



Nr C 255  
September 2017

# DOC-förändringar och MAGIC

Johanna Stadmark, Filip Moldan, Sara Jutterström

**Författare:** Johanna Stadmark, Filip Moldan, Sara Jutterström, IVL Svenska Miljöinstitutet AB

**Medel från:** Havs- och Vattenmyndigheten

**Rapportnummer** C 255

**ISBN** 978-91-88319-79-1

**Upplaga** Finns endast som PDF-fil för egen utskrift

**© IVL Svenska Miljöinstitutet 2017**

IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm

Tel 010-788 65 00 // Fax 010-788 65 90 // [www.ivl.se](http://www.ivl.se)

Rapporten har granskats och godkänts i enlighet med IVL:s ledningssystem

## Förord

Denna rapport är framtagen av IVL Svenska Miljöinstitutet på uppdrag av Havs- och Vattenmyndigheten med syfte att sammanfatta tillgänglig kunskap om vad som kan påverka mängden löst organiskt kol (DOC) i svenska vatten och hur detta kan påverka de försurningsbedömningar som görs med MAGIC-modellen och MAGIC-biblioteket. Projektet ger ett förslag på hur DOCs påverkan på uträkningarna vid försurningsbedömningar kan studeras för att klargöra ifall beräkningarna behöver utvecklas.

## Innehåll

|   |    |
|---|----|
| Sammanfattning.....                                       | 5  |
| Summary .....   | 6  |
| Inledning .....   | 7  |
| Metod.....  | 7  |
| DOC-förändringar i mätdata .....                          | 8  |
| Flodmynningar .....                                       | 8  |
| Trendvattendrag .....                                     | 8  |
| Trendsjöar .....  | 8  |
| Sedimentdata.....   | 8  |
| Processer och mekanismer .....                            | 10 |
| Klimatförändringar .....                                  | 10 |
| Återhämtning från försurning/Mindre sulfatdeposition..... | 11 |
| Marktyper .....   | 11 |
| Förändrad markanvändning.....                             | 12 |
| Ökat tillskott av kväve .....                             | 12 |
| Olika stora vattendrag .....                              | 13 |
| Övriga mekanismer/processer .....                         | 13 |
| Tillgängliga data .....                                   | 14 |
| MAGIC-modellen/MAGIC-biblioteket och DOC.....             | 14 |
| Förslag på fortsatt inriktning och omfattning.....        | 16 |
| Referenser.....   | 17 |

# Sammanfattning

Denna rapport sammanfattar de svenska studier som har undersökt hur halten av löst organiskt kol (DOC) i våra vatten förändrats över tid. De trender som visats i övervakningsdata från de senaste ca 30 åren redovisas också. Syftet är att sammanställa vilka processer eller mekanismer som har påverkat DOC-halten och att uppskatta betydelsen av detta för bedömning av försurning för att på sikt ytterligare förbättra försurningsbedömningarna i svenska sjöar och vattendrag. Bedömning av försurningsstatus för en sjö eller ett vattendrag i Sverige görs antingen direkt genom modellering med MAGIC (Model of Acidification of Groundwater In Catchments) eller indirekt genom att ett antal parametrar matas in i verktyget MAGIC-biblioteket (magicbiblioteket.ivl.se) som ger en bedömning.

Ett antal studier har ett experimentellt upplägg, till exempel studeras hur DOC-halten över året skiljer sig åt i avrinningsområden med varierande andel skog och våtmark och hur tillsatser av försurande ämnen påverkar. Andra studier använder data som samlats in via miljöövervakningen för ett stort antal sjöar under de senaste decennierna.

Sedimentdata från ett urval av sjöar har studerats med metoden VNIRS (visible near-infrared spectroscopy) för att identifiera halten totalt organisk kol (TOC, i stort sett enbart bestående av DOC) över längre tidsperioder, i vissa fall flera tusen år. Dessa mätningar visar att DOC-halten sedan den senaste istiden ofta varit högre än idag. Nedgången i TOC-halt under 1900-talet har i flera studier förklarats som en påverkan av det höga svavelnedfall som skedde under framför allt mitten till slutet av 1900-talet. Förändringar i markanvändning och klimat är andra förklaringsmodeller.

Dagens försurningsbedömningar, där en förändring i pH från 1860 till idag uppskattas och en minskning i pH med mer än 0,4 pH-enheter anses innebära att sjön eller vattendraget är påverkat av försurning, bygger på att pH-värdet år 1860 kan uppskattas på ett tillförlitligt sätt. I denna rapport diskuteras DOC-haltens inverkan på bedömningen.

# Summary

This report summarizes the Swedish studies that have investigated how the amount of dissolved organic carbon (DOC) in our waters has changed over time. The trends shown in monitoring data from the last 30 years are also reported. The purpose is to compile the processes or mechanisms that have influenced the DOC content and to estimate the importance of this for the assessment of acidification in order to further improve the acidification assessments in Swedish lakes and streams. Assessments of acidification status for a lake or stream in Sweden is either done directly by modelling with MAGIC (Model of Acidification of Groundwater In Catchments) or indirectly by entering a number of parameters into the MAGIC library (magicbiblioteket.ivl.se) tool that provides an assessment.

A number of studies have an experimental layout, for example, how the DOC content differs between seasons in river basins with varying proportions of forests and wetlands in the catchment and how additions of acidifying substances affect the acidification status. Other studies use data collected through environmental monitoring for a large number of lakes during the latest decades.

Sediment data from a selection of lakes have been studied using the VNIRS (visible near-infrared spectroscopy) method to identify the total organic carbon (TOC, mostly consisting of DOC) for longer periods of time, in some cases thousands of years. These measurements show that the DOC content since the last ice age has often been higher than today. The decline in TOC levels in the 20th century has been explained in several studies as an effect of the high deposition of sulphur, which occurred mainly during the middle and late 20th century. Changes in land use and climate are other explanatory models.

Today's acidification assessments, where a change in pH from 1860 to today is estimated and a decrease in pH with more than 0.4 pH units is considered to mean that the lake or stream is affected by acidification, are based on the assumption that the pH value in 1860 can be estimated in a reliable way. This report discusses the impact of the DOC content on the assessment.

# Inledning

En ökad vattenfärg i sjöar och vattendrag har observerats i hela Sverige under de senaste årtiondena. Vattenfärgen beror på vad vattnet innehåller och en ökad mängd löst organiskt kol (DOC) bidrar till ökad vattenfärg.

I denna rapport sammanfattar vi kunskapen kring hur DOC-halten i svenska vatten förändrats över tid och det som framkommit i vetenskapliga studier vad gäller orsakerna till dessa förändringar. Syftet är att sammanställa vilka processer eller mekanismer som har påverkat DOC-halten och att beskriva hur detta kan påverka dagens försurningsbedömningar med MAGIC och MAGIC-biblioteket för att på sikt ytterligare förbättra försurningsbedömningarna i svenska sjöar och vattendrag.

