

FÖRSURNING

**Svavel, Svaveldioxid, Sulfat, Kväve, Kväveoxider, Nitrat
Deposition, Vegetation, Mark, Vatten, Sjöar
Kadmium, Bly, Kvikksilver**

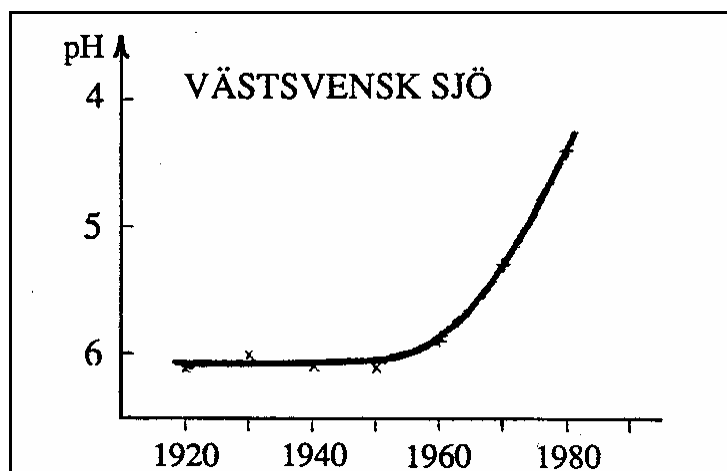
Försurningen sågs som det stora miljöproblemet på 1970- och 1980-talet. Här beskrivs försurningen miljökemiskt från utsläpp till miljöeffekter. Tungmetaller tas också upp i detta avsnitt eftersom flera kopplingar finns till försurning.

Dokumentet svarar mot kap 5 (7 s) och 6 (4 s) i kursboken Kemisk Miljövetenskap. Boken publiceras under 2008 på nätet i tolv delar som alla nås via denna översiktslänk.

<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/72639.pdf>

Göran Petersson, Professor i Kemisk Miljövetenskap
Kemi- och Bioteknik, Chalmers, 2008

MARK- OCH VATTENFÖRSURNING



Innebörd av försurning

Termen ”försurning” används ofta på ett oklart och missvisande sätt för negativa kemiska naturmiljöförändringar i vid mening. För att undvika missförstånd behövs mer preciserade definitioner.

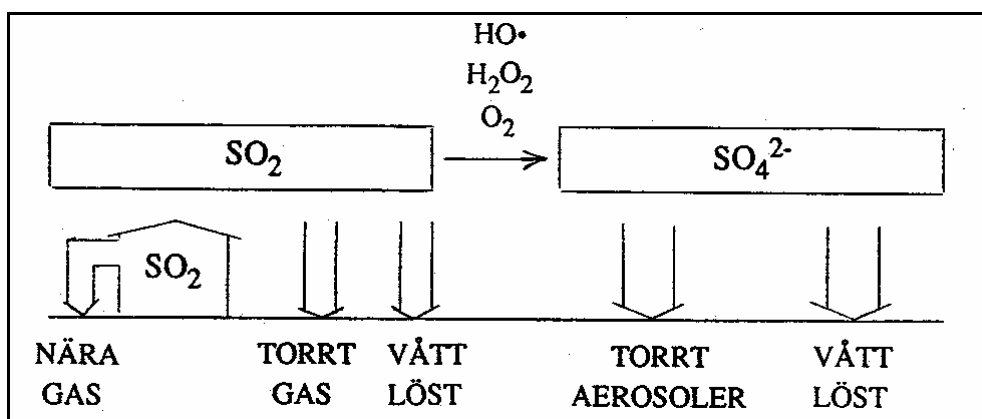
Vattenförsurning: Sänkning av vattnets pH, dvs $-\log [H^+]$, till lägre värden än de naturliga.

Markförsurning: En onaturligt ökad andel vätejoner på markkolloider, med åtföljande urlakning av metalljoner.

Surt nedfall (”surt regn”): Överföring via våtdeposition och torrdeposition av försurande ämnen från atmosfären till vatten, mark och vegetation.

Försurningseffekter: Den primära försurningen för med sig en rad effekter som är lämpliga att inordna under begreppet försurning. Bland dessa märks specifika förändringar av den kemiska miljön i såväl terrestra som limniska ekosystem. I sjöar leder detta till omfattande förändringar i artsammansättningen för flora och fauna (”försurningsdöda sjöar”).

Försurningens orsaker: Försurningen har till ca 80% orsakats av antropogena störningar i *svavlets kretslopp*, men andelen orsakad av antropogena störningar i *kvävet kretslopp* ökar. Svavelutsläppen har länge utgjorts främst av svaveldioxid från förbränning av olja och kol. Kvoten mellan antropogena flöden och biogena flöden är högre för svavel än för kväve.



