

PER-OLOV BRANDTBERG • MAGNUS SIMONSSON

När markerna surna

- Försurning av mark och vatten är alltjämt ett av de större miljöproblemen i Sverige.
- En vanlig missuppfattning är att granen är mer markförsurande än lövträden p.g.a. att granen fäller sura barr medan lövträden fäller basiska löv.
- Trädslagsskillnader i försurningsverkan beror av flera artspecifika mekanismer.

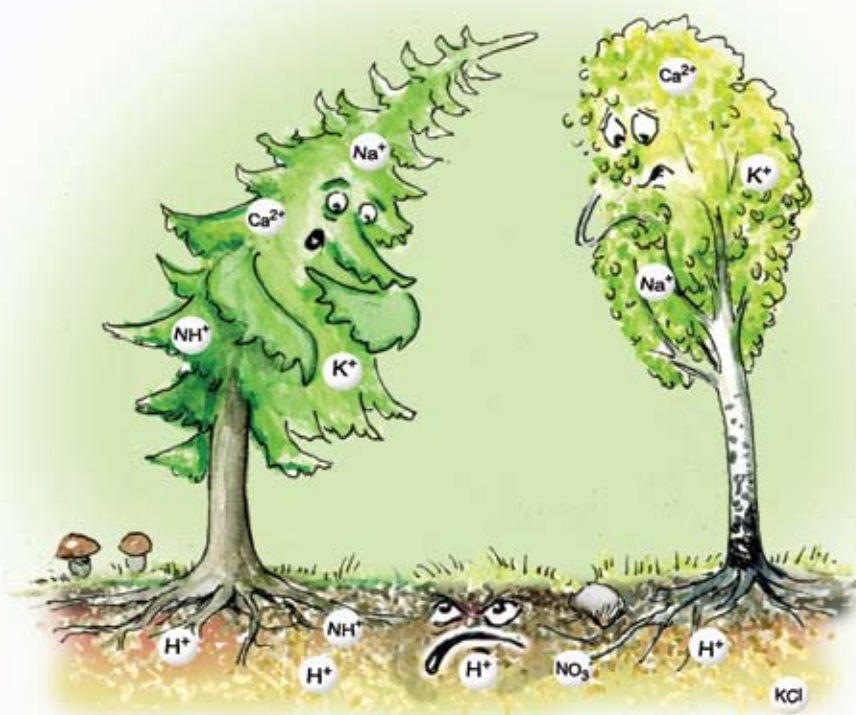


Illustration: Peter Roberntz

Något som diskuterats ända sedan problemen med försurning av mark och vatten uppmärksammades under 1970-talet är om en ökad lövandel skulle medföra en minskad försurning av mark och vatten. Är det så och hur fungerar det i så fall?

Att vara sur och att vara försurad

Markens surhet anges i pH-värdet vilket är koncentrationen (egentligen aktiviteten) av vätejoner i det markvatten som står i kontakt med den fasta markfasen. Markvattnets pH-värde bestäms till stor del av egenskaperna hos syror i den fasta fasen och till mindre del av lösta syror egenskaper eftersom de förra i allmänhet är betydligt fler per volymenhet jord än de senare.

Vätejonkoncentrationen i markvattnet bestämmer bl.a. lösligheten av giftiga metaller och tillgängligheten av näringsämnen. Markens "försurningsstatus" beskriver olika markers kapacitet att buffra syratillskott så att uttrinnande vatten blir mindre surt än inrinnande vatten. Kapaciteten styrs av mängden baser, särskilt starka och snabba, i marken. Marken försuras genom att baser försvinner från marken vilket kan ske på olika sätt.

Syror och baser

Ämnen som innehåller väte kan ibland fungera som syror eftersom de kan avge en vätejon till en vattenlösning. Anledningen till att katjoner, exempelvis Al^{3+} , kan fungera som syror är att de i en vattenlösning har bundit till sig vattmolekyler från vilka vätejoner kan avges (s.k. hydrolysis) (Formel 1). Baser är ämnen som kan fånga upp vätejoner från en vattenlösning. Anjoner, d.v.s. negativt laddade joner ($R-COO^-$, HCO_3^- etc.), är ett exempel på baser. När en syra släppt sin vätejon bildas en bas som brukar kallas den (till syran) korresponderande basen. Katjonerna Na^+ , K^+ , Ca^{2+} och Mg^{2+} brukar kallas baskatjoner för att de ofta balanserar den negativa laddningen hos baser (organiska anjoner) i marken. Ett exempel på "snabba" baser i marken som omedelbart kan neutralisera en syratillförsel är organiska anjoner, medan ett exempel på "långsamma" basreaktioner är vittring av olika mineral (Formel 2).