MAGIC-biblioteket används idag för försurningsbedömningar av svenska sjöar och vattendrag. För bästa möjliga försurningsbedömningar behöver pH år 1860 uppskattas och för detta är DOC-koncentrationen 1860 av betydelse eftersom en hög DOC-halt bidrar till ett lägre pH och samtidigt till en högre buffringsförmåga. I det material som ligger till grund för MAGIC-biblioteket finns exempelvis andelen skog och våtmark i avrinningsområdet med som ingångsdata. Däremot har DOC i beräkningarna antagits vara konstant under hela perioden från 1860 fram till idag även om till exempel förändringar i andelen skog och våtmark kan påverka DOC-halten. Vi vet idag att DOC-halten har varierat under denna period och att ökande DOC-halter i trendsjöarna under de senaste decennierna har gjort att återhämtningen från försurningen, uppmätt som ökning av pH, blivit mindre än vad den skulle ha varit om DOC-halten varit konstant (Erlandsson m.fl. 2010, 2011). Med de data över DOC-koncentration som använts för sjöarna i MAGIC-biblioteket, som uppdaterades 2016, bör vi ha kommit närmare de DOC-halter som förekom år 1860, om den ökning i DOC som vi ser nu är en återgång till tidigare, högre, DOC-koncentrationer. DOC-haltens påverkan på dagens försurningsbedömningar bör undersökas vidare och ett förslag på hur detta kan göras beskrivs i slutet av denna rapport.

## Metod

Detta projekt omfattar alla vetenskapliga studier som vi genom sökningar på "DOC" och "Sverige" har funnit i databaser över vetenskapliga artiklar eller på annat sätt påträffat via exempelvis de studiernas referenslistor. Av de drygt 300 artiklar som matchade denna sökning bedömde vi i ett första skede att ca 100 var av relevans för detta uppdrag. Merparten av artiklarna har publicerats de senaste 20 åren och främst under den senaste tioårsperioden.

Utöver vetenskapliga artiklar har data från övervakningsprogram och rapporter från myndigheter sammanställts.

# DOC-förändringar i mätdata

## Flodmynningar

Det finns övervakningsdata för TOC (totalt organisk kol, i stort sett enbart bestående av DOC) inom Flodmynningsprogrammet som omfattar månadsvis provtagning och analys av vattenkemi i 47 större vattendrag som mynnar i havet. Vattendragens avrinningsområden varierar i storlek från ca 100 till 48 000 km<sup>2</sup>. Det finns data från slutet av 1960-talet för en del av stationerna och på [www.ma.slu.se](http://www.ma.slu.se) finns data från mitten av 1980-talet tillgängliga. Dessa data visar att det har skett en ökning i belastningen av TOC till havsbassängerna Östersjön och Skagerrak under perioden 1969-2009 och en ökning även till Bottenhavet, Öresund och Kattegatt under perioden 1995-2009 (Sonesten 2010). Till Bottenhavet och Kattegatt skedde en minskning av TOC-transporten under 1969-1995 medan det inte fanns någon trend för Öresund.

## Trendvattendrag

Trendvattendragen (67 st.) övervakas månadsvis för att kunna användas vid tolkning av landsomfattande inventeringar och för bedömningar av förändringar i mer påverkade områden. Programmet omfattar vattendrag av mycket varierande storlek, med avrinningsområden från ca 1 km<sup>2</sup> till över 10 000 km<sup>2</sup> och med tidsserier varierande från tio år upp till 40 år (<http://miljodata.slu.se/mvm/>). Regionsvisa årsmedianer av TOC för perioden 1998-2013 redovisas av Fölster m.fl. (2014) och de fann en signifikant ökning av TOC-halten (mg/l) för sydvästra Sverige (länen F, G, K, M, N, O, S, T) och östra och mellersta Sverige (länen AB, C, D, E, H, I, U, W) för denna period. På dessa 15 år steg årsmedianen från drygt 8 till 10,5 mg/l för sydvästra Sverige och från knappt 7 till 8 mg/l för östra och mellersta Sverige. För Norrlands inland och Norrlands kustland under högsta kustlinjen hittades inga signifikanta trender.

## Trendsjöar

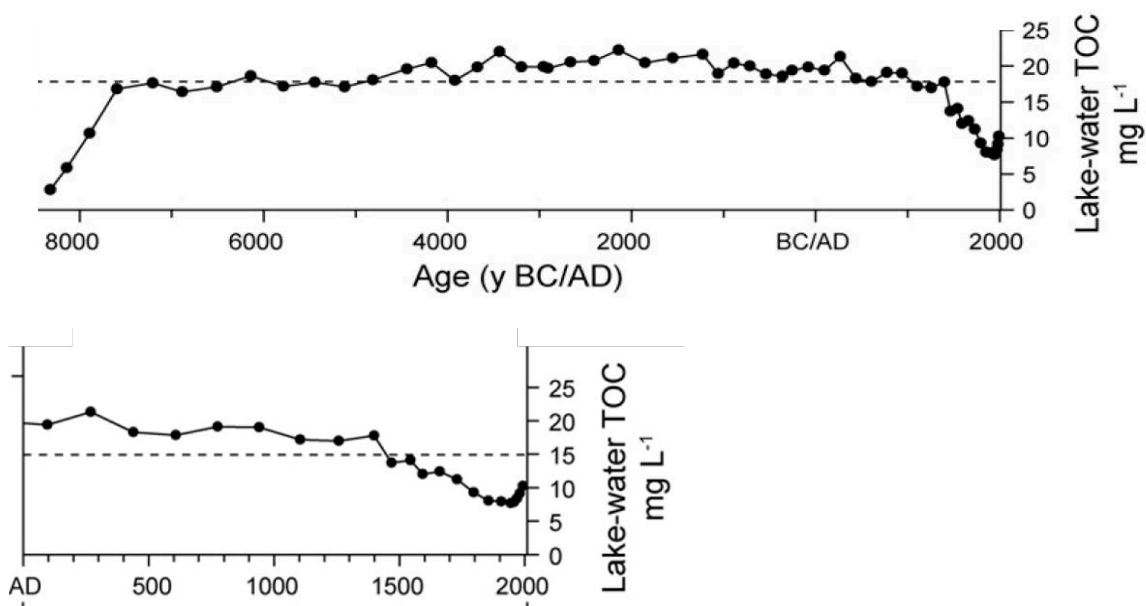
Trendsjöarna (106 st.) provtas fyra gånger per år för att resultaten ska kunna användas som referensvärden vid tolkning av periodvisa landsomfattande inventeringar och för bedömning av förändringar i mer påverkade områden (<http://miljodata.slu.se/mvm/>). De sjöar som undersöks är mellanstore sjöar med areor mellan 0,02 och 52,6 km<sup>2</sup>, där medelsjöarean är 2 km<sup>2</sup>. Resultaten ska även ge underlag för vidareutveckling och utvärdering av bedömningsgrunder och miljökvalitetsmål. Regionsvisa årsmedianer av TOC för perioden 1988-2013 redovisas av Fölster m.fl. 2014 och de fann att en signifikant ökning har skett under perioden för Norrlands kustland under högsta kustlinjen (delar av länen AC, BD, X, Y, Z), östra och mellersta Sverige (länen AB, C, D, E, H, I, U, W) och sydvästra Sverige (länen F, G, K, M, N, O, S, T). Årsmedianen har stigit från 7,5 - 10 mg/l år 1988 till ca 11 mg/l år 2013 för dessa tre områden. För Norrlands inland hittades ingen signifikant trend.

