



RAPPORT LNR 5364 - 2007

Metode for å beregne en "naturlig" vannkvalitet i kalka innsjøer i Aust- Agder



Tveitvann, 2004(F.Kroglund)

Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Postboks 2026
5817 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-niva

9296 Tromsø
Telefon (47) 77 75 03 00
Telefax (47) 77 75 03 01

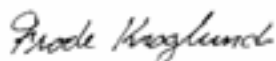
Tittel Metode for å beregne en "naturlig" vannkvalitet i kalka innsjøer i Aust-Agder	Løpenr. (for bestilling) 5364 - 2007	Dato Feb 2007
	Prosjektnr. Undernr. 25370	Sider Pris 61
Forfatter(e) Frode Kroglund	Fagområde Sur nedbør	Distribusjon Åpen
	Geografisk område Aust-Agder	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Fylkesmannen i Aust-Agder	Oppdragsreferanse
---	-------------------

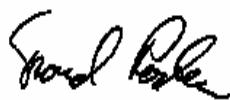
Sammendrag

For å motvirke effektene av surt vann er mange innsjøer i Aust-Agder fylke kalka. Kalkingen gjør at vannkvaliteten forbedres ved at viktige vannkvalitets-elementer som H⁺ (pH), aluminium og kalsium endres. Etter hvert som sur nedbør har avtatt er vannkvaliteten også forbedret som følge av dette. Denne endringen kan over tid gjøre kalkingen overflødig. Ettersom kalkingen påvirker de samme vannkjemiske parametrene som også påvirkes av redusert sur nedbør, vil ikke tradisjonell tolking av vannkemi indikere om det fortsatt er et kalkingsbehov, eller om kalking kan avsluttes. Denne utredningen angir et sett av nye metoder for å fastsette hvilken vannkvalitet en innsjø vil kunne få når kalkingen opphører. Metodene er illustrativt utprøvd på innsjøer i Aust-Agder. ANC angir vannets bufferevne mot forsuring og benyttes som et mål for vannkvalitet. Kalsium inngår i ANC beregningene. En ANC-verdi korrigert for kalking kan estimeres ut fra magnesium og kalium. Sammenhengene mellom ANC, pH og labilt-Al er imidlertid endret i forhold til sammenhengene på 1980-tallet, sannsynligvis som følge av økt konsentrasjon humus i innsjøene. Det er dermed usikkert om ANC-grensene basert på fiskestatus og vannkvalitet ut fra vannkemi i 1986 fortsatt er gyldige. Det er foreslått nye ANC-grenser basert på vannkjemiske relasjoner i Aust-Agder.

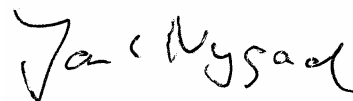
Fire norske emneord 1. Kalking 2. Restituering 3. Innsjøer 4. Aust-Agder	Fire engelske emneord 1. Liming 2. Recovery 3. Lakes 4. Aust-Agder
--	--



Frode Kroglund
Prosjektleder



Trond Rosten
Forskningsleder



Jarle Nygard
Ansvarlig

Metode for å beregne en "naturlig" vannkvalitet i kalka innsjøer i Aust-Agder

Forord

Fylkesmannen i Aust-Agder har ønsket en metode for å beregne hva vannkvaliteten ville være uten tiltak i dagens kalka innsjøer. Høsten 2004 ble det innsamlet vannprøver fra et større antall ukalka innsjøer i fylket. Dette materialet er bearbeidet ved NIVA med det formål å utrede metoder for å rekonstruere hva vannkjemien kan ha vært uten kalking. Resultater fra disse analysene var ferdig bearbeidet våren 2005. Datamaterialet fra 2004 ble vedtatt ikke rapportert før det var gjennomført en validering av metodene.

Høsten 2005 ble det samlet inn nye vannprøver fra ukalka og fra kalka innsjøer. De ukalka prøvene er benyttet til å validere modellene. Modellene er benyttet til å gi råd vedrørende fortsatt kalkingsbehov i de kalka innsjøene.

Ettersom det forelå en ferdig rapport på materialet fra 2004 er valideringsprosessen og vurdering av fortsatt kalkingsbehov her inkludert som egne hovedkapitler.

I rapporten benyttes det også data fra SFT-innsjøovervåking i 1986 og 1995, samt innsjødata undersøkt i 1975 for SNSF-prosjektet (Snekvik sjøer) og data innsamlet fra Aust-agder i 1983 (DVF-sjøer).

Vår kontaktperson hos Fylkesmannen i Aust-Agder har vært Turid Hagelia Korshavn og Dag Matzow. Vi takker for oppdraget. Per Øyvind Gustavsen, Norges Jeger og Fiskerforbund, avdeling Telemark har produsert kartene. Han takkes for denne innsatsen.

Grimstad, februar 2007

Frode Kroglund

Innhold

Sammendrag	6
Summary	13
1. Innledning	14
2. Materialet	16
2.1 Vannprøver fra 2004	17
2.2 Vannprøver fra 2005	17
2.3 Figur-informasjon	17
2.4 ANC-beregninger	18
2.5 Validering av relasjoner	18
3. Resultater	19
3.1 Endringer i pH, TOC, Ca, LAI og ANC fra 1975 til 2004	19
3.1.1 Vannkjemiske undersøkelser i innsjøer antatt upåvirket av kalking	19
3.1.2 Ukalkede innsjøer undersøkt både i 1983 og 2004	20
3.2 Modell for å beregne en ukalka vannkvalitet i kalka innsjøer – basert på 2004 data	21
3.3 Samlet vurdering ut fra 2004 undersøkelsen	25
4. Validering av modell basert på data fra 2005	27
4.1 Validering av modell	27
4.2 Test av modell ; beregning av ANC basert på Ca-modeller for ukalka innsjøer	29
4.3 Betydningen av humus og høyde over havet	32
5. Forslag til ANC grenser for fisk i Aust-Agder	35
5.1 Endringer i sammenheng mellom ANC og pH og Al fra 1986 til 2004/05	35
5.2 Utprøving av modellene på kalka innsjøer i Aust-Agder	37
5.3 Regional variasjon i vannkemi i Aust-Agder; 2004 og 2005-data	39
5.3.1 Innsjøenes høyde over havet samt innhold av humus (TOC)	40
5.3.2 pH, Ca og LAI	40
5.3.3 ANC	42
5.4 Innsjøspesifikke vurderinger – etter applisering av de ulike modellene	44

6. Referanser	50
Vedlegg A. Kationer	52
Vedlegg B. Anioner	53
Vedlegg C. TOC	55
Vedlegg D. Ca-beregninger	56
Vedlegg E. pH	58
Vedlegg F. pH og TOC i forhold til høyde over havet	60
Vedlegg G. ANC	61
Vedlegg H. Aluminium	64
Vedlegg I. Farge og TOC	67

Sammendrag

Fylkesmannen i Aust-Agder ønsket en metode for å beregne hva vannkvaliteten ville være uten tiltak i dagens kalka innsjøer. Høsten 2004 ble det innsamlet vannprøver fra et større antall ukalka innsjøer i fylket. Dette materialet er bearbeidet ved NIVA med det formål å utrede metoder for å rekonstruere hva vannkjemien kan ha vært uten kalking. Resultater fra disse vannanalysene var ferdig bearbeidet våren 2005. Datamaterialet fra 2004 ble vedtatt ikke rapportert før det var gjennomført en validering av metodene. Høsten 2005 ble det samlet inn nye vannprøver fra ukalka og fra kalka innsjøer. De ukalka prøvene er benyttet til å validere modellene. Modellene skal benyttes til å gi råd vedrørende fortsatt kalkingsbehov i de kalka innsjøene. Ettersom det forelå en ferdig rapport på materialet fra 2004 er valideringsprosessen og vurdering av fortsatt kalkingsbehov her inkludert som egne hovedkapitler i denne rapporten.

Historiske endringer i vannkvalitet (definert ut fra pH, labilt-Al, ANC og Ca) er dokumentert for tidsperioden 1975 til 2004 for Aust-Agder. Mens 50 % av innsjøene hadde ANC-verdier <-25 på 1980-tallet, er ikke så lav ANC påvist i 2004. ANC verdier >25 ble registrert i kun 10 % av materialet på 1980-tallet. I 2004 hadde 75 % av innsjøene høyere ANC enn dette. Begrenses analysen til innsjøer som ble analysert både i 1983 og 2004 er endringene litt mindre dramatiske, men likevel entydig positive.

De vannkjemiske belastningene forårsaket av forsuret vann ble utover 1980- og 1990-tallet motvirket med kalking. Kalking søker å gjenskape og opprettholde et biologisk mangfold som mer ligner det opprinnelige. Dette oppnås ved å avgifte forsuret vann. Det primære giftstoffet er aluminium. Aluminium avgiftes ved å heve pH, hvor graden av avgifting er bestemt av pH og temperatur. Dette innebærer i praksis at pH heves til nivå som er høyere enn det vannforekomsten hadde før forsuring. pH kan følgelig ikke benyttes til å "friskmelde" vannkvalitet. Etter hvert som sur nedbør har avtatt, har kalkingsbehovet og forbruket av kalk for å oppnå et fastbestemt pH-nivå avtatt. *Usikkerheten er knyttet til hvordan man skal fastslå hva vannkvaliteten i en kalka innsjø blir når kalkingen opphører.* Det skal da aksepteres at pH avtar til nivå som på 1980-tallet ble assosiert med "giftig" vann. Samtidig skal ikke kalking kuttes så lenge det er uakseptabelt høye konsentrasjoner av giftig aluminium i vannforekomsten.

Ettersom kalking påvirker de samme vannkjemiske elementer som benyttes til å identifisere og karakterisere vannkvalitet, vil ikke analyse av pH, kalsium eller aluminium kunne benyttes til å angi hva vannkemi vil kunne endres til, hvis kalking avsluttes. I denne rapporten er det utarbeidet metoder som sannsynliggjør hvor mye kalking påvirker vannkvaliteten. Denne er basert på den sterke sammenhengen det er mellom Ca og Mg og K innen fylket. Basert på disse beregningene, er dagens kalkingsbehov evaluert for en rekke kalka innsjøer i Aust-Agder. Det konkluderes med at kalking mest sannsynlig kan avsluttes i en rekke innsjøer.

Uavhengig av hvilke råd som følges med hensyn til kutt i kalkingstiltak, må effektene av slike kutt følges opp. Et kutt i kalking bør ikke påvirke bestandsstatus til fisk. Dersom dette påvises er grenseverdiene sannsynligvis satt for lavt.. Hvis det ikke påvises effekter på fisk kan grenseverdiene være satt for strengt. Det må i denne sammenhengen tas hensyn til vannets oppholdstid, høyde over havet og TOC. Det må også tas hensyn til at ulike innlandsfiskebestander har ulik sensitivitet til forsuring.

Usikkerhet og utsagnskraft

Usikkerheten i våre estimater er i stor grad knyttet til lokale variasjoner i sammensetningen av baseioner. Utsagnskraften i modellene styrkes imidlertid ved å benytte både Mg og K i Ca-estimatene. For kritiske lokaliteter anbefaler vi at det i tillegg foretas en vurdering basert på vannkjemi i ukalka nabovassdrag. Oppsummert kan vi likevel si: *alle modellene viser at det med stor sannsynlighet er mulig å beregne en ukalka ANC-verdi i en kalka innsjø.*

I tabellene nedenfor er alle kalka innsjøer i undersøkelsen klassifisert med hensyn til tiltaksbehov. Tiltaksbehov er bestemt av ANC, hvor ANC er beregnet ut fra alle modellene foreslått over. ANC-grensene for tiltak er variert med TOC-konsentrasjon. Vannene er sortert i forhold til innsjøer <500 m og innsjøer >500 meter over havet.

Kategorisering av vannkvalitet og klassifisering av kalkingsbehov i innsjøer i Aust-Agder. Beregningene og fargekodene er definert ovenfor under 5.3

Kommune	NAVN	Vann nr	HoH	TOC	Grense	Trad	Ca-Mg	Ca-K	Mg-målt	K-målt	Tiltaksbehov vurdert ut fra ukalket ANC
					ANC		ANC	beregnet Mg-ANC	beregnet K-ANC	relasjon ANC	
Grimstad	Austlandsvann	10979	196	2,9	20	31	-8	-7	34	32	Kalkes
Tvedestrand	Røyvatn	9947	58	3,0	20	122	63	40	106	77	Stans
Evje og Hornnes	Høvringsvatnet	1326	481	3,2	20	134	41	31	36	23	Stans
Evje og Hornnes	Stålevatnet	10463	415	3,4	20	103	28	69	26	65	Stans
Grimstad	Hundalsvann	10711	112	3,7	20	38	17	31	46	56	Usikker – følg opp
Gjerstad	Svart	1266	90	3,9	20	69	33	10	66	39	Usikker – følg opp
Grimstad	Rore	1270	39	4,2	20	25	4	15	41	49	Usikker - Kalkes
Bygland	Valbjørgvatnet	9474	495	4,2	20	106	36	30	27	19	Stans
Birkenes	Begervatnet	10772	203	4,4	20	85	28	24	42	35	Stans
Froland	Førevatnet	1335	414	4,5	20	90	24	18	26	17	Stans
Tvedestrand	Østeråvatnet	9941	46	4,6	20	72	71	43	96	62	Stans
Åmli	Nelaug	1272	138	4,6	20	35	15	31	20	33	Usikker – følg opp
Lillesand	Vestre Grimevannet	11092	47	4,8	20	84	51	57	79	80	Stans
Grimstad	Gangvann	10636	168	4,9	20	98	28	22	41	32	Stans
Åmli	Mjonevatn	9407	145	5,0	40	54	16	18	22	23	Følg opp
Grimstad	Kollandsvann	10722	225	5	40	85	0	4	27	29	Kalkes
Gjerstad	Kleivvatn	8330	302	5,0	40	78	18	19	24	23	Kalkes
Grimstad	Vigelandsvann	1294	96	5,1	40	28	26	32	47	51	Følg opp
Gjerstad	Mjåvatn	8237	245	5,1	40	96	30	23	32	23	Følg opp
Evje og Hornnes	Store Stangevatnet	9994	490	5,1	40	106	30	20	26	14	Følg opp
Grimstad	Holvatnet	10885	82	5,2	40	63	2	2	39	36	Kalkes
Birkenes	Steinsvatnet	10932	216	5,3	40	106	29	23	45	36	Følg opp
Risør	Skardvatnet	1261	18	5,4	40	71	85	77	94	80	Stans
Evje og Hornnes	Vetrehusvatnet	9551	469	5,4	40	70	32	27	26	19	Følg opp
Birkenes	Haukomvatnet	1334	265	5,5	40	82	28	24	29	21	Følg opp
Vegårshei	Vålevatn	9200	226	5,9	40	98	49	51	44	42	Stans
Froland	Saurdalsvatnet	10080	228	6,1	40	147	44	35	40	27	Usikker – følg opp
Grimstad	Tønnesølvann	10807	92	7,1	40	91	11	21	41	48	Usikker – følg opp
Evje og Hornnes	Bjørvatnet	10217	401	7,2	40	125	52	31	46	21	Usikker – følg opp

Kommune	NAVN	Vann nr	HoH	TOC	Grense	Trad	Ca-Mg	Ca-K	Mg-målt	K-målt	Tiltaksbehov vurdert ut fra ukalket ANC
					ANC		ANC	beregnet Mg-ANC	beregnet K-ANC	relasjon ANC	
Lillesand	Eftevatnet	11210	56	7,6	40	182	38	10	85	52	Usikker – følg opp
Åmli	Gjevden	7863	440	7,7	40	9	9	13	12	14	Kalkes
Grimstad	Rosevann	10829	193	7,9	40	46	8	12	24	26	Kalkes
Vegårshei	Rosalvatnet	9476	156	8,5	40	50	39	41	51	49	Vurder
Iveland	Stemtjørn	10816	255	8,7	40	8	26	15	39	24	Usikker – følg opp
Tvedestrand	Hofsdalsvatnet	9765	28	9,5	40	63	64	38	96	64	Stans
Grimstad	Langvatnet	10908	236	10,4	40	209	48	32	44	24	Usikker – følg opp
Evje og Hornnes	Ystevatnet	10698	390	10,8	40	15	33	30	17	13	Vurder
Gjerstad	Rundtjerna	8586	190	13,1	40	89	68	57	55	40	Stans
Gjerstad	Mjåvann	8809	110	15,5	40	176	80	48	69	32	Stans
Valle	Nedre Krokvatn	14608	1134	0,7	15	81	16	27	6	16	Stans
Valle	Kråketjørn	14254	875	1,1	15	88	24	30	10	14	Stans
Valle	Hovatn	14429	811	1,4	15	25	14	17	5	7	Stans
Bygland	Longebutjørni	9216	608	2,2	20	50	2	6	14	16	Kalkes
Bygland	Vætingstjørn	8004	673	3,0	20	51	41	58	21	36	Stans
Valle	Okstjørn	15041	837	3,2	20	98	30	27	15	10	Stans
Bygland	Tjønstølvatnet	9298	555	3,6	20	57	16	19	15	16	Usikker – følg opp
Valle	Dyrestjørn	14439	806	4,1	20	55	32	32	14	11	Stans
Bygland	Gjuvatn	8996	666	5,6	40	39	16	12	15	10	Vurder
Evje og Hornnes	Mjåvatn	9617	526	5,8	40	89	26	19	20	11	Vurder
Bygland	Stråndevatn	8195	600	6,1	40	176	61	38	39	13	Stans
Evje og Hornnes	Austre Sveigsvatn	535012	520	6,3	40	60	28	28	17	16	Vurder

Kategorisering av vannkvalitet i innsjøer i Aust-Agder. Vurderingen er kun utført etter analyse av Mg. Farge kode beskrevet under 5.3.

Kommune	NAVN	Vann nr	HoH	TOC	Grense ANC	Trad ANC	Ca-Mg	Ca-K	Mg-målt	K-målt
							beregnet Mg-ANC	beregnet K-ANC	relasjon ANC	relasjon ANC
Lillesand	Åna (mellom ånatj. og havet)	430125	20		40				202	
Gjerstad	Gjerstadvatnet	1264	31		40					
Tvedestrand	Åsvatnet	9749	38		40					
Froland	Trøvatn	10593	41		40					
Lillesand	Østre Grimevannet	1339	46		40				65	
Lillesand	Urdevatnet	80307	50		40					
Tvedestrand	Gulspettvatnet	9682	56		40				76	
Froland	Borråstjern	10575	61		40					
Risør	Stemtjern	9491	70		40				100	
Risør	Gartetjern	9497	70		40				100	
Arendal	Buvatnet	10843	70		40					
Froland	Uvatn	10510	72		40					
Lillesand	Steinsvatnet	11304	78		40				106	
Grimstad	Holvatnet	10885	82		40				45	
Risør	Vemmelstjern	9517	90		40				74	
Froland	Rislandstjern	10483	92		40					
Grimstad	Tønnesølvatnet	10807	92		40				58	
Grimstad	Bærlivatnet	10691	98		40					
Gjerstad	Gåstjerna	8884	110		40				78	
Gjerstad	Nybutjernane	8729	110		40				67	
Grimstad	Hunsdalsvatn	10711	112		40				55	
Birkenes	Kleppvatnet	11232	115		40				90	
Grimstad	Hemmingtveitvatnet	10664	118		40					
Froland	Mørløsvatnet	10682	126		40				50	
Gjerstad	Langtjerna	8728	130		40				48	
Gjerstad	Gunnarstjerna	8757	130		40				68	
Vegårshei	Ekksjø	9173	136		40					
Vegårshei	Ljosvatnet	9027	148		40					
Froland	Brattlandsvatnet	10376	152		40					
Froland	Håvatnet	10313	155		40				57	
Froland	Gjuvvatnet	10402	156		40				68	
Åmli	Gjøv, nedstrøms kraftverksutløp	430138	160		40				19	
Vegårshei	Kallsvatn	9130	160		40				66	
Froland	Skjersæ	10044	161		40					
Vegårshei	Bjørnåsvatnet	8936	161		40					

Kommune	NAVN	Vann nr	HoH	TOC	Grense	Trad	Ca-Mg	Ca-K	Mg-målt	K-målt
					ANC	ANC	beregnet Mg-ANC	beregnet K-ANC	relasjon ANC	relasjon ANC
Arendal	Gangvatn	10636	168		40				50	
Vegårshei	Ufsvatn	9337	174		40				46	
Evje og Hornnes	Dåsåna / Skjerka	430451	180		40				20	
Vegårshei	Kallbergsvatnet	8980	180		40				51	
Evje og Hornes	Dåsvatn	1062	190		40					
Evje og Hornnes	Dåsvatn	1062	190		40				22	
Gjerstad	Vilitjerna	8609	190		40				52	
Grimstad	Øvre Rossevatn	10990	190		40				47	
Iveland	Ogge (utløp Dikeelva)	1322	192		40				47	
Iveland	Ogge (utløp Rettåna)	1322	192		40				38	
Grimstad	Rosevatnet	10829	193		40				38	
Grimstad	Austlandsvatnet	10979	196		40				46	
Birkenes	Landevatnet	10569	197		40					
Iveland	Landekilvatnet	10944	201		40					
Iveland	Eielandsvatnet	10776	204		40					
Gjerstad	Evjevtn	8084	213		40				33	
Birkenes	Vestervann	10977	222		40				60	
Birkenes	Kyllandsvatnet	10610	223		40				40	
Grimstad	Kollandsvatnet	10722	225		40				43	
Froland	Rosævatnet	10210	229		40				38	
Froland	Flekevatnet	10164	230		40				43	
Birkenes	Bellandstjørna	10539	232		40				42	
Gjerstad	Fisktjerna	8139	252		40				34	
Froland	Espestølsvatnet / Holtebuvatnet	10584	262		40				40	
Birkenes	Heimdalsvatnet	10697	275		40				36	
Gjerstad	Tegardsvatn	8470	290		20				27	
Gjerstad	Steinsvatn	8449	300		20				25	
Gjerstad	Holmvatn	8443	310		20				24	
Evje og Hornnes	Lislevatnet	10218	336		20					
Evje og Hornnes	Fossåvatnet	10658	389		20				23	
Gjerstad	Vrangvatn	8221	390		20				24	
Gjerstad	Risfjellvatn	7996	405		20				21	
Evje og Hornnes	Tellaugtjørn	10693	422		20				23	
Evje og Hornnes	Krokvatna	10258	435		20				33	
Evje og Hornnes	Storøygardsvatnet/Prestøygardsvatnet	11722	438		20				36	
Evje og Hornnes	Lille Olasvann	10633	442		20				18	

Kommune	NAVN	Vann nr	HoH	TOC	Grense ANC	Trad ANC	Ca-Mg	Ca-K	Mg-målt	K-målt
							beregnet Mg-ANC	beregnet K-ANC	relasjon ANC	relasjon ANC
Evje og Hornnes	Store Olasvatn, Olastjønn	535011	460		20				26	
Åmli	Fiskeløysa	430280	460		20				10	
Evje og Hornnes	Ørnelivatnet	10598	464		20				26	
Evje og Hornnes	Lisleøygardsvatnet	9969	490		20				31	
Bygland	Jordalsvatn	8489	529		15					
Bygland	Årekleppvatnet	9760	558		15				18	
Evje og Hornnes	Øyvatnet	9644	590		15				16	
Bygland	Øytjørni	9699	590		15				16	
Bygland	Longerakvannet	9075	596		15				11	
Evje og Hornnes	Tjern oppstrøms Austre Sveigsvatn	535013	600		15				21	
Bygland	Båsvatn	7872	613		15				19	
Bygland	Pråmtjørn	8974	674		15				16	
Bygland	Litjørn	80315	680		15				16	
Bygland	Gråbupytten	535003	680		15				16	
Bygland	Vøylevatn	8214	732		15				-4	
Bygland	Vøylevatn	8214	732		15				16	
Valle	Iglebutjern	80196	735		15				4	
Bygland	Torebuvatn	8185	736		15				10	
Bygland	Torebuvatn	8185	736		15				18	
Valle	Sollitjørn	14409	744		15				8	
Bygland	Gluggvardstjørn	535002	750		15				15	
Valle	Nedre Rjuvetjønn	14423	828		15				24	
Valle	Fiskeløys	15037	840		15				7	
Valle	Storetjønn	14573	850		15				21	
Valle	Øyuvsvatnet	1385	931		15					
Valle	Ivlungsvotni 4	15414	966		15					
Valle	Ivlungsvotni 3	15383	967		15					
Valle	Ivlungsvotni 1	15311	975		15					
Valle	Ivlungsvotni 2	15339	975		15					
Valle	Ivlungsvotni 1	15311	975		15				11	
Valle	Heddervatnet	14688	1005		15				9	
Valle	Bergsøydevatn	15044	1024		15				7	
Valle	Knutstjørni	14668	1103		15				5	
Valle	Øvre Krokvatn	14577	1174		15				12	
Valle	Svarvartjørn	14621	1190		15					

Summary

Title: Methods to calculate a “natural” water quality in limed lakes in Aust-Agder, Norway

Year: 2007

Author: Frode Kroglund

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-978-82-577-5099-2

Liming affects the water chemical elements that are used to define water quality. pH, calcium, aluminium and ANC are all rendered useless as indicators of what the water quality would return to if liming was stopped.