Den biologiska försurningen är mera omfattande under gran än under lövträd

Träden tar upp mer katjoner än anjoner från marken. Detta balanseras laddningsmässigt genom att växten avger vätejoner. I orörda skogar återförs katjoner tillsammans med organiska anjoner (de egentliga baserna) till marken när träden förmultnar. Vid avverkning och bortförel av biomassan sker inte denna neutralisation fullständigt om man inte exempelvis förbränner all biomassa man skördat och för tillbaka askan. Vid förbränning bildas olika oxider, exempelvis

calciumoxid (CaO) och kaliumoxid (K_2O), där basen är O^{2-} .

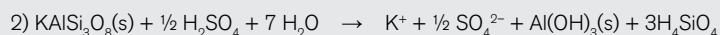
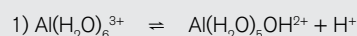
En del barrträd, särskilt gran, tar ofta upp betydligt mer katjoner (särskilt s.k. baskatjoner) än de behöver och växer dessutom snabbare än de flesta lövträd. Upptaget av katjoner från marken och försurningen av denna per tidsenhet blir därför större för gran än för lövträden. Det är dock troligt att upptaget av katjoner i huvudsak sker i ytliga markskikt för båda trädslagen eftersom några skillnader i s.k. basmättnadsgrad i djupare mineraljordsskikt hittills aldrig observerats i skandinaviska fältstudier.

Salthaltens betydelse för pH-värdet

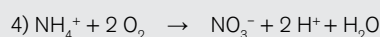
Fast fas	Utbytbara katjoner	Marklösning
$R-COO^-$	H^+	Na^+ Cl^-
$R-COO^-$	H^+	
$R-COO^-$	H^+	
$R-COO^-$	H^+	
$R-COOH$ (svag syra)		
$R-COOH$		
$R-COO^-$	Na^+	H^+ Cl^-
$R-COO^-$	K^+	
$R-COO^-$		
	Ca^{2+}	
$R-COO^-$		

Figur 1. Modell av en organisk fast fas med en basmättnadsgrad av 40 %. I en hypotetisk värld med saltfritt vatten skulle all mark ha ett pH-värde nära 7 oavsett mängd syror, deras styrka och basmättnadsgrad (egentligen skulle lösta syror eller koldioxidtrycket bestämma pH-värdet). Katjoner kan inte utan vidare frigöras från den fasta fasen eftersom detta leder till en separation av laddning vilket inte sker naturligt i en vattenlösning. I verkligheten tillförs alltid salter via deposition från luften och via läckage från barr och blad vilket möjliggör för utbytbara vätejoner i främst starka syror att frigöras (dissocieras) och ge ett surt markvatten. Väte i svaga syror är hårdare bundet och frigörs inte så lätt (gäller till viss del även Ca^{2+} och Al^{3+}) och svaga syror påverkar därför inte markvattnets surhet så mycket.

Formler



$$3) pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$



Barren och lövens försurande effekter

De barr som faller från gran (den s.k. fallförnan) är ofta surare än höstlöven p.g.a. mer lösta organiska syror i barren än i löven. Detta har dock liten relevans för markvattnets surhet under barr- och lövträd. Syrorna i barr- och lövförna är relativt kortlivade och återfinns inte i "slutprodukten" humus där syragrupper i det fasta organiska materialet har större relevans för pH-värdet.

Det har visat sig att dessa syragrupper ofta är starkare i den humus som bildas under gran än den som bildas under lövträden vilket bidrar till ett lågt pH i markvattnet under gran. Markens försurningsstatus påverkas dock inte av starka syragrupper eftersom inga baser försvunnit. Man kan säga att förnafallet i princip endast leder till en omfördelning av baser inom markprofilen.

En större mängd kationer cirkulerar per år i förnafallet i lövbestånd än i barrbestånd. Förmodligen sker denna cirkulation mellan träden och de ytliga markskikten eftersom någon försurning av djupare mineraljordsskikt inte kan påvisas under lövträden (jfr biologisk försurning). Den kolsyra som bildas vid nedbrytning av organiskt material kan lokalt, där koldioxidtrycket är högt, ge ett surt markvatten och dessutom försura marken om olika kationer lakas ut tillsammans med bikarbonatjonen (HCO_3^-). Detta är dock en naturlig

Mängden syror och baser – massverklags lag

Många syramolekyler (eller syragrupper) ger ett surt markvatten. Detta är kanske inte så konstigt, men ju fler vätejoner som släpps desto fler korresponderande baser kommer att bildas vilka kan börja fånga upp vätejonerna igen. Är syran relativt svag (och den korresponderande basen relativt stark), kommer detta att ske vid lägre koncentration av fria vätejoner än om syran är stark (korresponderande basen är svag). Man brukar säga att den korresponderande basen buffrar mot en pH-sänkning. Basmättnadsgraden (Fig. 2) är ett mått på mängden syror och baser i den fasta fasen.

