intensivt från start (figur 13a) både



Figur 13a. Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Stengårdshultasjön. Linjer markerar kriterier för kalkning ( $Alk=0,05$ ,  $pH=6,0$ ) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet ( $pH=5,4$ ,  $Alk=0,00$ ).



Figur 13b. Kalkningseffekt i Stengårdshultasjön beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg) Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen ( $SO_4$ ).



Figur 14. Halten av organiskt material i Stengårdshultasjön beskriven med olika metoder. Vattenfärg anges dels som mätt absorbans, dels som beräknad absorbans omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas som direkta mätvärden och beräknade från permanganattal.

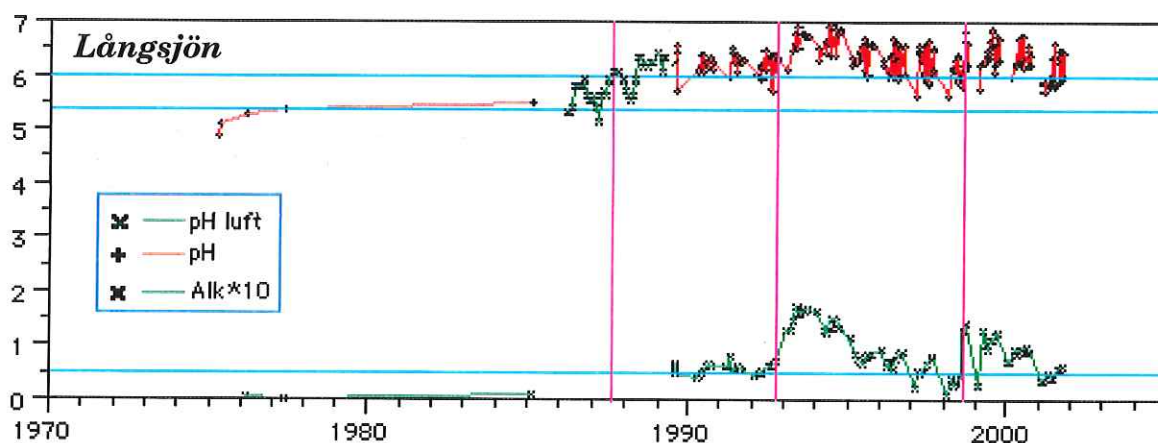
direkt i sjön, i ett stort antal uppströms liggande sjöar och på smärre våtmarksområden. pH-målen har genomgående kunnat uppfyllas möjligen med en viss överkalkning. Vid några tillfällen har kalcium+magnesium-halten tangerat 0,5 mekv/l från att före kalkning ha legat omkring 0,15 mekv/l (figur 13b). Under senare år har pH-värdet hunnat upprätthållas med dubbla den kalcium+magnesiumhalt som uppmättes före kalkning.

Sulfathalten tycks vid första påseende ha minskat med 2/3 sedan 1980 (figur 13b). Många av halterna före IKEU-perioden kan emellertid vara för höga. Detta indikeras när man jämför de parallella mätningar som gjorts inom den regionala kalkningseffektuppföljningen (inringade värden i figuren) med mätserien inom IKEU. Detta gör att mätningar från hela 1980-talet måste ifrågasättas. När ursprung och metodik kartlagts kan förhoppningsvis säkrare besked ges.

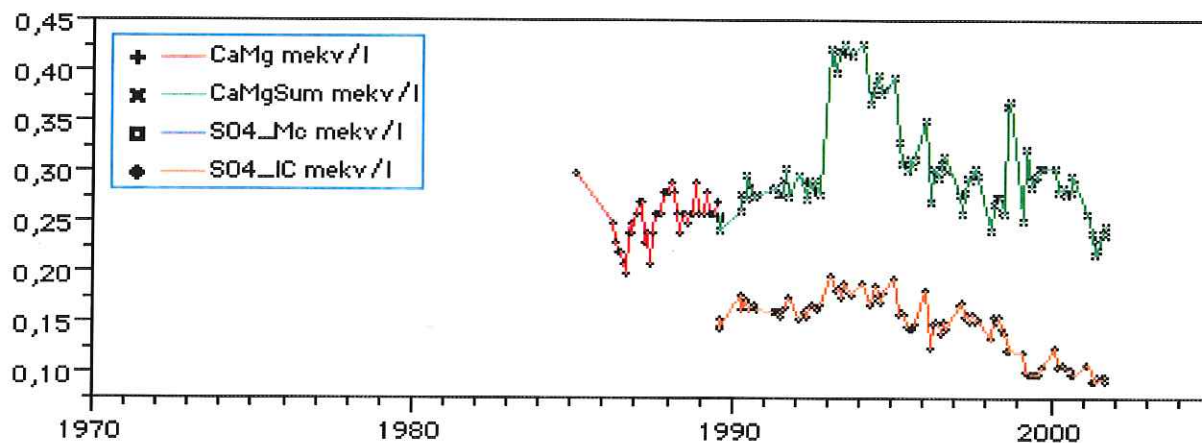
Stengårdshultasjöns siktdjup har under lång tid pendlat mellan ca. 3 och 4 m och vatt-

net är måttligt brunt vilket också visas av absorptionsen (figur 14). Liksom i några av de andra IKEU-sjöarna steg absorptionsen under hösten och vintern 1998 till de högsta nivåer som uppmätts på åtminstone på 20 år. De avklingande halterna ökade åter hösten-vintern 2000/01 med kraftiga regn. Detta har gett avvikande hög absorptions de fyra senaste åren. Liksom i andra sjöar har inte TOC-halten påverkats på samma drastiska sätt även om halterna är extra höga år 1999. Färgökningen bör också ha minskat siktdjupet, men denna effekt är inte lika drastisk. Siktdjupet har under hela den senaste 10-årsperioden varit svagt minskande och avvikelsen den senaste fyraårsperioden är liten.

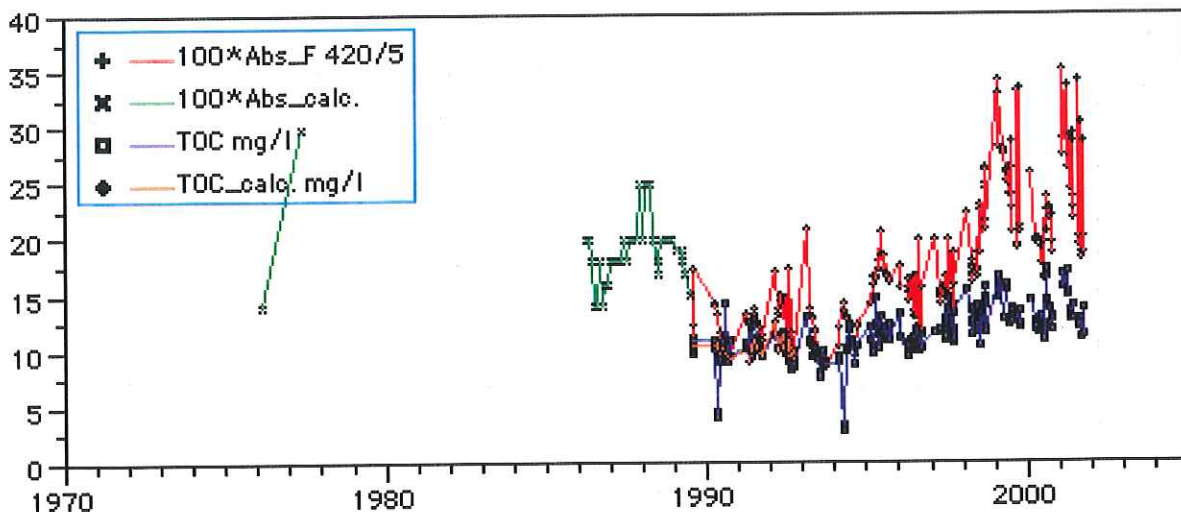
På grund av en relativt stor rikedom på organiskt material blir bottenvattnet ibland syrgasfritt i Stengårdshultasjön. Detta har dock bara inträffat tre gånger under IKEU-perioden. Halter under 1,5 mg O<sub>2</sub>/l har dock uppmätts sju gånger under perioden.



Figur 15a Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Långsjön. Linjer markerar kriterier för kalkning (Alk=0,05, pH=6,0) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet (pH=5,4, Alk=0,00).



Figur 15b. Kalkningseffekt i Långsjön beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg). Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen (SO<sub>4</sub>).



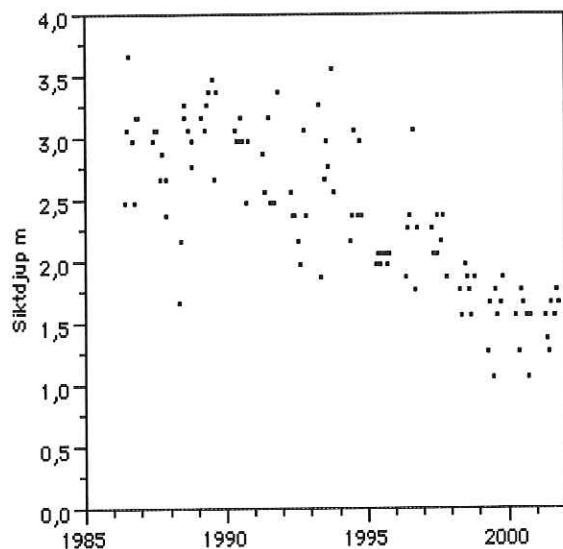
Figur 16. Halten av organiskt material i Långsjön beskriven med olika metoder. Vattenfärg anges dels som mätt absorbans (obs skalan), dels som beräknad absorbans omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas som direkta mätvärden samt i form av beräknade värden från permanganattal.

### Långsjön

Äldre data från Långsjön saknas helt men sjön finns med i försurningsinventeringar från mitten på 1970-talet och framåt (Fernström et al 1976). DMN (Databas Miljö och Naturvård) är den viktigaste datakällan. För närvarande saknas dock alkalinitetsdata från tiden omkring den första kalkningen.

Vid de första provtagningarna var alkaliniteten nära noll eller saknades och pH-värdet låg under 5,5 (figur 15a). De tre kalkningarna har gett pH-värden mellan 5,2 och 7,0 och alkaliniteten har sviktat framför allt innan den senaste kalkningen.

Kalcium+magnesiumhalten har som mest fördubblats genom kalkningarna (figur 15b) och ingen överkalkning har förekommit.



Figur 17. Siktdjupsmätningar under ca 15 år i Långsjön.

Sulfathalten finns bara mätt under IKEU-perioden och har på 12 år halverats.

Vattenfärgen (absorbansen) har haft något av en spegelvänd utveckling (figur 16). Den har tredubblats under perioden och ökningen har liksom i andra sjöar främst skett hösten-vintern 1998/99. Till skillnad mot en del andra sjöar har även siktdjupet påverkats påtagligt av färgökningen. En halvering av siktdjupet har skett under ca 15 år och förändringen har skett gadvis, inte bara de senaste 4 åren (figur 17). Siktdjupsförändringen 1985-90 stämmer inte överens med de absorbansvärden som erhållits genom konvertering vilket kan tyda på att omräkningen i detta fall ger en överskattning.

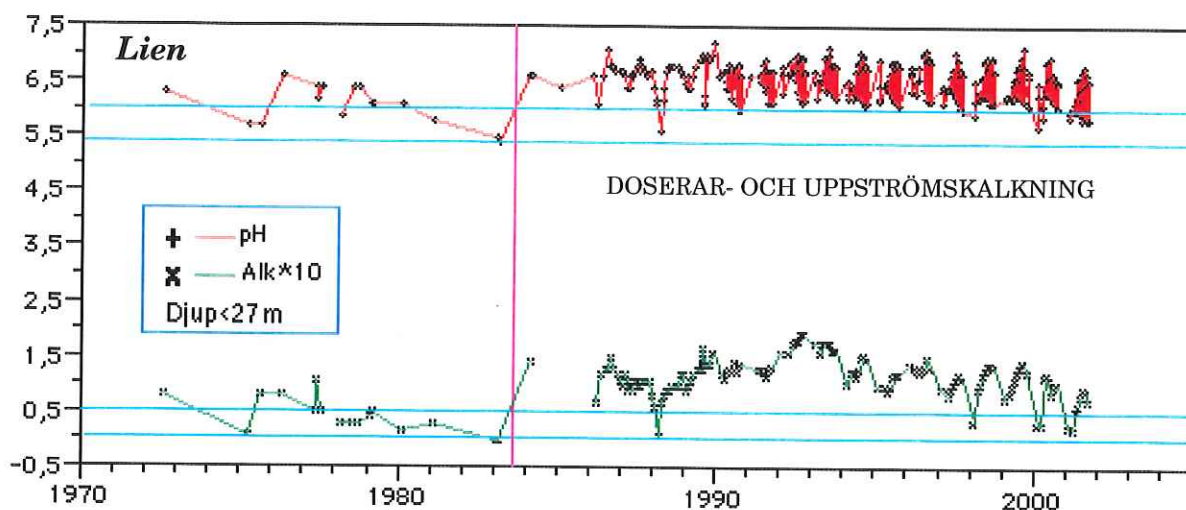
Även TOC-halten i Långsjön har ökat påtagligt under perioden (figur 16). Liksom i övriga sjöar är ökningen betydligt mindre än absorbansökningen.