An alternative approach is here presented. Based on relationships between various chemical components in unlimed lakes sampled in 1983 and 2004, models suggest that an unlimed Ca-concentration can be calculated from either Mg or K. An unlimed Ca-value can then be inserted into the ANC equation to derive an unlimed ANC.

The relationship between ANC and pH and labile-Al has also changed. This might be due to the threefold increase in TOC observed over the time period from 1983 to 2004. The changes indicate the need for a higher ANC today to obtain the same degree of protection. If so is not the case, the predictive role of ANC has changed indicating the need for a re-evaluation of ANC as a biological indicator.

The lack of fit observed between ANC and pH and labile-Al appears to be directly related to TOC. The cause for changes in TOC is debated and might be related to both reduced acid rain but also to climate change.

Regardless of the causes for the observed changes, almost 40% of the lakes sampled in 2004 and 2005 appear to have a water quality indicating that liming can be stopped. Only 25% of the lakes had a present water quality indicating the need for continued mitigation. Before liming is stopped on a large scale, the ANC-guidelines need to be validated against current fish status.

1. Innledning

I vann med lav pH som følge av forsurening er det primære giftstoffet aluminium. Effektene forsterkes av H^+ . Når pH er <5 vil imidlertid giftigheten som skyldes H^+ kunne overskygge giftigheten til Al. Giftighet til LAl er igjen avhengig av temperatur, kalsium, humusinnholdet i vannet med mer. Fiskestatus i innsjøer er erfaringsmessig sterkt relatert til ANC (Acid Neutralising Capacity; beregnes som $Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^-$, alle som $\mu\text{ekv L}^{-1}$). ANC benyttes som vannkvalitetsindikator i både nasjonale og internasjonale sammenhenger.

Effektene av forsurening motvirkes i dag gjennom internasjonale avtaler om utslippsreduksjoner og gjennom lokale kalkingstiltak. Redusert sur nedbør skal resultere i at vannkjemi innen den enkelte berørte lokalitet endres i retning av den kjemiske sammensetningen som vannet hadde før forsuringen tok til, hvor det samtidig må tas hensyn til naturlige endringer (Skjelkvåle m.fl., 2001). Framtidig vannkjemi trenger således ikke å bli identisk med opprinnelig vannkjemi. Full reetablering av vannkjemi vil ta lang tid da den forutsetter at alle vannkjemiske elementer (pH, Ca, Mg, Na, K, SO_4 , Cl, NO_3 , TOC, metaller med mer) er tilbakeført til de nivåer som forekom før forsuringen tok til. Reetablering av en vannkvalitet som er tilfredsstillende for de fleste akvatiske organismer vil imidlertid ta kortere tid da det her kun kreves at de giftige komponentene er tilstrekkelig redusert til at de ikke lenger utøver en belastning som har betydning for populasjonen. Dette innebærer at vannkvaliteten er tilfredsstillende når utbredelse og populasjonsdynamikk til de enkelte forsureningsfølsomme artene ikke lengre er begrenset av vannkjemi. Ytterligere endringer i vannkjemi etter at tilfredsstillende vannkvalitet er reetablert skal i utgangspunktet ikke ha noen biologisk betydning, da disse endringene ikke skal innvirke på bestandsstatus. Biologisk status kan forbli forsuringepreget lenge etter at vannkvalitet er forbedret, men da er det andre årsaker enn vannkjemi som begrenser reetablering av forsureningsfølsomme arter. Her kan det bl.a. nevnes avstand til restpopulasjoner og vandringsbarrierer (Monteith m.fl., 2005).

Det er utført en rekke undersøkelser på vannkjemisk reetableringsforløp og -rater i forhold til redusert sur nedbør i innsjøer og vassdrag på Sørlandet. Dette arbeidet er som oftest utført ved bruk av vannkemimodellen MAGIC (se bl.a. Hindar og Larsen, 2005). MAGIC beregner hvordan ANC ble endret i forsuringfasen og hvordan ANC vil endres med redusert sur nedbør. Da det er en nær sammenheng mellom ANC og bestandsstatus til ulike innlandsfiskearter, (Bulger et al., 1993; Lien m.fl., 1996; Henriksen m.fl., 1999; Lydersen m.fl., 2004), samt for alger og evertebrater (Juggins m.fl., 1995), vil endringer i ANC kunne benyttes til å prognosere når vannkvalitet igjen er tilfredsstillende. Mye tyder på at ANC i innsjøer og elver med mye humus (løst organisk karbon) må settes høyere enn i klarvannslokalteter for å opprettholde samme fiskestatus. I områder med høy TOC er kritisk ANC-verdi for aure ofte langt høyere enn den etablerte grensen (ANC_{limit}) på $20 \mu\text{ekv L}^{-1}$ (Lien et al. 1996; Hindar og Larsen, 2005) eller nyanser av denne (variabel ANC_{limit} ; Henriksen et al. 1995; Henriksen og Posch 2001). Det har vært en markant endring i humuskonsentrasjon i enkelte deler av sør Norge. Betydningen av humus er således større på 2000-tallet enn det den var på 1980-tallet. Foruten å utvikle metoder som tillater identifisering av en "ukalka" vannkvalitet, er det samtidig viktig å vurdere gyldigheten av de opprinnelige grenseverdiene for ANC. Det er indikasjoner på at disse er satt for lavt. På basis av undersøkelser av vannkjemi og aurebestander i 42 innsjøer fant de at fangstutbyttet økte helt opp til $ANC = 30 \mu\text{ekv L}^{-1}$ (Hesthagen et al., 2003).

Historisk ANC ikke den samme som dagens ANC INNLEDNING

Selv om det er mulig å beregne en ukalka ANC verdi for en kalka sjø, er det større usikkerhet knyttet til indikatorverdien¹ av ANC. For å bruke de historiske ANC-grensene må det sannsynliggjøres at dagens ANC angir samme giftighet eller vannkvalitet som ble fastlagt på bakgrunn av data innsamlet i

¹ ANC beregnes som summen av basekationer minus summen av anioner. Det er en sterk sammenheng mellom ANC og fiskestatus i forsura innsjøer (Lien m.fl., 1996).

1986 (Bulger m.fl., 1993; Lien m.fl., 1996). Vannkvalitet (og dermed ANC) er de senere årene også påvirket av endringer i TOC. TOC bidrar til å senke pH, men bidrar samtidig til å binde mer av det primære giftstoffet i forsuret vann; aluminium. Dersom sammenhengen mellom ANC og den bioakkumulerbare fraksjonen av Al er endret, må de økologiske grenseverdiene utviklet for ANC oppdateres. Basert på endringer i relasjoner mellom pH, LAI og ANC fra 1986 til 2004/05 i forhold til TOC-klasser synes dette nødvendig. Basert på analyse av sammenhenger mellom LAI og gjelle-Al er det dokumentert at man må doble LAI-dosen i vann med 4-6 mg TOC (som mg C L⁻¹) for å oppnå den samme akkumuleringen av Al på gjellene som var nødvendig i vann med TOC konsentrasjoner <1,5 mg C L⁻¹ (Kroglund m.fl., 2000; Teien, 2005). Dette viser at ikke all LAI er bioreaktiv. Etter hvert som humuskonsentrasjonen øker er det mulig at mindre og mindre av Al bestemt som LAI faktisk er giftig. Det er derfor i flere undersøkelser antydnet at ANC-grensen må heves med økende humusinnhold (Kroglund m.fl., 2002; Evans et al., 2005; Hindar og Larsen, 2005). TOC kan også innarbeides i ANC beregningene få mer biologisk relevante verdier (Lydersen et al. 2004). Hindar og Larsen (2005) har utført analyser for tre lokaliteter hvor ANC, ANCoaa og ANC/H⁺ sammenlignes.

En lang rekke innsjøer er kalka de siste 20 årene for å reetablere en tilfredsstillende vannkvalitet for forsuringsfølsomme arter nå. Andre innsjøer er indirekte påvirket av ovenforliggende tiltak (indirekte kalking). Kalking endrer ANC ved å øke kalsium og endrer vannkvaliteten ved å påvirke pH, kalsium og aluminium. Kalking gjør det derved vanskelig å påvise at tilfredsstillende vannkvalitet er reetablert som følge av redusert sur nedbør. I tillegg er dagens vannkjemi og -kvalitet påvirket av den økning i TOC som er registrert i svært mange innsjøer over den siste 10-års-perioden. Endringene i TOC påvirker pH og aluminium samt kritisk ANC-grense. Endringene i TOC kan være relatert til endringer i sur nedbør, men kan også skyldes endringer i klima (Evans et al., 2005; 2006).

Det ble høsten 2004 innsamlet vannprøver fra 259 innsjøer i fylket. Disse ble benyttet til å se på sammenhenger mellom ulike vannkjemiske parametere og hvordan disse varierte innen fylket og var endret i forhold til tilsvarende data innsamlet i 1983. Basert på sammenhenger mellom ulike vannkjemiske parametere ble det utviklet en modell for å beregne ukalka vannkvalitet i en kalka innsjø. Tilsvarende problemstillinger er belyst i andre rapporter (Hindar og Larsen, 2005).

Hensikten med 2004-undersøkelsen var å:

- undersøke hvordan vannkjemi i Aust-Agder har endret seg i løpet av de siste 20 årene.
- utvikle modeller for å beregne en ukalka vannkjemi i kalka innsjøer.

Det var ønskelig å validere disse modellene. Dette ble gjort på nye 219 vannprøver innsamlet høsten 2005.

Formålet med fortsettelsesprogrammet i 2005 var å:

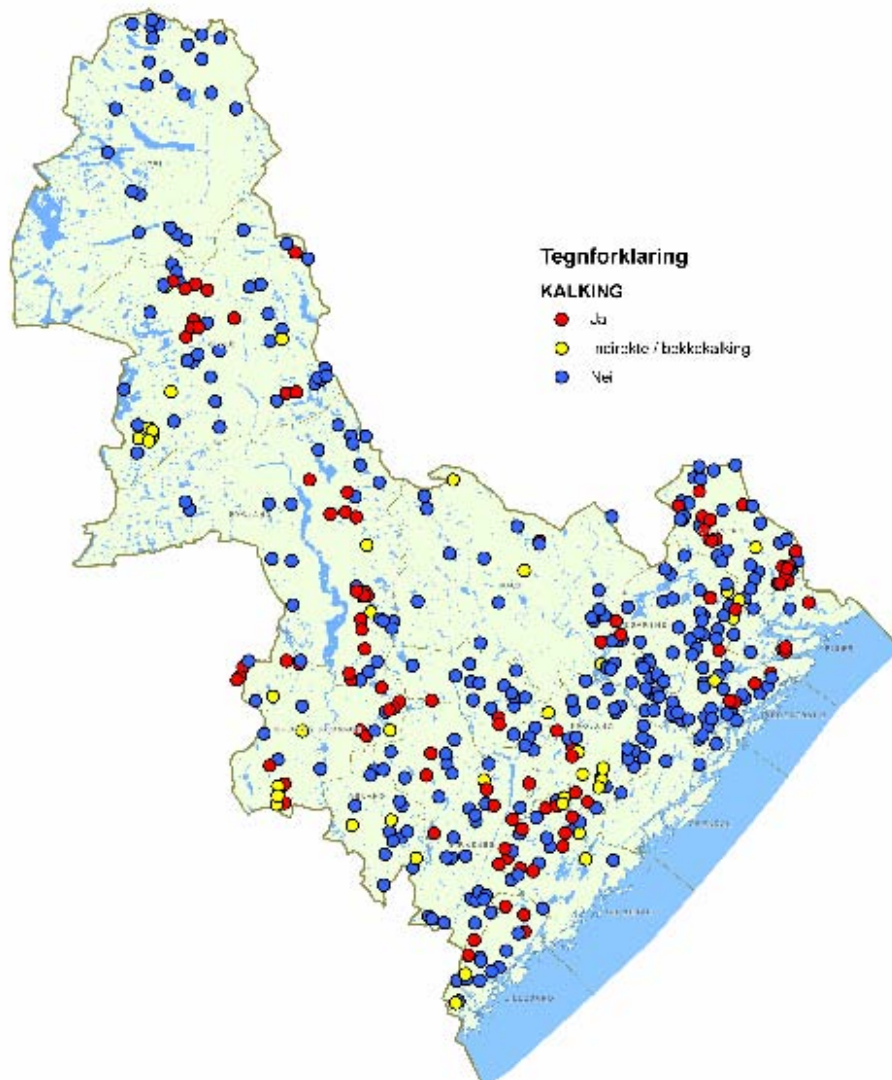
- validere modellene.

Basert på modellene skulle det beregnes hva vannkvalitet ville bli hvis kalkingen opphører. Samtidig er det utført en vurdering av hvordan sammenheng mellom pH, Al og ANC var i de opprinnelige datasettene og hvordan relasjonene er i dag. I tillegg er forholdet mellom ANC og pH og ANC og LAI vurdert i forhold til faktorer som høyde over havet og endringer i humusinnhold (TOC). Data fra de ulike delprosjektene er vist i egne hovedkapiteler.

2. Materialet

Det ble i 2004 og 2005 gjort store anstrengelser for å innsamle vannkjemi fra så mange vann som mulig i Aust-Agder. Innsjøene ble av Fylkesmannen i Aust-Agder klassifisert som upåvirket av kalking, noe påvirket og kalka (**Figur 1**). Innsjøer hvor det pågår innsjøkalking er definert som kalka. Innsjøer som er påvirket av oppstrøms kalkingstiltak eller bekkekalking er definert som noe påvirket. Innsjøer som tidligere var kalka, men hvor tiltaket nå er stanset, er definert som ukalka hvis det er mer enn 3 år siden siste innsjøkalking eller det er mer enn 2 år siden siste bekkekalking. Disse innsjøene inngår i de endelige modellene som ukalka.

Innsjøer klassifisert som ukalka kan likevel være påvirket av kalk og/eller dolomitt. Dette kan være uregistrerte tiltak, men også tiltak utført ut fra andre hensikter, for eksempel landbruksvirksomhet (jordbrukskalking og skogsvitaliseringsprogrammer). Lokal variasjon i geologi kan også bidra til at sammenhenger mellom ulike kjemiske variabler blir svakere enn ønskelig. Slike usikkerheter må aksepteres i et regionalt datasett som dette. Usikkerheten kan bidra til å skape unødig variasjon i modellene; det blir flere datapunkter som ikke "passer" inn i sammenhengene.



Figur 1. Lokalisering av prøvetakingslokaliteter fra "ukalka" innsjøer, innsjøer "noe påvirket" eller "påvirket" av kalking prøvetatt i Aust-Agder høsten 2004 og 2005.

2.1 Vannprøver fra 2004

I 2004 ble det analysert vannprøver innsamlet om høsten fra 259 innsjøer i Aust-Agder. Full ionesammensetning ble analysert på 91 av disse prøvene. De andre ble kun analysert for pH og kalsium. Dette materialet sammenlignes med prøver tatt i 1983 fra de samme innsjøene (Sevaldrud og Skogheim, 1986). Dette året ble det innsamlet 358 vannprøver fra hele fylket. 235 innsjøer er undersøkt begge årene. I 2004 var 4 av disse kalka, 67 var indirekte påvirket (kalking av ovenforliggende vann eller utlegging av skjellsand med mer i bekk) mens de resterende 164 innsjøene er antatt upåvirket av kalking. Denne kategoriseringen er foretatt av Fylkesmannen i Aust-Agder. I tillegg foreligger det vannkjemiske målinger fra 215 innsjøer i 1975 (SNSF-data innsamlet av Snekvik, 114 innsjøer i 1986 (Henriksen m.fl., 1987) og 64 innsjøer i 1995 (Henriksen m.fl., 1998). Fra disse datasettene inngikk henholdsvis 5, 20 og 0 innsjøer i 2004-undersøkelsen.

En utfordring i denne utredningen har vært å fastslå nøyaktig identitet til de innsjøene som ble undersøkt i 1983. På det tidspunktet ble det ikke benyttet innsjønummer. Innsjøene undersøkt i 1983 er identifisert på bakgrunn av kommune, innsjønavn og UTM-koordinat samt hoh. Enkelte innsjøer hadde "feil" navn, men kunne koples ut fra UTM og hoh. Det er ikke innenfor dette prosjektets rammer mulighet for full kvalitetssikring av 1983-materialet. Usikkerheten berører få innsjøer.

2.2 Vannprøver fra 2005

I 2005 ble det analysert vannprøver innsamlet om høsten fra 216 innsjøer fordelt på 69 ukalka innsjøer, 60 innsjøer muligens påvirket av kalking og 90 kalka innsjøer. Full vannkjemisk sammensetning ble analysert på 56 ukalka innsjøer, 8 innsjøer noe påvirket og 36 kalka innsjøer. I de resterende innsjøene ble det målt pH, kalsium (Ca) og magnesium (Mg). Datasettet fra ukalka innsjøer i 2005 er benyttet til å validere modellene utviklet med bruk av 2004- materialet.

2.3 Figur-informasjon

Det ble benyttet farger for å skille datasettene i figurene i den opprinnelige delen av rapporten. Fargene angir data år, tiltak, høyde over havet samt vannets innhold av organisk karbon. Fargekodene er angitt nedenfor.

- **Datasettene (år)** som benyttes i figurene er atskilt med bakgrunnsfarge.

1983	: gul bakgrunn.
2004	: blå bakgrunn.
1983 + 2004	: grønn bakgrunn.
- **Tiltak.** I materialet inngår kun innsjøer antatt upåvirket av kalk samt innsjøer som kan være påvirket av ovenforliggende tiltak. Disse skilles med farge på punktene.

Upåvirket av kalking	: røde punkt.
Muligens påvirket	: blå punkt.
- **Høyde over havet.** Under databearbeidingen ble det klart at innsjøer som lå mer enn 500 moh. avvek fra de mer lavtliggende innsjøene.

Høytliggende innsjøer	: grønne punkt.
-----------------------	-----------------
- **Humus.** Det ble under bearbeidingen tydelig at humus innvirket på enkelte sammenhenger. Betydningen av humus er indikert med fylte/åpne sirkler. Humusinnholdet ble da estimert ut fra UV-absorbans (Sevaldrud og Skogheim, 1986). Humusnivå i 1983 benyttes til klassifiseringen.

<1,5 mg C L ⁻¹	: åpne sirkler,
>1,5 mg C L ⁻¹	: fylte sirkler.

Fargene henviser fortsatt til tiltak. Det er valgt å benytte TOC-nivået i 1983 som skille innenfor datasettene til tross for at TOC-nivåene i 2004 er betydelig høyere.