Svavelförsurningen

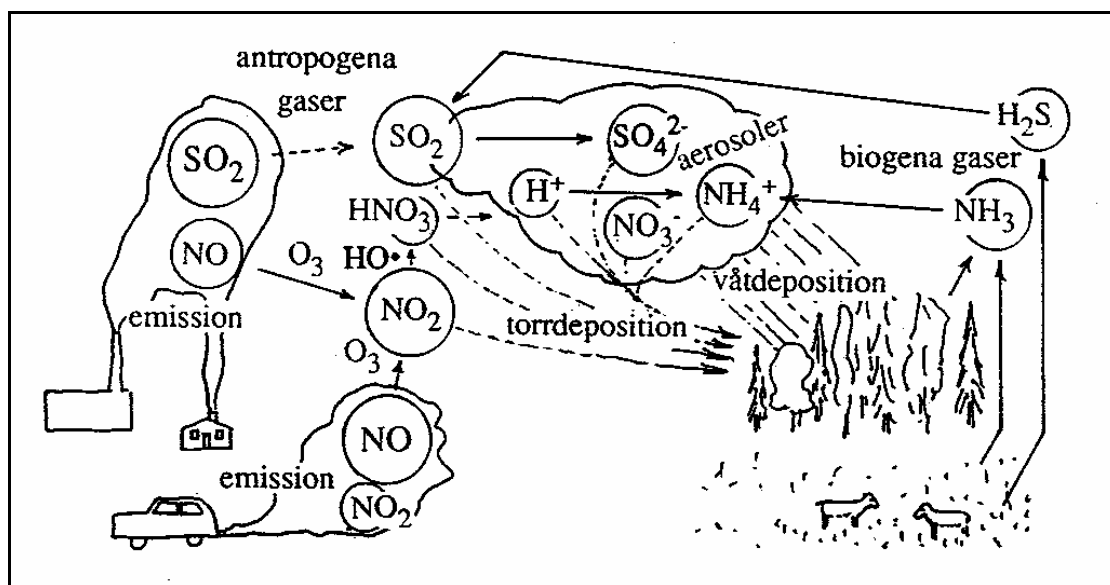
Historik: Insikten om att lufttransporterat svavel orsakar allvarliga miljöeffekter kom på 1960-talet och tillskrivs i hög grad den framlidne svenske forskaren Svante Odén.

Atmosfärkemi: Oxidationen av svaveldioxid till svavelsyra och sulfat i luft sker genom reaktion med *OH-radikalen* i gasfas, och med H_2O_2 eller katalytiskt (Mn, Fe) med O_2 i vattenfas. Svavelsyrans protoner överförs till luftens ammoniak ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$). Vatten upptas av ammoniumsulfat under bildning av *aerosoler* (fasta eller vätskeformiga partiklar).

Deposition: Svaveldioxid (SO_2) torrdeponeras som gas, och sulfat (SO_4^{2-}) torrdeponeras som aerosoler. Våtdepositionen med nederbörd av SO_2 och sulfater är ungefär lika stor som motsvarande torrdeposition. Nedfall i närområdet utgörs främst av SO_2 och nedfallet efter några dagars lufttransport främst av sulfater. Skorstensemitterat svavels medeluppehållstid i atmosfären är ungefär en vecka. Huvuddelen av svavlet långdistanstransporteras och ett stort arbete har lagts ned på att kartlägga transporten mellan olika europeiska länder.

Utsläppsområden: Diskussionen om långdistanstransport skymmer ofta det faktum att de högsta SO_2 -halterna och den högsta svaveldepositionen per ytenhet uppstår nära utsläppen inom kilometeravstånd.

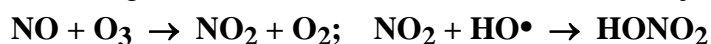
Svavelutsläpp: De flesta länderna i Europa har det senaste decenniet avsevärt minskat sina svavelutsläpp. De svenska utsläppen härrör från kol- och oljeeldning och processindustrier som raffinaderier, massaindustri och stålindustri. Totalt ligger utsläppen nu under 100 000 ton SO_2 per år. Svavelinnehållet i bensin och dieselolja har minskats, men den internationella sjöfartens tunga dieseloljor ger stora utsläpp.



Kväve jämfört med svavel

Kväveoxider: Utsläppen av NO_x (NO och NO₂) kommer i Sverige till ca 70% från bensin- och dieselavgaser och i övrigt mest från olje- och kolförbränning. Huvuddelen emitteras som NO, men andelen NO₂ från fordon har ökat.