Rikedomen på organiskt material i sjön har lett till stor syrgastäring i bottenvattnet. Åtta år under 1990-talet har syrgashalten tangerat 1 mg O<sub>2</sub>/l men inte sjunkit lägre.

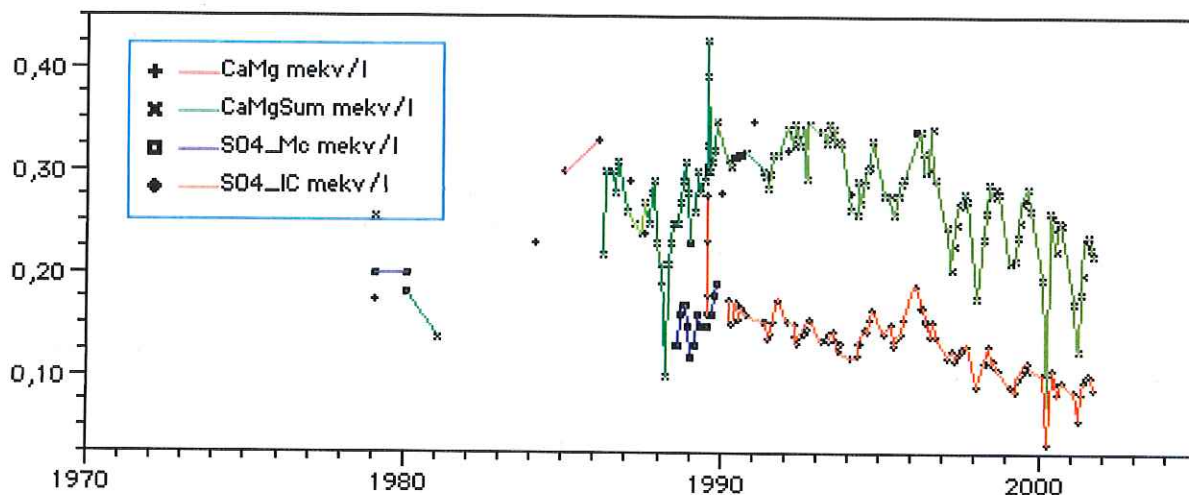
### Lien

De första kemisk-fysiska data som finns från Lien beskriver antagligen en mycket speciell situation 1949 då siktdjupet var 0,3–0,4 m. Stora mängder gruvslam kan vara en orsak och bör i så fall återfinnas i de sedimentproppar som nu analyseras. Den s.k. Klötenundersökningen i mitten på 1960-talet (Grönberg et al 1967) innehåller data från Lien liksom länsinventeringar (Lst U 1978,1980,1984) och "Tusen-sjöar-undersökningen" från 1972. Data har också hämtats från undersökningar





Figur 18a Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Lien. Linjer markerar kriterier för kalkning ( $Alk=0,05$ ,  $pH=6,0$ ) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet ( $pH=5,4$ ,  $Alk=0,00$ ). Data från djuphålan har uteslutits.



Figur 18b. Kalkningseffekt i Lien beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg) Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen ( $SO_4$ ).

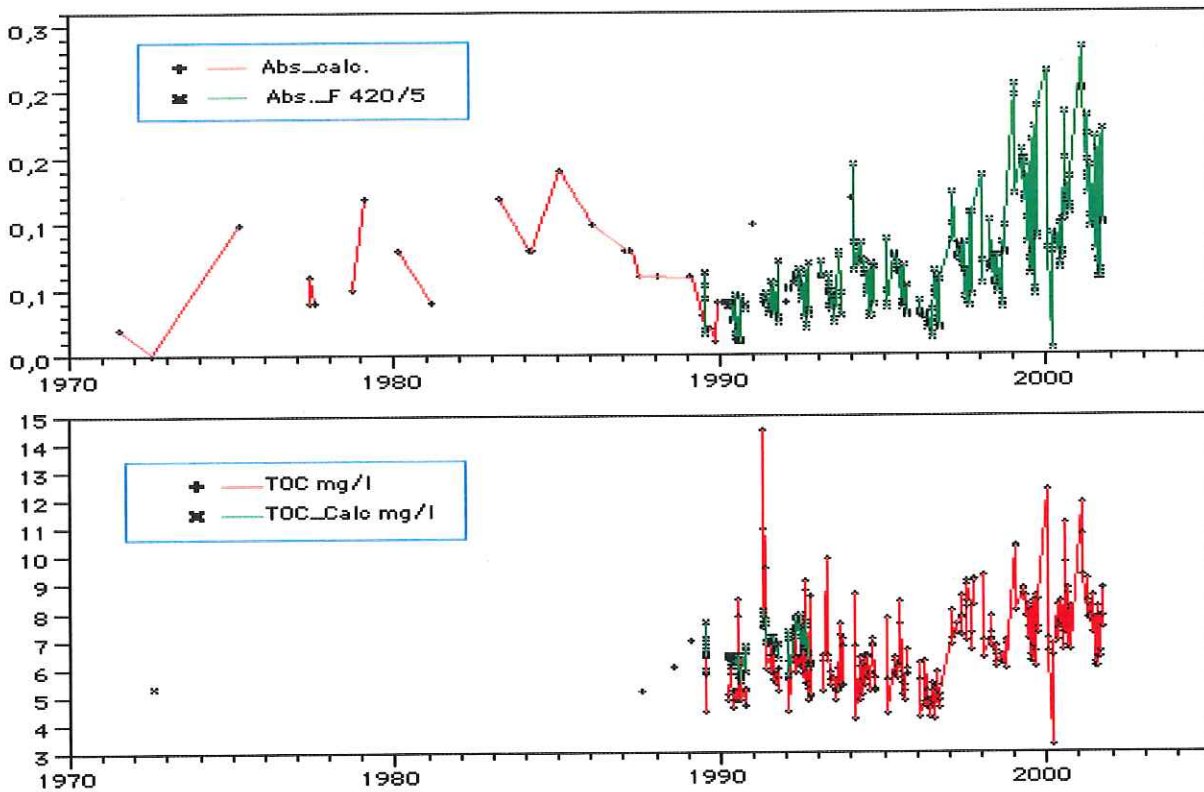
av fiskförekomst (Ålind 1981) och glacialrelikter (Juhlin 1988). Från 1986 och framåt har Lien ingått i en undersökning om kvicksilver och metaller i kalkade skogssjöar (Kalkning-kvicksilverprojektet) vilket skapat kontinuerliga vattenkemiska dataserier. Data från denna tid har hämtats från ITM:s lab-databas. Data från kalkningsuppföljning har tillförts från DMN-databasen. Den skapade dataserien är inte särskilt omfattande men är tillräckligt omfattande för att indikera sjöns surhetshistoria.

Av provtagningarna före kalkning framgår att en allt lägre alkalinitet registrerades under en period på 10 år. De sista 5 åren före kalkning låg alla värden i intervallet 0–0,05 mekv/l och pH kom att underskrida 6,0 (figur 18a). Den kalkning som markerats i figuren är den enda som gjorts i själva sjön. Uppströms belägna sjöar har dessutom kalkats under perio-

den och en kalkdoserare har funnits i Haraldsjöån. Sjöns pH har under en lång rad av år hållits i det önskade intervallet mellan 6 och 7. Då sjön tillfälligtvis haft lågt pH och låg alkalinitet men en viss buffertförmåga har hela tiden funnits kvar (figur 18a).

Resultaten har uppnåtts vid en dryg fördubbling av kalcium+magnesiumhalten (figur 18b). Den höga kalciumhalten under ca 15 år efter den första kalkningen påvisar att kalktillförsel från uppströms källor haft en stor betydelse för att upprätthålla sjöns pH.

Sänkningen av sjöns sulfathalt från 1980 och framåt tycks ha förlöpt jämnt och motsvarar i runda tal en halvering av halten på ca. 20 år. På vårvintern åren 2000 och 2001 uppträder i proven ett vatten med låg kalkhalt, sulfathalt, alkalinitet, och pH. Samma iakttagelse har gjorts i Västra Skälsjön och tolkats



Figur 19. Halten av organiskt material i Lien beskriven med olika metoder. Vattenfärg anges dels som mätt absorbans, dels som beräknad absorbans omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas som direkta mätvärden och beräknade från permanganattal.

som att sjövattnets sulfathalt numera är högre än smältvattnets.

Siktdjupet i Lien har minskat under de senaste 12 åren, dock inte lika mycket och med lika liten spridning som i Långsjön (figur 20). Dessutom finns mätningar som indikerar att siktdjupet varit lägre före kalkning än under IKEU-periodens inledning. Detta speglas möjligen också i de relativt höga beräknade absor-

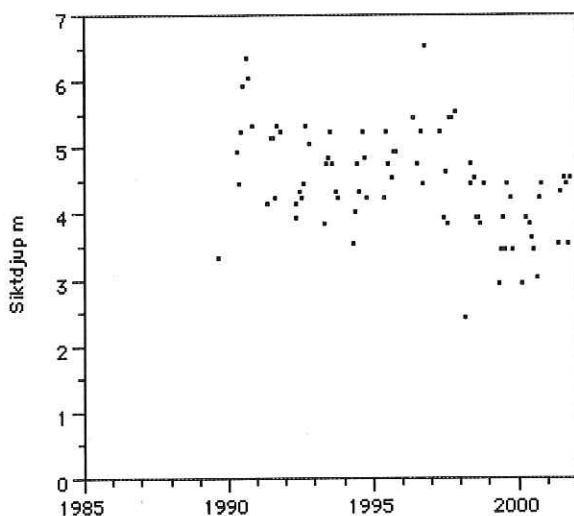
bans-värden som anges för denna period (figur 19a). Den ökning av absorbansen som inträffat under IKEU-perioden var mer kontinuerlig än i många andra sjöar där den ofta var begränsad till de 3-4 senaste åren (figur 19).

Ser man istället till TOC-halten inträffade ett uppenbart trendbrott 1996 då ovanligt låga sommarhalter under den kommande hösten/vintern ersattes av betydligt högre halter.

Nedbrytningen av organiskt material har bara vid ett tillfälle gett lägre syrgashalter i bottenvattnet än 3 mg O<sub>2</sub>/l.

### Källsjön

Vattenkemiska undersökningar i sjöar i Delsbotrakten finns rapporterade från 1976 och framåt (Andersson et al 1989, Andersson et al 1991, Hörnström et al 1992). Ett projekt inriktat på metaller i skogssjöar drevs i början på 1980 talet i området varefter Källsjön kom att ingå i "Kalkning-kvicksilver projektet" och kalkades 1984. Data från 85 provtagningstillfällen finns redovisade före kalkning och ett okänt antal under tre år efter kalkning som redovisas i aggregerad form. Det är dock viktigt att påpeka att bara några provtagningar gjorts i själva sjön; nästan alla har gjorts i ut-

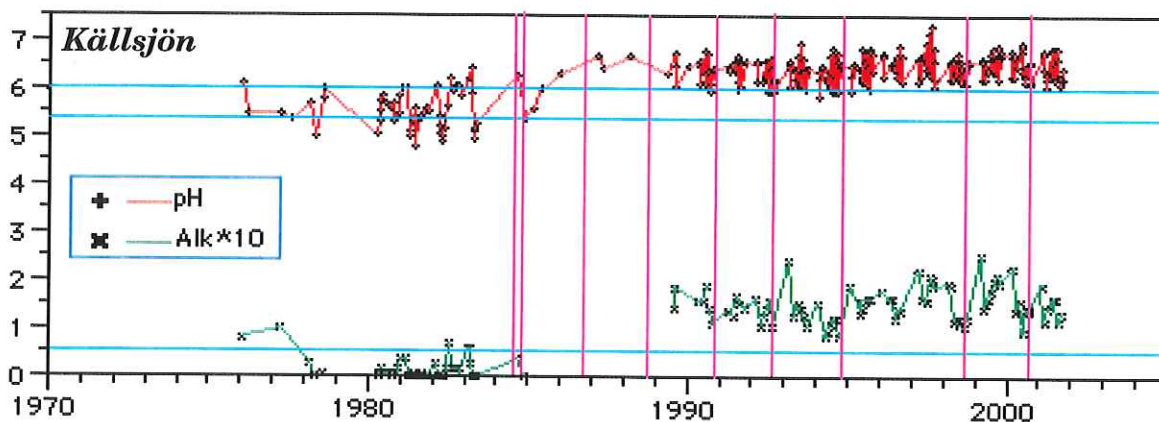


Figur 20. Siktdjupsmätningar under ca 15 år i Lien.