Nitrat. I 1983 ble ikke NO_3 analysert. For å beregne ANC på 1983-materialet måtte det derfor legges inn en forventet verdi for nitrat. $100 \mu\text{g NO}_3$ bidrar til $7 \mu\text{ekv ANC}$. I 1986 var midlere NO_3 på $143 \pm 91 \mu\text{g}$. Av 113 innsjøer hadde 10 mindre enn $50 \mu\text{g NO}_3 \text{ L}^{-1}$, 39 mellom 50 og $100 \mu\text{g NO}_3 \text{ L}^{-1}$, 17 hadde 100 til $150 \mu\text{g NO}_3 \text{ L}^{-1}$, 16 hadde 150 til $200 \mu\text{g NO}_3 \text{ L}^{-1}$ og 31 hadde mer enn $200 \mu\text{g NO}_3 \text{ L}^{-1}$. For å representere manglende i 1983 verdier er konsentrasjonen målt i 2004 benyttet. Når det også manglet data fra 2004 er NO_3 satt til $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Hvis NO_3 -konsentrasjonen var høyere enn dette, vil ANC bli beregnet for lav. Hvis NO_3 var lavere enn dette, vil ANC maksimalt bli beregnet $7 \mu\text{ekv}$ for høyt. Denne feilen ble vurdert som akseptabel for formålet med denne utredningen.

2.4 ANC-beregninger

ANC beregnes ut fra formelen:

$$\text{ANC} = ((\text{Ca} * 49,9) + (\text{Mg} * 82,3) + (\text{Na} * 43,5) + (\text{K} * 25,6)) - ((\text{SO}_4 * 20,8) + (\text{Cl} * 28,2) + (\text{NO}_3 * 0,07)) \text{ alt som mg L}^{-1}$$

Kritisk ANC er tradisjonelt satt til $20 \mu\text{ekv ANC L}^{-1}$ for fisk (Lien et al., 1996). Hvis ANC er høyere enn dette er sannsynligheten for skader på fiskebestandene lav. Ved lavere verdier øker sannsynligheten for at bestander er skadet eller tapt. Disse relasjonene er basert på den empiriske sammenhengen som forelå mellom ANC og fiskestatus i 1986. Siden da har vannets humusinnhold økt. Likeledes er det usikkert hva som er kritisk ANC-grense i en restitueringsfase. Dette diskuteres ytterligere i resultatkapitlet.

De senere årene har man blitt mer oppmerksom på den betydning som humus har for vannkvalitet (Kroglund m.fl., 2000; 2002; Teien m.fl., 2005; Hesthagen upublisert). Foreløpige resultater tyder på at ANC-grensen må heves for å indikere tilfredsstillende vannkvalitet i humuspåvirkede innsjøer. Det er senere foreslått en korreksjonsfaktor av Lydersen m.fl., (2004). ANC blir korrigert til ANC_{aaa} med faktoren $10,2/3 * \text{TOC}$, der 10,2 er den totale tettheten av ladninger. ANC_{aaa} beregnes ut fra formelen:

$$\text{ANC}_{\text{aaa}} = \text{ANC} (\mu\text{ekv L}^{-1}) - (3,4 * \text{TOC} (\text{mg C L}^{-1})).$$

Dette innebærer at ANC avtar med $3,4 \mu\text{ekv L}^{-1}$ når $\text{TOC} = 1$ eller med $34 \mu\text{ekv L}^{-1}$ når $\text{TOC} = 10$. Mange innsjøer i fylket har TOC i området 2 til 10 mg C L^{-1} . Betydningen av humus er ytterligere diskutert i Hindar og Larsen (2005). Selv om beregningsmetoden foreslått av Lydersen m.fl., (2004) sannsynligvis er bedre enn den opprinnelige beregningsmetoden, er denne beregningsmetoden ikke validert mot nyere fiskedata. Formelen er kun testet i forhold til data fra 1986-undersøkelsen. Dette kan gjøre bruken av ANC_{aaa} usikker. Dette vurderes ytterligere i resultatdelen.

2.5 Validering av relasjoner

Relasjoner etablert for innsjøer prøvetatt i 2004 ble testet mot andre innsjøer prøvetatt i 2005. Ettersom en rekke relasjoner mellom dose og respons i 2004 var relatert til høyde over havet (se vedleggene), ble det valgt å teste relasjonen mellom Mg og K i forhold til Ca for høydenivåene 0-300, 300-500 og >500 moh. Valideringen er utført over tre trinn.

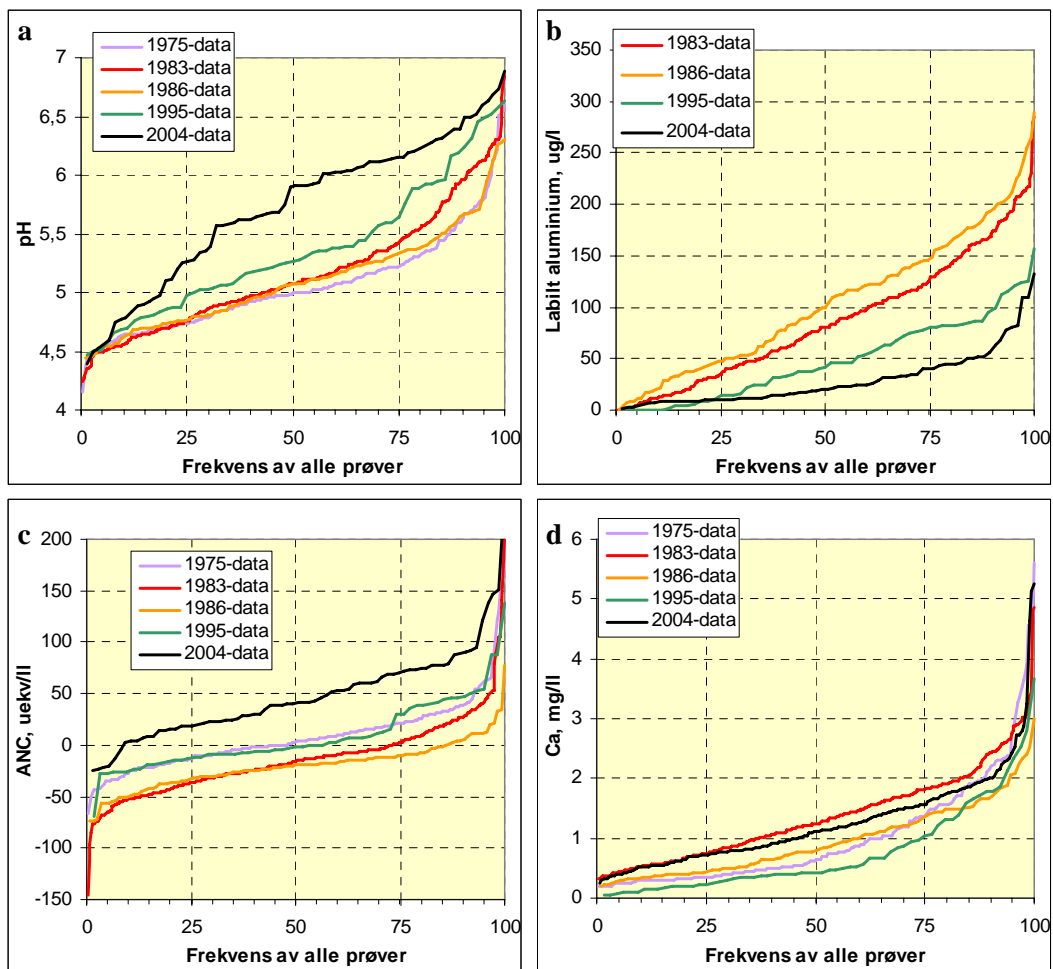
- 1) Etablere ny 2005-basert modell som testes i forhold til 2004-modellen.
- 2) Revidere behovet for egne modeller basert på høydenivå over havet.
- 3) Sammenligne Mg og K-beregnet Ca (for henholdsvis 2004 og 2005 materialet) med målt konsentrasjon. Her settes intercept = 0 da det ikke forventes noe konstantledd.

3. Resultater

3.1 Endringer i pH, TOC, Ca, LAI og ANC fra 1975 til 2004

3.1.1 Vannkjemiske undersøkelser i innsjøer antatt upåvirket av kalking

I **Figur 2**(a-d) er frekvens av pH, labilt aluminium, ANC og kalsium målt i regionale datasett fra 1975, 1983, 1985, 1995 og 2004 angitt. Kun innsjøer antatt upåvirket av kalking er inkludert. Endringene i frekvensfordeling som påvises fra 1975 til 2004 trenger ikke gjenspeile virkelige endringer da innsjøutvalget ikke er tilfeldig (med unntak for 1995) og så lenge det ikke er de samme innsjøene som inngår. Endringene i TOC i disse regionale datasettene må også vurderes med forsiktighet (**Figur 4a**). Analysene i 1983 ble utført ved NLH-Ås, mens senere analyser er utført ved NIVA. Disse usikkerhetene til tross; vannkjemien målt i 2004 avviker fra det som er målt tidligere. Betydelig flere innsjøer har pH >5,5, <25 µg LAI L⁻¹ og en ANC >0. Samtidig er LAI >10 µg i de fleste innsjøene i 2004. Endringene i kalsium er mer overraskende. De høyeste nivåene ble målt i 1983 og 2004, med de laveste nivåene i 1995.



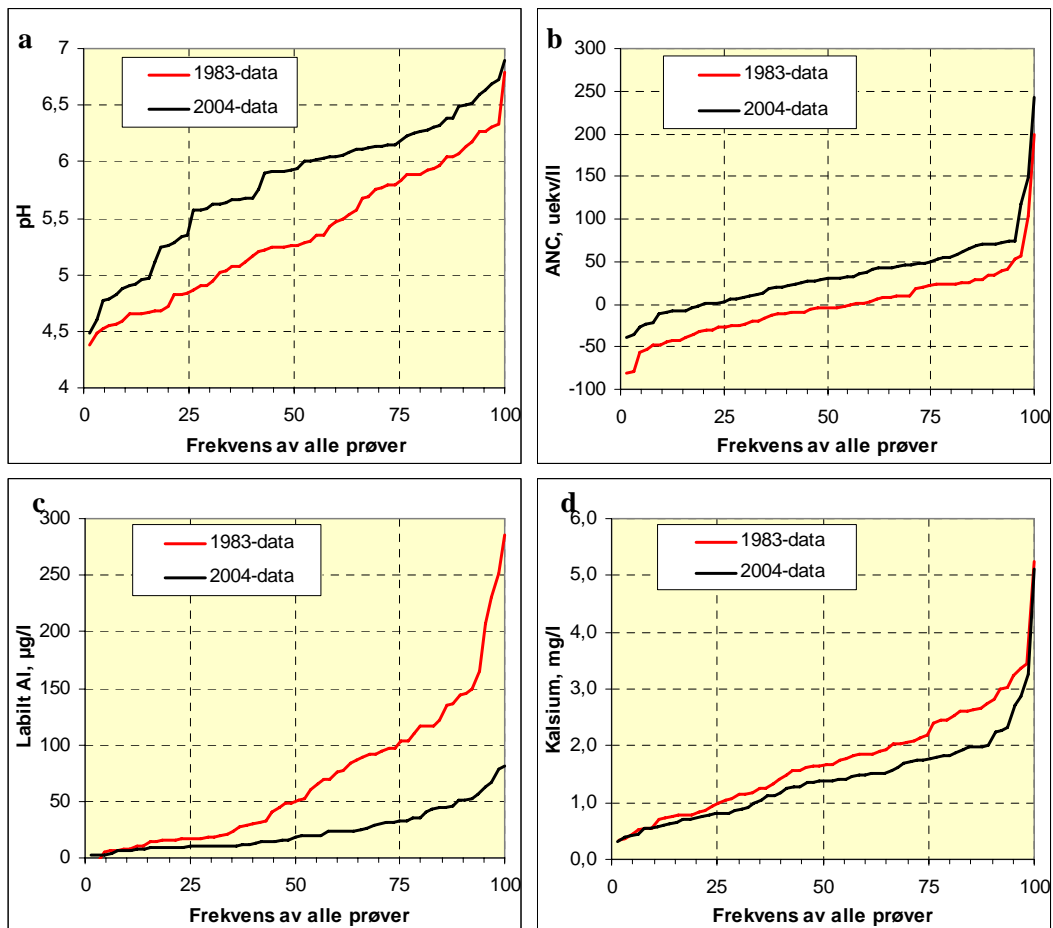
Figur 2. Frekvensfordeling med hensyn til pH (a), labilt Al (b), ANC (c) og kalsium (d) for prøver innsamlet i 1975, 1983, 1986, 1995 og 2004. Kun ukalka innsjøer inkludert.

Endringene som observeres antas å skyldes faktiske endringer i vannkjemi som følge av redusert sur nedbør. Da det er et stort antall felles innsjøer i 1983- og 2004-materialet utføres videre analyser kun på innsjøer prøvetatt disse to årene.

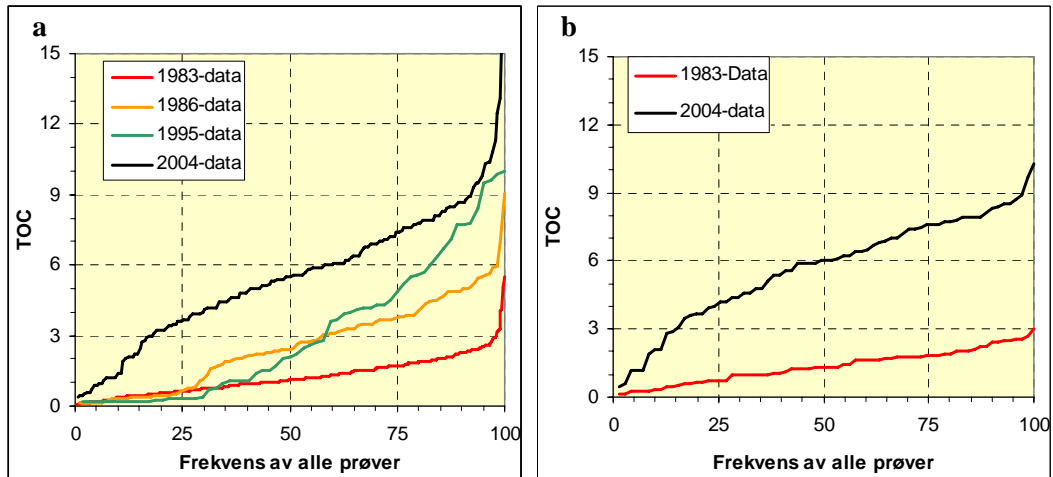
3.1.2 Ukalkede innsjøer undersøkt både i 1983 og 2004

Samme analyser som over er utført på de 65 ukalka innsjøene som ble prøvetatt i både 1983 og 2004 (**Figur 3**). Endringer i TOC er vist i **Figur 4b**. Forskjellen mellom 1983 og 2004 er noe mindre enn det som ble antydnet ovenfor, men endringene er likevel entydige. Mens pH lavere enn 5,5, ANC <0 eller >25 μg labilt Al L^{-1} var vanlig i ca 60 % av innsjøene i 1983, ble så lav pH, ANC eller Al kun målt i 25 % av innsjøene i 2004. Endringene i Ca var mer beskjedne. Såfremt prøvematerialet er representativt for fylket, antyder dette materialet at det har vært en stor endring i vannkjemi i løpet av de siste 20 årene. Denne endringen berettiger en revurdering av kalkingsbehovet i alle innsjøer. Endringene i TOC har vært dramatiske. Selv om det kan være benyttet ulike målemetoder i 1983 fra 2004, var det også en gradvis endring i retning av mer humus fra 1986 til 2004. Alle disse målingene er utført ved NIVA. De første årene berørte denne endringen kun innsjøer med TOC >3 mg C L^{-1} . Fra 1996 til 2004 har alle sjøene økt TOC-konsentrasjon.

Sammenhenger mellom Ca, Mg, Na, K, pH, ANC, RAl og LAI analysert i 65 innsjøer i 1983 og repetert i 2004 og også vist som vedlegg; vedlegg A: kationer: figur 29, vedlegg C; pH: figur 37, vedlegg E: ANC: figur 41, vedlegg F: reaktivt aluminium: figur 48, og labilt aluminium figur 50. Tilsvarende for SO_4 og Cl er vist i figur 30.



Figur 3. Frekvensfordeling med hensyn til pH (a), labilt Al (b), ANC (c) og kalsium (d) basert på vannprøver innsamlet i de samme innsjøene høsten 1983 og 2004. Kun innsjøer upåvirket av kalk er inkludert.



Figur 4. Frekvensfordeling med hensyn til TOC basert på a) alle vannprøver fra fylket for årene 1983, 1986, 1995 og 2004 eller b) vannprøver innsamlet i de samme innsjøene høsten 1983 og 2004. Kun innsjøer påvirket av kalk er inkludert.

3.2 Modell for å beregne en ukalka vannkvalitet i kalka innsjøer – basert på 2004 data

I dette arbeidet inngår data fra 1983- og 2004-undersøkelsene. Innsjøer lokalisert mer enn 500 moh. hadde vannkjemiske konsentrasjoner og relasjoner som avvok fra konsentrasjonene og relasjonene i de mer lavtliggende innsjøene. Det er derfor gitt ulike korreksjonsfaktorer for høytliggende og lavtliggende innsjøer. Hovedresultater er gitt i **vedlegg A-H**. Her settes fokus primært på modellene som anbefales benyttet for å beregne en ukalka Ca-konsentrasjon i en kalka innsjø.

1983 – 2004: Det var nære sammenhenger mellom Ca, Mg, Na, K, SO₄, og Cl i 1983 og 2004 (**vedlegg A-H**). Forholdet mellom Ca i 1983 og 2004 er vist i **Figur 5**. Ettersom endringene var proporsjonale i alle innsjøene kan dagens kjemiske sammensetning også sannsynliggjøres ut fra historiske data når relasjonene er kjent. Sammenhengene mellom parameter-par i 2004 og 1983 er ikke nødvendigvis gyldige flere år fra nå. Etter hvert som sur nedbør avtar ytterligere, vil flere av sammenhengene endres. Mange av modellene har således en tidsavgrenset gyldighet, hvor deres robusthet bør evalueres med jevne mellomrom. Det er heller ikke gitt at modellene har gyldighet utenfor Aust-Agder og under geologiske forhold som avviker fra de i Agder.

Forskjeller i geologi, forsureningsstrykk, vegetasjon med mer vil kunne påvirke relasjonene.

2004-relasjoner: Det var til dels sterke sammenhenger mellom enkelte relasjoner. Modellene er angitt nedenfor og i **figurene 8-15**. Selv om datasettet fra 2004 antyder nære sammenhenger mellom ulike parametere, må modellene valideres. For å validere modellene ble nye vannprøver innsamlet i 2005. Modellene kan testes ved å sammenholde estimert Ca-konsentrasjon med målt konsentrasjon. Hvis modellene er tilstrekkelig robuste kan de anvendes på kalka innsjøer for å anslå hvilken ANC-, pH- og Al-verdi lokaliteten ville hatt såfremt den var ”uberørt” av tiltak.

Ca-modell:

Ca-nivå i 1983 kan til en viss grad benyttes til å prognosere Ca-nivå i 2004 (**Figur 5a**). Sammenhengen kan benyttes til å kontrollere beregningene. Det foreligger også en viss sammenheng mellom SO₄ og Ca i 2004 (**Figur 5b**). SO₄ kan benyttes som kontroll av beregningene, men ikke som erstatning for Ca, Den beste sammenhengen var mellom Mg og Ca i 2004 (**Figur 6a**). Relasjon til K var noe dårligere (**Figur 6b**). Mg kan benyttes til å estimere hva Ca ville ha vært hvis sjøen ikke var kalket. Mg-nivået er ubetydelig i kalk (årsrapport fra BioForsk, 2005), men store feilestimat vil

forekomme dersom det benyttes dolomitt istedenfor kalk i innsjøbehandlingene. Slike "feil" kan påvises, men også reduseres ved å samtidig beregne et Ca-nivå ut fra K. ettersom Ca kan beregnes ut fra SO₄, Mg, og K kan Ca-nivået fastsettes med stor sannsynlighet. De fleste sammenhengene var påvirket av hoh. Høyde må inkluderes som variabel i alle beregningene.

$$\begin{aligned} \text{Ca}_{(2004)} < 500 \text{ moh.} &= (0,82 * \text{Ca}_{(1983)}) - 0,1 && (R^2=0,67) && \text{(Figur 5a)} \\ \text{Ca}_{(2004)} > 500 \text{ moh.} &= (1,0 * \text{Ca}_{(1983)}) + 0,1 && (R^2=0,44) && \text{(Figur 5a)} \\ \text{Ca}_{(\text{SO}_4)} &= (0,53 * \text{SO}_4) + 0,06 && (R^2=0,61) && \text{(Figur 5b)} \\ \text{Ca}_{\text{Mg}} < 500 \text{ moh.} &= (2,3 * \text{Mg}) + 0,44 && (R^2=0,75) && \text{(Figur 6)} \\ \text{Ca}_{\text{Mg}} > 500 \text{ moh.} &= (6,0 * \text{Mg}) - 0,0 && (R^2=0,61) && \text{(Figur 6)} \end{aligned}$$

pH-modell:

Det var en meget god sammenheng mellom Ca og pH i 2004 (**Figur 7**). Sammenhengene var sterkt påvirket av høyde over havet. Basert på Ca kan et pH-nivå anslås med god sikkerhet såfremt høyden på innsjøen er kjent. Dette innebærer også at det fra Ca kan estimeres hva pH-nivå vil endres til hvis kalkingen stanses. Det må her bemerkes at estimater (av pH) utført på estimater (av Ca) øker usikkerheten.

$$\begin{aligned} \text{pH}_{(\text{Ca})} < 500 \text{ moh.} &= 1,0 * (\text{LnCa}) + 5,4 && (R^2=0,81) && \text{(Figur 7)} \\ \text{pH}_{(\text{Ca})} > 500 \text{ moh.} &= 1,0 * (\text{LnCa}) + 6,5 && (R^2=0,71) && \text{(Figur 7)} \end{aligned}$$

ANC-modell:

Det foreligger en meget god sammenheng mellom Ca og ANC og mellom pH og ANC i 2004 (**Figur 8a**). Sammenhengene var påvirket av hoh. Basert på pH og Ca kan ANC-nivået anslås med god sikkerhet. ANC beregnes fortsatt best ved å analysere vannprøvene for full ionsammensetning. Da vil usikkerheten kun berøre estimering av Ca-nivået i de kalka innsjøene. Modellsammenhengene kan likevel benyttes til å indikere ANC-nivå.