## Sedimentdata

Mätdata för DOC eller TOC finns för de senaste årtiondena. För att återskapa TOC-koncentrationen över en längre tidsperiod har sedimentkärnor studerats. Sedimentkärnorna utgör ett arkiv över vad som hänt sedan sjöarna bildades.



Meyer-Jacob m.fl. (2015) uppskattade TOC-koncentrationen i fyra sjöar i mellersta Sverige med en spektroskopisk mätmetod som är känslig för förändringar i kvaliteten av organiskt material (VNIRS spectroscopy). De stora svängningarna (Figur 1) i TOC kommer från förändringar i markanvändningen inom sjöarnas avrinningsområden. För ca 500 år sedan öppnades landskapet upp för sommarbete och TOC-koncentrationen i sjöarna sjönk. I samband med förändrade jordbruksmetoder under slutet av 1800-talet började skogen åter att växa tätare i dessa områden och följden blev att TOC-koncentrationen ökade under 1900-talet. Meyer-Jacob m.fl. (2015) pekar på att andra faktorer också kan spela roll för dagens förändringar i TOC, men menar att till exempel förändringar i temperatur under Holocen har förekommit utan att det påverkat TOC-koncentrationen. Studien, liksom andra studier (Bragée m.fl. 2013, 2016, Valinia m.fl. 2015) visar att TOC-koncentrationen under början och mitten av 1900-talet var på en historiskt låg nivå.



Figur 1. TOC-koncentrationen i sjöar i mellersta Sverige sedan den senaste istiden. Från: Meyer-Jacob m.fl. 2015. Den nedre bilden är ett utsnitt av den övre bildens sista 2000 år.

Valinia m.fl. (2015) använde VNIRS (visible near infrared spectroscopy)-mätningar för att uppskatta TOC för 14 sjöar för perioden 1860-1980. Med hjälp av en multipel regression erhöles ett samband, baserat på parametrarna sjöarea, avrinningsområdets area och svaveldepositionen år 1980, som hade god överensstämmelse ( $R^2=0,85$ ) med förändringen i TOC över tid (Ekv.1).

$$(\Delta[\text{TOC}]_{\text{VNIRS}} = 0.098 + 0.058 \cdot [\text{sjöarea}] - 0.069 \cdot [\log \text{avrinningsområdets area}] - 0.000052 \cdot [\text{svavel}_{\text{EMEP}1980}]) \quad (\text{Ekv. 1})$$

För perioden 1988-2012 använde Valinia m.fl. (2015) övervakningsdata för 107 sjöar och en multipel regressionsanalys med parametrarna avrinning, svaveldeposition, procent våtmark i avrinningsområdet, pH, koncentrationen av summan av ickemarina baskatjoner ( $\text{BC}^*$  d.v.s. med bidraget från havssaltet borträknat) år 2012 samt den ickemarina sulfatkoncentrationen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) år 2012 (Ekv. 2) visade god överensstämmelse ( $R^2=0,71$ ) med förändringen i TOC över tidsperioden 1988-2012.

$$\Delta [\text{TOC}]_{\text{Mon.}} = 1.38 - 0.392 \cdot [\text{avrinning}] + 0.000042 \cdot [\text{svavel}_{\text{EMEP}1980}] - 0.0039 \cdot \% \text{våtmark} - 0.200 \cdot [\text{pH}] + 0.807 \cdot [\Sigma \text{BC}^*] - 1.537 \cdot [\text{SO}_4^{2-*}] \quad (\text{Ekv. 2})$$

För perioden 1980-1988, det vill säga tiden mellan toppåret för svavelnedfall och det år då mätdata finns, föreslår Valinia m.fl. (2015) att en extrapolering av åren 1988-2012 görs tillbaka till 1980.

Valinia m.fl. (2015) visade på god överensstämmelse ( $R^2=0,74$ ) mellan mätdata för TOC och bestämning med VNIRS för TOC för åren 2000-2005.

## Processer och mekanismer

DOC-halterna i sjöar och vattendrag har stigit regionalt i både Europa och i Nordamerika (Monteith m.fl. 2007). Det mest sannolika är att flera olika mekanismer påverkat (och påverkar) förändringen av DOC-koncentrationerna över tid. Trenderna kan inte förklaras generellt med bara en mekanism som dessutom skulle vara lika dominerande under hela den undersökta perioden, som präglas av varierande nedfall, klimat och markanvändning.

### Klimatförändringar

*Klimatförändringar kan resultera i såväl ökad temperatur som ändrade nederbördsmönster. Ett flertal svenska studier har under åren pekat på att dessa klimatförändringar kan bidra till att DOC-halten i vattendrag och sjöar ändras.*

#### Temperatur

En ökad temperatur kan påverka när under året DOC transporteras i vattendragen. Platser med kallare vintrar exporterar mer DOC på våren men om vintrarna är varmare är DOC- och vattentransport mer utspridd över året (Laudon m.fl. 2013). Studien av Laudon m.fl. (2013) är baserad på data från flera länder och mätningarna i Sverige är gjorda i Krycklan under åren 1998-2008. Ågren m.fl. (2012) fann en ökad DOC-halt i snösmältningen i områden med djup markfrost i Krycklanområdet. Studier genomförda 2006 och 2012 i Krycklan visare att en ökad mängd frusen mark och längd på perioden då marken är frusen ger en ökning av DOC-koncentrationen under följande vår och sommar (Panneer Selvam m.fl. 2016).