Basmättnadsgradens betydelse för pH-värdet

Fast fas	Utbytbara kationer	Marklösning
a)		
R-COO ⁻	H ⁺	
R-COO ⁻	H ⁺ ↔	Na ⁺ Cl ⁻
R-COOH		
R-COO ⁻	Na ⁺ ↔	H ⁺ Cl ⁻
R-COO ⁻	Na ⁺	
		H ⁺ Cl ⁻
b)		
R-COO ⁻	H ⁺	
R-COO ⁻	H ⁺ ↔	Na ⁺ Cl ⁻
R-COOH		
R-COO ⁻	Na ⁺ ↔	H ⁺ Cl ⁻
R-COO ⁻	Na ⁺	
R-COO ⁻	Na ⁺ ↔	H ⁺ Cl ⁻
R-COO ⁻	Na ⁺	

Figur 2. Om mängden syror (R-COOH eller R-COO⁻ H⁺) i den fasta fasen hålls konstant men mängden baser (R-COO⁻ Na⁺) ökar, kommer sannolikheten för en återprotonering av baserna att öka och vätejonkoncentrationen i marklösningen bli lägre (dvs. pH ökar). Det är alltså inte bara mängden syror som bestämmer hur surt det blir utan också mängden bas (R-COO⁻) som kan "fånga upp" H⁺ från marklösningen. En ökning av basmättnadsgraden ger därför också en höjning av pH-värdet. I buffertformelns (Formel 3) termer är basmättnadsgraden helt enkelt ($[A^-] / [HA] + [A^-]$) angiven i procent.

Aluminiums betydelse för pH-värdet

Fast fas	Utbytbara kationer	Marklösning
a)		
R-COO ⁻	H ⁺	
R-COO ⁻	H ⁺	
R-COO ⁻	H ⁺	
R-COO ⁻	H ⁺	
R-COO ⁻	H ⁺	
R-COO ⁻	H ⁺	
b)		
R-COO ⁻		
R-COO ⁻		
R-COO ⁻		
3R-COO(Al)	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	

Figur 3. Aluminium kan fungera som syra men är en relativt svag sådan. Om man ersätter starka syror i en organisk fast fas (a) med den svagare syran aluminium (b) fås efter jämviktsreaktion med en "salthaltig" marklösning naturligtvis en marklösning som är mindre sur, d.v.s. markens pH-värde har ökat. I vissa fall kan detta fenomen orsaka ett högre pH-värde i humusen under gran jämfört med björk. Tillförs stark syra till marklösningen i fall (b), ex. vis HCl, kan företrädesvis lösare bundet aluminium buffra mot en pH-sänkning. Aluminium har ökat "basmättnadsgraden" men buffringen leder till att $[Al^{3+}]$ ökar i marklösningen vilket kan ha toxisk effekt på både växter och djur.

Syrastyrkan

Benägenheten hos syror att avge en vätejon till en vattenlösning beror dels på hur hårt bundet vätet är i syran (syrastyrkan) och dels på hur mycket vätejoner som redan finns i vattenlösningen. Syrastyrkan beror av hur stabil den korresponderande basen blir. För organiska syror med exempelvis karboxylat (R-COO⁻) som korresponderande bas beror detta på hur den övriga molekylen ser ut där aromatiska ringstrukturer (i exempelvis granhumus) verkar stabiliserande.

process som tillför alkalinitet (syrabuffrande bas) till vattendragen och således kan bromsa deras försurning. Om hur de olika trädslagen påverkar denna process tvista de lärde.

Barrträd samlar på sig mer luftburna ämnen än vad lövträd gör

Barrträd, särskilt gran, fångar upp mer deposition av syror och salter än lövträden gör p.g.a. barrrens filtrerande förmåga som fungerar året om. Syratillskottet och salthalten kan därför bli högre i markvattnet under barrträd vilket bidrar till ett lågt pH-värde (Fig. 1). Den högre depositionen av mineralsyror under barrträden försurar också marken eftersom baskatjoner lakas ut tillsammans med klorid (Cl⁻), sulfat (SO₄²⁻) och nitrat (NO₃⁻). Jämförande studier av gran- och lövbestånd i kustnära områden har visat att markvattnet i rostjorden är surare och har högre halter av aluminium i granbestånden. Den högre depositionen av havssalt (huvudsakligen NaCl) under gran leder till att Na⁺ genom jonbytesreaktioner med starka syror i det organiska ytskiktet frigör vätejoner, H⁺ (Fig. 1). Dessa kan i sin tur frigöra aluminium och eventuella baskatjoner i rostjorden (Fig. 3) vilka kan lakas ut tillsammans med kloridjonen (Cl⁻).