Atmosfärkemi: Oxidationen till salpetersyra sker i två steg, och snabbast då halterna av O₃ och HO• är höga i förorenad luft under sommarhalvårets ljusa dagar.



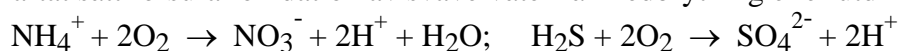
Salpetersyra: Gasformig salpetersyra och nitrat i aerosoler torrdeponeras. Våtdeposition sker efter dissociering av salpetersyra till nitrat.

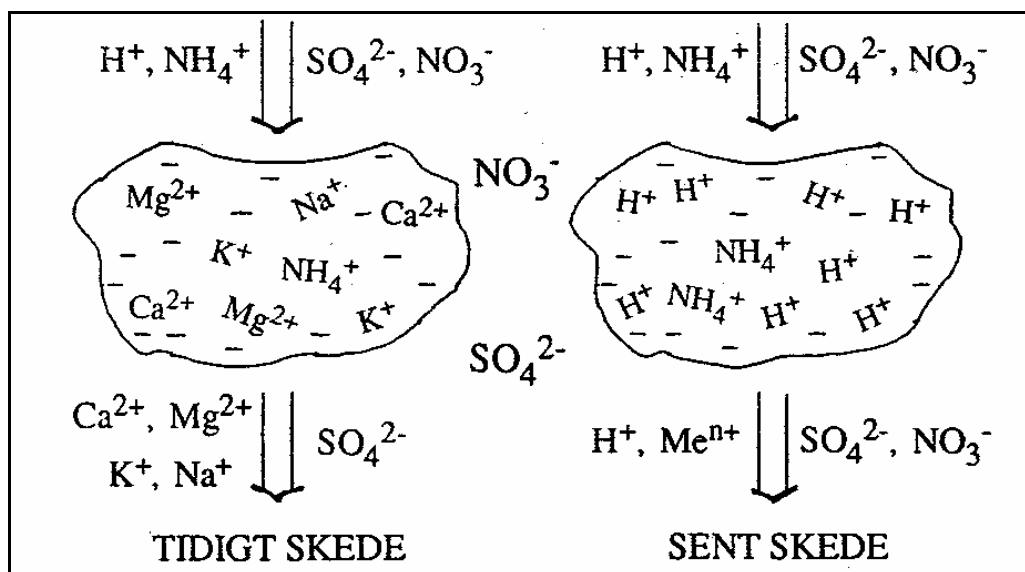
Vätejonbildning: Varje molekyl SO₂ ger två vätejoner, medan varje molekyl NO endast ger en vätejon.

Våtdeposition: De fyra jonerna H⁺, SO₄²⁻, NH₄⁺ och NO₃⁻ deponeras i varierande men grovt räknat ekvivalenta mängder med regn och snö.

Ammoniak och svavelväte: Vid nedbrytning bildas H₂S från organiskt svavel på likartat sätt som NH₃ från organiskt kväve. I anaeroba miljöer sker en mikrobiell bildning av H₂S från SO₄²⁻ (jämför denitrifikation). I atmosfären oxideras H₂S till sulfat, medan NH₃ övergår till ammonium.

Aerob oxidation i mark: Ammonium verkar försurande via den bakteriella nitrifikationen. Denna leder alltså till paradoxen att utsläpp av basisk ammoniak medverkar till försurning. På likartat sätt försurar oxidation av svavelväte från nedbrytning eller utdikning.