Weyhenmeyer och Karlsson (2009) fann att en högre temperatur, mätt i form av antal dagar med en temperatur högre än 0 °C, ökade DOC-koncentrationen i vattnet i en studie av många sjöar under åren 1995, 2000 och 2005. Laudon m.fl. (2012) fann en stark koppling mellan årlig medeltemperatur (-3 till 10 °C) och regionala halter av DOC i 49 bäckvatten på medel till höga latituder i Sverige, Kanada, USA, Ryssland, Finland, Norge och Storbritannien. Årsmedelvärdet för DOC var i den studien som högst vid en årlig medeltemperatur mellan 0 och +3 °C.

#### Förändringar i nederbörd

Vid mätningar under 2007-2009 påverkades koltransporten i Stordalens avrinningsområde av mängden nederbörd. Större nederbördsmängder ökade transporten av både DOC och DIC (löst oorganiskt kol). Den relativa ökningen var störst för DIC och det förklaras med att flödesvägarna blir djupare och att grundvattnet då bidrar mer till utflödande kol (Olefeldt m.fl. 2013).

Det finns andra studier från olika platser i Sverige som visar på att klimatförändringar kan leda eller har lett till en ökning i DOC-koncentration på grund av ökad temperatur och förändrat avrinningsmönster. De sammanfattas kort nedan.

I data från Svartberget (i Krycklanområdet) som sträcker sig från 1993-2010 syns en ökad koncentration av DOC i markvatten och en svag ökning i DOC i bäckvatten. Förändringar i klimat föreslås vara den dominerande drivkraften för detta (Oni m.fl. 2013). Även en annan studie (Köhler m.fl. 2009) visar på att flöde och temperatur driver TOC-koncentrationen i Svartberget.

I tre av de svenska IM-områdena (Aneboda, Kindla och Gammtratten) samt i Krycklan konstaterade Winterdahl m.fl. (2016) att ökad lufttemperatur och avrinning i framtiden kan leda till högre DOC-koncentrationer, men att ett ökat basflöde kan ge ännu större effekter då markens fördelning av kol spelar roll.

Ledesma m.fl. (2012) fann en ökning av DOC-utflödet i Fyrisån under 1995-2011. Variationen var kopplad till klimatvariabiliteten (säsong och avrinning).

Studier i Skogaryd under åren 2012-2013 visade att avrinning och temperatur påverkar variationen av DOC-kvantitet och kvalitet (Wallin m.fl. 2015).

En studie av Thompson m.fl. (2015) i Stordalen och Storflaket visade att det endast är lite DOC som kan läcka från markdjup som nu har permafrost men som förväntas omvandlas till aktivt lager under de närmaste 50 åren. Hur mycket DOC-transporten ökar till vatten i områden där permafrosten smälter beror på hur mycket organiskt material som blir tillgängligt.

## Återhämtning från försurning/Mindre sulfatdeposition

*Monteith m.fl. (2007) lyfte idén om att den ökade halten av DOC i vatten runt om i Nordamerika och Nordeuropa under de senaste decennierna har sitt ursprung i att det under denna period skett en återhämtning från försurningen. Under försurningsperioden samlades organiskt material i marken och det kunde börja brytas ned och transporteras till vattendrag och sjöar då förhållandena ändrades (minskat försurningstryck). Studien använde sig av ett omfattande datamaterial inklusive en del sjödata från Sverige och slutsatserna väger tungt i debatten om vad som ligger bakom DOC-trenderna.*

I litteraturen från svenska förhållanden har vi funnit ett par referenser som åtminstone delvis styrker denna hypotes. Erlandsson m.fl. (2008) fann att vattenföring och svaveldeposition var de parametrar som hade högst förklaringsgrad i en studie av 28 avrinningsområden där förändringen i organiskt material studerades. Ekström m.fl. (2016) visade att förändringar i försurande nedfall ändrar reaktiviteten hos löst organiskt material (DOM) i O-horisonten (det organogena ytlaget) i en studie i Asa under 2011. Vid en lägre sulfatdeposition var DOM mer känsligt för fotooxidation, men mindre känsligt för bakteriell nedbrytning (Ekström m.fl. 2016).

## Marktyper

*Flera studier har visat att avrinningsområdets karakteristik spelar roll för hur mycket DOC som finns i intilliggande vatten. Våtmarker och skogsmark är de två dominerande marktyper som har studerats i Sverige.*

Studier från Krycklanområdet i norra Sverige visar att andelen våtmark respektive skog i ett avrinningsområde orsakar olika mängd och kvalitet av DOC i vattnet (Ågren m.fl. 2008, Kothawala m.fl. 2015). DOC-koncentrationen är vid basflöde korrelerad med andelen våtmark i avrinningsområdet (Buffam m.fl. 2007). Om det finns mycket våtmarker är DOC-koncentrationen vid basflöde högre än då området domineras av skog. Under perioder med hög avrinning kan skogsmarken avge mer DOC (Buffam m.fl. 2007). Sobek m.fl. (2003) studerade under 2000-2001 33 oproduktiva sjöar i Småland, Bergslagen och Västerbotten och fann att DOC-halten berodde på avrinningsområdets karaktär. Den positiva korrelationen mellan andel våtmark i avrinningsområdet och DOC-halten i avrinningen som har konstaterats i ovanstående studier är i linje med utländska studier som exempelvis Hope m.fl. (1994).

## Förändrad markanvändning

Skogsavverkning innebär att en stor mängd organiskt material finns tillgängligt för nedbrytning och att hela kolomsättningen temporärt ändras dramatiskt. Kalavverkning och markberedning påverkar DOC-koncentrationen i boreala sjöar även på grund av förändringar i faktorer som exempelvis marktemperatur, markfuktighet och hydrologiska förhållanden som grundvattennivå.

Boreala vattendrag är alltså känsliga för förändringar i energi- och vattenbalans, vilka kan ändras med markanvändning och klimat (Schelker m.fl. 2012, 2013). Studier i Krycklan 2008-2009 visade att hydromorfologin i marken som omger vattendragen och det dominerande lagrets omfattning är viktiga för framtida förändringar av DOC-halten i ett förändrat klimat (Ledesma m.fl. 2015).

Laudon m.fl. (2011) konstaterade att lokala hydrologiska förhållanden spelar störst roll för DOC-koncentrationen i små homogena avrinningsområden i Krycklan. I större, mer heterogena, avrinningsområden är det en kombinerad effekt av hydrologi och fördelningen av olika marktyper (exempelvis skog och våtmark) som spelar roll. Vid högflöden får vattnet en annan sammansättning än vid lågflöden. Även Kothawala m.fl. (2015) fann att både marktyp och hydrologi bidrar till variationen av DOC-halten i Krycklan.

Kritzberg (2017) fann att förändringen i vattenfärg (starkt kopplad till DOC) i småländska sjöar med mätdata från 1930-talet och framåt tyder på att en ökad beskogning av landskapet har lett till en ökad brunifiering. I detta område skiljde sig vattenfärgen inte åt mellan 1930-talet och 1980-talet, och därför kan inte dagens högre vattenfärg förklaras med att marken är i en fas av återhämtning från försurning.