$$\begin{aligned} \text{ANC}_{(\text{Ca})} < 500 \text{ moh.} &= (58 * \text{Ca}) - 32,5 && (R^2=0,88) && \text{(Figur 8a)} \\ \text{ANC}_{(\text{Ca})} > 500 \text{ moh.} &= (80 * \text{Ca}) - 26,2 && (R^2=0,88) && \text{(Figur 8a)} \\ \text{ANC}_{(\text{pH})} < 500 \text{ moh.} &= (48 * \text{pH}^2 - 477 * \text{pH}) + 1197 && (R^2=0,69) && \text{(Figur 8b)} \\ \text{ANC}_{(\text{pH})} > 500 \text{ moh.} &= (11 * \text{pH}^2 - 95 * \text{pH}) + 184 && (R^2=0,80) && \text{(Figur 8b)} \end{aligned}$$

LAI-modell:

Det foreligger en god sammenheng mellom ANC og LAI og mellom pH og LAI i 2004 (**Figur 9**). Sammenhengene var påvirket av hoh. Basert på ANC og pH kan LAI-nivået anslås med god sikkerhet.

$$\begin{aligned} \text{LAI}_{(\text{ANC})} < 500 \text{ moh.} &= 0,0021 * \text{ANC}^2 - 0,67 * \text{ANC} + 52 && (R^2=0,67) && \text{(Figur 9a)} \\ \text{LAI}_{(\text{ANC})} > 500 \text{ moh.} &= 0,0088 * \text{ANC}^2 - 1,2 * \text{ANC} + 45 && (R^2=0,73) && \text{(Figur 9a)} \\ \text{LAI}_{(\text{pH})} < 500 \text{ moh.} &= -26,6 * \text{pH} + 178 && (R^2=0,67) && \text{(Figur 9b)} \end{aligned}$$

ANC_{0aa}-modell:

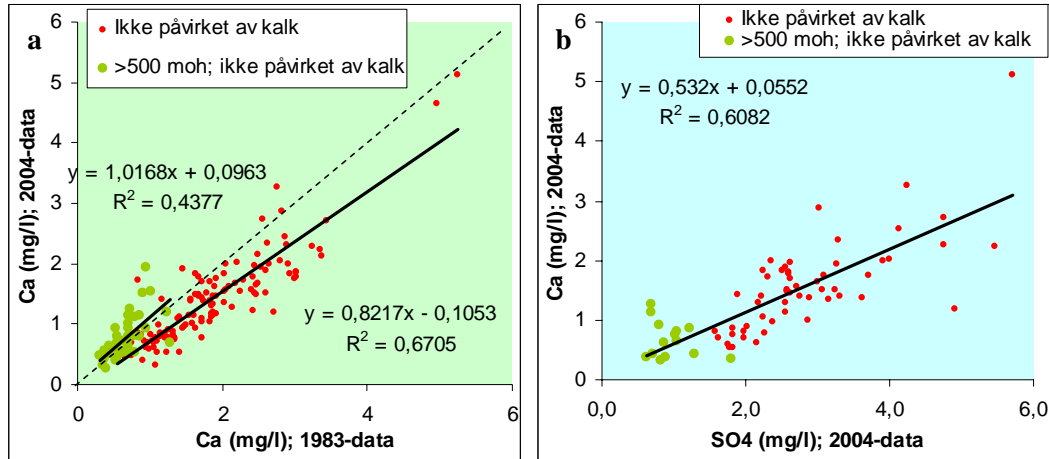
Det var en meget god sammenheng mellom ANC og ANC_{0aa}. I innsjøer lokalisert lavere enn 500 moh. var ANC_{0aa} 22 µekv lavere enn det som estimeres uten å inkludere humus. I innsjøer >500 moh. var ANC_{0aa} 6 µekv lavere.

Betydningen humus har på ANC-grenseverdiene må verifiseres med egne undersøkelser hvor interaksjon mellom ANC og fisk reevalueres basert på dagens vannkvalitet. Spørsmålet er: *i innsjøer hvor det ikke er hindre for innvandring av fisk, ved hvilken ANC-verdi reetableres en tynn fiskebestand og ved hvilken ANC-verdi er de populasjonsspesifikke egenskapene retablert?*

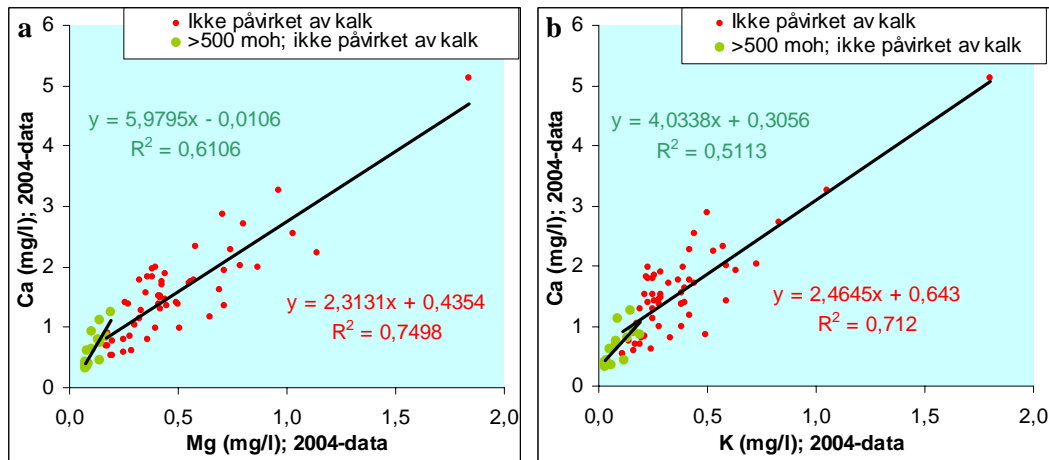
Dersom fiskestatus ønskes vurdert ut fra ANC_{aaa} er sammenhengen mellom tradisjonell ANC og denne:

$$ANC_{\text{aaa}} < 500 \text{ moh.} = 1,0 * ANC - 22 \quad (R^2=0,99) \quad (\text{Figur 10})$$

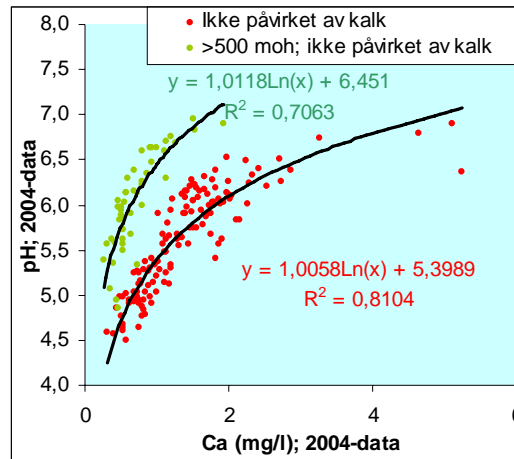
$$ANC_{\text{aaa}} > 500 \text{ moh.} = 0,99 * ANC - 6 \quad (R^2=0,97) \quad (\text{Figur 10})$$



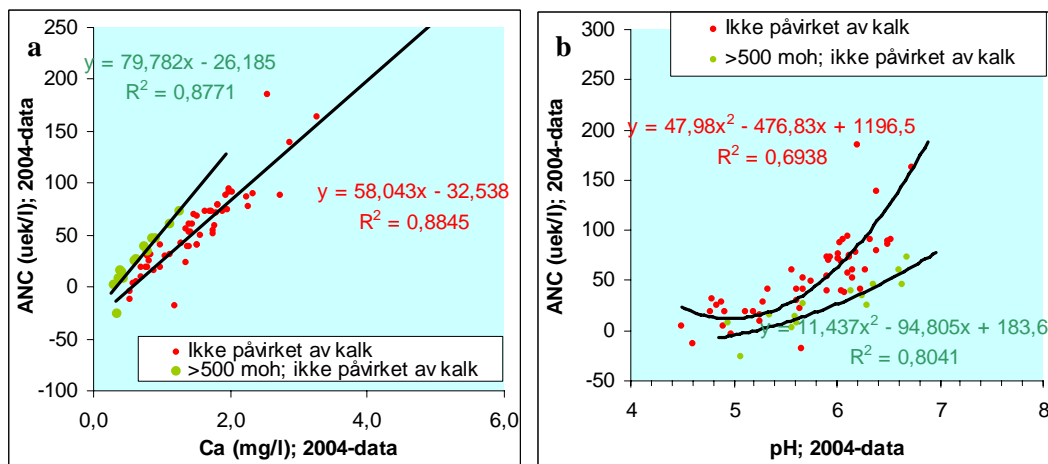
Figur 5. a) Sammenheng mellom Ca (mg L^{-1}) målt høsten 1983 og Ca (mg L^{-1}) i høstprøver fra innsjøer i Aust-Agder upåvirket av kalk i 2004. Alle sjøene klassifiseres som upåvirket av kalking. Regresjonslinjen ($R^2=0,67$) gjelder kun lokaliteter < 500 moh. og linjen ($R^2=0,44$) for lokaliteter > 500 moh. B) Sammenheng mellom SO_4 (mg L^{-1}) og Ca (mg L^{-1}) i høstprøver fra innsjøer i Aust-Agder upåvirket av kalk i 2004. Regresjonslinjen gjelder for alle datapunkt.



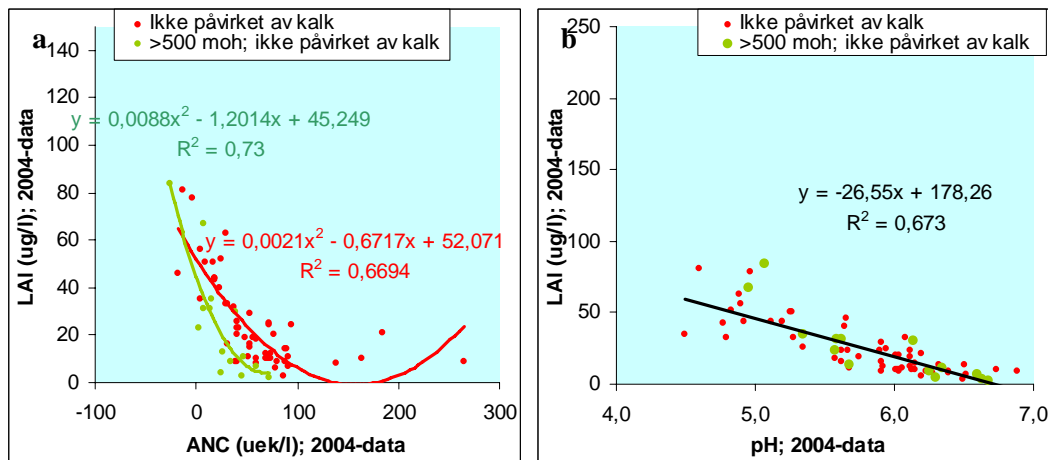
Figur 6. Sammenheng mellom a) Mg (mg L^{-1}) og b) K (mg L^{-1}) og Ca (mg L^{-1}) i høstprøver fra innsjøer i Aust-Agder upåvirket av kalk i 2004. Regresjonslinjen ($R^2=0,75$ og $0,72$ for henholdsvis fig. a og b) gjelder kun lokaliteter < 500 moh. Det er også angitt regresjonslinje for lokaliteter > 500 moh. i hver figur.



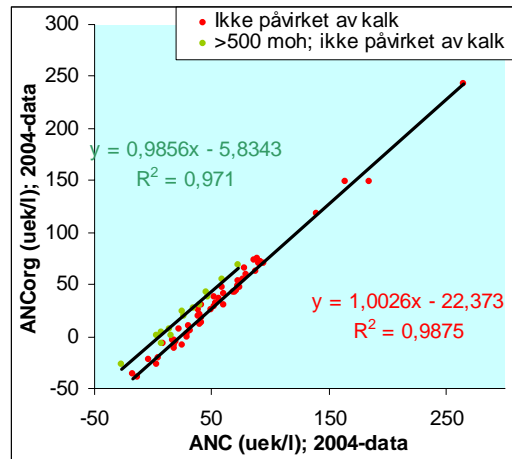
Figur 7. Sammenheng mellom Ca (mg L^{-1}) og pH (mg L^{-1}) i høstprøver fra innsjøer i Aust-Agder upåvirket av kalk i 2004. Regresjonslinjen ($R^2=0,81$) gjelder lokaliteter <500 moh. og ($R^2=0,711$) lokaliteter >500 moh.



Figur 8. Sammenheng mellom a) Ca (mg L^{-1}) og b) pH og ANC ($\mu\text{ekv L}^{-1}$) i høstprøver fra innsjøer i Aust-Agder upåvirket av kalk i 2004. Ca/ANC: Regresjonslinjen ($R^2=0,88$) gjelder lokaliteter <500 moh. og linjen ($R^2=0,88$) lokaliteter >500 moh. pH/ANC: Regresjonslinjen ($R^2=0,69$) gjelder lokaliteter <500 moh. og linjen ($R^2=0,80$) for lokaliteter >500 moh.



Figur 9. Sammenheng mellom ANC ($\mu\text{ekv L}^{-1}$) og LAI ($\mu\text{g L}^{-1}$) i høstprøver fra innsjøer i Aust-Agder upåvirket av kalk i 2004. ANC L⁻¹AI: Regresjonslinjen ($R^2=0,67$) gjelder lokaliteter <500 moh. og linjen ($R^2=0,73$) lokaliteter >500 moh. Regresjonen i fig.b gjelder alle punkter uavhengig av høyde.



Figur 10. Sammenheng mellom ANC ($\mu\text{ekv L}^{-1}$) og ANC ($\mu\text{ekv L}^{-1}$) i høstprøver fra innsjøer i Aust-Agder upåvirket av kalk i 2004. Regresjonslinjen ($R^2=0,99$) gjelder kun lokaliteter <500 moh. og linjen ($R^2=0,97$) for lokaliteter > 500 moh.

3.3 Samlet vurdering ut fra 2004 undersøkelsen

Basert på sammenhengene som påvises i høstprøver fra ukalka innsjøer i 1983 og i høstprøver fra ukalka innsjøer i 2004 vil det være mulig å beregne hva ANC ville være dersom innsjøen var kalket. Det var gode sammenhenger mellom Ca og andre vannkjemivariabler i 1983 og 2004. Med bakgrunn i dette kan det sannsynliggjøres hvilken ANC-, pH- og Al-konsentrasjon innsjøen ville hatt dersom den var upåvirket av kalkingen. For å estimere ANC, pH og Ca er analyse av Mg et minimumskrav. Beslutningsgrunnlaget vil bli betydelig sikrere hvis full ionesammensetning analyseres. Manglende Ca-nivå kan da sannsynliggjøres med utgangspunkt i SO_4 , Cl, Mg, Na og K. Dette vil øke sikkerheten og gjøre beslutningene mindre følsomme for lokale variasjoner i Mg og/eller analysefeil.

Det er en viss mengde uforklart varians i materialet. Det ble tidlig i materialbearbeidingen klart at hoh. og TOC var viktige elementer som skapte varians. Det er delvis tatt hensyn til disse variablene i modellene. Aust-Agder ligger mellom de typiske østlandsfylkene og de mer vestlandsprega fylkene.

De ulike relasjonene må evalueres. Grensene (for ANC, pH og LAI) for å avslutte/opprettholde tiltak må også valideres. Dette gjøres best ved å følge biologiske endringer i innsjøer hvor kalkingen avvikles. I prinsippet skal ikke det å slutte med kalking medføre at viktige biologiske elementer påvirkes. Først når det foreligger gode indikasjoner på at et avsluttet kalkingstiltak ikke medfører uønsket endring i fiskestatus kan vi være sikker på at modellene og tolkningene av kritiske grenser er rimelig robuste. Inntil slike data foreligger vil all endring i tiltak være forbundet med en viss usikkerhet.

All fokus her er lagt på fisk. Det må også vurderes om kalking skal opprettholdes for å bevare andre ferskvannsorganismer. Andre organismegrupper kan være mer begrenset av næringssalter, ionesammensetning og H^+ enn det fisken er. En endring i kjemi som begunstiger fisk trenger ikke være like positiv for andre arter, for eksempel alger, insekter, muslinger med mer.

Denne evalueringen er basert på vannprøver innsamlet om høsten fra utløpet av innsjøer. Aure gyter normalt i ovenforliggende bekker/elver om høsten. Abbor gyter innen innsjøen om våren. Gyteområdene til aure kan være påvirket av episoder om høsten. Gyteområdet til abbor i innsjøene kan påvirkes av episoder om våren. Erfaringene tilsier at etter hvert som sur nedbør avtar og vannkvaliteten forbedres, avtar episodenes intensitet. Det bør gjøres en betenkning på hvor god sammenhengen er mellom vannkvalitet_(minimum) i kritiske faser i fiskens liv og vannkvaliteten i utstrømmende vann fra innsjøer målt om høsten. Hvis det inntreffer pH/Al-episoder i tilknytning til

reproduksjon, klekking osv. kan den biologiske reetableringen bli dårligere enn det som prognoseres ut fra endringene målt i vannprøver innsamlet om høsten. Det bør derfor utredes hvor stor sannsynligheten er for en gitt AI-episode i forhold til et ANC-nivå om høsten. Betenkningsgrunnlaget for denne argumentasjonen er ført i NFR-prosjektet ANC-recovery (Rosseland m.fl., upublisert).

De foreslåtte modellene representerer kun en av flere mulige måter å analysere endringer i vannkvalitet. Det foreligger forslag om flere alternative metoder til identifisering av innsjøer hvor kalkingen kan avvikles; for eksempel analyse ved bruk av nabosjøer og ved bruk av MAGIC-bibliotek (Hindar og Larsen, 2005). De ulike metodene har sannsynligvis ulik styrke og svakhet. Inntil de ulike angrepsvinklene er uttestet i praksis vil bruk av ulike metoder være en styrke i beslutningsprosessen. Dersom alle metodene angir samme svar, kan man anta at svaret er korrekt ut fra dagens kunnskap. Hvis det er sprik i anbefalingene, gir dette et grunnlag til å identifisere vannforekomster som bør vurderes mer nøye.

4. Validering av modell basert på data fra 2005

4.1 Validering av modell

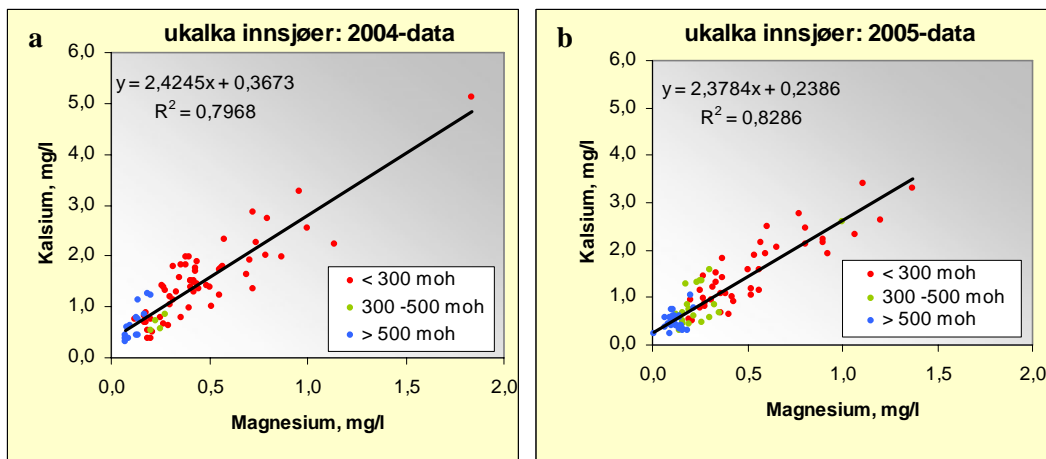
Basert på data fra ukalka innsjøer i 2004 ble det påvist en rekke signifikante relasjoner mellom ulike kjemiske komponenter (figur 5-10). Tilsvarende relasjoner ble plottet for andre innsjøer innsamlet i 2005. Det var ingen signifikant forskjell mellom relasjonene i de to datasettene. Eksempel på dette er presentert for sammenheng mellom Mg og Ca (**Figur 11ab**).

Ettersom en rekke relasjoner mellom dose og respons i 2004 var relatert til høyde over havet (se vedleggene), ble det valgt å teste relasjonen mellom Mg og K i forhold til Ca for høydenivåene 0-300, 300-500 og >500 moh. Relasjoner testes også for effekter relatert til TOC.

2004 vs 2005: Det var en statistisk signifikant sammenheng mellom regresjonslinjene for de to årene (p -verdi < 0,01; $r^2=80,5$). Selve relasjonen mellom Mg og Ca målt i 2004 og i 2005 avviker således ikke fra hverandre.

TOC: Mengden organisk materiale synes ikke å påvirke sammenhengen mellom Mg eller K i forhold til Ca (**Figur 12**). TOC påvirker andre relasjoner, deriblant pH og Al i forhold til ANC. TOC beholdes derfor som tilleggsvariabel.

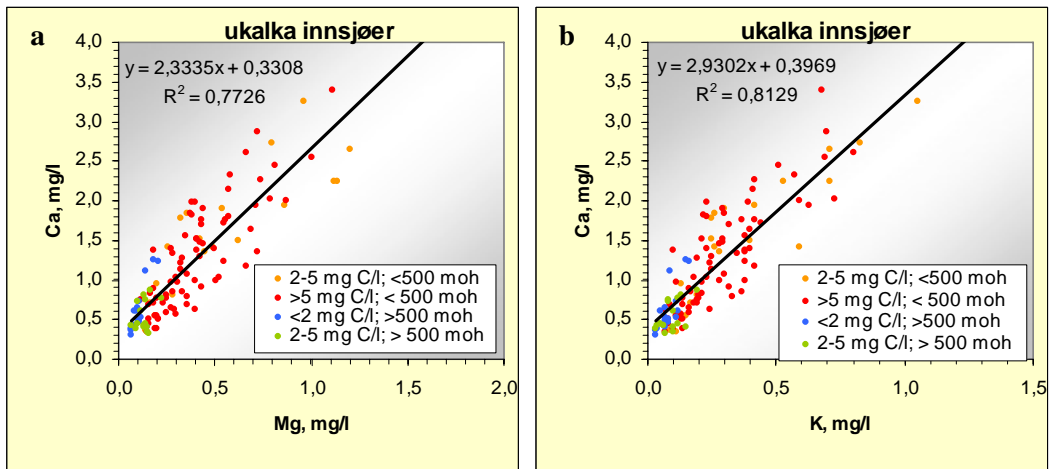
Høyde over havet: Det synes ikke nødvendig å beholde hoh. som tilleggsvariabel for relasjonen mellom Mg eller K og Ca. Datapunkter for de ulike høydenivåene plasseres som diskrete datagrupper i figurene. Den generelle modellen beregner Ca-estimert tilfredsstillende for alle høyder over havet (**Figur 13**). Høyde over havet påvirker imidlertid andre relasjoner. TOC beholdes derfor som tilleggsvariabel.