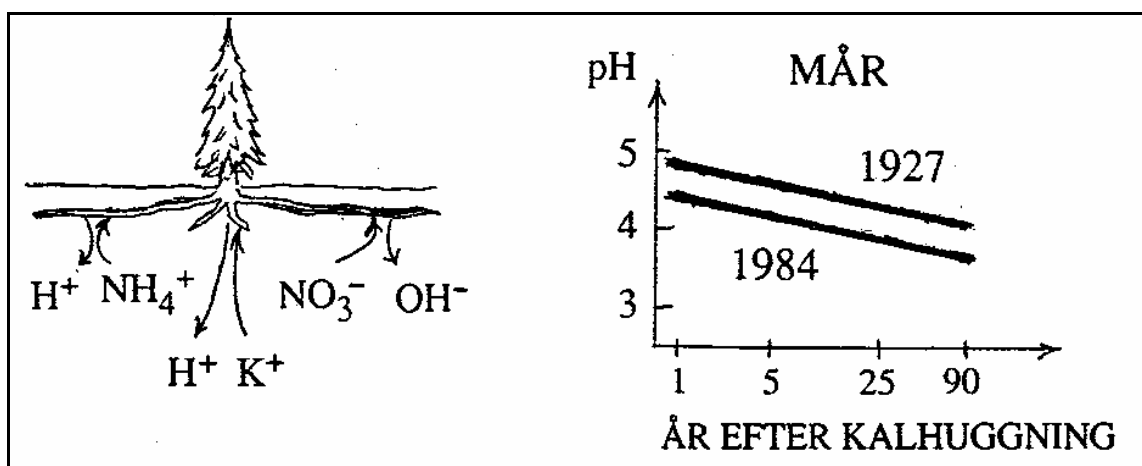
Markförsurning

Markförsurning innefattar förändringar av *katjonsammansättningen på markkolloider*. Dessa kolloider är små organiska (humus) eller oorganiska (mineraljord) negativt laddade partiklar.

Förlust av mineralnäringsjoner: Markförsurningens första fas karakteriseras av att viktiga mineralnäringsjoner (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ersätts på markkolloidernas yta av det sura nedfallets katjoner (H^+ , NH_4^+) genom en *jonbytesprocess*. Näringskatjonerna transporteras då bort av markvattnet med det sura nedfallets *sulfatjoner som motjoner*. Nitratjoner tas upp av växterna som kvävenäring.

Sena markförsurningsstadier: När processen pågått lång tid börjar markens förråd av näringsämnen ta slut, och först då läcker vätejoner ut i stor omfattning. Om depositionen av kväve leder till kvävemättnad, börjar även nitrat läcka ut. Bundna till markkolloiderna finns också tungmetaller som *bly* (Pb^{2+}) och *kadmium* (Cd^{2+}) i podsolens mår och rostjord. Även dessa toxiska metaller börjar urlakas. Omkring pH 4,4 börjar slutligen också mineraljordens *aluminium* gå i lösning. Aluminium ger då en buffertverkan mot ytterligare pH-sänkning enligt $Al(OH)_3(s) \rightarrow Al(OH)_2^+, Al(OH)^{2+}, Al^{3+}$.

Kritiska belastningsgränser: Beräkningar görs av hur stort försurande nedfall ekosystem som våra känsliga skandinaviska skogsbiotoper på urberg långsiktigt tål. Man utgår då från det tillskott av mineralnäringsjoner som *vittring* av mineraljorden kan ge. Resultaten visar att den kritiska belastningsgränsen för svavel i sydvästra Sverige ligger klart under nuvarande nedfall som kan uppgå till 10 kg S per hektar och år.



Försurande biomassuttag

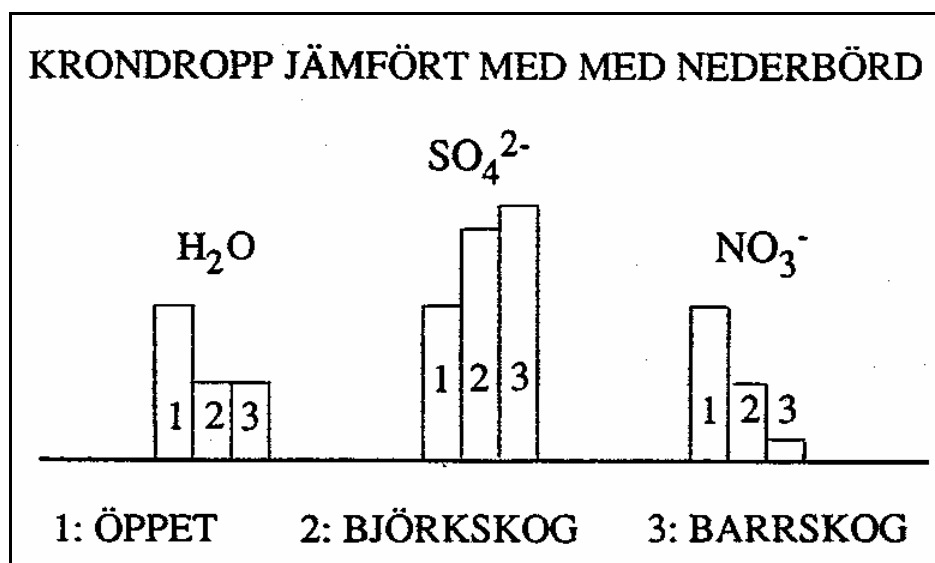
Jonbalans vid näringsupptag: Växternas upptag av positivt och negativt laddade joner som mineralnäring kompenseras i princip av motsvarande avgivning av vätejoner respektive hydroxyljoner (elektroneutralitetsvillkor). Eftersom positiva joner överväger i upptaget av näring medför tillväxt i form av ökad biomassa en successiv försurning i marken och främst i humusskiktet. Figuren illustrerar detta samt effekten av den allmänna markförsurningen.