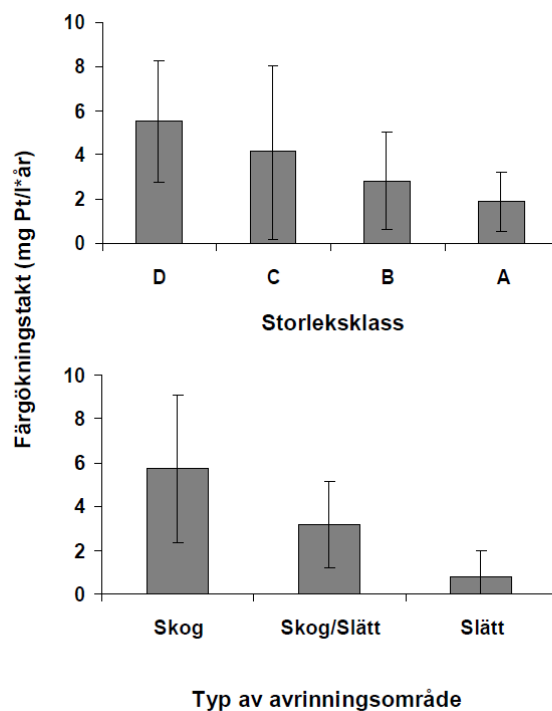
## Ökat tillskott av kväve

*Ett tillskott av kväve kan leda till en ökad inlagring av kol i marken. Vad som händer med produktionen och transporten av det lösta organiska kolet (DOC) har studerats i några försök i Sverige.*

Fröberg m.fl. (2013) visade att kvävetillsats under 22 år i Flakaliden ledde till ökad (ca 50 %) DOC-halt under O-horisonten. DOC-koncentrationen var högre i de områden som hade blivit bevattnade. Ingen skillnad på grund av ökning i marktemperaturen kunde påvisas. Efter tillsats av kväve kunde en ökad DOC-halt i markvatten påvisas i B- horisonten (anrikningshorisonten) i Stråsan (Rappe-George m.fl. 2013). O-horisonten uppvisade däremot inte någon ökning av DOC-koncentrationen.

## Olika stora vattendrag

I en rapport från Länsstyrelsen i Skåne (Pirzadeh & Collvin 2008) visades hur färgökningstakten varierade i olika storleksklasser på vattendragen (Figur 2). Färgökningstakten var lägre i avrinningsområden med huvudsakligen slättmark än då avrinningsområdena främst utgjordes av skog (Figur 2). Även Ågren m.fl. (2007) fann att typen av avrinningsområde och storleken på vattendragen spelade roll för vattnets DOC-halt. DOC-koncentrationen var som högst i små uppströmsvatten.



Figur 2. Den årliga genomsnittliga färgökningstakten i vattendrag i Skåne av olika storleksklasser (D minst, A störst) och typ av avrinningsområde (A, 10 st.; B, 15 st.; C, 11 st.; D, 4 st.; Skog, 18 st.; Skog/Slätt, 15 st.; Slätt, 7 st.). Från: Pirzadeh & Collvin (2008)

## Övriga mekanismer/processer

De studier som redovisas under detta avsnitt var sådana som inte riktigt passade in under en av rubrikerna ovan, men som likväl är viktiga att ta hänsyn till då man vill förstå hur DOC varierar.

Seekell m.fl. (2014) fann vid en studie av nästan 2000 svenska sjöar att variationen i DOC var större mellan regioner än inom regioner. På höglandet var DOC-koncentrationen lägre ju högre upp (altitud) man kom. På låglandet ökade DOC med en ökning i kvoten avrinningsområdets area/sjöarean.

Reader m.fl. (2014) visade att DOC-koncentrationen var högre i södra Sverige under åren 2012-2013, men eftersom avrinningen i norra Sverige var högre så blev belastningen av DOC på havet

densamma i åarnas utflöden. Kvaliteten på DOC skiljde sig åt och att DOC var mer lättillgängligt i norra Sverige skulle kunna bero på den låga vattentemperaturen. Den högre vattenfärgen i söder tyder på att våtmarker var den dominerande källan vid lågflöde.

Kasurinen m.fl. (2016) betonade att det är viktigt att modeller tar hänsyn till icke-linjära beroenden av marktemperatur och vattenhållningsförmåga i avrinningsområdet när DOC-dynamik simuleras i boreala avrinningsområden. De fann inga tydliga skillnader mellan skogs- och myrdominerade avrinningsområden i Krycklan som kunde förklaras av marktyp eller trädartssammansättning

Futter m.fl. (2011) modellerade DOC i de fyra IM-områdena (Kindla, Gårdsjön, Aneboda, Gammtratten) med INCA-DOC modellen och fann att avrinning, temperatur och sulfatdeposition drev DOC-koncentrationen i vattnet och att det var olika på olika ställen i Sverige vad som var av störst betydelse. Detsamma fann Winterdahl m.fl. (2011) som använde RIM-modellen.

## Tillgängliga data

Många av de detaljerade svenska studierna kring DOC-halter är gjorda i Krycklanområdet i Västerbotten. I Krycklan finns det ett flertal välstuderade avrinningsområden och andelen skog och våtmark varierar. Vid extrapolering av resultat från ett välstuderat område till exempelvis hela Sverige är det viktigt att tänka på hur andra parametrar som påverkar processen som studeras kan variera. Till exempel har svavelnedfallet över Sverige en tydligt SV-N gradient och temperaturen över året varierar, vilket kan påverka resultaten.

Några studier har använt sig av exempelvis trendsjödata från programmet för Trendsjöar och dess föregångare. Ytterligare andra har använt insamlade data från de många sjöar som används för att uppskatta situationen i alla Sveriges sjöar.

## MAGIC-modellen/MAGIC-biblioteket och DOC

MAGIC-biblioteket är ett verktyg för att bedöma okalkade sjöar och vattendrag med avseende på försurningstillstånd och försurningspåverkan samt deras prognos för framtiden. Bedömningen baseras på modellberäkningar utförda med MAGIC-modellen. Grunden till verktyget är tusentals MAGIC-modellberäkningar utförda på sjöar och vattendrag i hela Sverige. Bedömningen av försurningspåverkan görs genom att ett MAGIC-resultat tas fram för det objekt i biblioteket som är mest likt det objekt (sjö eller vattendrag) som ska bedömas. Detta görs under antagandet att om objekten är tillräckligt lika är deras försurningspåverkan jämförbar.