Figur 11. Sammenheng mellom magnesium (Mg) og kalsium (Ca) i a) 2004 og i b) 2005 i ukalka innsjøer. Innsjøene er kategorisert i forhold til høyde over havet. Relasjonene er basert på data fra samtlige høyder.

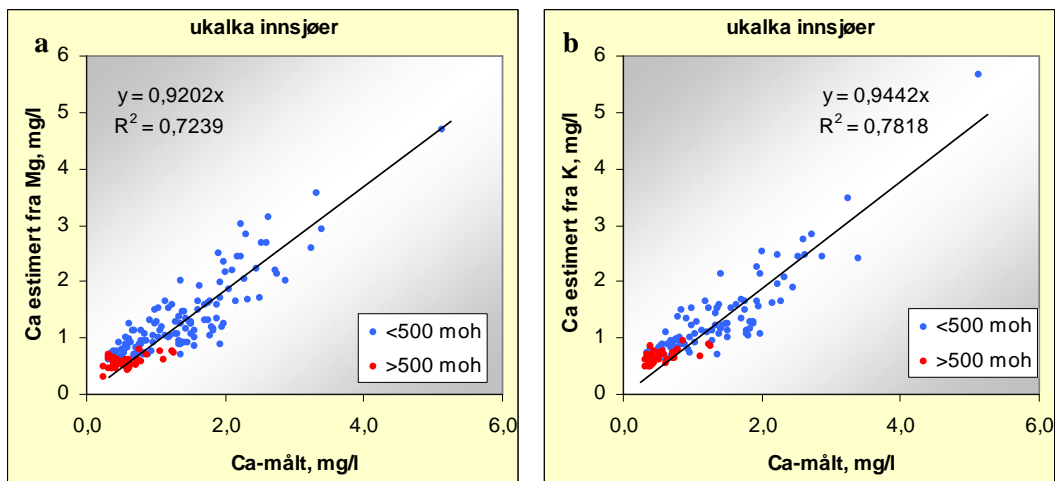
Endelig relasjon: Sammenhengen mellom Mg eller K og Ca vurderes som tilstrekkelig robust til at både Mg og K kan benyttes til å beregne en sannsynlig Ca-konsentrasjon i kalka innsjøer. Basert på alle data fra ukalka innsjøer i 2004 og 2005 var relasjonene:

Model: Mg	$Ca = 2,33 * Mg + 0,33$	$(p < 0,01; r^2 = 77)$	Figur 12
Model-K	$Ca = 2,93 * K + 0,40$	$(p < 0,01; r^2 = 81)$	Figur 12



Figur 12. Sammenheng mellom a) magnesium (Mg) og b) kalium (K) i forhold til Ca i alle ukalka vannprøver innsamlet i 2004 og 2005.

Hvis det er en perfekt sammenheng mellom målt og estimert Ca i ukalka innsjøer skal disse ligge på 1:1 linjen. Det var en rimelig sterk sammenheng mellom målt Ca-konsentrasjon og Ca estimert ut fra Mg og K (**Figur 13ab**). Denne relasjonen var signifikant (Mg: $p < 0,01$; $r^2 = 0,72$; K: $p < 0,01$; $r^2 = 0,78$). Standard feil til estimatet for Mg er på $0,32 \text{ mg L}^{-1}$. Absolutt feil er på $0,23 \text{ mg L}^{-1}$. Usikkerheten i beregnet Ca-konsentrasjon ligger som oftest et sted mellom disse to verdiene. Ettersom vurderingene av endring i tiltak gjøres ut fra en analyse av ANC, vil dette Ca-bidraget til ANC angi et usikkerhetsintervall. *Usikkerheten omgjort til absolutte ANC-verdier blir på 12 til $15 \mu\text{ekv L}^{-1}$. Avhengig av sikkerhet som ønskes i vurderingene kan disse verdiene legges til grenseverdiene for ANC-relatert skade.*



Figur 13. Sammenheng mellom Ca-konsentrasjon målt og estimert ut fra relasjon mellom Ca og a) magnesium (Mg) og b) kalium (K) basert på all data fra ukalka innsjøer prøvetatt høsten 2004 samt 2005. Intercept er satt til 0 da det ikke forventes noe konstantledd her.

4.2 Test av modell ; beregning av ANC basert på Ca-modeller for ukalka innsjøer

Hvis modellene mellom Mg og K i forhold til Ca skal ha noen verdi, må modellene kunne benyttes til å angi vannkvalitet i en kalka innsjø. Dette innebærer at modellene må kunne beregne hva ANC ville være hvis innsjøen var ukalka. Samme metode benyttes her på ukalka innsjøer, hvor en beregnet ANC kan sammenlignes med ANC beregnet med bruk av de tradisjonelle metodene (målt vannkjemi).

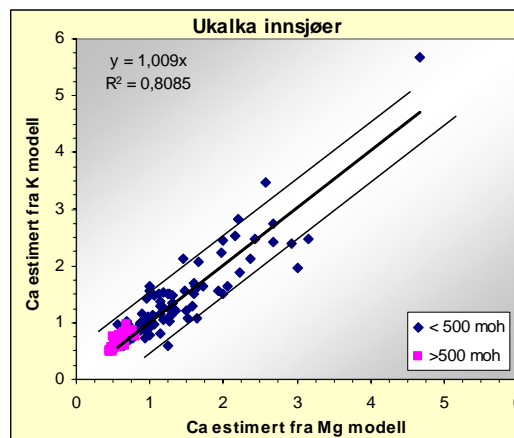
Basert på den generelle modellen (**Figur 13**) var det mulig å beregne Ca-konsentrasjonen i innsjøer upåvirket av kalking med rimelig sikkerhet. Det var en god sammenheng mellom estimert Ca, enten estimert ble basert på Mg eller K (**Figur 14**). Dette er også en sterk indikasjon på at de estimerte verdiene er rimelig riktige med unntak av i noen få innsjøer. De fleste innsjøene lå innenfor et intervall på $\pm 0,5$ Ca-enheter. En estimert Ca-verdi bør beregnes ut fra både Mg og K for derved å kunne identifisere mulige "feil", f.eks. ukjente tiltak eller avvikende geologi.

Mulige årsaker til feil er:

- Innsjøen er påvirket av dolomitt (påvirker Mg)
- Innsjøen er påvirket av gjødsel (påvirker K)
- Innsjøen er lokalisert innenfor et geologisk område som bidrar med mer Mg eller K enn forventet fra den generelle relasjonen.

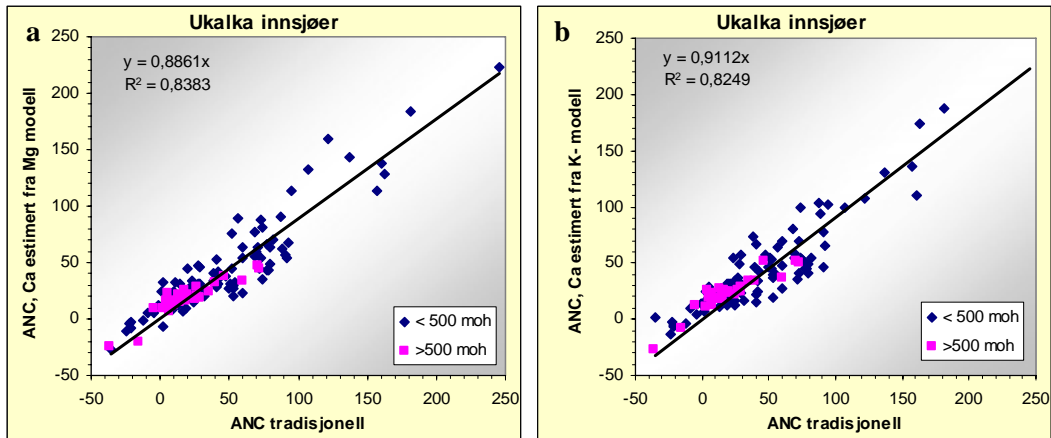
I kalka innsjøer kan kalkingen også påvirke:

- Mg: det vil normalt være <1 vektprosent Mg i kalk. Mg i kalk bidrar sannsynligvis lite til Mg i innsjøen.
- Ionebytting i sediment mellom Ca (fra kalk) og Mg. Dette bidrar til å høyne Mg-nivået og dermed overestimere bakgrunn-Ca og ANC. Mg-nivå må sjekkes mot nærliggende ukalka innsjøer. Betydningen av dette må undersøkes nærmere.
- Kalking påvirker pH og dermed denitrifisering. Effekten av dette på ANC bør estimeres.
- Kalking påvirker TOC.



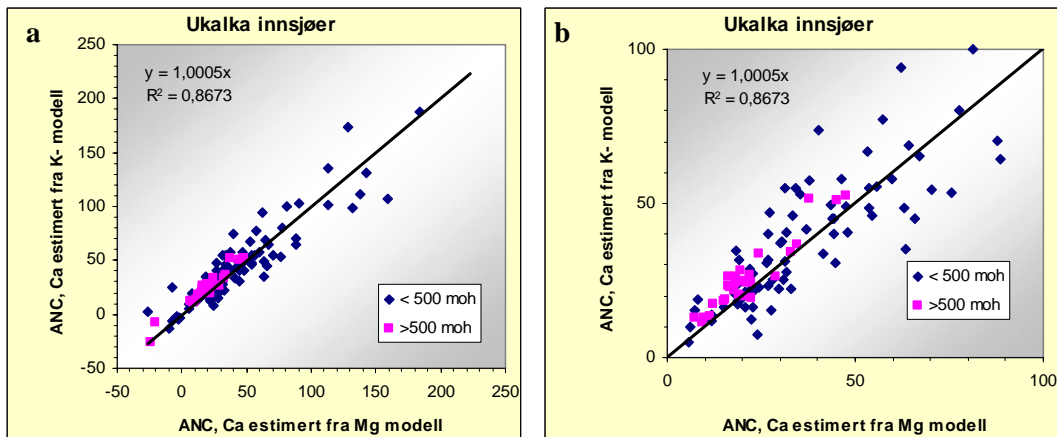
Figur 14. Sammenheng mellom Ca-konsentrasjon beregnet fra magnesium (Mg) og kalium (K) i ukalka innsjøer i Aust-Agder i 2004 og 2005. De to heltrukne strekene angir en variasjon på $0,5 \text{ mg Ca L}^{-1}$ omkring regresjonslinjen.

Dersom den estimerte Ca-verdien settes inn i beregningsformelen for ANC skal dette ha liten effekt på relasjon mellom beregnet (tradisjonell) ANC og ANC beregnet ut fra estimerte Ca-verdier. Dette kan testes i ukalka innsjøer (**Figur 15**). Det var en meget god sammenheng for beregnet og estimert ANC i de ukalka innsjøene ($p < 0,01$; $r^2 = 0,83$ til $0,82$ for henholdsvis Mg og K-basert modell).



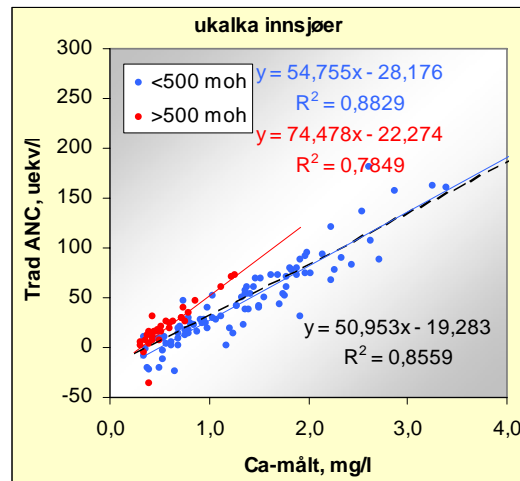
Figur 15. Sammenheng mellom tradisjonell ANC (beregnet fra målt Ca og øvrig vannkjemi) og ANC estimert ut fra en estimert Ca-konsentrasjon basert på henholdsvis **a)** magnesium (Mg) og **b)** kalium (K) i ukalka innsjøer i Aust-Agder i 2004 og 2005.

Ved å sammenligne ANC hvor Ca-bidraget er estimert fra enten Mg eller K oppnås en test av de to metodene (**Figur 16**). Det var en meget sterk sammenheng mellom K og Mg-estimert ANC ($p < 0,01$; $r^2 = 0,87$). Midlere differanse i ANC for alle ukalka vann var -1 ± 17 . Dette antyder en usikkerhet i området $20 \mu\text{ekv L}^{-1}$. Dette nivået stemmer overens med usikkerheten i modellene.

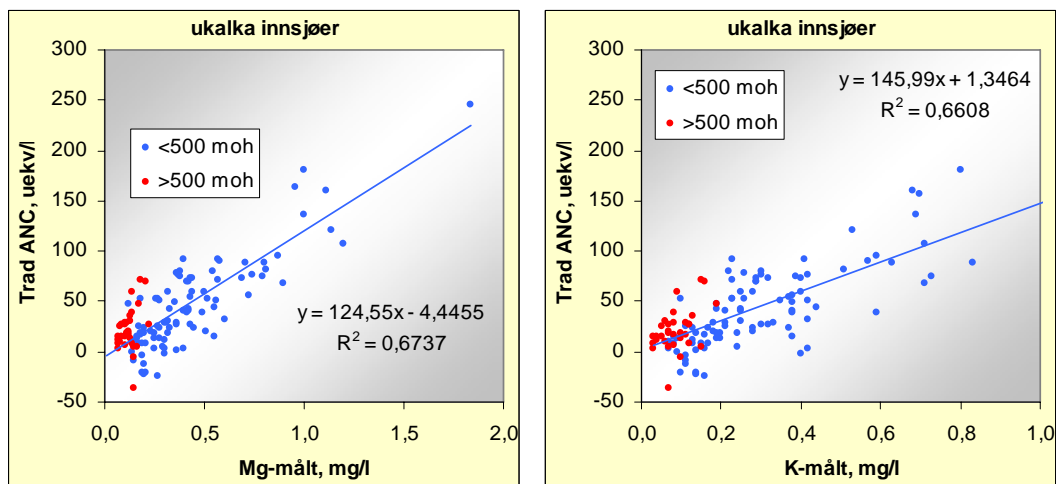


Figur 16. Sammenheng mellom ANC estimert ut fra en estimert Ca-konsentrasjon basert på henholdsvis magnesium (Mg) og kalium (K) i ukalka innsjøer i Aust-Agder i 2004 og 2005. Figuren til høyre viser samme data, men med forskjellig skala.

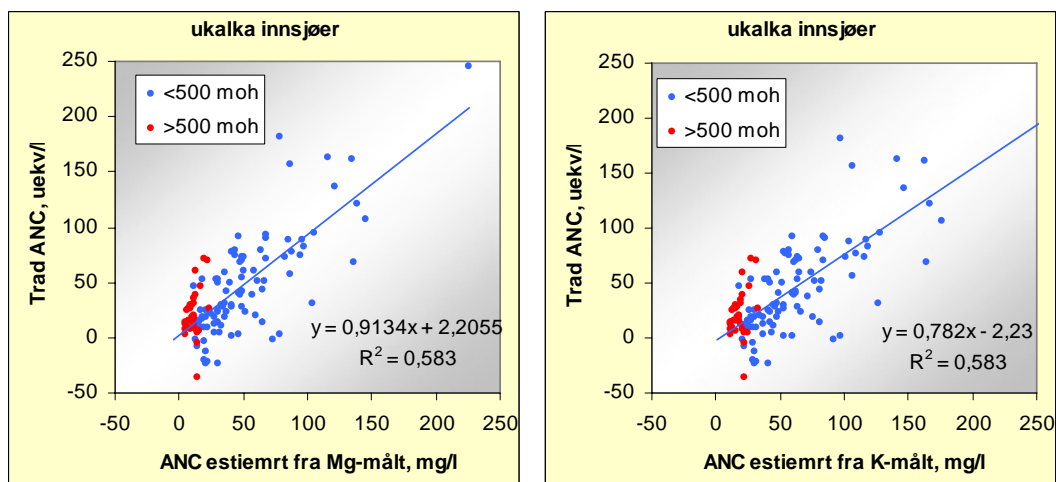
ANC kan også estimeres direkte fra målt Ca (**Figur 17**) eller fra målt Mg og K-konsentrasjon (**Figur 18ab**). Disse relasjonene kan benyttes til å estimere ANC direkte fra de målte verdiene i en kalka innsjø. I kalka innsjøer ville dette bety at det da kun er nødvendig å analysere Mg og/eller K. Sammenhengen mellom ANC estimert ut fra relasjonen mellom Mg eller K og ANC var dårlig (**Figur 19**) og betydelig dårligere enn sammenhenger basert på ANC hvor kun Ca-verdien er estimert, resten av verdiene er målt (**Figur 16**). Denne forskjellen i utsagnskraft skyldes at det er mer enn kun Ca eller Mg eller K som inngår i ANC beregningene og at disse elementene ikke fanges opp av en ren Mg og/eller K relasjonsbasert ANC-modell. Ca-modellen var mer robust, men er tilsvarende uegnet i en kalka innsjø på grunn av kalkingen (**Figur 18**). Dette innebærer at et ANC-estimat ikke bør baseres på måling av enkeltioner alene, men kan brukes til å utføre ”grove” beregninger for et stort antall innsjøer hvor økonomi begrenser mulighet for full vannkjemisk analyseprogram.



Figur 17. Sammenheng mellom målt kalsium (Ca) og ANC beregnet ut fra tradisjonelle metoder for ukalka innsjøer i 2004 og 2005.



Figur 18. Sammenheng mellom **a)** målt magnesium (Mg) og **b)** målt kalium (K) og ANC beregnet ut fra tradisjonelle metoder for ukalka innsjøer i 2004 og 2005.



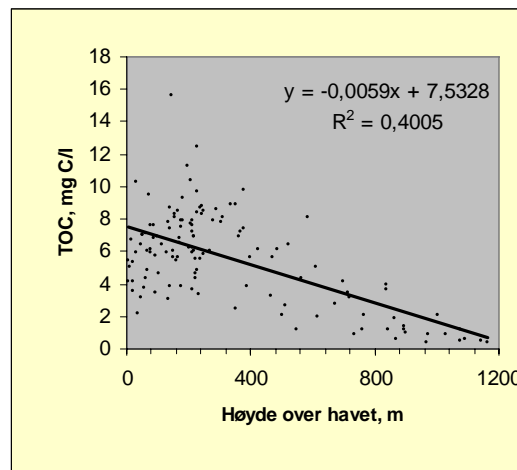
Figur 19. Sammenheng mellom ANC estimert ut fra relasjonen mellom tradisjonell ANC og **a)** magnesium (Mg) og **b)** kalium (K) (se **Figur 18**) og ANC beregnet ut fra tradisjonelle metoder for ukalka innsjøer i 2004 og 2005.

4.3 Betydningen av humus og høyde over havet

Det ble opprinnelig (i 1983/2004-bearbeidingen av dataene) postulert at de observerte relasjonene var relatert til høyde over havet. Samtidig er humusinnholdet relatert til høyde over havet (**Figur 20**). Dette gir en autokorrelasjon mellom disse to faktorene.

Det er i den videre bearbeidingen valgt å kategorisere dataene ut fra begge egenskaper. Mens høyde er viktig for relasjon mellom hovedioner (se vedleggene), er humusinnholdet viktig da dette påvirker både pH og konsentrasjonen av labilt Al og sammenhenger mellom disse og ANC (Kroglund m.fl., 2002; Kroglund og Rosseland, 2004; Evans m.fl., 2005). Materialet er delt inn i innsjøer < eller > 500 moh., samt i TOC-klassene <2, 2-5 og >5 mg C L⁻¹. Ettersom sammenhenger mellom pH, LAI og ANC er påvirket av TOC er det rimelig å anta at endringer i humuskonsentrasjon over det siste 10-20 års perioden kan påvirke disse relasjonene. Hvis så er tilfellet, kan det antas at indikatorverdien til ANC også påvirkes av TOC. Dette er rasjonale bak ANCoaa. ANCoaa er estimert ut fra fiskestatus og vannkjemi i 1986. Mens fiskeskadene oppsto mange (10-år) tidligere, er det rimelig å anta at skadene oppsto ved høyere ANC-verdier enn det som antydes i disse dataene (Bulger m.fl., 1993; Lien m.fl., 1996; Lydersen m.fl., 2004). Det antas her at vannkvalitet ble forringet fra 1960 til 1980-tallet.

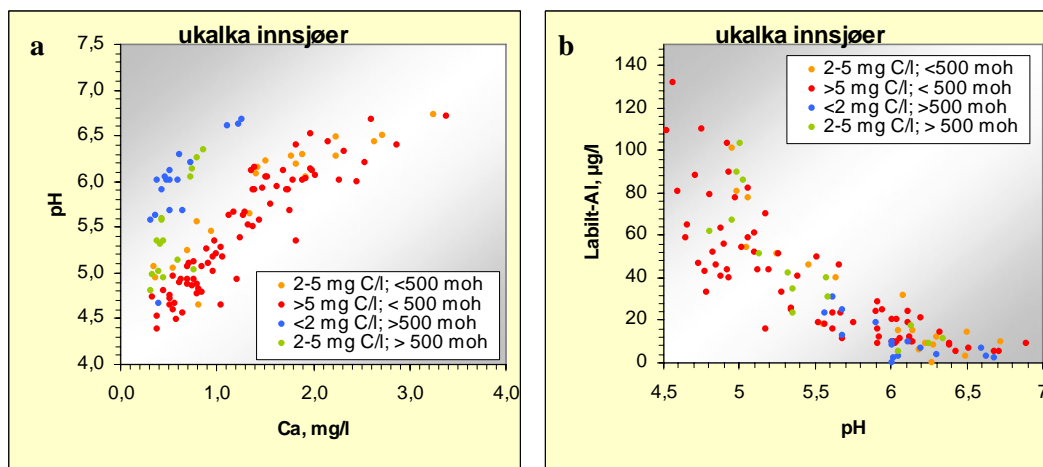
Med utgangspunkt i tidligere arbeider hvor pH og Al-relasjoner til ANC er påvist å være påvirket av TOC, er det i det videre arbeidet valgt å utføre sammenligninger mellom ulike vannkvalitetsindikatorer, hvor relasjonene plottes for ulike TOC-klasser.