Nedbrytning: Vid biologisk nedbrytning återställs balansen. Efter avverkning höjs mark-pH genom nedbrytningen av kvarlämnad biomassa.

Biomassuttag: Skogsbrukets uttag av biomassa medför en kvarstående markförsurning. Huvuddelen av biomassans mineralnäringämnen finns i dess gröna delar. Därför medför *helträdsutnyttjande* en mer än dubbelt så stor kvarstående försurande effekt jämfört med uttag av enbart timmer och massaved.

Kvävegödsling: Kvävegödning med ammonium orsakar ökad markförsurning via växternas ammoniumupptag och via nitrifikation. Gödsling med nitrat motverkar markförsurning men ökar i stället nitratläckage. Av miljöskäl har nu kvävegödning av skog i princip upphört. Ett alternativ är *vitaliseringsgödning* med tillförelse av näringsämnen som urlakas vid försurning.

Jordbruk: Stora årliga uttag av biomassa och en omfattande ammoniumgödning har medfört kraftig försurning av jordbruksmarker. Denna kompenseras delvis med kalkning.



Vegetationspåverkan

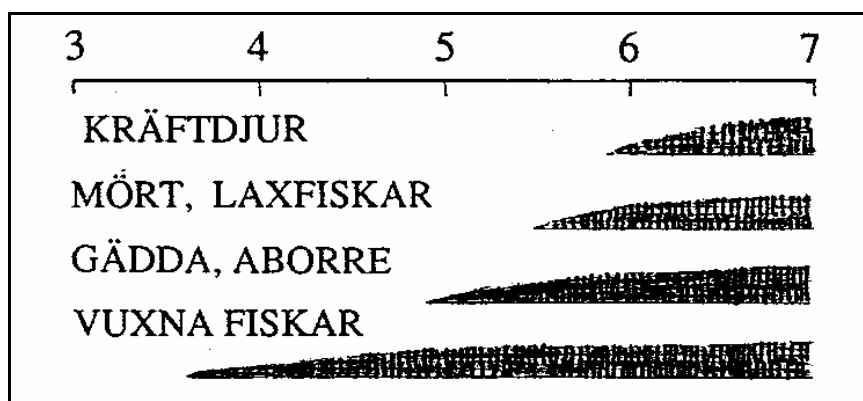
Deposition på vegetation: Nederbörd som silats genom trädkronor kallas *krondropp*. Figuren illustrerar att vatten då upptas genom interception och nitrat som kvävenäring. Torrdeponerat sulfat tvättas av och halterna ökar därför i krondropp. På grund av det stora antalet barr är barrträdens adsorberande yta större än lövträdens på sommaren och mycket större på vintern.

Humusskikt: Den barrdominerade förnan i barrskogar har en kemisk sammansättning som medverkar till att humusskiktet ofta får pH < 4 vilket är lägre än i lövskogar.

Podsolering: Surt nedfall bidrar till att markprofilen i mindre sura marker alltmer får en karaktär av podsol med bl a podsolens sura humusskikt. Granplantering bidrar också till podsolering.

Hotade skogsbiotoper: Markförsurning och barrskogsplantering har minskat arealerna med brunjord och andra markprofiler med högt pH. Därmed hotas också motsvarande biotoper och tillhörande arter med blåsippan i spetsen.

Öppna biotoper: Försurningen tränger också tillbaka flera artrika öppna biotoper med högt mark-pH och stort biologiskt värde. Dit hör *rikkärr* med flera exklusiva orkidéer, och kalkrika *torrängar* med ett stort antal speciella örter.



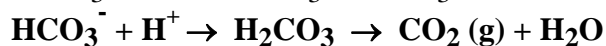
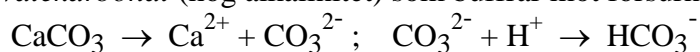
Sjöförsurning

Utslagningen av fiskar och annat normalt liv i många sjöar är kanske den mest påtagliga och uppmärksammade följden av försurningen. En sjös försurning är i huvudsak en konsekvens av markförsurningen i dess *tillrinningsområde*. Marken fungerar som en fördröjande buffert, och gångna års nedfall kan bidra till fortsatt sjöförsurning under lång tid framåt.