Försurningsbedömningar av sjöar och vattendrag baseras på jämförelser mellan MAGIC-modellens beräkning av ANC (acid neutralizing capacity) år 1860 och dagens tillstånd. ANC är den parameter som MAGIC-modellen fokuserar på. Modellkörningar godkänns inte för försurningsbedömning om modellerade huvudanjoner och katjoner (som ingår i ANC-beräkningen) inte i hög grad överensstämmer med observationerna under kalibreringsåret. Detsamma gäller de uppmätta utbytbara baskatjoner i marken som modellen också måste kunna återge så att de överensstämmer med uppmätt vattenkemi i kalibreringsåret. I nästa steg i försurningsbedömningen omvandlas ANC från MAGIC-modellen till pH. Detta görs med hjälp av

en separat omräkningsrutin (framtagen av Jens Fölster, SLU) där de parametrar som ingår är MAGIC-modellerad ANC och uppmätt DOC-halt. Både MAGIC-modellen och sedan omräkningen av ANC till pH tar hänsyn till båda de buffrande systemen (karbonat och DOC).

Vid beräkningen av pH används idag samma DOC-halt för nutid som för 1860, det vill säga DOC-halten är konstant över tid och ligger på dagens nivå allt sedan förindustriell tid. Generellt har DOC-halterna stigit de senaste åren. I och med att de senaste kalibreringarna av sjöarna i MAGIC-biblioteket har ca år 2012 som kalibreringsår är DOC-halten i genomsnitt nu högre än i tidigare versioner av MAGIC-biblioteket. MAGIC-biblioteket från 2012 hade (för de 1521 sjöar som uppdaterades med ny vattenkemi i MAGIC-biblioteket från 2016) i genomsnitt 4,8 år äldre kalibreringsår (med ett intervall mellan 2 och 19 år) och i genomsnitt lägre DOC-halter jämfört med MAGIC-biblioteket från 2016. De nya högre DOC-halterna som användes för modelleringen innebär att uppskattningen av pH 1860 kan ha förskjutits. Även tidsförloppet av försurning och återhämtning kan ha förskjutits något, då jämviktsstillståndet som modellen utgår ifrån i början av modellperioden (år 1860) kan ha förskjutits.

Förhållandet mellan ANC och pH påverkas av DOC-halten i vattnet. Vatten med hög DOC-halt kan vara relativt sura samtidigt som de har hög ANC. Fenomenet är väl känt och bakomliggande vattenkemiska processer finns dokumenterade och har använts praktiskt till exempel i Norge, där man vid försurningsbedömningen sätter olika ANC-gränser för sjöar beroende på deras DOC-halt. Om DOC ändras i MAGIC behöver det ändras både i markvätskan och i ytvattnet för att uppskattningen av pH-förändringen i ytvattnet ska bli så korrekt som möjligt (Hruska m.fl. 2014). DOC påverkar markens jonbytesegenskaper och komplexbildningen. Exakt hur stor påverkan som DOC kommer att ha på bedömningen av enskilda sjöar är omöjligt att veta. Alla processer som påverkas av DOC i marken och i vattnet är i MAGIC (och i verkligheten) sammanlänkade och beroende av varandra, samtidigt som de flesta av processerna inte är linjära utan beskrivs med logaritmiska eller exponentiella ekvationer.

Erlandsson m.fl. (2011) undersökte hur många av trendsjöarna som skulle bedömas som försurade om DOC-halten i sjövattnet år 1860 var som DOC-halten år 1990 alternativt år 2009. Om en högre DOC-halt (år 2009) antogs halverades antalet sjöar som idag skulle få bedömningen "påverkad av försurning" (en förändring i  $\text{pH} > 0,4$ ). Detta resultat måste dock ses som överdrivet då endast påverkan i vattnet (och inte i marken) har antagits. Som Hruska m.fl. (2014) visade kan ett sådant antagande leda till kraftigt överskattad känslighet av det modellerade pH för DOC-halten.

Den historiska utvecklingen av DOC, erhållen från sedimentstudier, visar att dagens DOC-nivåer, även efter den kraftiga uppgången de senaste åren, fortfarande ligger lägre än för t.ex. ett eller ett par tusen år sedan. Jämfört med år 1860 kan dagens nivåer faktiskt ligga på ungefär samma nivå, efter att först en nedgång och sedan en ungefär lika stor uppgång har ägt rum. Denna tidsutveckling kan läggas in i beräkningarna och borde testas på ett urval av de sjöar som har konstaterade DOC-trender.

# Förslag på fortsatt inriktning och omfattning

Som fortsättning på detta projekt föreslår vi att ett urval av MAGIC-bibliotekets sjöar över en gradient av DOC-förändring undersöks med avseende på hur stor effekt en förändrad DOC-halt har på försurningsbedömningarna. Detta görs genom att historiska DOC-halter uppskattas (se nedan), följt av att MAGIC-modellen kalibreras för att överensstämja med dagens observationer gällande vattenkemi fast med två olika antaganden gällande historisk DOC-halt (den uppskattade DOC-halten respektive dagens DOC-halt för hela perioden 1860-idag). Syftet är alltså att komma fram till dagens förhållanden med olika antaganden kring hur hög DOC-halten har varit över tid för att kunna klargöra hur stor påverkan DOC-halten har på försurningsbedömningarna.

Trendsjöar, som finns i MAGIC-biblioteket, med god tillgång på mätdata lämpar sig väl för undersökningen. Mätdata kommer användas för att kvantifiera de observerade trenderna i DOC-halter samt att med hjälp av regressionsmodell (Valinia m.fl. 2015) beräkna den historiska DOC-halten. Utöver datatillgängligheten är två andra faktorer viktiga: att trendsjöarna är geografiskt utspridda och att de täcker en stor DOC-gradient. Det är viktigt att DOC-förändringar i både sjövattnet och markväska modelleras eftersom DOC-koncentrationen i markväska kommer att påverka både jonbyteskomplexet och pH (och övrig kemi) i sjövattnet (Hruska m.fl. 2014).

Själva modelleringsarbetet med MAGIC delas av praktiska skäl in i två delar. I den ena modellerar man bakåt i tiden, och den modelleringen ligger till grund för tiden från 1860 fram till nutid i MAGIC-biblioteket, och i den andra modelleras den framtida förväntade utvecklingen. Brytpunkterna mellan den historiska perioden och framtiden definieras i modelleringssammanhang av de år där det finns tillgängliga data, som även används för att kalibrera modellen och jämföra utfallet av modellen med. Även när det gäller påverkan av DOC är det praktiskt att göra samma uppdelning där tiden före kalibreringsåren betraktas som historisk period.