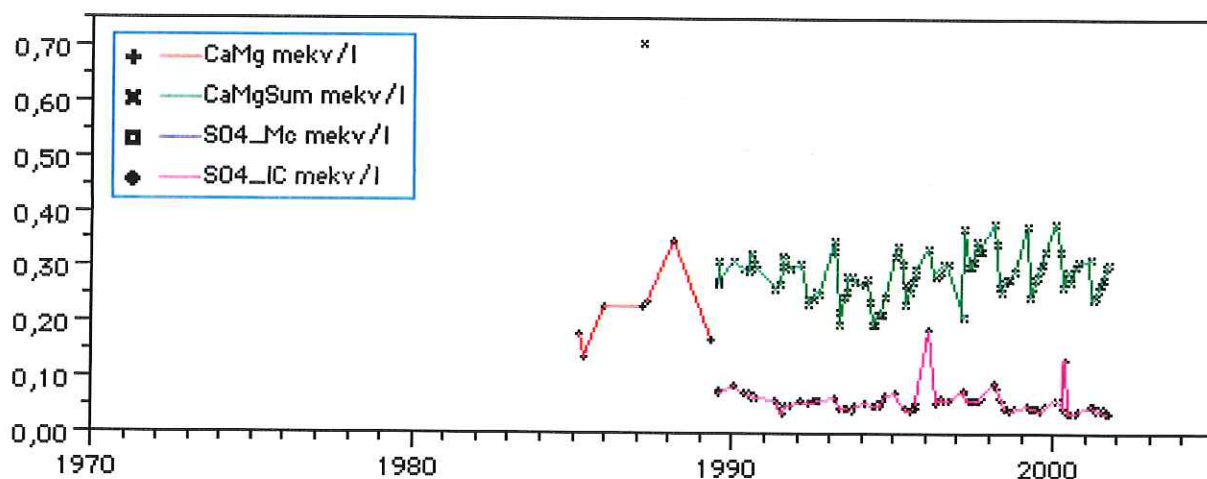
loppet. Detta har dock ansetts försvarbart i detta fall och även utloppsprovtagningarna redovisas här. Data har inhämtats från ITM och från ovanstående publikationer. Från DMN (Databas miljö- och naturvård) har data från

reguljär kalkningsuppföljning inhämtats fram till 1995.

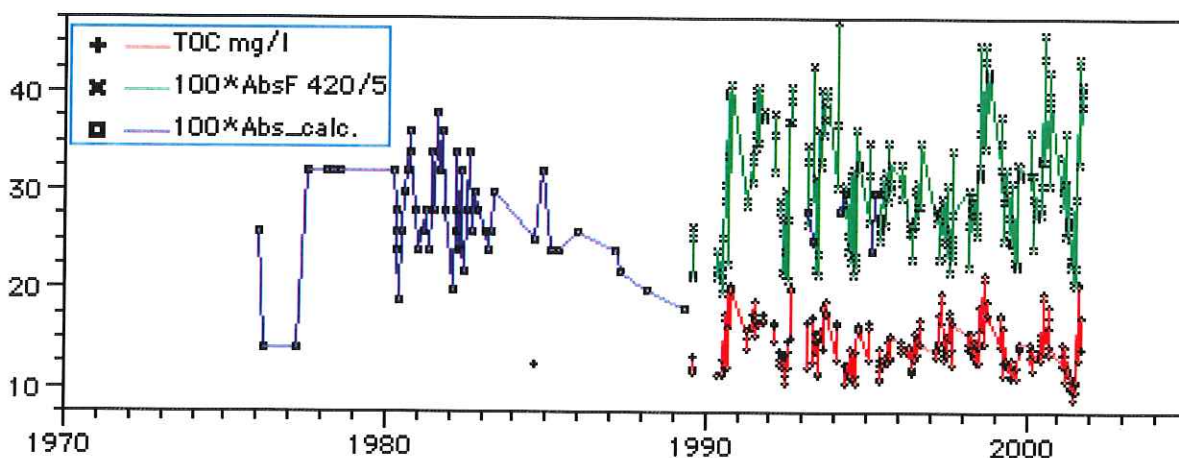
Under åren innan kalkning var alkaliniteten oftast försumbar och endast vid två mät-tillfällen överskred den 0,05 mekv/l. Många



Figur 21a. Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Källsjön. Linjer markerar kriterier för kalkning ( $Alk=0,05$ ,  $pH=6,0$ ) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet ( $pH=5,4$ ,  $Alk=0,00$ ).



Figur 21b. Kalkningseffekt i Källsjön beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg) Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen ( $SO_4$ ).



Figur 22. Halten av organiskt material i Källsjön beskriven med olika metoder. Vattenfärg (obs skalan) anges dels som mätt absorbans, dels som beräknad absorbans omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas som direkta mätvärden och beräknade från permanganattal.

Tabell 1. Aggregerade mätdata från Källsjön, tidigare rapporterade av Andersson et al 1989 och Andersson et al 1991. Antalet prov som ingår i medel och medianvärden 1976-84 (rad 1-3) är 85, 85 och 27.

Period	pH	Alka- linitet (mekv/l)	Kon- dukti- vit (mgPt/l)	Färg	Siktdj. (m)	Tot-P (µgP/l)	Fe	Ca (mekv/l)	ΣCaMg (mekv/l)
1976-84_medel	5,58	0,02	2,58	138		13	678	0,09	0,14
1976-84_median	5,6	0,01	2,6	140		13	685	0,09	0,13
1976-84_som.medel	5,64	0,01	2,42	144	1,5	17	614	0,08	0,13
1981_medel	5,47	0	2,59	147					
1982_medel	5,57	0,01	2,46	136		11	703	0,8	0,13
1983_medel	5,71	0,02	2,38	141		14	668	0,9	0,13
1984_medel	5,71	0,03	2,65	138		15	705	0,1	0,15
1985_medel	6,13	0,06	2,9	155		8	688	0,16	0,21
1986_medel	6,28	0,07	2,59	139		12	538	0,14	0,19
1987_medel	6,55	0,13	3,1	132		11	493	0,21	0,26
1981_som.medel	5,3	0,1	2,3	160					
1982_som.medel	5,84	0,03	2,07	130	1,9	7	530	0,07	0,11
1983_som.medel	5,79	0,01	2,05	146	1,3	18	603	0,08	0,12
1984_som.medel	5,87	0,02	2,68	150	1,5	10	640	0,1	0,15
1985_som.medel	6,1	0,05	2,49	170	1,2	9	530	0,17	0,24
1986_som.medel	6,45	0,06	2,28	100	1,5	10	367	0,11	0,17
1987_som.medel	6,57	0,1	2,75	128	1,4	12	397	0,19	0,24

pH-värden under 5,4 har därför registrerats men även sådana som överskridit 6,0 (figur 21a). Alltifrån den första våtmarkskalkningen har sedan sjöns pH-värde legat över 5,9 och under 7,0 med undantag för två tillfällen (pH=7,2-7,3). Alkaliniteten har bara kortvarigt underskridit 0,1 mekv/l.

Halten av kalcium+magnesium har samma lugna förlopp som alkalinitetskurvan och sulfathalten ligger på en låg "norrlandsnivå" (< 0,1 mekv/l). Den sjunker med ca. en tredjedel under IKEU-perioden.

Sjöns vatten är tämligen brunt och medel-siktdjupet är ca 1,6 m. Prästvallsbäcken som matar Källsjön uppges ha fått brunare vatten under de sista 30-40 åren och den höga vattenfärgen i Källsjön anses vara en modern företeelse (Andersson 1995). Som orsak anges kalhuggning och dikning. I de färg/absorbansmätningar som redovisas från 1975 och framåt kan inga tydliga trender utläsas (figur 22). Med de stora säsongvariationer som tycks vara typiska för sjön är det också mycket svårt att finna signifikanta trender. Möjligen kan den ökande vattenfärg som är vanlig för andra sjöar de senaste fyra åren ses även här, liksom att TOC inte har en motsvarande ökning samma år.

Trots sjöns rikedom på organiskt material har den inte haft lägre syrgashalt än 2 mg O<sub>2</sub>/l i bottenvattnet under början av 1990-talet. En förändring har emellertid senare skett och år 2000 var bottenvattnet helt syrgasfritt.

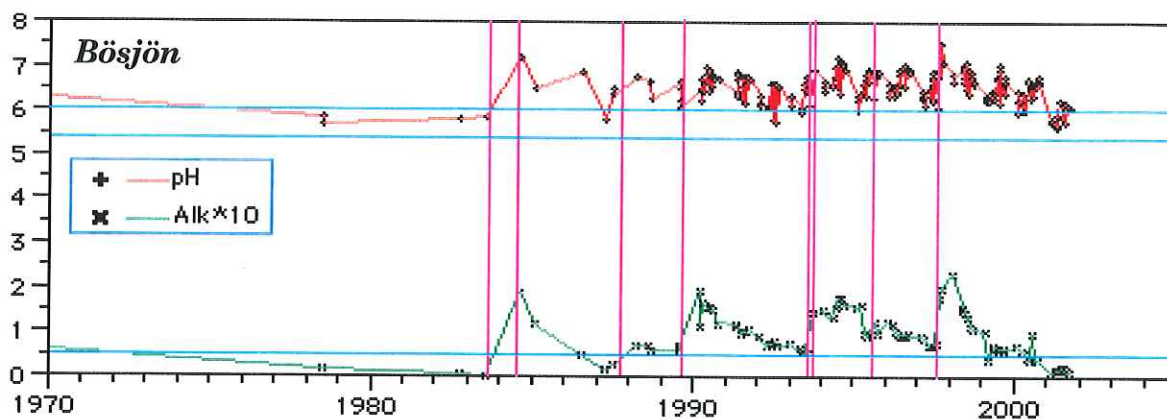
I databasen för Källsjön saknas enskilda mätvärden för en stor del av perioden före IKEU. I tabell 1 redovisas de medel och medianvärden som tidigare angivits av Andersson et al (1989, 1991).

### Bösjön

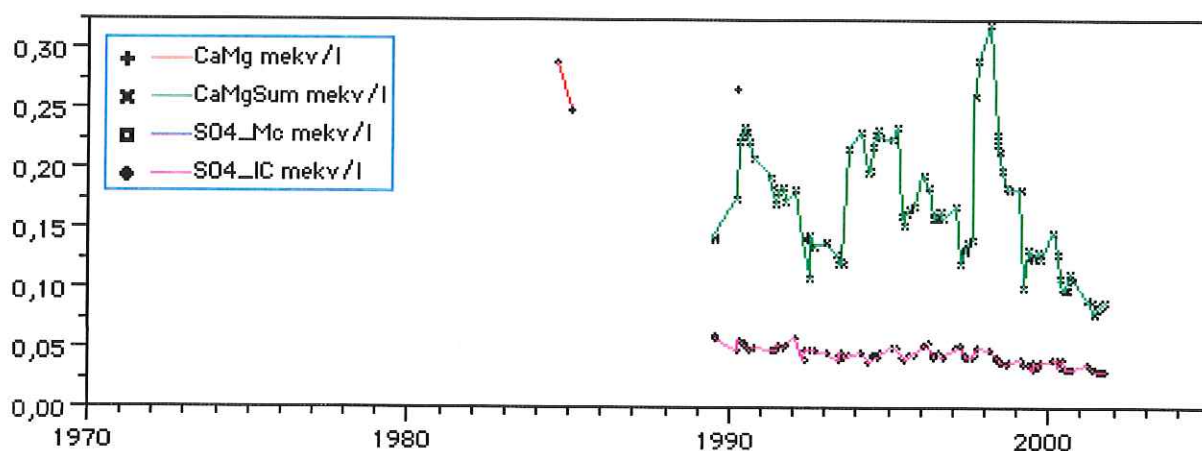
Datatillgången för Bösjön är begränsad. Prover tagits vid försurningsinventeringar och fiskeundersökningar och finns redovisade i DMN (Databas Miljö-och Naturvård) och i Nyberg et al (1986). Kalkningsuppföljning finns också redovisad i DMN.

Före kalkning hade sjön ett pH strax under 6 och alkaliniteten var mycket liten eller försumbar (figur 23a). Mellan de olika kalkningarna (sjö+våtmark) sjönk pH till strax under 6 och alkaliniteten tangerade eller underskred 0,05 mekv/l. År 2001 tangerade pH 5,5 och alkaliniteten var försumbar. Kalkningsinsatserna framgår av halten kalcium+magnesium (figur 23b). Sulfathalten låg på en låg "norrlandsnivå" och hade mycket obetydliga säsongvariationer. Den sjönk ca en tredjedel under IKEU-perioden.