Artutslagning: Vid sjunkande pH slås successivt allt fler arter ut, och vid pH 5 är i princip sjöns normala liv borta. Fiskars *reproduktion* och yngelstadier är särskilt känsliga. En riklig näringstillgång med stora fiskar karakteriserar därför ofta försurningens sena stadier.

Nytt ekosystem: De starkt försurade sjöarna får en ny mer försurningstålig flora och fauna bestående av relativt få och lågt stående arter.

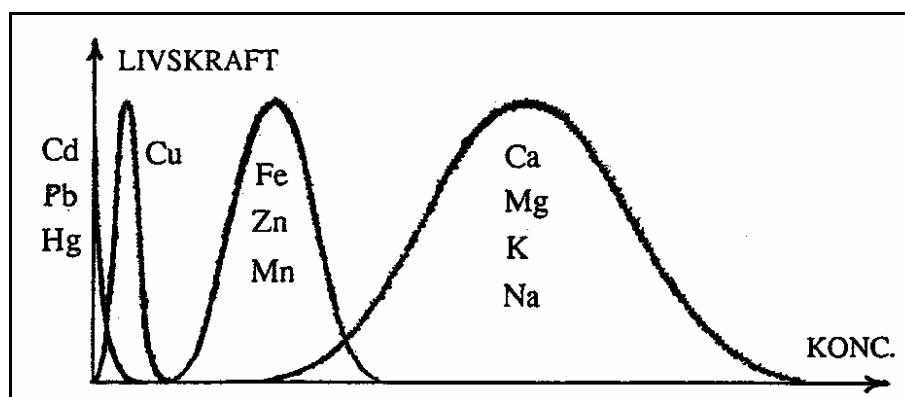
Alkalinitet: *Eutrofa sjöar* i områden rika på kalk (CaCO_3) och lera har vanligen en hög halt av *vätekarbonat* (hög alkalinitet) som buffrar mot försurning ($\text{pH} > 6$).



Oligotrofa sjöar i urbergsområden saknar buffringsförmåga och försuras snabbt. *Humösa sjöar* är naturligt sura. De har höga halter av humusämnen som delvis buffrar mot ytterligare pH-sänkningar.

Kalkning: Stora insatser görs för att med kalk (CaCO_3) motverka sjöförsurning. I första hand kalkas tillrinnande vatten. Kalkningen höjer pH och sänker halterna av *tungmetalljoner* och fisktoxiska *aluminiumjoner*. De utfällda metallkomplexen hamnar i stället i de känsliga sedimenten. Kalkning återställer inte ekosystemet utan bör ses som en form av ”konstgjord andning”.

TUNGMETALLER



Metaller i miljön

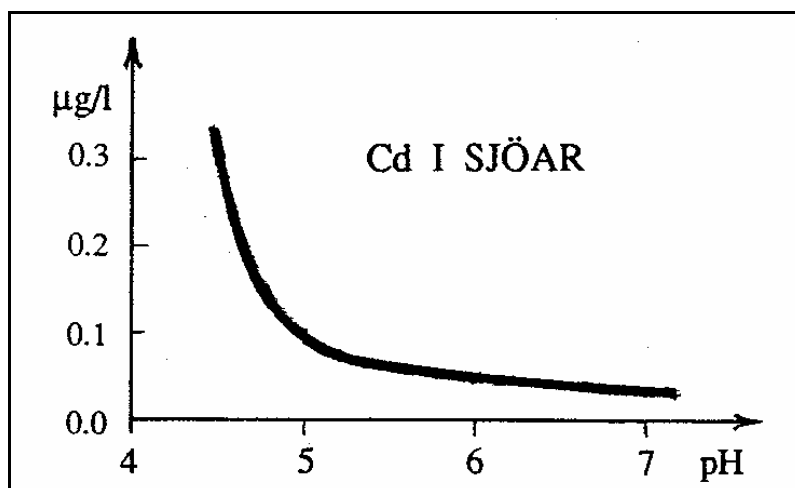
Figuren visar principiella jämförande optimumkurvor för metaller. I verkligheten är alla kurvornas utseende och läge utefter x-axeln olika för varje metall, ekosystem och art.

Essentiella metalljoner: Alla organismer behöver mycket av alkalimetallerna Na^+ och K^+ liksom *jordalkalimetallerna* Ca^{2+} och Mg^{2+} . Andra essentiella metaller behövs i mindre mängder (t ex $\text{Fe}^{2+/3+}$, Zn^{2+}) eller mycket mindre mängder (t ex $\text{Cu}^{+/2+}$). De miljöfarligaste metallerna återfinns bland dem som levande organismer behöver i ytterst liten mängd eller inte alls (Cd^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Hg}^{+/2+}$, Al^{3+} , $\text{Cu}^{+/2+}$). De flesta av dessa har hög atomvikt och brukar i miljösammanhang kallas *tungmetaller*.