I ett första steg kommer den historiska förändringen i DOC-halt att tas fram baserat på ekvationerna i Valinia m.fl. (2015) för de utvalda trendsjöarna. I nästa steg kommer de modellerade DOC-koncentrationerna i den historiska perioden inkluderas i MAGIC-modellen. I modelleringen kommer DOC påverka både markvattnet (och därmed jonbyttekomplexet) och sjövattnet och den nya DOC-halten som kommer antas gälla 1860 kommer påverka det ursprungliga tillståndet (år 1860) utifrån vilket modelleringen utgår. Jämförelsen av modellberäkningar med och utan varierande DOC-halt kommer ge en uppskattning av hur stor förändring av försurningsbedömning som varierande DOC-halt kan ha.

På liknande sätt kan även framtida påverkan av DOC uppskattas. En uppskattning av den realistiska framtida DOC-förändringen som kan förväntas utifrån den hittills observerade utvecklingen kommer användas för modellering av framtida ANC och pH. Detta kommer göras utifrån en extrapolering fram till 2030 av dagens observerade DOC-trender. Vi bedömer att för en så kort tidsperiod (ca 15 år framåt i tiden) kommer det att kunna göras utan att det nödvändigtvis behöver klarläggas vilka processer som ligger bakom och hur en framtida utveckling (efter 2030) kommer att se ut. Resultaten kommer återigen jämföras med modelleringar där DOC-halterna är oförändrade. Detta kommer att ge en uppskattning av DOCs roll för försurningsbedömningarna framåt i tiden.



Resultaten för trendsjöarna enligt ovan kommer att ge underlag för beslut om vilka av MAGIC-modellberäkningarna som bör ses över med hänsyn till de historiska och förväntade framtida DOC-halterna. De kommer också belysa vilka svårigheter det finns med att implementera en varierande historisk DOC-halt i bedömningarna med MAGIC. Det finns osäkerheter kring de uppskattningar som görs av historisk DOC-halt. Resultaten kommer att visa hur varierande försurningsbedömningarna är i förhållande till dessa osäkerheter.

## Referenser

- Bragée, P., Choudhary, P., Routh, J., Boyle, J.F. & Hammarlund, D. 2013. Lake ecosystem responses to catchment disturbance and airborne pollution: an 800-year perspective in southern Sweden. *Journal of Paleolimnology*, doi:10.1007/s10933-013-9746-2
- Bragée, P., Mazier, F., Nielsen, A.B., Rosén, P., Fredh, D., Broström, A., Granéli, W. & Hammarlund, D. 2015. Historical TOC concentration minima during peak sulfur deposition in two Swedish lakes. *Biogeosciences* 12: 307–322, doi:10.5194/bg-12-307-2015
- Buffam, I., Laudon, H., Temnerud, J., Mörth, C.-M. & Bishop, K. 2007. Landscape-scale variability of acidity and dissolved organic carbon during spring flood in a boreal stream network. *Journal of Geophysical Research* 112: G01022, doi:10.1029/2006JG000218
- Ekström, S.M., Sandahl, M., Nilsson, P.A., Kleja, D.B. & Kritzberg, E.S. 2016. Reactivity of dissolved organic matter in response to acid deposition. *Aquatic Sciences* 78: 463-475.
- Erlandsson, M., Buffam, I., Fölster, J., Laudon, H., Temnerud, J., Weyhenmeyer, G.A. & Bishop, K. 2008. Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentration of Swedish rivers explained by variation in flow and sulphate. *Global Change Biology* 14: 1191-1198.
- Erlandsson, M., Cory, N., Fölster, J., Köhler, S., Laudon, H., Weyhenmeyer, G.A. & Bishop, K. 2011. Increasing dissolved organic carbon redefines the extent of surface water acidification and helps resolve a classic controversy. *BioScience* 61(8): 614-618.
- Erlandsson, M., Cory, N., Köhler, S. & Bishop, K. 2010. Direct and indirect effects of increasing dissolved organic carbon levels on pH in lakes recovering from acidification. *Journal of Geophysical Research* 115: G03004, doi:10.1029/2009JG001082.
- Fröberg, M., Grip, H., Tipping, E., Svensson, M., Strömgren, M. & Berggren Kleja, D. 2013. Long-term effects of experimental fertilization and soil warming on dissolved organic matter leaching from a spruce forest in Northern Sweden. *Geoderma* 200-201: 172-179.
- Futter, M.N., Löfgren, S., Köhler, S.J., Lundin, L., Moldan, F. & Bringmark, L. 2011. Simulating Dissolved Organic Carbon Dynamics at the Swedish Integrated Monitoring sites with the Integrated Catchments Model for Carbon, INCA-C. *AMBIO* 40: 906-919.
- Fölster, J., Valinia, S., Sandin, L. & Futter, M.N. 2014. För var dag blir det bättre men bra lär det aldrig bli. Försurning i sjöar och vattendrag 2014. SLU, Vatten och miljö: Rapport 2014:20.
- Hope, D., Billett, M.F. & Cresser, M.S. 1994. A review of the export of carbon in river water: Fluxes and processes. *Environmental Pollution* 84: 301-324.

- Hruska, J., Krám, P., Moldan, F., Oulehle, F., Evans, C.D., Wright, R.F., Kopáček, J. & Cosby, B.J. 2014. Changes in soil dissolved organic carbon affect reconstructed history and projected future trends in surface water acidification. *Water Air and Soil Pollution* 225:2015 DOI 10.1007/s11270-014-2015-9
- Kasurinen, V., Alfredsen, K., Ojala, A., Pumpanen, J., Weyhenmeyer, G.A., Futter, M.A., Laudon, H. & Berninger, F. 2016. Modeling nonlinear responses of DOC transport in boreal catchments in Sweden. *Water Resources Research* 52: 4970-4989.
- Kothawala, D.N., Ji, X., Laudon, H., Ågren, A.M., Futter, M.N., Köhler, S.J. & Tranvik, L.J. 2015. The relative influence of land cover, hydrology, and in-stream processing on the composition of dissolved organic matter in boreal streams. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 120: 1491-1505.
- Kritzberg, E.S. 2017. Centennial-long trends of lake browning show major effect of afforestation. *Limnology and Oceanography Letters* 2: 105-112. doi: 10.1002/lol2.10041
- Köhler, S.J., Buffam, I., Seibert, J., Bishop, K. & Laudon, H. 2009. Dynamics of stream water TOC concentrations in a boreal headwater catchment: Controlling factors and implications for climate scenarios. *Journal of Hydrology* 373: 44-56.
- Laudon, H., Berggren, M., Ågren, A., Buffam, I., Bishop, K., Grabs, T., Jansson, M. & Köhler, S. 2011. Patterns and dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in boreal streams: The role of processes, connectivity, and scaling. 2011. *Ecosystems* 14: 880-893.
- Laudon, H., Buttle, J., Carey, S.K., McDonnell, J., McGuire, K., Seibert, J., Shanley, J., Soulsby, C. & Tetzlaff, D. 2012. Cross-regional prediction of long-term trajectory of stream water DOC response to climate change. *Geophysical Research Letters* 39: L18404, doi:10.1029/2012GL05303
- Ledesma, J.J., Grabs, T., Bishop, K.H., Schiff, S.L. & Köhler, S.J. 2015. Potential for long-term transfer of dissolved organic carbon from riparian zones to streams in boreal catchments. 2015. *Global Change Biology* 21: 2963-2979.
- Laudon, H., Tetzlaff, D., Soulsby, C., Carey, S., Seibert, J., Buttle, J., Shanley, J., McDonnell, J.J. & McGuire, K. 2013. Change in winter climate will affect dissolved organic carbon and water fluxes in mid-to-high latitude catchments. *Hydrological Processes* 27: 700-709.
- Ledesma, J.L.J., Köhler, S.J. & Futter, M.N. 2012. Long-term dynamics of dissolved organic carbon: Implications for drinking water supply. *Science of the Total Environment* 432:1-11.
- Meyer-Jacob, C., Tolu, J., Bigler, C., Yang, H. & Bindler, R. 2015. Early land use and centennial scale changes in lake-water organic carbon prior to contemporary monitoring. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112(21): 6579-6584.
- Monteith, D.T., Stoddard, J.L., Evans, C.D., de Wit, H.A., Forsius, M., Høgåsen, T., Wilander, A., Skjelkvåle, B.L., Jeffries, D.S., Vuorenmaa, J., Keller, B., Kopáček, J. & Vesely, J. 2007. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature* 450: 537-541.