Figur 20. Sammenheng mellom hoh. og TOC i innsjøer prøvetatt i 2004 og 2005.

Sammenhengen mellom Ca og pH var påvirket av høyde over havet. Det var tendenser til at pH avtok med økende humuskonsentrasjon innenfor hver høydeklasse (**Figur 21a**). Kategorien 2-5 mg C L⁻¹ for innsjøer >500 moh. og <500 moh. avvok betydelig fra hverandre. Dette tyder på at det må tas hensyn til humusnivå, men også til høydenivå når det skal utvikles modeller for å estimere et pH-nivå uten kalking.

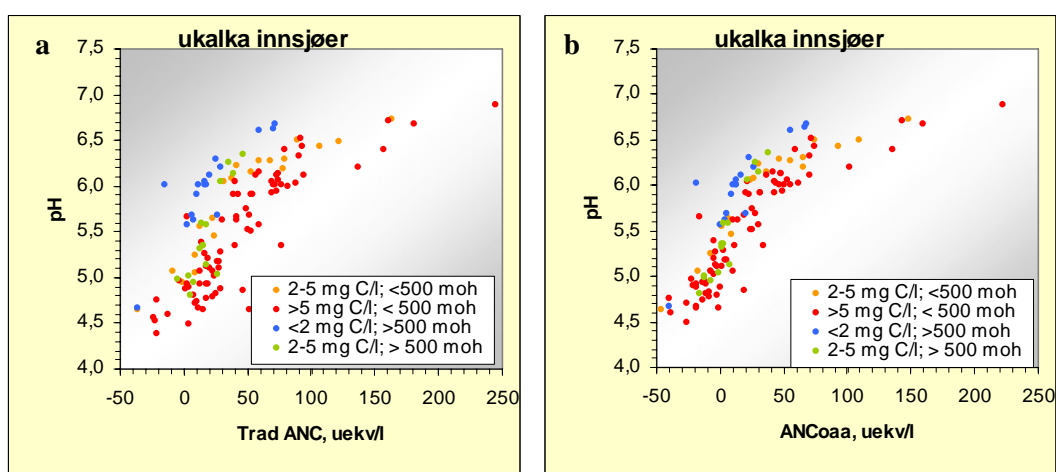
Det var ingen entydig separasjon mellom pH og LAI med hensyn til TOC og hoh (**Figur 21b**). Det var likevel tendenser til noe lavere LAI-konsentrasjon i innsjøer med lavest TOC, alternativt kan dette også skyldes høyde over havet. LAI-konsentrasjonen var alltid < enn 20 µg L⁻¹ når pH >6,2 og >40 µg L⁻¹ når pH <5,3. Mellom pH 5,3 og 6,2 økte LAI med avtagende pH, men spredningen er stor.



Figur 21. Sammenheng mellom **a)** kalsium (mg Ca L^{-1}) og pH og **b)** pH og labilt-Al ($\mu\text{g Al L}^{-1}$) i innsjøer prøvetatt i 2004 og 2005. Innsjøene er kategorisert i henhold til høyde over havet (> 500 eller <500 moh.) og humuskonsentrasjon.

Det var klare sammenhenger mellom ANC og pH, men sammenhengene var like klart relatert til humus. Det var liten forskjell i relasjon for innsjøer > eller < enn 500 moh. for TOC klasse 2-5 mg C L^{-1} . Dette tyder på at hoh. hadde mindre betydning for variasjonen enn TOC. Antas pH 5,6 å representere en tilfredsstillende vannkvalitet, var vannkvaliteten tilfredsstillende når ANC >0 i innsjøkategori <2 mg C L^{-1} ; >500 moh., mens ANC-grensen må heves til 60 $\mu\text{ekv L}^{-1}$ for innsjøer <500 moh. som har en humuskonsentrasjon >5 mg C L^{-1} . Estimeres ANC_{oaa} kryper relasjonene noe mer sammen, men fortsatt er det separasjon mellom datasettene med hensyn til TOC. Disse to metodene må testes på samme datasett og med fisk for å vurdere hvilken som er "best". Inntil så er gjort konkluderes det med at:

Humus påvirker sammenhengen mellom pH og ANC.

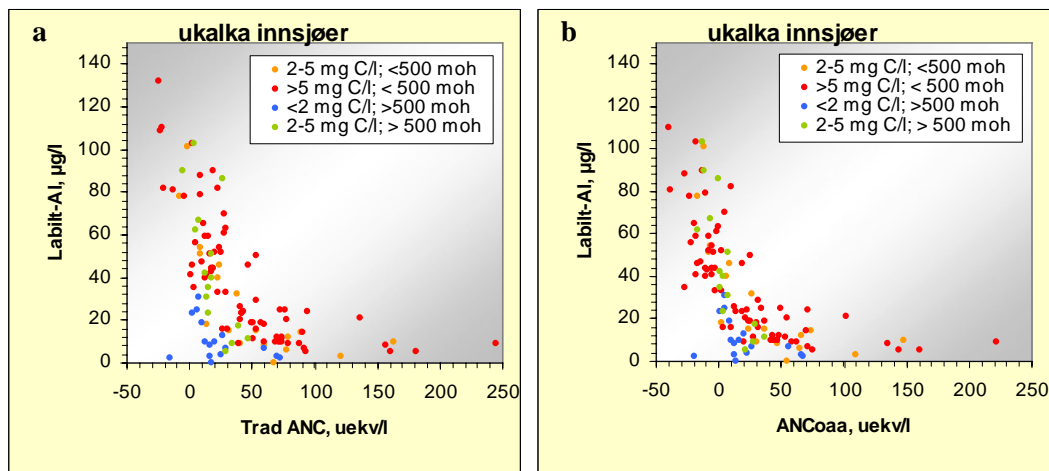


Figur 22. Sammenheng mellom **a)** ANC ($\mu\text{ekv L}^{-1}$) og pH i innsjøer prøvetatt i 2004 og 2005. I figur **b)** er samme sammenligning utført for ANC beregnet som ANC_{oaa}. Innsjøene er kategorisert i henhold til høyde over havet (>eller<500 moh.) og humuskonsentrasjon.

Det var klare sammenhenger mellom ANC og LAI, men sammenhengene var like klart relatert til humus. Det var liten forskjell i relasjon for innsjøer > eller < enn 500 moh. for TOC klasse 2-5 mg C L^{-1} . Dette tyder på at hoh. her hadde mindre betydning for variasjonen enn TOC. Antas 20 $\mu\text{g Al L}^{-1}$ å

representere en Al-dose som ikke er belastende, antyder dette tilfredsstillende vann når $ANC > 10$ i innsjøkategori $< 2 \text{ mg C L}^{-1}$; $> 500 \text{ moh.}$, mens ANC-grensen må heves til $40 \text{ } \mu\text{ekv L}^{-1}$ for innsjøer $< 500 \text{ moh.}$ som har en humuskonsentrasjon $> 5 \text{ mg C L}^{-1}$. Estimeres ANC_{ooa} kryper relasjonene noe mer sammen, men fortsatt er det separasjon mellom datasettene med hensyn til TOC. Disse to metodene må testes på samme datasett og med fisk for å vurdere hvilken som er ”best”. Ettersom det fortsatt er en betydelig spredning i relasjonene mellom pH og LAI når ANC beregnes som ANC_{ooa} velges denne beregningsmetoden vekk i det videre arbeidet. Uavhengig av dette; konkluderes det med at:

Humus påvirker sammenhengen mellom LAI og ANC.



Figur 23. Sammenheng mellom a) ANC ($\mu\text{ekv L}^{-1}$) og labilt-Al ($\mu\text{g Al L}^{-1}$) i innsjøer prøvetatt i 2004 og 2005. I figur b) er samme sammenligning utført for ANC beregnet som ANC_{ooa} . Innsjøene er kategorisert i henhold til høyde over havet (>eller< enn 500 moh.) og humuskonsentrasjon.

Denne vurderingen antyder at det ikke bør benyttes en ANC-grense som er uavhengig av humusinnholdet i innsjøene. Ettersom humusinnholdet i innsjøene har vært under endring kan dette ha uønskede effekter på vurderingsgrunnlaget.

5. Forslag til ANC grenser for fisk i Aust-Agder

5.1 Endringer i sammenheng mellom ANC og pH og Al fra 1986 til 2004/05

Det er ikke etablert grenseverdier for pH og LAI for innlandsfisk. De regionale undersøkelsene i 1983 og 1986 samt 1995 påviser sammenhenger mellom bestandsstatus til fisk og ANC beregnet i vannprøver innsamlet om høsten. Dermed er det ikke klart hvilken vannkjemi som faktisk begrenset fiskebestanden. Grenseverdier basert på fiskeforsøk angir heller ikke relevante grenseverdier. De fleste forsøkene er utført på eldre yngel og større fisk. Disse livsstadiene er betydelig mer robuste og tolerante enn selve befruktningen og klekkefasen. Fiskeutsettinger i sure innsjøer har gitt gode fangster av aure (Dalziel m.fl., 1995). Sommergammel yngel som ble satt ut overlevde og vokste i flere år selv når pH var 4.8 og LAI-konsentrasjonen oversteg $100 \mu\text{g Al L}^{-1}$. Men selv ved betydelig lavere konsentrasjoner av LAI og høyere pH-verdier enn dette ble det ikke registrert avkom fra gyting. Vannkvaliteten påvirket således status til fiskebestanden. Det er ønskelig å etablere bedre grenseverdier for fisk, hvor disse baseres på pH og LAI i tillegg til modifierende element som Ca, TOC med mer. Selv om relasjoner til ANC erfaringsmessig er mest robust hvis koplet til ANC, er det fortsatt Al og H⁺ som er de giftige komponentene i forsuret vann. Det ligger utenfor dette prosjektets oppgave å utføre en slik analyse.

Fiskestatus er et resultat av en integrert belastning over tid, hvor det ikke nødvendigvis er den vannkjemi som ble målt om høsten (jf. prøvetakingsprotokoll for det nasjonale overvåkingsprogrammet) som var den kjemien som faktisk var kritisk for fisken. Men kjemien målt om høsten må være relatert til de giftighetsnivåene den enkelte fiskebestanden opplevde og ble påvirket av. Hvis så ikke var tilfellet ville det heller ikke være relasjoner mellom fiskestatus og ANC. Samtidig er det rimelig sannsynlig at mange fiskebestander ble påvirket flere 10-år før vannkjemi ble målt. Dermed koples ”skader” som oppsto ”for lenge siden” med vannkjemi i 1986. Skader kan derfor ha oppstått i ”bedre” vann enn det som ble målt i 1986 og ANC grensene setts for lavt.

Enkelte innlandsfiskebestander er mer tolerante for forsurening enn andre (Dalziel et al., 1995). Dette bidrar til å øke variasjonen i relasjonene mellom kjemi og fiskestatus. Det er mulig at det i løpet av den 60-årige forsuringshistorien som mange fiskebestander har opplevd i Agder at enkelte av bestandene har utviklet økt toleranse, men dette er ikke undersøkt. Likeledes kan det være satt ut mer tolerante fiskebestander som forsterkningstiltak. Kritisk ANC varierer også med hvilken fiskeart som skal beskyttes. Her antar vi at aure er målgruppen. Abbor vil beskyttes ved lavere ANC-nivå enn aure, men her må det også tas hensyn til tidspunkt for forsuringsepisoder.

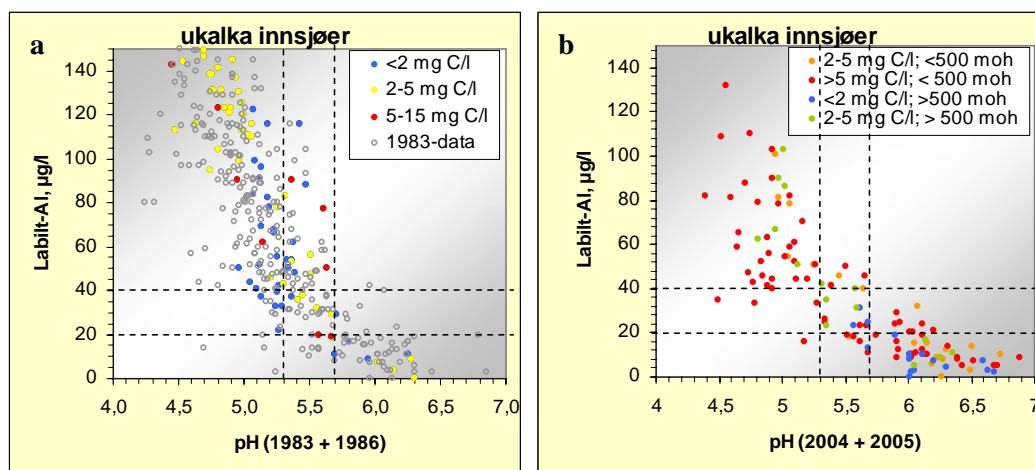
Sammenhengene mellom fiskestatus og vannkjemi er for tiden basert på data fra 1000-sjø undersøkelsen i 1986 (Bulger m.fl., 1993; Lien m.fl., 1996, Lydersen m.fl., 2004). pH og LAI er i dette materialet godt korrelert. Tilsvarende sammenhenger mellom pH og LAI påvises i 2004/05 (**Figur 24**). Basert på sammenheng mellom pH og LAI i 1983 og i 1986 og i ukalka innsjøer i 2004 og 2005, synes relasjonen mellom pH og LAI å være ”uforandret” de siste 20 årene. Benyttes en kritisk ANC_{limit} på $20 \mu\text{ekv L}^{-1}$ (Lien et al. 1996) kan det utledes grenser for pH og LAI i forhold til ANC fra **Figur 25a** og c. Nedenfor er det angitt pH og Al nivå i forhold til ANC-verdiene 0 og $20 \mu\text{ekv L}^{-1}$.

ANC > 20	pH normalt > 5,7	LAI normal < $20 \mu\text{g L}^{-1}$.
ANC < 0	pH normalt < 5,3	LAI normalt > $40 \mu\text{g L}^{-1}$

I dagens tålegrensearbeid benyttes en variabel ANC-grense ved beregning av tålegrenseoverskridelser. Denne tar hensyn til SO₄ og NO_x i sur nedbør og forvittringsrater (Henriksen et al. 1995; Henriksen og Posch 2001). Denne type data er ikke uten videre kjent for alle vann i Agder og er ikke uten videre enkel å benytte når det skal utføres enkle estimat av sannsynlig effekt av kalkkutt på vannkjemi.

Betydning av TOC på nasjonale overvåkingsruter er vist i Hindar og Larsen (2005). Denne type beregninger ansees som mer komplisert enn det som er nødvendig innenfor en mindre region som Aust-Agder. Denne antagelsen bør etterprøves.

Hvis de samme ANC nivåene skal gjøres gjeldene i 2005 må sammenhenger mellom ANC og de giftige komponentene være uforandret over tid. Sammenhengen mellom ANC og pH (**Figur 25a,b**) og mellom ANC og LAI (**Figur 25c,d**) synes å være endret fra 1983 og 1986 og fram til i dag. Det er liten forskjell mellom 1983 og 1986-dataene. Endringene antyder at man i dag må ha en høyere ANC-verdi for å oppnå samme vannkvalitet som tidligere (høy pH og lav LAI). Mens TOC hadde liten innvirkning på sammenhengene i 1983/86 var de sterkt påvirket av TOC i 2004/05. TOC-konsentrasjonen er endret med en faktor på 3 over samme tidsrom i innsjøer analysert både i 1983 og 2004 (vedlegg C; **Figur 34**). ANC-grenser etablert i 1986 er derfor ikke uten videre grenseverdier som indikerer beskyttende vannkjemi også i 2005. Denne konklusjonen er kun basert på kjemiske sammenhenger og må bekreftes ved å inkludere relasjoner til fisk. Tilsvarende konklusjoner trekkes i Hindar og Larsen, 2005; *I områder med høy TOC er kritisk ANC-verdi for aure ofte langt over den etablerte grensen (ANC_{limit}) på $20 \mu\text{ekv L}^{-1}$*

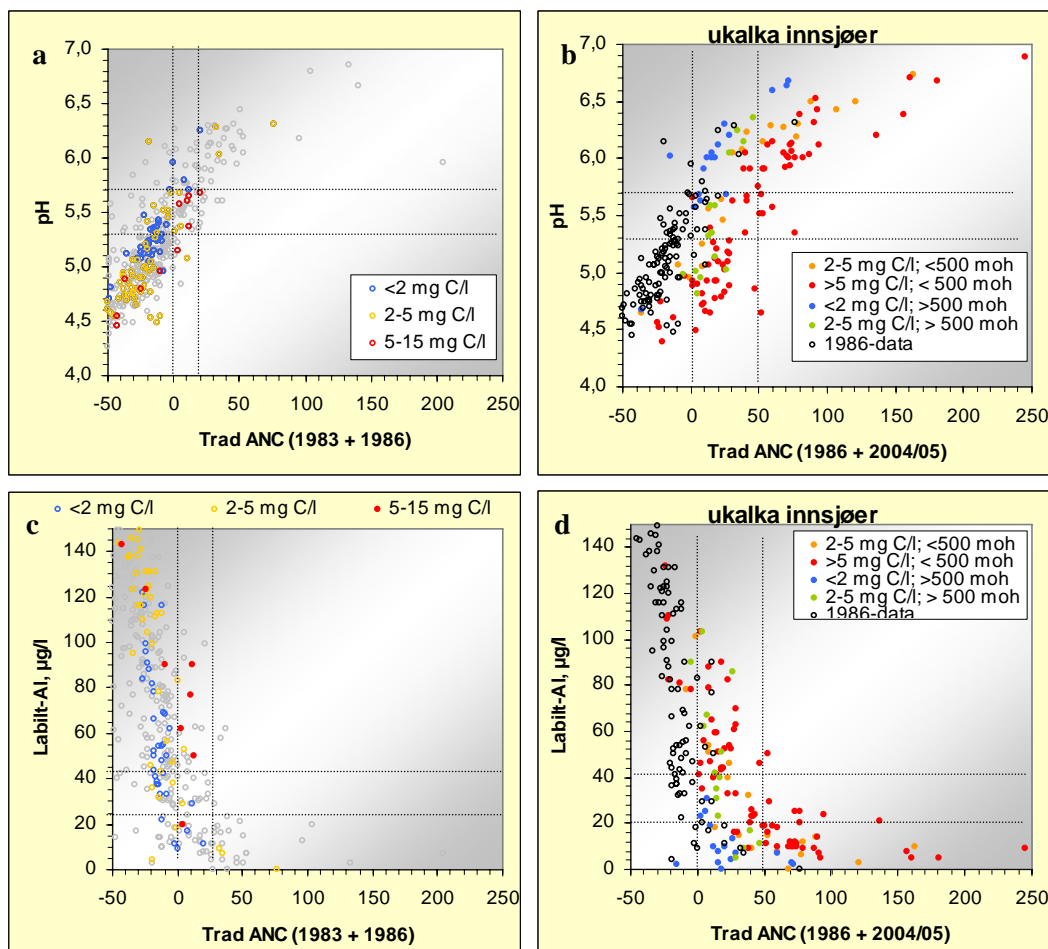


Figur 24. Sammenheng mellom pH og labilt-Al ($\mu\text{g Al L}^{-1}$) i **a**) 1983/86 og **b**) 2004/05. Data fra 1983 er vist med grå symboler. Innsjøene er kun kategorisert i forhold til humuskonsentrasjon.

Ut fra sammenhengene over konkluderes vi med at grenseverdiene for ANC som indikerer tilfredsstillende vannkjemi (at dermed at det er forsvarlig å stanse kalkingen) settes betydelig høyere enn grensene basert på data fra 1986 og betydelig høyere i innsjøer med $>5 \text{ mg C L}^{-1}$ enn det som antydes for innsjøer med humusinnhold $<2 \text{ mg C L}^{-1}$. Mens en ANC-verdi på $20 \mu\text{ekv L}^{-1}$ antydte pH-verdier >6 og LAI-konsentrasjoner $<20 \mu\text{g Al L}^{-1}$ i 1986-datasettet, er tilsvarende pH og LAI nivå i 2004-datasettet også relatert til TOC. Det defineres derfor ANC grenser for ulike TOC-klasser. En pH-verdi >6 og/eller en LAI-konsentrasjon $<20 \mu\text{g Al L}^{-1}$ assosieres med en ANC verdi $>15 \mu\text{ekv L}^{-1}$ når TOC $<2 \text{ mg C L}^{-1}$, med ANC >20 når TOC-intervallet er på $2-5 \text{ mg C L}^{-1}$ og med ANC >40 for vann med TOC >5 .

Inntil det foreligger betenkninger på problemstillingene over velger vi her å definere ANC på:

- $40 \mu\text{ekv L}^{-1}$ som sannsynligvis tilfredsstillende i vann med TOC $>5 \text{ mg L}^{-1}$,
- $20 \mu\text{ekv L}^{-1}$ som sannsynligvis tilfredsstillende i vann med TOC mellom 2 og 5 mg L^{-1} ,
- >15 ansees som indikator på tilfredsstillende vann når TOC $<2 \text{ mg L}^{-1}$.



Figur 25a-d. Sammenheng mellom ANC og **a)** pH og **c)** labilt Al ($\mu\text{g L}^{-1}$) i 1983 og 1986-materialet. Data fra 1983 er vist med gråe symboler. I figurene **b** og **d** er disse datasettene satt sammen med tilsvarende data fra 2004/05 for å illustrere endringer over tid.