Försurning: Försurningen ökar utlösningen till vatten av metalljoner och minskar förråden i mark. Flera olika metaller ger då också vattenkvalitetsproblem. Då försurat dricksvatten tas in genom kopparledningarna kan kopparhalterna bli hälsofarliga. Kalkfilter installeras ofta.

Bristämnen: De minskade markhalterna kan för vissa metalljoner leda till minskat upptag och näringsbrist för producenterna och indirekt för konsumenterna inklusive människan. Detta bedöms gälla för *magnesium* och i viss mån för kalcium och zink. Det gäller också för grundämnet *selen*.

Upptag i växter: För essentiella metalljoner finns fysiologiska mekanismer för upptag och transport inuti växter (*systemiskt upptag*) och för viss haltreglering. För i miljön vanliga icke-essentiella metaller (t ex Al och vissa tungmetaller) finns skyddsmekanismer mot upptag som kan sättas ur spel av miljöförändringar som försurningen. Risker för metallförgiftning finns därför i försurade ekosystems näringsvävar.



Kadmium

Kadmium betraktas vid sidan av bly och kvicksilver som värst bland de toxiska miljöfarliga tungmetallerna.

Försurning förvärrar: Utlösning ur mark och halter i vatten ökar med ökande försurning liksom för andra tungmetaller. Figuren ger ett exempel för ett antal västsvenska sjöar.

Humusupplagring: Atmosfäriskt nedfall av tungmetaller binds till kolloidpartiklar i humus och upplagras. Försurningen frigör successivt tungmetaller från denna buffert. Halterna i vatten kan därför öka trots minskade utsläpp och minskad deposition.

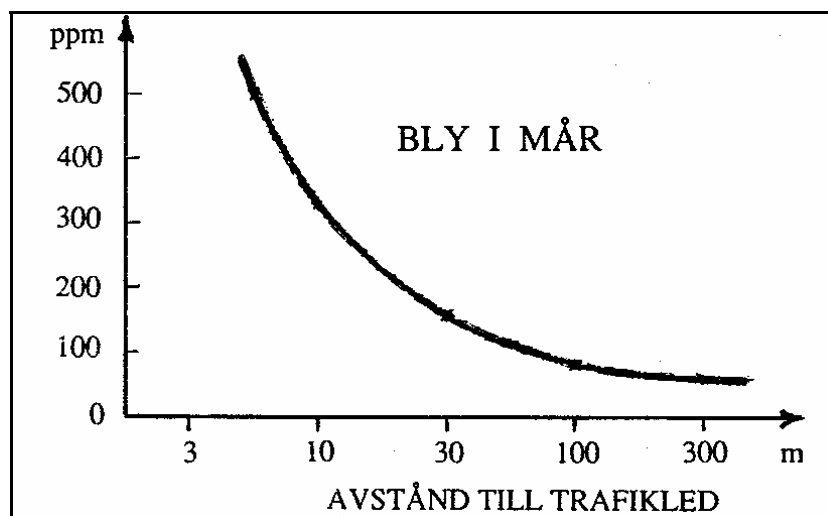
Kadmium och zink: Som grundämne är kadmium besläktat med zink och förekommer tekniskt och som förorening ofta tillsammans med zink. Utsläppen till luft och vatten från metallurgi och ytbehandling har varit stora.

Batterier: Laddningsbara batterier av typ Ni/Cd avvecklas successivt och ersätts av batterier som nu ofta är baserade på nickel/metallhydrid eller litium.

Fosfatgödning: Kadmium i fosfatgödning har medfört förorening av åkermark. Halterna i vete har ökat till från hälsosynpunkt olämpliga nivåer. I Sverige har nu kadmiuminnehållet i fosfatgödningsmedel minskats radikalt.

Njurpåverkan: Njurarna anses vara kritiskt organ för kadmiumskador och svenskarna ligger på gränsen till den nivå där risk för skador på många människor finns.

Kadmiumförbud: För färgpigment och infärgning av plaster har kadmiumförbud införts i Sverige, men importerade produkter kan innehålla kadmium.



Bly

Bly i metallform har använts sedan romartiden och varit ett miljögift lika länge. Under 1900-talet fick bly en omfattande och särskilt miljöfarlig spridning genom blytillsatsen i bensen.