- Olefeldt, D., Roulet, N., Giesler, R. & Persson, A. 2013. Total waterborne carbon export and DOC composition from ten nested subarctic peatland catchments—importance of peatland cover, groundwater influence, and inter-annual variability of precipitation patterns. *Hydrological Processes* 27: 2280-2294.
- Oni, S.K., Futter, M.N., Bishop, K., Köhler, S.J., Ottosson-Löfvenius, M. & Laudon, H. 2013. Long-term patterns in dissolved organic carbon, major elements and trace metals in boreal headwater catchments: trends, mechanisms and heterogeneity. *Biogeosciences* 10: 2315-2330.
- Panneer Selvam, B., Laudon, H., Guillemette, F. & Berggren, M. 2016. Influence of soil frost on the character and degradability of dissolved organic carbon in boreal forest soils. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121: 829-840.
- Pirzadeh, P. & Collvin L. 2008. Blir vattnet i skånska sjöar och vattendrag allt brunare? Länsstyrelserapport 2008:11, 26 s., Länsstyrelsen i Skåne län. ISBN 978-91-85587-98-8.
- Rappe-George, M.O., Gärdenäs, A.I. & Kleja, D.B. 2013. The impact of four decades of annual nitrogen addition on dissolved organic matter in a boreal forest soil. *Biogeosciences* 10: 1365-1377.
- Reader, H.E., Stedmon, C.A. & Kritzberg, E.S. 2014. Seasonal contribution of terrestrial organic matter and biological oxygen demand to the Baltic Sea from three contrasting river catchments. *Biogeosciences* 11:3409-3419.
- Schelker, J., Eklöf, K., Bishop, K. & Laudon, H. 2012. Effects of forestry operations on dissolved organic carbon concentrations and export in boreal first-order streams. *Journal of Geophysical Research* 117: G01011, doi:10.1029/2011JG001827
- Schelker, J., Grabs, T., Bishop, K. & Laudon, H. 2013. Drivers of increased organic carbon concentrations in stream water following forest disturbance: Separating effects of changes in flow pathways and soil warming. *Journal of Geophysical Research* 118: 1814-1827.
- Seekell, D.A., Lapierre, J.-F., Pace, M.L., Gudasz, C., Sobek, S. & Tranvik, L. 2014. Regional-scale variation of dissolved organic carbon concentrations in Swedish lakes. *Limnology & oceanography* 59(5): 1612-1620.
- Sobek, S., Algesten, G., Bergström, A.K., Jansson, M. & Tranvik, L. 2003. The catchment and climate regulation of pCO<sub>2</sub> in boreal lakes. *Global Change Biology* 9: 630-641.
- Sonesten, L. 2010. Brunifiering av våra vatten. HAVET 2010 s. 15-18.
- Thompson, M.S., Giesler, R., Karlsson, J. & Klaminder, J. 2015. Size and characteristics of the DOC pool in near-surface subarctic mire permafrost as a potential source for nearby freshwaters. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research* 47(1): 49-58.
- Valinia, S., Futter, M.N., Cosby, B.J., Rosén, P. & Fölster, J. 2015. Simple models to estimate historical and recent changes of total organic carbon concentrations in lakes. *Environmental Science & Technology* 49(1): 386-394.

- Wallin, M.B., Weyhenmeyer, G.A., Bastviken, D., Chmiel, H.E., Peter, S., Sobek, S. & Klemetsson, L. 2015. Temporal control on concentration, character, and export of dissolved organic carbon in two hemiboreal headwater streams draining contrasting catchments. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 120:832-846.
- Weyhenmeyer, G.A. & Karlsson, J. Nonlinear response of dissolved organic carbon concentrations in boreal lakes to increasing temperatures. *Limnology and oceanography* 54(6, part 2): 2513-2519.
- Winterdahl, M., Laudon, H., Lyon, S.W., Pers, C. & Bishop, K. 2016. Sensitivity of stream dissolved organic carbon to temperature and discharge: Implications of future climates. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 121: 126-144.
- Winterdahl, M., Temnerud, J., Futter, M.N., Löfgren, S., Moldan, F. & Bishop, K. 2011. Riparian zone influence on stream water dissolved organic carbon concentrations at the Swedish Integrated Monitoring sites. *AMBIO* 40: 920-930.
- Ågren, A., Buffam, I., Berggren, M., Bishop, M., Jansson, M. & Laudon, H. 2008. Dissolved organic carbon characteristics in boreal streams in a forest-wetland gradient during the transition between winter and summer. *Journal of Geophysical Research* 113: G03031, doi:10.1029/2007JG000674
- Ågren, A., Buffam, I., Jansson, M. & Laudon, H. 2007. Importance of seasonality and small streams for the landscape regulation of dissolved organic carbon export. *Journal of Geophysical Research* 112: G03003, doi:10.1029/2006JG000381
- Ågren, A.M., Haei, M., Blomkvist, P., Nilsson, M.B. & Laudon, H. 2012. Soil frost enhances stream dissolved organic carbon concentrations during episodic spring snow melt from boreal mires. *Global Change Biology* 18: 1895-1903.