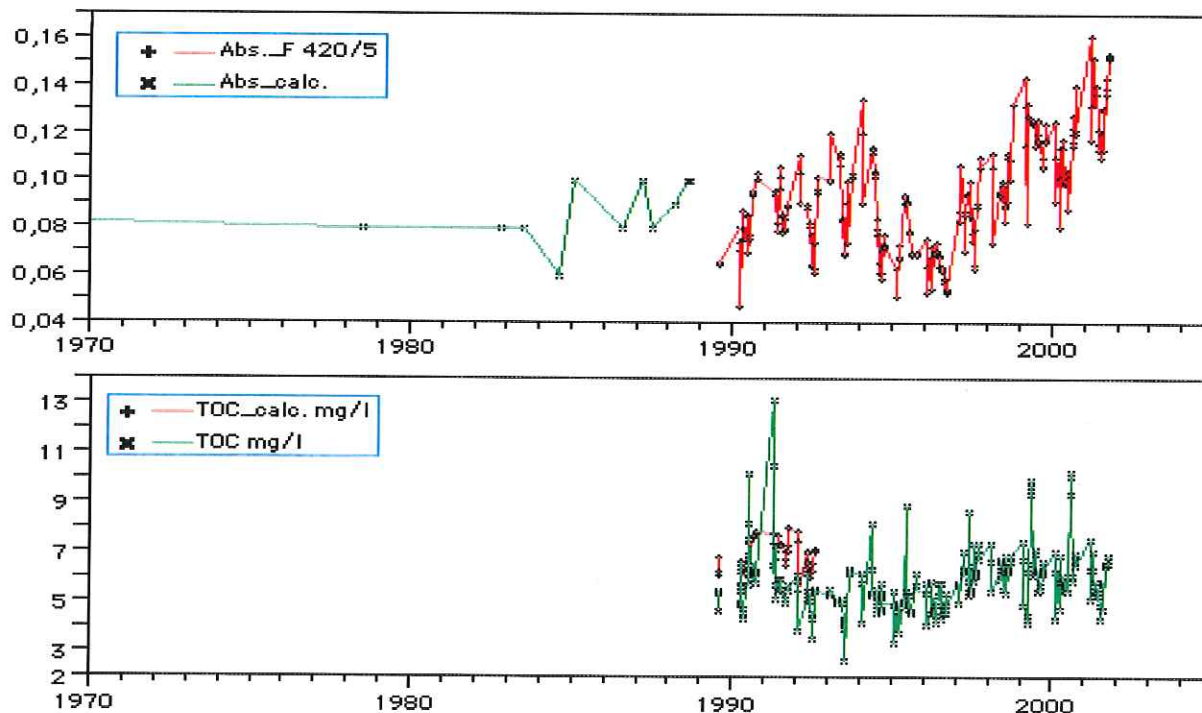
Siktdjupet är ca 4 m i Bösjön och absorbansen är tämligen låg. Den är också mycket variabel (figur 24). Dels framgår den ökning de senaste fyra åren som är typisk för de flesta IKEU-sjöarna. Dels syns en sänkt absorbans under 3 år i mitten av 1990-talet som



Figur 23a. Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Bösjön. Linjer markerar kriterier för kalkning ( $Alk=0,05$ ,  $pH=6,0$ ) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet ( $pH=5,4$ ,  $Alk=0,00$ ).



Figur 23b. Kalkningseffekt i Bösjön beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg). Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen ( $SO_4$ ).



Figur 24. Halten av organiskt material i Bösjön beskriven med olika metoder. Vattenfärg anges dels som mätt absorptions, dels som beräknad absorptions omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas som direkta mätvärden.

beln (Appelberg 1995).

finns antydd i en del andra sjöar men är tydligast i Bösjön.

TOC-halten följer liksom i övriga sjöar inte helt vattenfärgens variation. Trots att sjön inte är särskilt rik på organiskt material har syrgashalten tio gånger under IKEU-perioden legat mellan 0 och 1 mg O<sub>2</sub>/l.

## Tryssjön

Vattenkemiska data från Tryssjön före IKEU-perioden har hämtats från DMN och dess föregångare KRUT samt till lika stor del från ITM:s lab-databas.

När kalkningarna startades fanns data från en alarmerande oktobersituation med pH 4,4 och utan alkalinitet (figur 25a). Kalkningarna omfattade först våtmarkskalkning (streck i figuren) och kalkbrunnar. De gav en alkalinitet som oftast låg under 0,05 mekv/l och pH-vär-

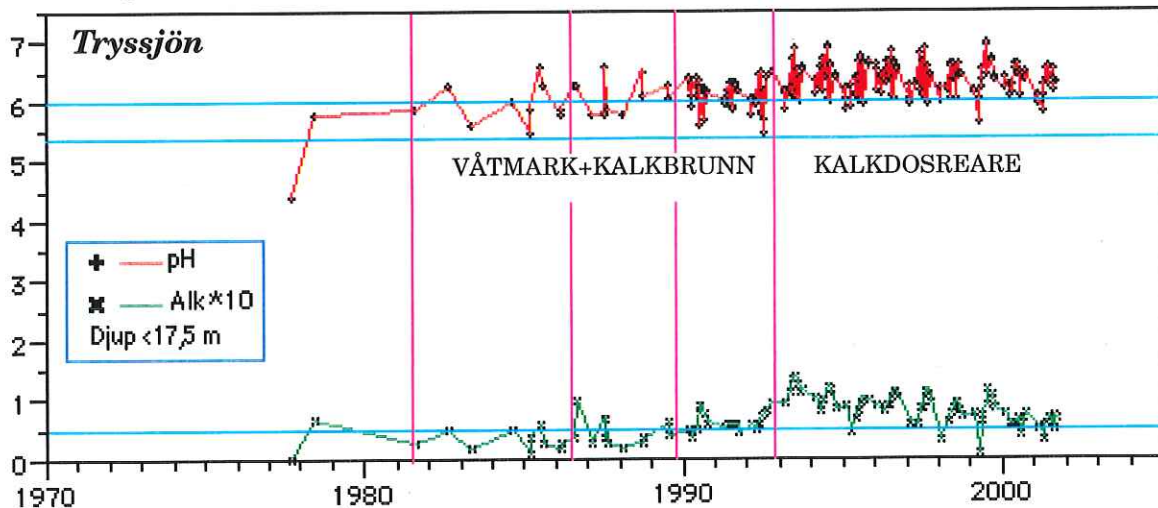
den mellan 5,5 och 6,5. Med kalkdoserare, insatt från 1993, har pH-värdet med enstaka undantag legat över 6,0 (figur 25a).

Koncentrationen av kalcium+magnesium för att nå dessa mål framgår av figur 25b.

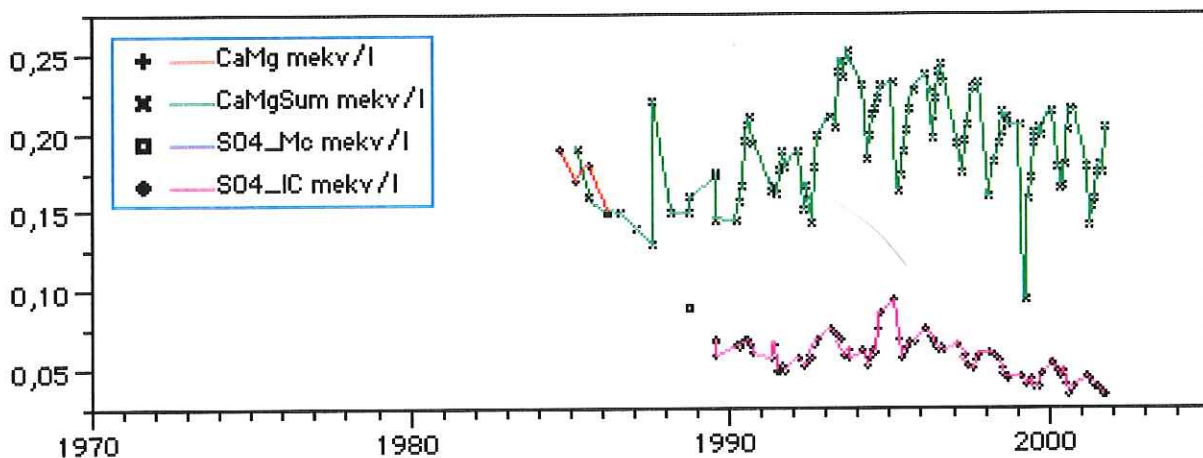
Sulfathalten ligger på den låga "norrlandsnivån" under IKEU-periodens första hälft. Den minskar sedan snabbt under periodens andra hälft med ca. två tredjedelar till 0,01 mekv/l som lägst. Om detta speglar tillförseln av starka syror till sjön bör deras bidrag till sjöns surhet nu vara mycket litet.

Bösjön har ett siktdjup på 2-3 m och ett tämligen brunt vatten med absorbansen ca. 0,25 (figur 26, obs. skalan). Absorbansen har kontinuerligt ökat under IKEU-perioden och möjligen också tidigare. Absorbansen har således i detta fall ökat även före des fyra sista åren. Även TOC tycks öka långsamt under perioden i motsats till förhållandena i många andra sjöar.

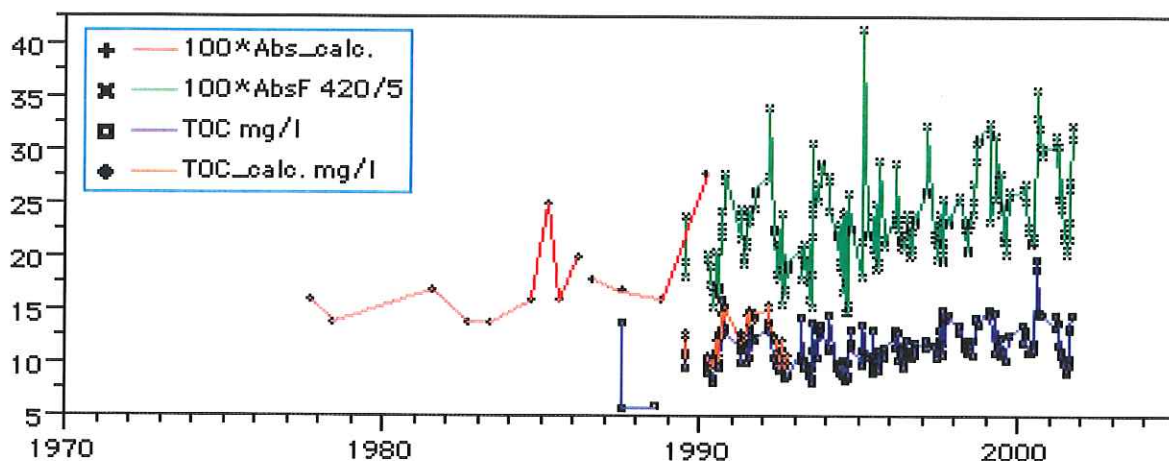
Sjöns rikedom på organiskt material har



Figur 25a. Kalkningar (vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Tryssjön. Linjer markerar kriterier för kalkning (Alk=0,05, pH=6,0) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet (pH=5,4, Alk=0,00).



Figur 25b. Kalkningseffekt i Tryssjön beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg). Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen (SO<sub>4</sub>).



Figur 26. Halten av organiskt material i Tryssjön beskriven med olika metoder. Vattenfärg (obs skalan) anges dels som mätt absorbans, dels som beräknad absorbans omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas som direkta mätvärden och beräknade från permanganattal.

lett till en tämligen stor syrgastäring i bottenvattnet. Vid sex tillfällen under IKEU-perioden har syrgashalten varit under  $1 \text{ mgO}_2/\text{l}$  och vid 2 av dessa har syrgas saknats helt. Vid mycket låga syrgashalter i bottenvattnet har fosforhalter mellan  $30$  och  $60 \mu\text{g P/l}$  uppmätts.

### Nedre Särnamannasjön

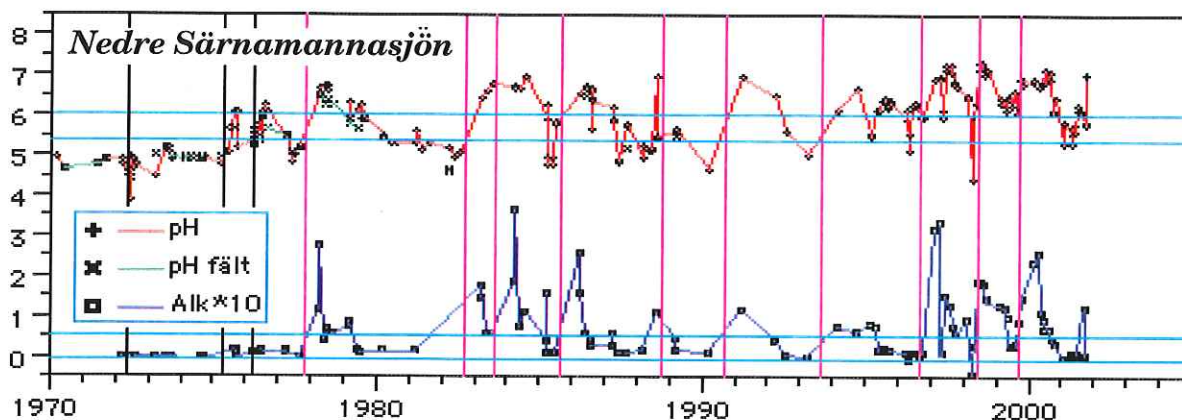
Sedan länge har fiskebiologiska undersökningar gjorts i flera sjöar i Fulefjällsområdet. Övre och nedre Särnamannasjöarna tillhör de mindre av dessa sjöar. En decimering av fiskbestånden kopplades tidigt samman med det sura vattnet (Lindström & Andersson 1981). Som följd av problemen har en omfattande vattenkemisk mätserie skapats bl. a. från Nedre Särnamannasjön.