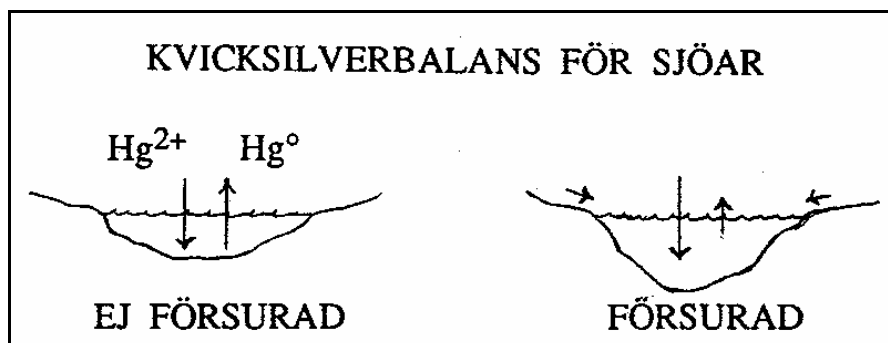
Bly i bilavgaser: Bly i bensen utgjordes av organiskt högtoxiskt alkylbly som nu avvecklats och förbjöds i Sverige. Vid förbränningen i motorn bildas även oorganiska blyföreningar som kan långdistansspridas i aerosolform. Som figuren visar blir depositionen störst närmast vägen och bly upplagras i humus. En viktig aspekt på katalytisk avgasrening är att blyad bensen inte kan användas med hänsyn till katalysatorförgiftning.

Bilbatterier: Blyackumulatorer för bilar medför stora materialflöden av bly med åtföljande risk för miljöförgiftning från gruvuttag till avfall.

Bly i barn: Redan under 1960-talet framhölls förhöjd exposition för bly från trafiken som en hälsorisk genom påverkan via inandning på nervsystem och mental utveckling. Exponering via födan kan ske t ex för grönsaker odlade nära vägar.

Långdistanstransport: Halterna i nybildad inlandsis på Grönland är 2-3 tiopotenser högre än i tusen år gammal Grönlandsis. Motsvarande stora skillnader i blyinnehåll har påvisats mellan nutidsmänniskor och urtidsmänniskor.

Humusupplagrat bly: Blynedfallet från luft minskar nu, men miljöproblemet finns ändå kvar genom de i humusskikten upplagrade blymängderna som efterhand kan frigöras av försurningen. Kvoten mellan föroreningshalter och naturliga halter är mycket hög för bly jämfört med andra grundämnen.



Kvicksilver

Kvicksilverförgiftning av fåglar var det som på allvar startade miljögiftsdebatten i Sverige på 1960-talet. Trots detta är kvicksilver fortfarande ett stort miljöproblem.

Utsädesbetning: Utslagning av rovfåglar och frätande fåglar som gulspårven på 1960-talet orsakades av utsädesbehandling med fungiciden *metylkvicksilver* $\text{CH}_3\text{Hg}^{(+)}$ vilken spreds i näringskedjor. Mindre stabila *kvicksilverfungicider* användes sedan ett par decennier.

Metylering i sediment: Snart påvisades förgiftning från metylkvicksilver även i limniska ekosystem. Denna visade sig bero på att utsläpp av kvicksilver från cellulosaindustrier och kloralkaliindustrier metylerades mikrobiellt i sjösediment. En *svartlistningsgräns* på 1 mg/kg av gäddmuskel infördes för att stoppa fiskkonsumtion från förgiftade sjöar.

Försurning förvärrar: Efterhand har det visat sig att svartlistningsgränsen överskrids i otaliga försurade sjöar till vilka inga direkta Hg-utsläpp skett. Försurningen medför som för andra metaller ökad urlakning från humusupplagrat nedfall. Än viktigare är att för just kvicksilver sker ett utbyte med atmosfären som störs på flera sätt så att en försurad sjö blir en *kvicksilverfälla*. De naturliga Hg-mängderna i luft är av samma storleksordning som de antropogena. Kvicksilverproblemet kan alltså inte lösas enbart genom minskade utsläpp (gruvor, industri, batterier, lysrör, lågenergilampor, termometrar, tandvård, sopförbränning).

Centrala Hg-omsättningar i miljön:

Luft: $\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{2+}$

Sediment: $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3\text{Hg}^{(+)}$, mikrobiellt

$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS}(\text{s})$; $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0(\text{g})$, anaerobt

Hälsorisker: Amalgambärares kontinuerliga exposition torde nu vara den helt dominerande hälsoriskerna med kvicksilver, och är kanske ett av våra största folkhälsoproblem.