Via luften tillförs också kväveföreningar i form av salpetersyra (NO₃⁻ och H⁺) och ammoniumjoner (NH₄⁺). Eftersom kväve är ett näringsämne kan

detta leda till en ökad biologisk försurning genom ökad tillväxt och ett ökat upptag av baskatjoner. I vissa fall har så mycket kväve tillförts till ett skogsbestånd att träden inte längre har något behov av detta näringsämne (s.k. kväve-mättnad). I detta sammanhang kan höga koncentrationer av ammonium uppstå i marken som i sin tur kan leda till nitrifikation där ammonium omvandlas till nitrat (NO₃⁻). Processen är försurande, eftersom vätejoner bildas vid reaktionen (Formel 4) och den gynnas av bl.a. av ett högt pH-värde. Vätejonerna från nitrifikationen förtränger lätt baskatjoner och aluminium från markpartiklarna vilka kan utlakas tillsammans med nitrat. Hur påverkar då trädslagen risken för försurning och läckage av aluminium genom nitratutlakning? Å ena sidan borde lövträd gynna nitrifikationen eftersom de ofta har ett högt pH-värde i markvattnet och växer relativt långsamt med ett mindre upptag av ammonium per tidsenhet som följd. I den mån de kan öka nedbrytningen av organiskt material i marken borde de också skynda på frigörelsen av ammonium från humus etc. Å andra sidan samlar lövträden inte på sig så mycket luftföroreningar inklusive kväveföreningar som barrträden gör och har ofta en undervegetation som kan ta upp kväve. Slutsumman är svår att uppskatta. Några generella skillnader mellan trädslagen i nitratutlakning i fält verkar inte finnas.

Markens försurningsstatus och oxidation av organiska syror

Oxidationsprocesser kan skapa och "förrinta" organiska syror vilket sker kontinuerligt under nedbrytning av organiskt material där dess kemiska egenskaper, som delvis beror av trädslag, bestämmer mängden syragrupper och deras styrka. Under skogsbrand kan stora mängder organiska syror "gå upp i rök" medan de baskatjoner som neutraliserar de organiska anjonerna inte går upp i rök utan ger upphov till oorganiska baser, exempelvis K₂O och CaO. Markens försurningsstatus (mängden baser) påverkas inte av oxidationsprocesser medan markens surhet (pH) kan förändras dramatiskt.

Ämnesord

Aluminium, baskatjoner, markförsurning, pH-värde, skog, trädslag.

Läs mer

- Brandtberg, P.-O. 2001. Björk istället för vitaliseringsgödsling? Fakta Skog, Nr 8, SLU, Uppsala.
- Högbom, L., Nohrstedt, H.-O., & Persson, T. 2001. Effekter på kvävedynamiken av markförsurning och motåtgärder. Rapport 11E, Skogsstyrelsen, Jönköping.
- Skyllberg, U., Jacks, G., & Westling, O. 2001. Markförsurningsprocesser. Rapport 11B, Skogsstyrelsen, Jönköping.

Författare



Per-Olov Brandtberg har tidigare arbetat på institutionen för ekologi och miljövård, SLU i Uppsala, och finns nu på postdoc vid Soil, Plant and Ecological Sciences Division, Lincoln University, P.O. Box 84, Canterbury, Nya Zeeland.

E-post: Brantbep@lincoln.ac.nz
Foto: Anders Ahnesjö



Magnus Simonsson är forskare vid institutionen för markvetenskap, SLU, Box 7014, 750 07 Uppsala.

Telefon: 018-67 12 72
E-post: Magnus.Simonsson@mv.slu.se
Foto: Vicki White

Ansvarig utgivare:
Redaktör:

Jan-Erik Hällgren, SLU, Fakulteten för skogsvetenskap, 901 83 UMEÅ
Göran Sjöberg, SLU, Fakulteten för skogsvetenskap, 901 83 UMEÅ
Telefon: 090-786 82 96 • Telefax: 090-786 81 02
E-post: Goran.Sjoberg@adm.slu.se
www.slu.se/?id=142

Webbadress:
Prenumeration och lösnnummer:

SLU Publikationstjänst, Box 7075, 750 07 UPPSALA
Telefon: 018-67 11 00 • Telefax: 018-67 35 00
E-post: Publikationstjanst@slu.se

Prenumerationspris:
Tryck:

340 kronor + moms
Elanders Tofers AB, Uppsala 2006
ISSN 1400-7789 © SLU