Data har hämtats från Hansson (1974), Lindström & Andersson (1981), Lindström et al (1984), Lindström (1998) samt från mätserier

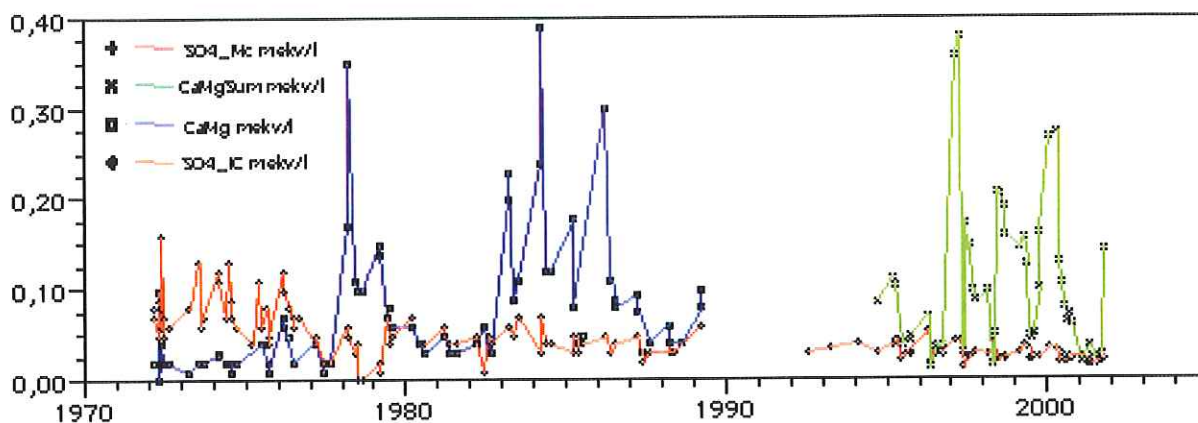
i ITM:s lab-databas. Analyser från laboratoriets tid inom Naturvårdsverket ingår. Data från kalkningsuppföljningen har hämtats i DMN- och KRUT-databaserna. Datum för tre kalkningstillfällen före 1977 som inte anges i DMN-kalk databas har hämtats i Lindström et al (1984).

Av pH-utvecklingen i sjön framgår att pH låg kring 5 eller lägre under många år efter den första misslyckade kalkningen (figur 27a). I den fortsatta verksamheten har visserligen pH kunnat upprätthållas på avsett sätt under perioder men återfallen till pH-värden under 5,0 har varit många. Vid alla grava återfall borde alkaliniteten ha varit noll, liksom vid återfall till  $\text{pH} < 5,4$ . Så är inte alltid fallet vilket kan peka på problem med någon av analyserna.

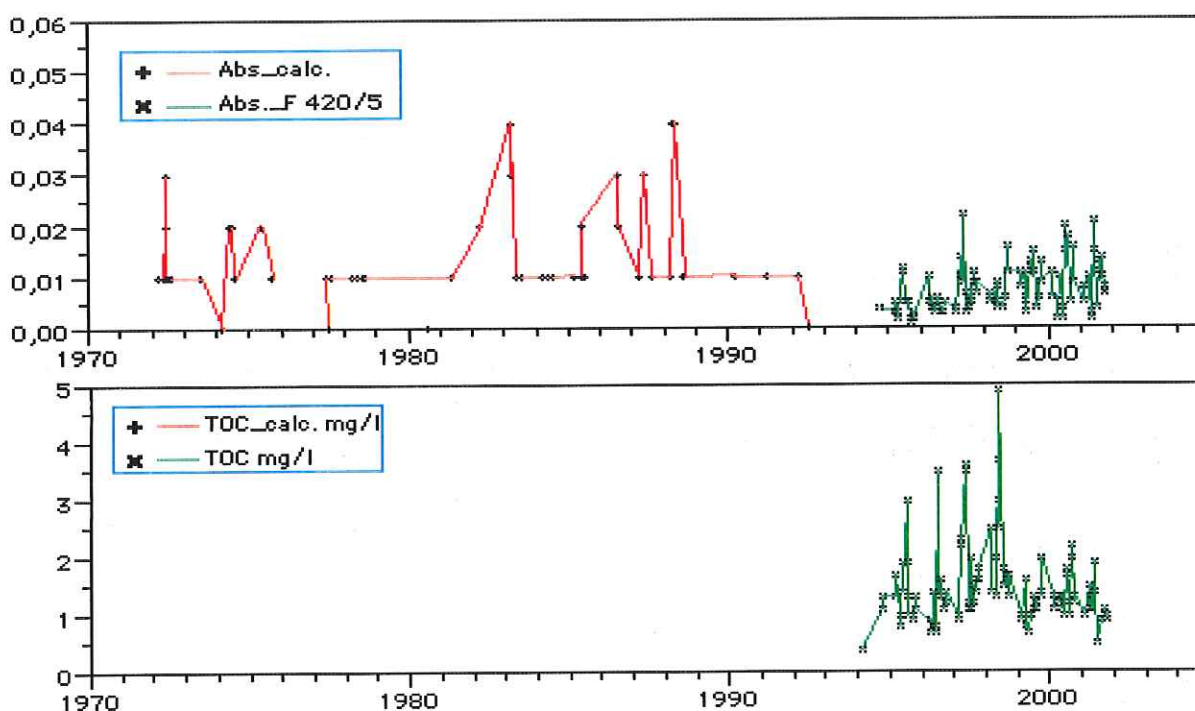
Kurvan för halterna av kalcium+magnesium visar att halterna före kalkning legat omkring  $0,02 \text{ mekv/l}$  (figur 27b). "Återfall" till denna nivå har förekommit flera gånger under



Figur 27a. Kalkningar (violettera vertikala streck) och utvecklingen av pH och alkalinitet i Nedre Särnamannasjön. Svarta vertikallinjer anger kalkningar enligt Lindström et al (1984). Horisontala linjer markerar kriterier för kalkning ( $\text{Alk}=0,05$ ,  $\text{pH}=6,0$ ) samt försumbar buffertkapacitet för kolsyrasystemet ( $\text{pH}=5,4$ ,  $\text{Alk}=0,00$ ).



Figur 27b. Kalkningseffekt i Nedre Särnamannasjön beskriven som summa kalcium- och magnesiumhalt (CaMg). Sulfathalten speglar främst svavelsyradepositionen ( $\text{SO}_4$ ).



Figur 28. Halten av organiskt material i Nedre Särnamannasjön beskriven med olika metoder. Vattenfärg anges dels som mätt absorbans, dels som beräknad absorbans omräknat från vattenfärg mätt som platinaenheter. TOC visas som direkta mätvärden och beräknade från permanganattal.

kalkningsperioden. Det är tydligt att bakgrundsnivån åter nåddes så sent som år 2001 då uppenbarligen ingen "extra" kalk tillfördes sjön.

Sulfathaltens utveckling i Nedre Särnamannasjön är väl belagd (figur 27b). Före 1975 ligger sulfathalten högre än de "norrlandsnivåer" under 0,1 mekv/l som registrerats i övriga IKEU-sjöar. Den snabba avklingningen efter 1975 ger sådana nivåer som sedan ytterligare minskar och stabiliseras. Totalt har halten sjunkit med ca. tre fjärdedelar sedan mätseriens början.

Sjöns läge över trädgränsen innebär att vattnet är mycket klart och har låg TOC-halt.

En svag ökning av absorbansen under IKEU-perioden kan skönjas, medan tidigare mätningar av vattenfärg inte kan värderas på grund av mätosäkerheten i mycket klara vatten (figur 28).

Mätningarna av TOC speglar utöver halten humusämnen i vattnet även mängden partiklar och löst färglöst organiskt material som bildas i sjön. Det är detta som ger de utpräglade sommartoppar av TOC som har registrerats under IKEU-perioden i sjöar med låg vattenfärg (litet humusinflytande) och större inflytande av sjöns egen produktion (figur 28).



# Referenser

- Ahl, T. 1968. Limnologiska studier i Malingsbo-Klotenregionen. 2. Jonsammansättning, närhalter och organisk substans.. Medd. Mälarundersökningen 18.
- Alenäs, I. 1979. Rapport över biologiska och fysikalisk-kemiska provtagningar för kalkningsprojektet Härskogen 1977-78. Göteborg. Göteborg 1979-01-15. Institutet för Vatten och Luftvårdsforskning. 25 p.
- Alenäs, I. 1986. Kalkningsprojektet Härskogen 1976-86. Vattenkemisk och biologisk respons på kalkningsåtgärder i sju västsvenska sjöar. IVL Rapport B 846. 23 p. Göteborg. Göteborg 1979-01-15. Institutet för Vatten och Luftvårdsforskning. 25 p.
- Alm, G. 1928. Fiskeribiologiska undersökningar i Åfvavattnen. Stockholms Sportfiskeklubb. Årsbok 1927-1928, s. 5- 19.
- Almer, B. 1972. Försurningens inverkan på fiskbestånd i Västskustsjöar. Sötvattenslaboratoriet Information 1972:12.
- Almer, B. 1972. Försurningens inverkan på fiskbestånd i Västskustsjöar. Sötvattenslaboratoriet Information 1972:12.
- Andersson, I. 1977. Fysikalisk-kemiska och biologiska undersökningar i sjöar inom Härskogens naturområde. Opublicerad rapport IVL, Göteborg.
- Andersson, B. 1972. Abborrens näringsval i försurade västskustsjöar. Information från Sötvattenslaboratoriet nr 17.
- Andersson, G. 1971. Vattenkemi och långtidsmässiga förändringar i Anebodaområdets sjöar. Avhandling, Limnologiska inst., Lund.
- Andersson, P. 1995. Liming strategies and effects: the Prästvallsbäcken stream case study. I: Henrikson, L. & Brodin, Y.W. (eds.) Liming of acidified surface waters; a Swedish synthesis. Springer Verlag, Berlin.
- Andersson, P., Borg, H. & Kärrhage, P. 1991. Kalkningseffekter på kvicksilver i fisk. Läget efter genomförda åtgärder i 19 typsjöar Naturvårdsverket, Rapport 3883.
- Andersson, P., Borg, H. & Kärrhage, P. 1991. Kalkningseffekter på kvicksilver i fisk. Läget efter åtgärder i 19 typsjöar. Projekt Kalkning-Kvicksilver-Cesium. Naturvårdsverket Rapport 3883.
- Andersson, P., Borg, H. & Kärrhage, P. 1991. Kalkningseffekter på kvicksilver i fisk. Läget efter åtgärder i 19 typsjöar. Projekt Kalkning-Kvicksilver-Cesium. Naturvårdsverket Rapport 3883.
- Andersson, P., Borg, H., Johansson, K. & Kulinski, I. 1982. Effects of acidification on the sedimentation of metals in forest lakes. Naturvårdsverket, NE-projekt 25.
- Andersson, P., Borg, H., Olsson, B., Nilsson, Å. & Håkanson, L. 1989. Bakgrundstillstånd och genomförda åtgärder i PU-laboratoriets sjöar. Projekt kalkning-kvicksilver-cesium. Naturvårdsverket, Rapport 3608.
- Andersson, P., Borg, H., Olsson, B., Nilsson, Å. & Håkanson, L. 1989. Bakgrundstillstånd och genomförda åtgärder i PU-laboratoriets sjöar. Projekt Kalkning-Kvicksilver-Cesium. Naturvårdsverket Rapport 3608.
- Andersson, P., Borg, H., Olsson, B., Nilsson, Å. & Håkanson, L. 1989. Bakgrundstillstånd och genomförda åtgärder i PU-laboratoriets sjöar. Projekt Kalkning-Kvicksilver-Cesium. Naturvårdsverket Rapport 3608.
- Appelberg M., Ekström C., Hörnström E. 1990. Stora Härsjön – ett exempel på integrerad uppföljning av kalkningens effekter. Information från Sötvattenslaboratoriet Nr 1. Henrikson & Brodin 1995
- Appelberg, M. 1995. Liming strategies and effects: the Lake Gyltassjön case study. I: Henrikson, L. & Brodin, Y.W. (eds.) Liming of acidified surface waters; a Swedish synthesis. Springer Verlag, Berlin.
- Appelberg, M. 1995. Liming strategies and effects: the Lake Stora Härsjön case study. I: Henrikson, L. & Brodin, Y.W. (eds.) Liming of acidified surface waters; a Swedish synthesis. Springer Verlag, Berlin.
- Brundin L., 1949. Chironomiden und andere Bodentiere der südschwedischen Urgebirgseen. Rep. Freshw. Res. Drottningholm 30: 473:482.
- Dickson W., Hörnström E., Ekström C., Almer B. 1975. Rödingsjöar söder om Dalälven. Information från Sötvattenslaboratoriet Nr 7.
- Dickson W., Hörnström E., Ekström C., Miller U. 1973. Försurningens inverkan på västskustsjöar. Information från Sötvattenslaboratoriet Nr 4 och SNV publ. 1973:7.
- Eriksson, F., Hörnström, E., Mossberg, P. & Nyberg, P. 1982. Ekologiska effekter av kalkning i försurade sjöar och vattendrag. Information Sötvattenslab. Drottningholm 32.
- Eriksson, H. Vattenkemiska effekter av skogsbrand och brandsläckning – Tyresta Nationalpark, Stockholm, Sverige. Examenarbete 20p, Inst. för Biologi & Miljövetenskap, Högskolan i Kalmar.
- Fiskenämnden 1981. Preliminär redovisning