5.2 Utprøving av modellene på kalka innsjøer i Aust-Agder

Kalkingsbehovet er vurdert med bakgrunn i full ionesammensetning fra 52 innsjøer og med bakgrunn i kun Mg i 79 innsjøer. For 30 innsjøer forelå det kun data på Ca. Her er også behovet for tiltak vurdert, men da kun når estimatet av ANC antyder at vannkvalitetsmålet ikke var nådd. Mest vekt legges på modellene hvor en ukalka Ca-verdi er beregnet ut fra enten K-Ca eller Mg-Ca relasjonene og hvor denne beregnede Ca-verdien er satt inn i ANC-formelen.

Med unntak av en innsjø, estimeres det en positiv ANC i samtlige kalka sjøer prøvetatt i 2004 og 2005 (**Tabell 2** og **Tabell 3**). Et stort antall sjøer hadde ANC-nivå som antyder at det er mulig og riktig å avslutte kalkingen. Kategoriseringen kunne variere avhengig av hvordan ANC var estimert. Dette må betraktes som en styrke for beslutningen mer enn et problem. Variasjon i estimat antyder usikkerheter og identifiserer innsjøer det må gjøre tileggsvurderinger. Dette kan inkludere:

- Historisk vannkjemi for å sjekke at det ikke er feilanalyser (alle ioner)
 - Endringer i Mg og K, samt i SO_4 og Cl
- Vannkvalitet i nabosjøer
 - hvis disse avviker vesentlig fra det som prognoseres må ny vannprøve tas
- Ekspertkunnskap
 - sjøer med uventet kategorisering må evalueres på nytt

5.3 Regional variasjon i vannkjemi i Aust-Agder; 2004 og 2005-data

I figur 26, 27 og 28 er nivåer for pH, TOC, LAI, Ca og ANC målt i innsjøer i Aust-Agder i 2004/05 vist. Klasseinndelingen for pH, LAI og ANC er foruten å være basert på sammenhenger påvist tidligere i denne rapporten, også basert på sammenhenger mellom bestandsstatus og kjemi i 1995 (Hesthagen upublisert). ANC er delt inn i TOC klassene 0-2, 2-5 og >5 mg C L⁻¹. I kategoriseringen av innsjøer i Aust-Agder er en sannsynlighet >50 % død betraktet som indikator på svært dårlig vannkvalitet, mens <10% sannsynlighet for død er vurdert som skillet mellom moderat og godt vann (**Tabell 1**). Fargekodene benyttet for ANC, pH og LAI i kartene er således koplet til en vurdering av økologisk status for ørret.

Tabell 1. Kategorisering av økologisk klasse ut fra sannsynlighet for utryddelse. I figur 26 til 28 er målt tilstander angitt med sort sirkel rundt fargen. Sannsynlighet for bestandseffekt er basert på arbeider av T.Hesthagen (upublisert)

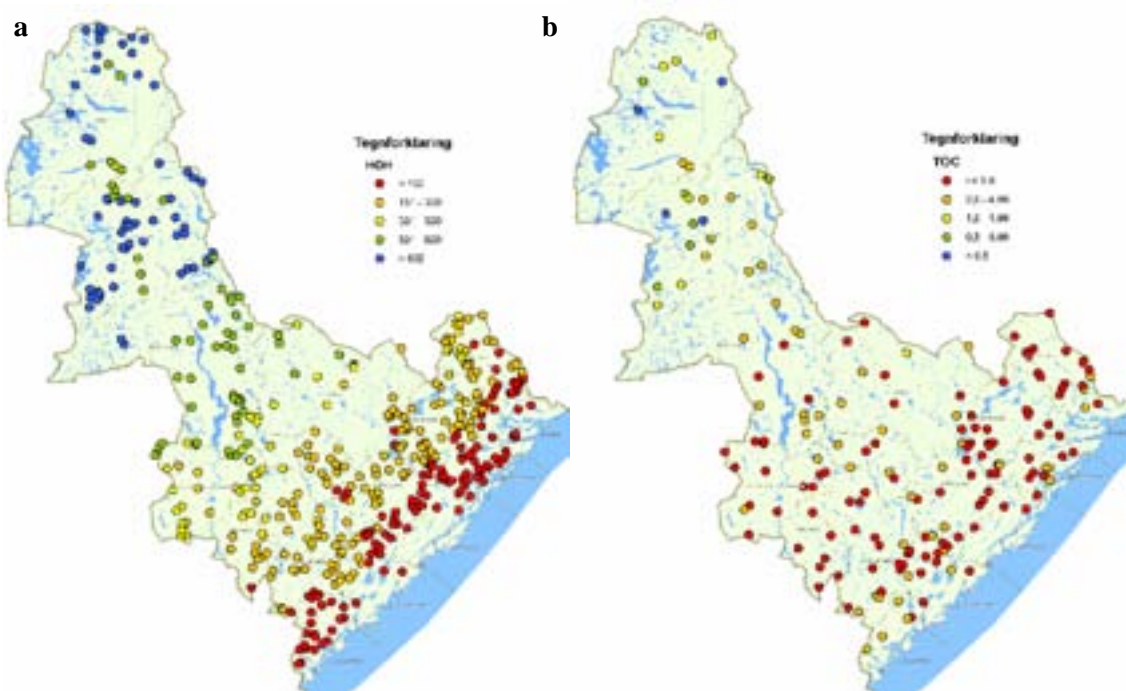
Vannkvalitet P (utdødd)	Høy <5 tiltak unødig	God 5-10 tiltak unødig	Grenseverdi	Moderat 10-20 tiltak vurderes	Dårlig 20-50 tiltak fortsetter	Svært dårlig >50 tiltak fortsetter
pH	>6,0	5,8-6,0	5,8	5,8-5,6	5,3-5,6	<5,3
LAI	<5	5-10	10	10-25	25-45	>45
ANC; 0-2 TOC	>20	15-20	15	10-15	(-10) - 10	<(-10)
ANC; 2-5 TOC	>30	20-30	20	15-20	5-15	<5
ANC; > 5 TOC	>70	40-70	40	20-40	10-20	<10

For parametrene kalsium (Ca), TOC og høyde over havet angir kodingen nivåer, ikke økologiske klasser.

Fargekode					
Høyde over havet (hoh)	>800	500-800	300-500	150-300	<150
Kalsium (mg Ca L ⁻¹)	>4	2,0-4,0	1,0-2,0	0,5-1,0	<0,5
TOC (mg C L ⁻¹)	<0,5	1,0-0,5	1,0-2,0	2,0-5,0	>5,0

5.3.1 Innsjøenes høyde over havet samt innhold av humus (TOC)

Som forventet øker høyde over havet med avstand fra kysten (**Figur 26a**). Humuskonsentrasjonen avtar med økende høyde (**Figur 26b**). Det var ingen tydelig øst-vest gradient i TOC-konsentrasjon samtidig som det var en meget tydelig nord-sør gradient. Alle sjøer i de indre delene av fylket hadde lav humus konsentrasjon ($< 2 \text{ mg C L}^{-1}$). Konsentrasjonene kunne være noe høyere i dalbunnene enn på daltoppene (jfr hoh. kartet). Ettersom ANC-grensene er relatert til humusnivå, vil grensen for kritisk ANC følge den samme TOC-gradienten.



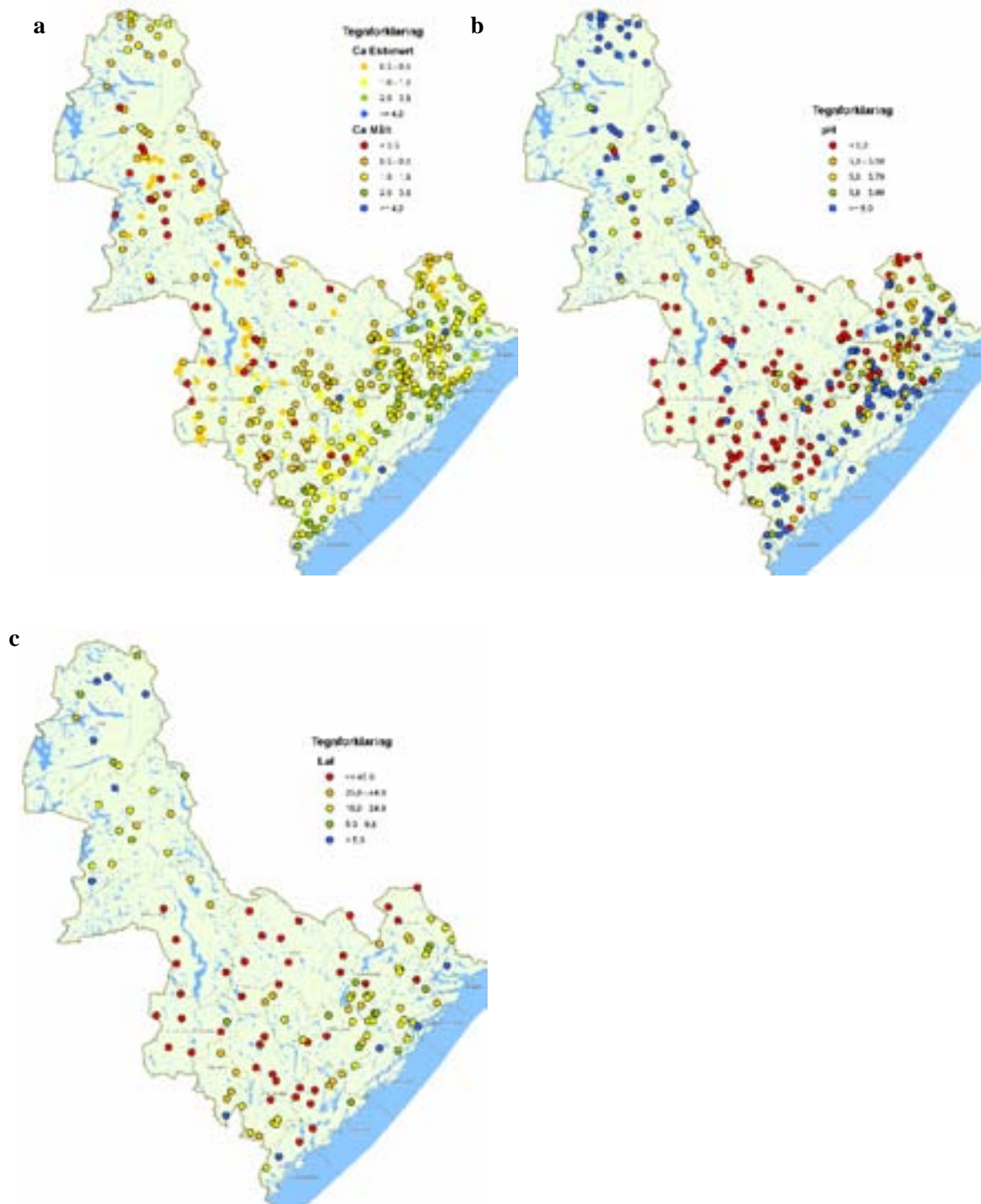
Figur 26. Høyde over havet (a) og TOC som mg C L^{-1} (b) målt i innsjøer prøvetatt i 2004 og 2005 i Aust-Agder. Kategoriene er angitt i figurene.

5.3.2 pH, Ca og LAI

Kalsium er målt i ukalka vann og estimert fra Mg i kalka vann (**Figur 27a**). Kalsium avtok i en nord-sør gradient. Det var normalt god sammenheng mellom de målte og de estimerte verdiene for nabosjøer, selv om det i enkelte områder ble målt høyere Ca-konsentrasjoner enn det som estimeres. Noen av de høye verdiene kan skyldes ikke-registrerte kalkingstiltak, andre kan skyldes lokale kalkforekomster. Feil i estimatene når høyden over havet er $>500\text{m}$, eller når Mg-konsentrasjonen er lav skal heller ikke utelukkes som årsak..

pH i ukalka innsjøer varierte i en nord-sør, men også i en øst-vest gradient (**Figur 27b**). pH verdier >6 var vanlig i de indre delene av fylket, samt langs kysten fra Risør til Arendal og i området vest for Lillesand. pH-verdier $< 5,3$ antas her å representere innsjøer med $>50\%$ sannsynlighet for skader på en aurebestand. Dette var et vanlig nivå i kommunene Iveland, Froland, Åmli og deler av Gjerstad. I materialet i påvises det en rekke tilfeller hvor nabovann har svært forskjellig pH verdi.

Konsentrasjonen av labilt Al økete fra kysten og inn i landet (**Figur 27c**). Denne gradienten i LAI følger gradienten i pH, men også TOC og høyde over havet. De høyeste konsentrasjonen ble målt i de midtre delene av fylket samt med mot kysten i mellom Grimstad og Lillesand.



Figur 27. a) Ca målt i ukalka innsjøer og estimert for kalka innsjøer, b) pH og c) labilt-Al målt i ukalka innsjøer i Aust-Agder høsten 2004 og 2005. Verdier er angitt som kategorier. Grenseverdiene er angitt i figuren. Kategoriene er angitt i figurene.

5.3.3 ANC

ANC beregnet i ukalka innsjøer er vist i **Figur 28**. I **Figur 28b** er ANC beregnet ut fra en estimert Ca-verdi for både kalka og ukalka innsjøer i Aust-Agder. Ca er her estimert ut fra Mg og K. I **Figur 28c** er ANC beregnet ut fra korrelasjonen mellom ANC og Mg eller ANC og K. Dette er en svakere modell enn de over, men angir likevel "nivået" til ANC. I **Figur 28d** er ANC vist for alle innsjøer det foreligger data fra i 2004 og 2005. I ukalka innsjøer vises ANC beregnet fra målt vannkjemi, i kalka innsjøer med full ionesammensetning er Ca estimert ut fra Mg og K (middel av de to verdiene benyttes i beregningene). I de resterende innsjøene er ANC estimert ut fra korrelasjon mellom Mg og ANC.

Trad-ANC; kun ukalka innsjøer (fig.a)

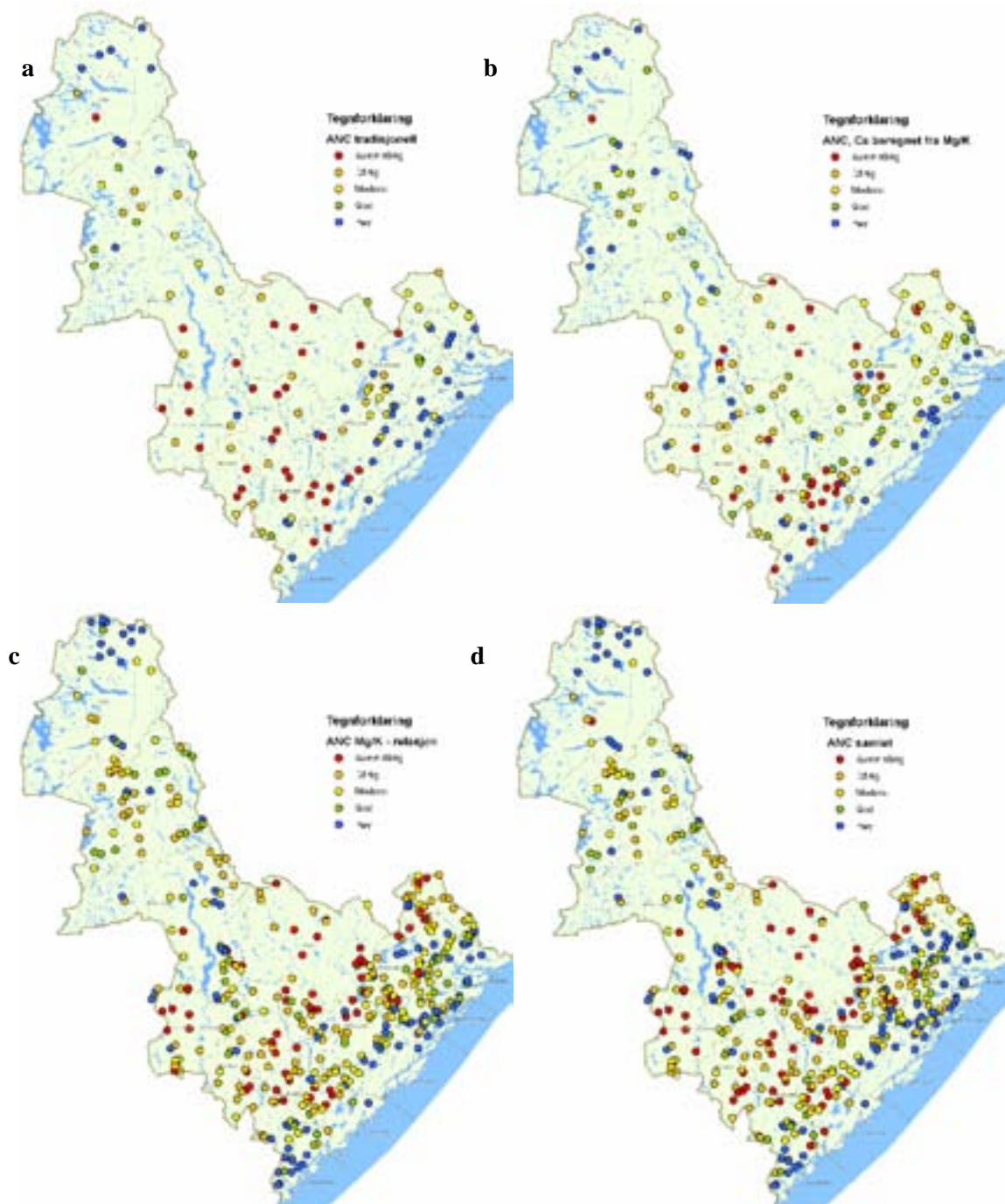
Det er tydelige gradienter øst-vest langs kysten og nord-sør for hele fylket. Kritisk lav ANC kan påvises i hele fylket, men var vanligst i de midtre regionene samt i området mellom Lillesand og Grimstad. God og høy klasse ble målt i flere vann i Risør, Tvedestrand og i Lillesandsregionen. ANC kunne variere over minst 2 klasser mellom nabovann. Dette identifiserer innsjøer som kan/bør sjekkes med nye prøver. Innefor fylket er det flere områder som har jevnt høy ANC. Innefor disse områdene kan kalking sannsynligvis avvikles.

ANC, Ca beregnet fra Mg/K; ukalka og kalka innsjøer (fig.b)

Denne metoden angir noe lavere ANC klasse i enkelte ukalka innsjøer. Dette kan være riktig, men kan også tyde på at modellen gir noe lavt ANC-estimat. Feilanalyser skal heller ikke utelukkes. Den regionale variasjonen påvist med trad-ANC opprettholdes.

ANC, Mg/K-relasjon & ANC-samlet; alle innsjøer (fig.c og d)

Dette er den "svakeste" modellen for ANC estimering. Den regionale fordelingen av ANC nivå stemmer likevel godt overens med ANC beregnet ut fra mer robuste metoder. Dette illustreres i ANC-samlet figuren (**Figur 28d**). Denne siste viser ANC ut fra den beste modellen tilgjengelig for innsjøen. Kun noen få av innsjøene i **Figur 28c** endrer kategori. Selv om feilen kan bli stor for en enkelt innsjø, er feilen lite innenfor en region. En så grov metode som dette kan således indikere ANC-endringer såfremt grunnlagsmodellene er robuste. Modellene bør settes opp for hver region for å minimalisere faktiske variasjoner i relasjonene.



Figur 28. ANC etter fire ulike modeller i innsjøer i Aust-Agder i 2004 og 2005.

a) ANC-tradisjonell beregnet for ukalka innsjøer

b) ANC beregnet, men Ca-verdien er beregnet fra Mg/K relasjonen. Materialet er fra kalka og ukalka innsjøer.

c) ANC basert på korrelasjon mellom Mg og K. Materialet er fra kalka og ukalka innsjøer.

d) Alle datapunktene samlet. Her vises ANC fra a hvis denne er tilgjengelig, fra fig b for kalka sjøer med full ionesammensetning og fra kalka sjøer hvor ANC estimeres fra kun Mg (fig c) for de resterende sjøene.

5.4 Innsjøspesifikke vurderinger – etter applisering av de ulike modellene

Formålet med denne undersøkelsen var å påvise innsjøer i Aust-Agder hvor kalking kan avvikles. Før slike råd kunne gis måtte det etableres ett eller flere beslutningsverktøy og det måtte foreligge vannkjemidata fra både ukalka og kalka innsjøer. Vannkjemi fra innsjøer innsamlet høsten 2004 ble brukt for å sette opp ulike modeller. Disse ble validert med data fra andre innsjøer innsamlet høsten 2005. Modellene er beskrevet i den første delen av rapporten. Ikke alle modeller er like robuste. Den beste modellen er basert på full ionesammensetning i vannprøven. De minst robuste modellene er basert på korrelasjoner mellom ANC og Mg og ANC og K. Her presenteres vurderinger basert på bruk av alle modellene. Inntil de ulike beregningsmåtene er testet i forhold til faktiske kalkingskutt er alle slike estimater usikre.

Basert på sammenhenger mellom kjemiske variabler er det foreslått modeller for å:

- estimere hva vannkvalitet vil endres til hvis kalking avvikles
- fastsette vannkvalitetsgrenser som skiller vann med sannsynlig høy og god økologisk status fra vann med fortsatt redusert vannkjemi.

Ut fra slike kriterier er det anbefalt kalkingskutt i enkelte innsjøer. Som nevnt tidligere i rapporten; alle endringer i tiltak må verifiseres ved å følge effekt av endringene på fiskebestandene. Slike undersøkelser kan ta år. I mellomtiden vil det være hensiktsmessig å verifisere de foreslåtte ANC-grensene med nye fiskestatusundersøkelser. I disse må det legges vekt på å dokumentere endringer i status til bestander som i 1986 og i 1995 hadde redusert eller god status. Bestander som hadde gått tapt kan fortsatt være "utdødd" til tross for at vannkjemi er forbedret og tilfredsstillende. Her kan dagens bestandsstatus skyldes vandringshindre med mer, og ikke vannkjemi. Likeledes må andre forklaringsvariabler inkluderes. Enkelte bestander kan ha redusert status som følge av klimatiske faktorer. Mens gyteområder på høyfjellet kan ha redusert bestand som følge av innfrysing av rogn, kan fiskebestander i små bekker på lavlandet miste sin bestand som følge av tørke og høy temperatur. Slike årsaker til redusert bestandsstatus bør utelukkes i fremtidige vannkvalitetsmodeller for fisk.