- av kalkning av 7 sjöar i Norra Bohuslän. Fiskeränämnden och Statens naturvårdsverk frb.1981
- Grönberg B., Ramberg, L. och Winbladh 1967. Limnologiska studier i Malingsbo-Kloten-regionen. 1. Fysikalisk-kemiska faktorer. Medd. Mälarundersökningen 18.
- Grönberg B., Ramberg, L. och Winbladh 1967. Limnologiska studier i Malingsbo-Kloten-regionen. 1. Fysikalisk-kemiska faktorer. Medd. Mälarundersökningen 19.
- Hanson, M. 1974. Zooplankton i fulufjällsjöar med lågt pH. Information Sötvattenslab. Drottningholm 5.
- Hushålln. sällsk. 1988. Redovisning av kalkningsprojekt Vammsjöarna m.fl. i Strömsåns vattensystem. Strömstads och Tanums kommuner. 1982-1987. Hushållningssällskapet, Göteborgs- och Bohus län. Göteborgs och Bohus läns fiskevattenägarförbund.
- Hushålln. sällsk. 1992. Nätprovfisken i sju sjöar inom Tanums och Strömstads kommuner 1983-1991. Hushållningssällskapet, Göteborgs- och Bohus län.
- Höckenström 1927. Stockholms Sportfiskeklubb. Årsbok 1927-1928, s. 5- 19.
- Hörnström E. och Ekström C. 1983. pH och näringseffekter på plankton i västkustsjöar. SNV PM 1704.
- Hörnström E., Ekström C., Andersson P. 1992. Tio mellansvenska sjöar. Kalkningseffekter på plankton och vattenkemi. SNV rapport 4048.
- Hörnström, E., C. Ekström, U. Miller & W. Dickson. 1973. Försurningens inverkan på västkustsjöar. Information från Sötvattenslaboratoriet, Nr 4.
- Juhlin, L. 1988. Glacialmarina relikta kräftdjur i Västmanländska sjöar. Länsstyrelsen i Västmanlands län Nr 4: 1988.
- Lang, K. 1931. Faunistisch-ökologische Untersuchungen in einigen seichten oligotrophen bzw. Dystrophen seen in Südschweden. Kgl. Fysiogr. Sällsk. Handl. N.F. 42:18.
- Lindström, T. & Andersson, G. 1981. Population ecology of salmonid populations on the verge of extinction in acid environments. Rep. Inst. Freshwat. Res., Drottningholm 59:81-95.
- Lindström, T., Dickson, W. & Andersson, G. 1984. Reclaiming acid high mountain lakes by liming: A progress report. Rep. Inst. Freshwat. Res., Drottningholm 61:128-137.
- Lindström T. 1998. Short-term Changes of Crustacean Plankton Reproduction and Juvenile Survival in some Acidified and Limed High Mountain Lakes. Nordic J. Freshw. Res. 74:127-140.
- Lst F 1978. Försurningsläget i Jönköpings läns sjöar 1977. Utredning av en arbetsgrupp.
- Lst U 1978. Försurningssituationen i Västmanländska sjöar sommaren 1977. Länsstyrelsen i Västmanlands län Informerar. 1978:2 .
- Lst U 1978. Undersökning av bergslagssjöar i Västmanlands län 1978. Del II Fysikalisk-kemiska förhållanden och bottenfauna. Länsstyrelsen i Västmanlands län Informerar 1980:29.
- Lst U 1984. Försurningssituationen i västmanländska sjöar 1980 och 1981. Länsstyrelsen i Västmanlands län Informerar 1984: 3.
- Lönerblad, G. 1931. Zur kenntnis der Chemie einiger humusseen. Arch Hydrobiol. 22.
- Malmer, N. 1961. Some ecological studies on lakes and brooks in south Sweden. Bot. Notiser 114.
- Mossberg, P. & Nyberg, P. 1976. Försurningseffekter på bottenfauna och fisk i Västra skälsjön. Information, sötvattenslab., Drottningholm Nr 9.
- Nyberg P. 1998. Biotic effects in planktonic crustacean communities in acidified Swedish forest lakes after liming. Water air and Soil Pollution 101:257-288.
- Nyberg, P 1995. Liming strategies and effects: the Lake Västra Skälsjön case study. I: Henrikson, L. & Brodin, Y.W. (eds.) Liming of acidified surface waters; a Swedish synthesis. Springer Verlag, Berlin.
- Nyberg, P., Appelberg, M. & Degerman & Degerman, E. 1986. Effectsof liming on crayfish and fish in Sweden. Wat. Air Soil Poll. 31:669-687.
- Nyberg, P., Appelberg, M. & Degerman, E. 1986. Effects of liming on crayfish and fish in Sweden. Wat. Air Soil Poll. 31: 669-687.
- Ålind, P. 1981. Undersökning av Bergslags-sjöar i Västmanlands län 1978 - Provfiske i 37 sjöar. Fiskeinformation 1981:23



## Appendix 2:

### Vattenkemiska analysmetoder under 1900-talet

Här redovisas en förteckning över kända vattenkemiska analysmetoder, som använts för i första hand naturvatten. Syftet är att sammanställa använda metoder och om möjligt tider när de användes. För några parametrar kan de olika metodernas noggrannhet värderas tack vare olika litteraturuppgifter.

Under början av 1970-talet startade publicering av svensk standard för vattenkemiska analyser och något senare påbörjades interkalibreringar för att förbättra analysernas kvalitet. Situationen under denna period utvärderas i ett kapitel.

Försök att värdera kvaliteten på äldre vattenkemiska resultat görs.

#### ÄLDRE ANALYSMETODER

I detta avsnitt redovisas analysmetoder som använts fram till slutet av 1960-talet.

##### *pH-värde*

pH-värdet är ett centralt mått för bedömning av surhet. De tidigaste bestämningarna gjordes med indikatorer (kolorimetriskt). Senare kom potentiometriska bestämningar med i början mindre tillförlitliga elektroder (tabell 1).

Fenolrött används vid pH-intervallet 6,8-8,4, medan bromthymolblått fungerar vid 6,0-7,6. Eventuellt har brom(klor)-fenolrött använts vid lägre pH-värden (jfr Stand. Meth. 1936)

Tabell 1. Metoder för bestämning av pH-värde.

Metod	År	Referens
Kolorimetriskt	1924-25	Eriksson (1929)
Kinhydronelektrod och dubbelkilskolorimeter	1929-37	Lohammar (1938)
Kolorimeter	1938	Åberg & Rodhe (1942)
Komparator bromthymolblått fenolrött	1938	Du Rietz m.fl. (1939)
Komparator, bromthymolblått	1941-47	Lillieroth (1950)
Kolorimeter	1942	SKTF (1942)
Potentiometriskt	1942	SKTF (1942)
Komparametr, kinhydronelektrod och glaselektrod	1946	Sjörs (1948)
Kolorimeter	1946	Almestrand (1951)
Glaselektrod	1947-48	Almestrand (1951)
Komparator, bromthymolblått fenolrött	1947-48	Florin (1957)
Glaselektrod	1957-58	Malmer (1961)
Kolorimetriskt eller potentiometriskt	1966	Kungl. Medicinalst. (1966)

Ohle (1940) anger att potentiometriska mätningar i nästan alla fall ("fast sämtlich") ger lägre mätvärden än de som anges av andra forskare, vilka använt indikatormetoder (Bjerrum-Arrhenius dubbelkilskolorimeter).

Liander (1934) anger att kinhydronelektroden tillför vätejoner och att "felet i pH-bestämningen i vatten med svag eller ingen buffertverkan uppgår till 0,1-1 enheter. I samma uppsats utvärderas pH-analyser med indikatorer. Hans kritik av den kolorimetriska metoden är kraftig. "Den allvarligaste felkällan vid den kolorimetriska bestämningen av pH-värdet i vatten ligger i den ofta ytterst obetydliga buffertverkan hos vattnet, som omöjliggör en ens tillnärmelsevis riktig mätning, om icke särskilda åtgärder träffas."

Lohammar mätte såväl kolorimetriskt (dubbelkil) som med kinhydronelektrod. För 19 prover finns mätresultat för bägge metoderna. Endast för ett prov är pH-värdet mätt med elektrod lägre än motsvarande indikatormätning. För hans uppsättning av indikatorlösningar och elektrod-mätningar gäller:

$$\text{pH}_{\text{indikator}} = -1,75 + 1,21 * \text{pH}_{\text{elektrod}} \quad r^2 = 0,94 \quad n = 19$$

Hans resultat visar att bestämningar med elektrod ger snarast högre värden än den kolorimetriska metoden, en bild som alltså motsäger Liander's uppgifter.

Du Rietz (1938) visar på ett "saltfel" vid kolorimetriska bestämningar som beror på att jonstyrkan i buffertlösningar för kalibrering är avsevärt högre än jonstyrkan i naturvatten. Han beräknar detta fel till mellan +0,1 och +0,2 enheter beroende på indikator. Denna korrektion har bl.a. använts av Sjörs (1948). Korrektionen kan inte behövas vid användning av dubbelkils-kolorimeter.

Sjörs (1948) jämförde indikator och elektrod-mätningar i myrvatten med ofta låga pH-värden:

$$\text{pH}_{\text{indikator}} = -0,26 + 0,92 * \text{pH}_{\text{elektrod}} \quad r^2 = 0,99 \quad n = 14$$

Han jämförde dessutom mätningar med kinhydron- och glaselektroder. Kinhydronelektroden gav som medelvärde 0,2 enheter lägre värden än glaselektroden.

Blakar & Digernes (1948) påpekar att indikatorerna bromtymolblått och bromkresolpurpur kraftigt höjer pH-värdet i det sura området. Höjningar på 0,4 till 0,7 enheter nämns.

Enligt SKTF (1942) kan en potentiometrisk bestämning av pH-värdet göras med vätgas-, kinhydron-, antimon- eller glaselektrod. Inga mer detaljerade anvisningar ges.

Fortfarande saluförs elektroder för mätning i naturvatten som inte skall användas för sådana. Bjärnberg (1983) visade att avvikelser på 0,2 -0,5 enheter kan förekomma.

**Slutsats:** Av denna genomgång framgår att tidiga bestämningar av pH-värden kan vara felaktiga oberoende av analysmetod. Men även senare bestämningar kan vara behäftade med okända fel beroende på dålig glaselektrod.

## Vattenfärg

Vattenfärgsmätningar finns för ett stort antal vatten. Den nu vedertagna metoden med Pt-Co lösning för kalibrering publicerades av Hazen 1892. Men två andra sämre reproducerbara metoder har använts i Sverige, nämligen karamellfärg och metylorange (tabell 2).

Vattenfärg har av Thunmark (1937) angivits med metylorangestandard för Gyslättsjön.

Åberg och Rodhe (1942) jämförde metylorangemetoden med den allt vanligare platina-

Tabell 2. Metoder för bestämning av vattenfärg.

Metod	År	Referens
Karamellskala	1916-24	Eriksson (1929)
Pt-Co (Hazen)	1924-25	Eriksson (1929)
Komparator Pt-Co) med Pt-lösning	1938	Åberg & Rodhe 1942
Metylorange	XX	Thunmark (1937)
Metylorange och Pt-Co	?	Thunmark (1945)
Metylorange	1941-43	Lillieroth (1950)
Kolorimeter (Hazen)	1942	SKTF (1942)
Pt-Co (Hazen)	1943	Lillieroth (1950)
Kolorimeter (Hazen)	1946-7	Almestrand (1951)
Komparator (Hellige)	1957-58	Malmer (1961)

koboltkloridstandarden (Hazen) och fann en bättre överensstämmelse mellan provers färg och Co-Pt-standarden. De bestämde (p.88) en omräkningsfaktor så att 1/100 mg metylorange /l motsvarar 2,8 mg Pt/l. Thunmark (1945) fastställde, baserat på egna mätningar, omräkningsfaktorn till 2,7.

**Slutsats:** Trots kritik av metylorange-metoden torde resultat acceptabelt kunna räknas om till Pt-Co skalan. Användning av komparator kan ge felaktiga värden om färgskivor med färgen i gelatinskikt använts. Dessa bleks nämligen av solljus.

### Permanganatförbrukning (organiskt material)

Bestämningar av organiskt material i vatten har skett med kaliumpermanganat som oxidationsmedel (tabell 3). Många olika metodvarianter finns (Wilander 1988). En jämförelse för ett sötvatten mellan Scan-W metoden (svensk standard SIS 028111) visar inte på någon avgörande skillnad mellan dessa metoders resultat (Karlgrén & Ekedahl 1971).

Tabell 3. Metoder för bestämning av permanganattal (förbrukning.).

Metod	År	Referens
100 ml 5 ml utsp. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 ml 0,01 N KMnO <sub>4</sub> vattenbad 20 min	1942	SKTF (1942)
100 ml 1 ml konc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 ml 0,1 N KMnO <sub>4</sub> vattenbad 20 min. oxalat	1946-47	Almestrand (1951)
Som ovan	1966	Kungl. Medicinalstyrelsen (1966)

Omräkning mellan permanganattal och COD<sub>Mn</sub> görs stökiometriskt:

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = \text{Perm}/3,95.$$

Eftersom det inte finns någon stökiometrisk relation mellan permanganatförbrukning (eller COD<sub>Mn</sub>) och TOC måste man använda sig av empiriska relationer.

Utgående från analyser på vatten från referenssjöar (med TOC <25 mg/l) har en relation beräknats:

$$\text{TOC} = 1,79 + 0,197 * \text{KMnO}_4 \quad n = 6008 \quad r^2 = 0,858$$

**Slutsats:** Analysmetoden är relativt robust. Det finns inga publicerade jämförelser mellan de olika metoderna. Man får därför anta att de ger ganska likartade resultat.

Tabell 4. Kända datum för temperaturer använda vid konduktivitetmätningar.

Temperatur	År	Referens
18	1938	Åberg. & Rodhe, 1942
18	1941-47	Lillieroth (1950)
18	1942	SKTF (1942)
18	1946-47	Almestrand (1951)
18	1947-48	Florin (1957)
20	1930-37	Lohammar (1938)
20	1938	Du Rietz (1939), analys Lohammar
20	1957-58	Malmer (1961)
20	1957-58	Ransaren/Kultsjön (Ö. Lindgren 1963)
20	1961	Karlgrén Vattenkemiska analysmetoder
20	1966	Kungl. Medicinalst. (1966)
25	1974	Svensk standard 1974-07-01

## Elektrolytisk ledningsförmåga, Konduktivitet

Bestämningar av konduktivitet har kunnat göras med god noggrannhet sedan länge. Av betydelse är, som alltid, att kalibreringar skett på korrekt sätt. Eftersom konduktivitet påverkas av temperaturen och den har mätts vid olika temperaturer måste en korrigering göras så att värden kan jämföras (tabell 4). För vatten med "normalsammansättning" kan korrektion till nutida 25°C-standard göras. Enligt ISO EN 27 888 skall värden för:

18° C multipliceras med 1,168

20° C – " – 1,116

Vätejonen har en mycket större ekvivalent jonledningsförmåga än övriga katjoner. Därför kan man för sura vatten beräkna en korrigerad konduktivitet (jfr Sjörs 1948) och på så sätt få ett mått på koncentrationen av övriga katjoner i vattnet. Denna korrektion bör ske innan korrektion för temperatur görs.

$$H^+_{\text{korrr}} = F \cdot 10^{-\text{pH}}$$

Där F= 31400 vid 18°, 32500 vid 20° och 35000 vid 25°.

**Slutsats:** Bestämningar av konduktivitet har gjorts med instrument som måste kalibreras med KCl-lösningar för att kunna användas rätt. Därmed bör mätningar av konduktivitet vara tillförlitliga. Tiden för byte av mättemperaturen från 18 till 20° är ej fast. Däremot torde ändringen till 25° ha skett ganska snart efter införande av svensk standard 1974, sannolikt fr.o.m. 1975. Korrigeringar för temperaturens effekt kan göras med stor precision.

## Alkalinitet

Alkalinitet bestäms genom acidimetrisk titrering (tabell 5), i princip med hög noggrannhet och precision. Men resultatet är bortsett från noggrannheten i analysarbetet dessutom beroende av slutpunkten för titreringen. Denna har varierat mellan olika analytiker. Standard Methods (1936) anger pH 4,0 som lämplig slutpunkt, vilken synliggörs med t.ex. metylorange som indikator. Detta pH-värde är lägre än ekvivalenspunkten. Det innebär att alkaliniteten systematiskt och felaktigt blir högre vid lägre alkalinitet. Om enbart karbonatalkalinitet styr kan felet vid användning av metylorange beräknas enligt följande:

$$F = 10^{-4} \cdot 10^{-\frac{-\log\left(\frac{\text{alk}}{1000}\right) + 6,3}{2}}$$

F = förhöjning (mekv/l) orsakad av karbonatalkalinitet  
alk= uppmätt alkalinitet med metylorangeindikator

Tabell 5. Metoder för bestämning alkalinitet. Indikatorns omslagspunkt angiven.

Slutpunkt	År	Referens
Metylorange 4,0	1936	Standard Methods (1936)
Metylorange 4,0	1938	Åberg & Rodhe (1942)
Metylorange 4,0	1941-47	Lillieroth (1950)
Metylrött 5,0	1942	SKTF (1942)
Metylorange 4,0	1946-47	Almestrand (1951)
Bromkresolgrönt ca 5	1947-48	Florin (1957)
Surgörning och återtitrering 5,6	1955(68)	IMI (Ahl 1972)
Bromkresolgrönt-metylrött	1957-58	Malmer (1961)
SBV-indikator 5,4	1958	Karlgren 1958 (1961)
SBV-indikator 5,4	1965	KTH (Ahl 1972)
bromkresolgrönt-metylrött pH 5,0-5,1	1966	Kungl. Medicinalst. (1966)
SBV-indikator 5,4	ca 1970	Ahlgren & Ahlgren (1970)

Dessutom blir värdet för ett humöst vatten högre än om bestämningen sker vid titrering till 5,4, då nästan bara karbonatalkalinitet bestäms. Om uppgifter finns om halten organiskt material bör viss korrigeringsfaktor göras.

Användningen av metylorange diskuteras av Kramer m.fl. (1986). Dels varierar tolkningen mellan olika beskrivningar, dels är pH-värdet för ekvivalenspunkten för jonsvaga vatten högre än den valda slutpunkten för titreringen. Således är ekvivalenspunkten vid en alkalinitet på 0,1 mekv/l 5,18, dvs en övertitrering sker med ett för högt värde som resultat. Kramer m.fl. (1986) anger att överskattningen för alkalinitet bestämd med metylorange kan vara ganska stor; upp till 0,091 mekv/l.

Metylrött ger ett färgomslag vid omkring pH 5,0. SKTF's metod innebär dessutom kokning av provet för avdrivning av bildad koldioxid efter den första titreringen med syra, därmed får denna bestämning betydligt bättre precision än de med metylorange.

Noggrannheten för analysen torde kunna vara god för alla metoder.

**Slutsats:** Titrering med metylorange som indikator sker med omslag vid pH-värdet ca 4,0. Det innebär att alkaliniteten systematiskt och felaktigt blir högre vid lägre alkalinitet.

### **Hårdhet; kalcium+magnesium**

Hårdhetsbestämningar har stor betydelse för konsumtionsvatten och praktiska mätmetoder publicerades därför tidigt (tabell 6).

Tabell 6. Metoder för bestämning hårdhet (kalcium+magnesium).

Metod	År	Referens
Clark's soap	1934	Stålberg (1939)
Spektralanalys	1930-35	Lohammar (1938)
Clark's soap	1941-47	Lillieroth (1950)
Palmitat (Blacher's metod)	1942	SKTF (1942)
Palmitat	1947-48	Florin (1957)
EDTA titrering	1957-58	Malmer (1961)
EDTA titrering	ca 1961	Karlgren Vattenkemiska analysmetoder
EDTA titrering	1965	KTH (Ahl 1972)
EDTA titrering	1966	Kungl. Medicinalst. (1966)
EDTA titrering	1970	KTH (Jönsson 1971)
EDTA titrering	ca 1970	Ahlgren & Ahlgren
AAS	(1972)	SNV (Ahl 1972)

Clark's metod med oleatsåpa anses "mindre lämplig för de flesta naturliga vatten om noggranna resultat eftersträvas" (Liander 1936). Användning av palmitat ger enligt Liander mindre fel. Blacher utvecklade metoden och införde pH-förändring som indikator för ekvivalens i stället för skumbildning. Liander (1936) anser att Blacher's metod "är obetingat mera pålitlig, särskilt när palmitinsyra används".

Lohammar (1938) utförde alla analyser av katjoner med spektralfotometri. Han anger att bestämningarna hade ett medelfel på  $\pm 10\%$  för Ca, Na, K och Sr medan det var  $\pm 20\%$  för Mg.

Ekedahl och Rödell (1971) ansåg, grundat på en interkalibrering, att EDTA-titrering och AAS var "equally precise and accurate" medan flamfotometri gav mer variabla resultat.

**Slutsats:** Såväl EDTA-metodens resultat som mätningar med AAS kan anses goda.



## Kalcium och magnesium

I några fall analyseras kalcium och magnesium separat.

Kalcium har bestämts separat genom fällning som oxalat. Överskott av oxalat kan lätt titreras med permanganat. Alternativt avskiljs fällningen, löses i syra och kalciuminnehållet bestäms genom komplexometrisk titrering med EDTA (tabell 7).

Tidiga analyser av magnesium var gravimetriska genom fällning som fosfat (tabell 8).

Sondén (1930 sid 91) föredrar gravimetriska metoder framför de med tvållösningar (se hårdhet) "man känner sig på den säkra sidan, vilket är särskilt viktigt, då det gäller att lära känna ett vattens karaktär".

**Slutsats:** Äldre metoder för separat bestämning av kalcium och magnesium kan vara goda framför allt vid högre koncentrationsområden.

Tabell 7. Metoder för bestämning kalcium.

Metod	År	Referens
Titrering (oxalat)	1942	SKTF (1942)
Titrering (oxalat)	1946-47	Almestrand (1951)
Titrering EDTA av Ca-oxalat	1960	Karlgren (1962)
Titrering EDTA efter Mg-fällning	1974	SS 028119

Tabell 8. Metoder för bestämning av magnesium.

Metod	År	Referens
Gravimetriskt (fosfat)	1942	SKTF (1942)
Gravimetriskt (fosfat)	1946-47	Almestrand (1951)

## Sulfat

De äldsta metoderna baserades på gravimetrisk bestämning av utfälld baryumsulfat (tabell 9).

Turbidimetriska metoder (nefelometri), som ger snabbare analyser, har använts vid flera laboratorier. Metodiken kan ha hämtats från internationella publikationer. En svensk standard publicerades 1989. Den tycks inte ha kommit till användning i den formen tack vare att jonkromatografin etablerades som ledande metod (Naturvårdsverket 1991).

Tabell 9. Metoder för bestämning av sulfat.

Metod	År	Referens
Gravimetri	1930-37	Lohammar (1938)
Gravimetri	1946-47	Almestrand (1951)
Gravimetri	1957-58	Malmer (1961)
Acidimetrisk titrering (Mackereth)	ca 1961	Karlgren (1962)
Komplexometrisk titrering (EDTA)	1966	KTH (Ahl 1972)
Gravimetri	1966	Kungl. Medicinalst. (1966)
EDTA titrering	1966	Kungl. Medicinalst. (1966)
Titrering (thorin)	1968	IMI (Ahl 1972)
– " –	1970	KTH (Jönsson 1971)
Titrering (thorin)	1975	IVL (muntl. meddel.)
Jonkromatografi	1976	IVL (muntl. meddel.)
– " –	1984	IMA
– " –	1988	ITM

Mackereth (1955) publicerade en titreringsmetod baserad på jonbyte. Den introduceras i Sverige av Karlgren senast 1961. Denna analys störs av förekomst av humusämnen. Försök att kompensera för denna positiva störning har gjorts vid IMA. Tyvärr är nuvarande korrektionen inte tillräcklig, varför ytterligare undersökningar skall göras för att förbättra denna.

Under 1980-talet ersattes tidigare använda metoder av jonkromatografi vid de flesta större laboratorier.

Andersson (1980) jämförde, så exakt som var möjligt den gravimetriska metoden med Mackereth-metoden. Hans bedömning var att metoden som tillämpades av Lohammar (bariumsulfatfällning) ger tillförlitliga resultat. Lohammar koncentrerade vatten genom indunstning för att nå goda analysresultat. Han (1938 sid. 22) pekar på en störning om gasvärmda vattenbad används för indunstning istället för elvärmda. Halten kan vara ungefär 1 mg/l högre på grund av denna störning.

Vid de två interkalibreringarna 1971 användes sju olika analysmetoder för sulfat (Eke-dahl och Röndell 1971). Vanligast var en gravimetrisk metod (nästan hälften av laboratorierna), följt av en titrimetrisk analys med EDTA och bariumtillsats. Dessa två tillsammans med titrering med thorin som indikator gav ungefär likvärdiga resultat. Den turbidimetriska metoden (ca en 10:del av laboratorierna) gav lägre resultat och den acidimetriska enligt Mackereth, som användes av två laboratorier, gav högre värden. Totalt av ca 50 deltagande laboratorier bedömdes 50 % av resultaten som acceptabla.

**Slutsats:** *Väl utförd gravimetrisk analys bör ge tillförlitliga resultat, särskilt i vatten med något högre koncentrationer. Koncentreras prover genom indunstning bibehålls noggrannheten. Även övriga redovisade metoder kan antas ge goda resultat..*

## ANALYSMETODER OCH PRECISION VID SENARE VATTENKEMISKA UNDER-SÖKNINGAR.

I och med att ett svenskt (nordiskt) standardiseringsarbete startade ökade enhetligheten och kvaliteten på analysresultaten. Men antalet analysmetoder förblev trots detta förhållandevis stort. Situationen belyses dels med en redovisning av antalet metoder i Naturvårdsverkets KRUT-register dels en genomgång av resultat från provningsjämförelser.

### *Analysmetoder i KRUT-registret.*

I KRUT-databasen lagras bland annat data från kalkade vatten. I versionen från 1989 finns ett flertal analysmetoder redovisade för de olika parametrarna (tabell 10). Även om ett antal metoder inte används, så är antalet förvånansvärt högt och onödigt.

Tabell 10. Antal analyser som redovisas med kod i KRUT (Naturvårdsverket 1989).

Parameter	Antal metoder	Kommentar
Färgtal	5	Sannolikt ganska likartade resultat
Ledningsförmåga	3	Endast en med temperaturangivelse
pH	5	20 och 25° samt fältmätning
Alkalinitet	8	Flertalet använder SS 028139
CODMn	8	
Sulfat	13	jonkromatografi, Mackereth och thorin
Hårdhet (Ca+Mg)	10	Bl.a. SS 028121
Ca	11	AAS och EDTA
Mg	11	AAS och EDTA

## Interkalibrering

Kvaliteten på analysresultaten kan i viss mån bedömas med hjälp av provningsjämförelser. Dessa startades av Naturvårdsverket produkt- och utsläppslaboratorium (PU-lab) redan 1973. Denna verksamhet pågår, nu genomförs arbetet av ITM. Ur senare provningsjämförelser kan man sammanställa uppgifter om variationen för här redovisade parametrar som de analyseras av ca 50–100 laboratorier i Sverige (Tabell 11).

Tabell 11. Sammanställning av resultat från en interkalibrering av recipientvatten 1999. (ITM 2000 och 2001).

Parameter	Medelv.	Standard- avvikelse	Variations- bredd	Variationsk. %	Antal metoder
Alkalinitet H mmol/l	0,2554	0,0211	0,095	8,25	4
Ca mg/l	7,947	0,557	2,69	7,0	8
Ca+Mg <sup>1)</sup>	10,92	0,612	3,95	5,61	6
Konduktivitet mS/m	7,767	0,314	2,68	4,05	5
Mg mg/l	1,764	0,153	0,910	8,66	7
pH	7,211	0,127	0,84	1,75	3
Sulfat mg/l	10,65	1,33	7,26	12,5	4
Färg	16,59	3,26	15,0	19,67	3
–" –	272	43,5	225	15,98	"

1) oklart hur resultatet är redovisat.

Skillnader mellan olika laboratoriers resultat är fortfarande 1999 stor. Det är uppenbart att fortfarande används alldeles för många analysmetoder för varje parameter. Flera av de redovisade metoderna borde för länge sedan ha ersatts av standardmetoder (svensk/europeisk). Men sannolikt används ett färre antal metoder bland de laboratorier som analyserar naturvatten.

Interkalibreringar görs även internationellt. NIVA (Norsk institutt for vannforskning) utför årliga internationella interkalibreringar med deltagande av laboratorier som arbetar med försurning av vatten (ICP-Waters). Resultat från en av dessa (NIVA 1993) redovisas översiktligt i tabell 12.

Det är påtagligt att trots ett ganska lågt ställt krav på noggrannhet så kan flera internationella laboratorier fortfarande inte klara av att nå godkänt resultat. Ibland är detta beroende på otillförlitlig metodik. Således godkändes inte resultaten för två laboratorier som använde thorin-metoden för bestämning av sulfat.

Stora avvikelser redovisas för de laboratorier som använder EDTA för bestämning av kalcium och magnesium; "the method is not sensitive enough for this kind of samples". Dock är det mindre problem att bestämma summan av Ca+Mg genom titreringen än att genom fällning separera dem före titreringen.

Tabell 12. Sammanställning av resultat från en interkalibrering av jonsvagt naturvatten 1993. (NIVA 1993).

Parameter	Deltagande laboratorier	Gränsvärde för godkännande	Andel godkända laboratorier %
pH	25	0,1	52
pH	25	0,2	72
Konduktivitet	24	5 %	58
Konduktivitet	24	10 %	82
Sulfat	24	20 %	92
Kalcium	23	20 %	79
Magnesium	23	20 %	79
COD	7	20 %	43
DOC	17	20 %	76

## SAMMANFATTNING

Kvaliteten hos ett analysresultat beror ofta i större utsträckning på analytikerna än på metoden. Därför är värderingar av resultat ofta svåra om inte jämförelser kan göras med andra resultat såsom summor av kat- och anjoner och konduktivitet.

För den mest centrala mätningen i försurningssammanhang, pH-värdet, är kvaliteten på äldre data osäker. Även senare tids mätningar kan vara felaktiga (jfr. Bjärnberg 1983, Blakar & Digernes 1984)

Konduktivitetsbestämningar bör vara tillförlitliga, även om systematiska fel kan förekomma bl. a. genom bristande skötsel av elektroden och kalibrering..

Tidiga bestämningar av hårdhet (Ca+Mg) med såpmetoden kan vara behäftade med systematiskt underskattade p.g.a. att magnesium inte reagerar på samma sätt som kalcium. Den komplexometrisk bestämning med EDTA (publicerad 1956) ger helt tillfredsställande analysresultat.

Gravimetrisk bestämning av sulfat ger, väl utförd, goda resultat. Mackereth-metoden överskattar sulfathalten i prover med hög halt humusämnen.

Tidiga bestämningar av alkalinitet torde överskatta koncentrationen.

Metoder för bestämning av organiskt material som använder permanganat verkar vara relativt robusta för varianter. Resultat torde med viss precision kunna räknas om till TOC med användande av empiriska relationer.

## REFERENSER

- Ahl, T (red.) 1972. Hydrochemical analyses. Nordic IHD Report No. 3
- Ahlgren, I. & Ahlgren G. ca 1970. Vattenkemiska analysmetoder. Limnologiska institutionen, Uppsala
- Almestrand, A. 1951. Studies on the vegetation and hydrochemistry of Scanian lakes II. Ion determinations in lake waters. Bot. Not. 2:3 145-174.
- Björnberg, B. 1983. pH-mätning i jonsvaga vatten. Test av pH-elektroder. Naturvårdsverket meddelande PM 1695.
- Blakar, I. & Digernes, I. 1984. Evaluation of acidification based on former colorimetric determination of pH: The effect of indicators in poorly buffered water. Verh. Internat. Verein. Limnol. 22: 679-685.
- Du Rietz, C., 1938. Om saltfel och andra felkällor vid den kolorimetriska pH-bestämningen. Sv. Kemisk Tidskr. 50:13-26.
- Du Rietz, G.E., Hannertz, A., G., Lohammar, G., Santesson, R. & Waern, M. 1939. Zur Kenntnis der Vegetation des Sees Tåkern. Acta Phytogeogr. Suecica XII.
- Ekedahl, G. & Rödell, B. 1973. Interlaboratory study of methods for chemical analysis of water. I. Major elements. Vatten 29:341-366.
- Eriksson, J.V. 1929. Den kemiska denudationen i Sverige. Meddel. Fr. Statens Meteorologisk-hydrografiska anstalt Band 5, No 3.
- ITM 2000. Provningsjämförelse 1999 – 3. Jonbalans , pH, konduktivitet. Lagerman, B. och Sköld, E. ITM-rapport 81.
- ITM 2001. Provningsjämförelse 2000 – 5. Jonbalans , pH, färg, konduktivitet. Lagerman, B. och Sköld, E. ITM-rapport 81.
- Jönsson, E. 1971, IHD- Interkalibrering: Metoder för större konstituenten. Vannet i Norden 1:14-23.
- Karlgren, L. 1961. Vattenkemiska analysmetoder. Limnologiska institutionen, Uppsala.
- Karlgren, L. & Ekedahl, G. 1971. Interkalibrering av permanganatmetoder för bestämning av organiska ämnen. Nordforsk Miljövårdsekretariatet Publ. 1971:23.
- Liander, H. 1934. Bestämning av pH-värdet i svagt bufferterade lösningar. IVA 1934:3 57-67.
- Liander, H. 1936. Bestämning av hårdheten i vatten medelst tvällösningar. IVA 1936:3 94-109.
- Mackereth, F.J.H. 1955. Ion-exchange procedures for the estimation of total ionic concentration, chlorides and sulphates in natural waters. Mitt. Int. Verein. Limnol. No 4.
- Malmer, N. 1960. Some ecological studies on lakes and brooks in the south Swedish uplands. Bot. Not. 113 Fasc. 1 87-116.
- Meddelanden från Kungl. Medicinalstyrelsen. 1968. Fysikalisk-kemiska vattenundersökningar. Meddelande 122.
- Naturvårdsverket 1989. Kodlistor KRUT Version 4.0. Naturvårdsverket informerar.
- Naturvårdsverket 1991. Kodlistor KRUT Maj 1991. Naturvårdsverket Rapport 3924.

- NIVA 2001. Intercomparison 0115, pH, K<sub>2</sub>S, HCO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>, Cl, SO<sub>4</sub>, Ca, Mg, Na, K, total aluminium, aluminium – reactive and nonlabile, TOC, COD-Mn, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni and Zn. ICP Waters Report 64/2001.
- NIVA 1993. Intercalibration 9307. NIVA Serial No 2948.
- Sjörs, H. 1948. Myr vegetation i Bergslagen. Acta Phytogeogr. Suecica 21.
- Sondén, K. 1930. Undersökning av vatten. Ingeniörsvetenskapsakademien, Meddelande nr 99. 74-105.
- Standard Methods 1936. Standard methods of water analysis. Eighth edition. American Public Health Association, New York.
- Stålberg, N. 1939. Lake Vättern. Acta Phytogeogr. Suecica XI.
- Svensk standard. 1974. Vattenundersökningar – Bestämning av konduktivitet. SIS 028123.
- SKTF 1942. Anvisningar för bakteriologiska och fysikalisk-kemiska vattenundersökningar. Del II Fysikalisk kemiska analysmetoder. Svenska Kommunal-Tekniska Föreningen Handlingar N:r 6, 43-110.
- Thunmark, S. 1937. Über die regionale Limnologie von Südschweden. Sv. Geol. Unders. Årsbok 31 N:o 6.
- Thunmark, S. 1945. Die Abwasserfrage der Väckjöseen in Hydrobiologischer Beleuchtung. Meddel. fr. Lunds Universitets Limnologiska Inst Nr 4.
- Wilander, A. 1988. Organiskt material i vatten. – En jämförelse av resultat från olika analysmetoder. Vatten 44:217-224.
- Lohammar, G. 1938. Wasserchemie und höhere Vegetation schwedischer Seen. Symb. Botan. Upsaliensis. III:1.
- Åberg, B. & Rodhe, W. 1942. Über die Milieufaktoren in einigen südschwedischen Seen. Symb. Botan. Ups. V:3.