I **Tabell 2** og **Tabell 3** er alle kalka innsjøer i undersøkelsen klassifisert med hensyn til tiltaksbehov. Tiltaksbehov er bestemt av ANC, hvor ANC er beregnet ut fra alle modellene foreslått over. ANC-grensene for tiltak er variert med TOC-konsentrasjon. Vannene er sortert i forhold til innsjøer <500 m og innsjøer >500 meter over havet.

Tabell 2. Kategorisering av vannkvalitet og klassifisering i kalkingsbehov i Aust-Agder. Beregningene og fargekodene er definert under 5.3

Kommune	NAVN	Vann nr	HoH	TOC	Grense	Trad	Ca-Mg	Ca-K	Mg-målt	K-målt	Tiltaksbehov vurdert ut fra ukalket ANC
					ANC		ANC	beregnet Mg-ANC	beregnet K-ANC	relasjon ANC	
Grimstad	Austlandsvann	10979	196	2,9	20	31	-8	-7	34	32	Kalkes
Tvedestrand	Røyvatn	9947	58	3,0	20	122	63	40	106	77	Stans
Evje og Hornnes	Høvringsvatnet	1326	481	3,2	20	134	41	31	36	23	Stans
Evje og Hornnes	Stålevatnet	10463	415	3,4	20	103	28	69	26	65	Stans
Grimstad	Hundalsvann	10711	112	3,7	20	38	17	31	46	56	Usikker – følg opp
Gjerstad	Svart	1266	90	3,9	20	69	33	10	66	39	Usikker – følg opp
Grimstad	Rore	1270	39	4,2	20	25	4	15	41	49	Usikker - Kalkes
Bygland	Valbjørgvatnet	9474	495	4,2	20	106	36	30	27	19	Stans
Birkenes	Begervatnet	10772	203	4,4	20	85	28	24	42	35	Stans
Froland	Førevatnet	1335	414	4,5	20	90	24	18	26	17	Stans
Tvedestrand	Østeråvatnet	9941	46	4,6	20	72	71	43	96	62	Stans
Åmli	Nelaug	1272	138	4,6	20	35	15	31	20	33	Usikker – følg opp
Lillesand	Vestre Grimevannet	11092	47	4,8	20	84	51	57	79	80	Stans
Grimstad	Gangvann	10636	168	4,9	20	98	28	22	41	32	Stans
Åmli	Mjonevatn	9407	145	5,0	40	54	16	18	22	23	Følg opp
Grimstad	Kollandsvann	10722	225	5	40	85	0	4	27	29	Kalkes
Gjerstad	Kleivvatn	8330	302	5,0	40	78	18	19	24	23	Kalkes
Grimstad	Vigelandsvann	1294	96	5,1	40	28	26	32	47	51	Følg opp
Gjerstad	Mjåvatn	8237	245	5,1	40	96	30	23	32	23	Følg opp
Evje og Hornnes	Store Stangevatnet	9994	490	5,1	40	106	30	20	26	14	Følg opp
Grimstad	Holvatnet	10885	82	5,2	40	63	2	2	39	36	Kalkes
Birkenes	Steinsvatnet	10932	216	5,3	40	106	29	23	45	36	Følg opp
Risør	Skardvatnet	1261	18	5,4	40	71	85	77	94	80	Stans
Evje og Hornnes	Vetrehusvatnet	9551	469	5,4	40	70	32	27	26	19	Følg opp
Birkenes	Haukomvatnet	1334	265	5,5	40	82	28	24	29	21	Følg opp
Vegårshei	Vålevatn	9200	226	5,9	40	98	49	51	44	42	Stans
Froland	Saurdalsvatnet	10080	228	6,1	40	147	44	35	40	27	Usikker – følg opp
Grimstad	Tønnesølvann	10807	92	7,1	40	91	11	21	41	48	Usikker – følg opp
Evje og Hornnes	Bjørvatnet	10217	401	7,2	40	125	52	31	46	21	Usikker – følg opp

Kommune	NAVN	Vann nr	HoH	TOC	Grense	Trad	Ca-Mg	Ca-K	Mg-målt	K-målt	Tiltaksbehov vurdert ut fra ukalket ANC
					ANC		ANC	beregnet Mg-ANC	beregnet K-ANC	relasjon ANC	
Lillesand	Eftevatnet	11210	56	7,6	40	182	38	10	85	52	Usikker – følg opp
Åmli	Gjevden	7863	440	7,7	40	9	9	13	12	14	Kalkes
Grimstad	Rosevann	10829	193	7,9	40	46	8	12	24	26	Kalkes
Vegårshei	Rosalvatnet	9476	156	8,5	40	50	39	41	51	49	Vurder
Iveland	Stemtjørn	10816	255	8,7	40	8	26	15	39	24	Usikker – følg opp
Tvedestrand	Hofsdalsvatnet	9765	28	9,5	40	63	64	38	96	64	Stans
Grimstad	Langvatnet	10908	236	10,4	40	209	48	32	44	24	Usikker – følg opp
Evje og Hornnes	Ystevatnet	10698	390	10,8	40	15	33	30	17	13	Vurder
Gjerstad	Rundtjerna	8586	190	13,1	40	89	68	57	55	40	Stans
Gjerstad	Mjåvann	8809	110	15,5	40	176	80	48	69	32	Stans
Valle	Nedre Krokvatn	14608	1134	0,7	15	81	16	27	6	16	Stans
Valle	Kråketjørn	14254	875	1,1	15	88	24	30	10	14	Stans
Valle	Hovatn	14429	811	1,4	15	25	14	17	5	7	Stans
Bygland	Longebutjørni	9216	608	2,2	20	50	2	6	14	16	Kalkes
Bygland	Vætingstjørn	8004	673	3,0	20	51	41	58	21	36	Stans
Valle	Okstjørn	15041	837	3,2	20	98	30	27	15	10	Stans
Bygland	Tjørnstølvatnet	9298	555	3,6	20	57	16	19	15	16	Usikker – følg opp
Valle	Dyrestjørn	14439	806	4,1	20	55	32	32	14	11	Stans
Bygland	Gjuvatn	8996	666	5,6	40	39	16	12	15	10	Vurder
Evje og Hornnes	Mjåvatn	9617	526	5,8	40	89	26	19	20	11	Vurder
Bygland	Stråndevatn	8195	600	6,1	40	176	61	38	39	13	Stans
Evje og Hornnes	Austre Sveigsvatn	535012	520	6,3	40	60	28	28	17	16	Vurder

Tabell 3. Kategorisering av vannkvalitet i kalka innsjøer i Aust-Agder. Vurderingen er kun utført etter analyse av Mg. Farge kode beskrevet under 5.3.

Kommune	NAVN	Vann nr	HoH	TOC	Grense		Ca-Mg	Ca-K	Mg-målt	K-målt
					ANC	ANC	beregnet	beregnet	relasjon	relasjon
					ANC	ANC	Mg-ANC	K-ANC	ANC	ANC
Lillesand	Åna (mellom ånatj. og havet)	430125	20		40				202	
Gjerstad	Gjerstadvatnet	1264	31		40					
Tvedestrand	Åsvatnet	9749	38		40					
Froland	Trævatn	10593	41		40					
Lillesand	Østre Grimevannet	1339	46		40				65	
Lillesand	Urdevatnet	80307	50		40					
Tvedestrand	Gulspettvatnet	9682	56		40				76	
Froland	Borråstjern	10575	61		40					
Risør	Stemtjern	9491	70		40				100	
Risør	Gartetjern	9497	70		40				100	
Arendal	Buvatnet	10843	70		40					
Froland	Uvatn	10510	72		40					
Lillesand	Steinsvatnet	11304	78		40				106	
Grimstad	Holvatnet	10885	82		40				45	
Risør	Vemmelstjern	9517	90		40				74	
Froland	Rislandstjern	10483	92		40					
Grimstad	Tønnesølvatnet	10807	92		40				58	
Grimstad	Bærlivatnet	10691	98		40					
Gjerstad	Gåstjerna	8884	110		40				78	
Gjerstad	Nybutjernane	8729	110		40				67	
Grimstad	Hunsdalsvatn	10711	112		40				55	
Birkenes	Kleppvatnet	11232	115		40				90	
Grimstad	Hemningtveitvatnet	10664	118		40					
Froland	Mørløsvatnet	10682	126		40				50	
Gjerstad	Langtjerna	8728	130		40				48	
Gjerstad	Gunnarstjerna	8757	130		40				68	
Vegårshei	Ekksjø	9173	136		40					
Vegårshei	Ljosvatnet	9027	148		40					
Froland	Brattlandsvatnet	10376	152		40					
Froland	Håvatnet	10313	155		40				57	
Froland	Gjuvvatnet	10402	156		40				68	
Åmli	Gjøv, nedstrøms kraftverksutløp	430138	160		40				19	
Vegårshei	Kallsvatn	9130	160		40				66	
Froland	Skjersæ	10044	161		40					
Vegårshei	Bjørnåsvatnet	8936	161		40					

Kommune	NAVN	Vann nr	HoH	TOC	Grense	Trad	Ca-Mg beregnet	Ca-K beregnet	Mg-målt relasjon	K-målt relasjon
					ANC	ANC	Mg-ANC	K-ANC	ANC	ANC
Arendal	Gangvatn	10636	168		40				50	
Vegårshei	Ufsvatn	9337	174		40				46	
Evje og Hornnes	Dåsåna / Skjerka	430451	180		40				20	
Vegårshei	Kallbergsvatnet	8980	180		40				51	
Evje og Hornes	Dåsvatn	1062	190		40					
Evje og Hornnes	Dåsvatn	1062	190		40				22	
Gjerstad	Vilitjerna	8609	190		40				52	
Grimstad	Øvre Rossevatn	10990	190		40				47	
Iveland	Ogge (utløp Dikeelva)	1322	192		40				47	
Iveland	Ogge (utløp Rettåna)	1322	192		40				38	
Grimstad	Rosevatnet	10829	193		40				38	
Grimstad	Austlandsvatnet	10979	196		40				46	
Birkenes	Landevatnet	10569	197		40					
Iveland	Landekilvatnet	10944	201		40					
Iveland	Eielandsvatnet	10776	204		40					
Gjerstad	Evjevattn	8084	213		40				33	
Birkenes	Vestervann	10977	222		40				60	
Birkenes	Kyllandsvatnet	10610	223		40				40	
Grimstad	Kollandsvatnet	10722	225		40				43	
Froland	Rosævatnet	10210	229		40				38	
Froland	Flekevatnet	10164	230		40				43	
Birkenes	Bellandstjørna	10539	232		40				42	
Gjerstad	Fisktjerna	8139	252		40				34	
Froland	Espestølsvatnet / Holtebuvatnet	10584	262		40				40	
Birkenes	Heimdalsvatnet	10697	275		40				36	
Gjerstad	Tegardsvatn	8470	290		20				27	
Gjerstad	Steinsvatn	8449	300		20				25	
Gjerstad	Holmvatn	8443	310		20				24	
Evje og Hornnes	Lislevatnet	10218	336		20					
Evje og Hornnes	Fossåvatnet	10658	389		20				23	
Gjerstad	Vrangvatn	8221	390		20				24	
Gjerstad	Risfjellvatn	7996	405		20				21	
Evje og Hornnes	Tellaugtjørn	10693	422		20				23	
Evje og Hornnes	Krokvatna	10258	435		20				33	
Evje og Hornnes	Storøygardsvatnet/Prestøygardsvatnet	11722	438		20				36	
Evje og Hornnes	Lille Olasvann	10633	442		20				18	

Kommune	NAVN	Vann nr	HoH	TOC	Grense	Trad	Ca-Mg beregnet	Ca-K beregnet	Mg-målt relasjon	K-målt relasjon
					ANC	ANC	Mg-ANC	K-ANC	ANC	ANC
Evje og Hornnes	Store Olasvatn, Olastjønn	535011	460		20				26	
Åmli	Fiskeløysa	430280	460		20				10	
Evje og Hornnes	Ørnelivatnet	10598	464		20				26	
Evje og Hornnes	Lisleøygardsvatnet	9969	490		20				31	
Bygland	Jordalsvatn	8489	529		15					
Bygland	Årekleppvatnet	9760	558		15				18	
Evje og Hornnes	Øyvatnet	9644	590		15				16	
Bygland	Øytjørni	9699	590		15				16	
Bygland	Longerakvannet	9075	596		15				11	
Evje og Hornnes	Tjern oppstrøms Austre Sveigsvatn	535013	600		15				21	
Bygland	Båsvatn	7872	613		15				19	
Bygland	Pråmtjørn	8974	674		15				16	
Bygland	Litjørn	80315	680		15				16	
Bygland	Gråbupytten	535003	680		15				16	
Bygland	Vøylevatn	8214	732		15				-4	
Bygland	Vøylevatn	8214	732		15				16	
Valle	Iglebutjern	80196	735		15				4	
Bygland	Torebuvatn	8185	736		15				10	
Bygland	Torebuvatn	8185	736		15				18	
Valle	Sollitjørn	14409	744		15				8	
Bygland	Gluggvardstjørn	535002	750		15				15	
Valle	Nedre Rjuvetjønn	14423	828		15				24	
Valle	Fiskeløys	15037	840		15				7	
Valle	Storetjønn	14573	850		15				21	
Valle	Øyuvsvatnet	1385	931		15					
Valle	Ivlungsvotni 4	15414	966		15					
Valle	Ivlungsvotni 3	15383	967		15					
Valle	Ivlungsvotni 1	15311	975		15					
Valle	Ivlungsvotni 2	15339	975		15					
Valle	Ivlungsvotni 1	15311	975		15				11	
Valle	Heddervatnet	14688	1005		15				9	
Valle	Bergsøydevatn	15044	1024		15				7	
Valle	Knutstjørni	14668	1103		15				5	
Valle	Øvre Krokvatn	14577	1174		15				12	
Valle	Svarvartjørn	14621	1190		15					

6. Referanser

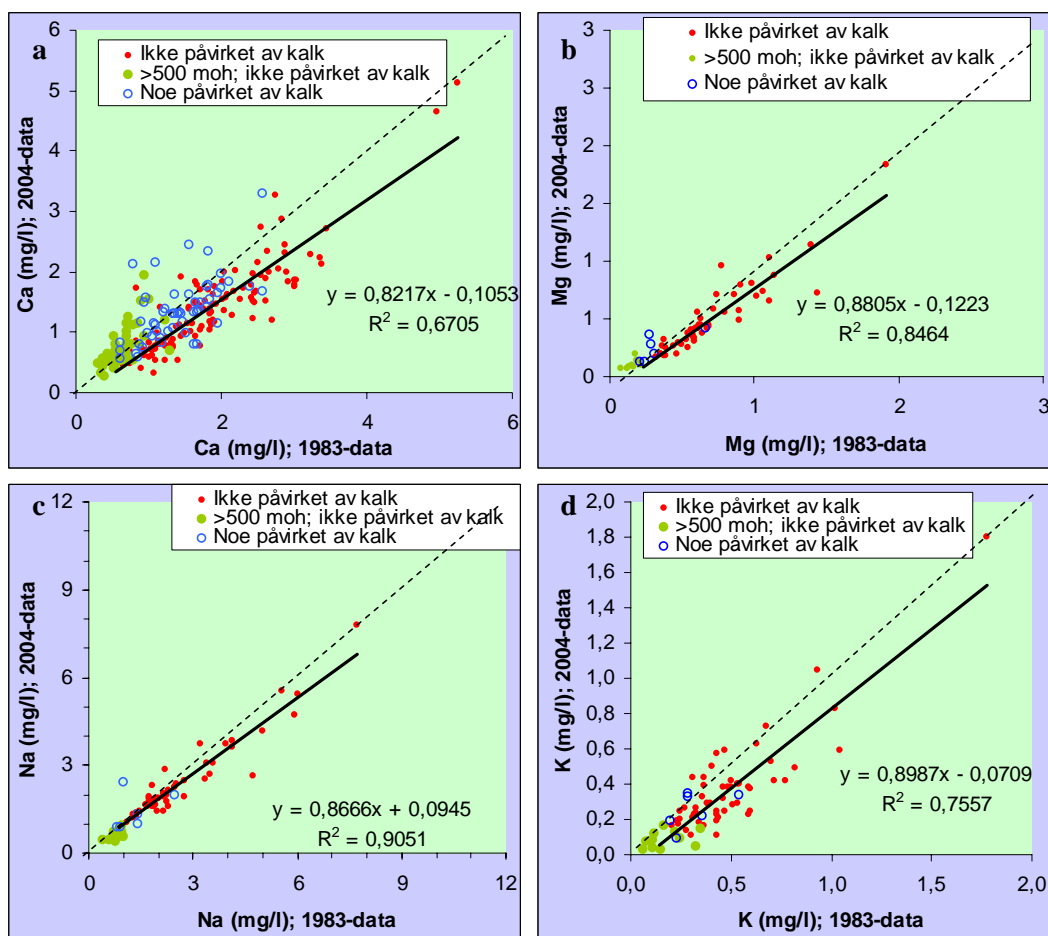
- Bulger, A. J., Lien, L., Cosby, B. J., and Henriksen, A. 1993. Brown trout (*Salmo trutta*) status and chemistry from the Norwegian thousand lake survey: statistical analysis. *Can.J.Fish.Aquat.Sci.* **50**: 575-585.
- Dalziel, T. R. K., F. Kroglund, L. Lien and B. O. Rosseland. 1995. The ReFISH (Restoring endangered fish in stressed habitats) project, 1988-1994. *Water, Air, and Soil Pollut.* **85**: 321-326.
- Evans, C.D., Chapman, P.J., Clark, J.M., Monteith, D.T., Cresser, M.S., 2006. Alternative explanations for rising dissolved organic carbon export from organic soils. *Global Change Biology* **12**, 2044-2053.
- Evans, C.D., Monteith, D.T., Cooper, D.M., 2005. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution* **137**, 55-71.
- Evans, C.D., Naden, P.S., Kroglund, F., Hutchins, M., 2005. Report describing analysis of extreme climatic episodes and their hydrological, chemical and biological impacts. EURO-LIMPACTS - Deliverable No. 22: Report describing analysis of extreme climatic episodes and their hydrological, chemical and biological impacts (Task 2.2), 30.
- Heidi Nordahl, H., Johansen, K., Frederichsen, O., 2005. Kontroll for vassdragskalk: Omsetningsstatistikk og analyseresultat. ÅRSRAPPORT 2005 fra Bioforsk og DN
- Henriksen, A. and Posch, M. 2001. Steady-state models for calculating critical loads of acidity for surface waters. *Water Air and Soil Pollut. Focus 1*: 375-398.
- Henriksen, A., Fjeld, E. and Hesthagen, T., 1999. Critical load exceedance and damage to fish populations. *Ambio* **28**, 583-586.
- Henriksen, A., Lien, L., Traaen, T.S., Sevaldrud, I.H., 1987. 1000 sjøers undersøkelsen 1986. Statens forurensningstilsyn, pp. 31.
- Henriksen, A., Posch, M., Hultberg, H. and Lien, L. 1995. Critical loads of acidity for surface waters - Can the ANC(limit) be considered variable? *Water Air and Soil Pollut.* **85** (4): 2419-2424.
- Henriksen, A., Skjelkvale, B.L., Mannio, J., Wilander, A., Harriman, R., Curtis, C., Jensen, J.P., Fjeld, E., Moiseenko, T., 1998. Northern European Lake Survey, 1995 - Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales. *Ambio* **27**, 80-91.
- Hesthagen, T. og Fiske, P., in prep. The relationship between relative abundance of perch (*Perca fluviatilis*), brown trout (*Salmo trutta*) and Arctic charr (*Salvelinus alpinus*) in lakes at different stages of acidification, with special focus on acid neutralizing capacity (ANC).
- Hesthagen, T., Kristensen, T., Rosseland, B.O. og Saksgård, R. 2003. Relativ tetthet og rekruttering hos aure i innsjøer med forskjellig vannkvalitet. En analyse basert på prøvefiske med garn og vannets syrenøytraliserende kapasitet (ANC). NINA, Oppdragsmelding 806. 14 s.
- Hindar, A. og Larssen, T. 2005. Modifisering av ANC- og tålegrenseberegninger ved å inkludere sterke organiske syrer. NIVA rapport L nr 5030.
- Juggins, S., Ormerod, S. J., and Harriman, R. 1995. Relating critical loads to aquatic biota., p.9-13, In: Battarbee, R. W., *Critical loads of deposition for UK freshwaters.*, Institute of Terrestrial Ecology, Edinburgh.
- Kroglund, F, Teien, H.C., Rosseland, B.O. og Salbu, B., 2000. Comparison of water quality requirement of Atlantic salmon in acid water differing in organic content. Poster på Sur nedbør konferanse, Japan, 2000.
- Kroglund, F. Wright, R. og Burchart, C., 2002. Acidification and Atlantic salmon; critical limits for Norwegian rivers. NIVA-rapport 4501: 61s.
- Lien, L., Raddum, G.G., Fjellheim, A. and Henriksen, A. 1996. A critical limit for acid neutralizing capacity in Norwegian surface waters, based on new analyses of fish and invertebrate responses. *Sci. Tot. Environ.* **177**: 173-193.
- Lydersen, E., Larssen, T. and Fjeld, E. 2004. The influence of total organic carbon (TOC) on the relationship between acid neutralizing capacity (ANC) and fish status in Norwegian lakes. *Sci. Tot. Environ.* **326**: 63-69.
- Monteith, D.T., Evans, C.D., 2005. The United Kingdom Acid Waters Monitoring Network: a review of the first 15 years and introduction to the special issue. *Environmental Pollution* **137**, 3-13.
- Reuss, J.O., Christophersen, N., Seip, H.M., 1986. A critique of models for freshwater and soil acidification. *Acidic Precipitation.Proceedings Of The International Symposium On Acidic Precipitation, Muskoka, Ontario, September 15 20, 1985.*Martin, H.C.ed, 909-930.
- Sevaldrud, I.H., Skogheim, O.K., 1986. Changes In Fish Populations In Southernmost Norway During The Last Decade. *Water Air And Soil Pollution* **30**, 381-386.
- SFT 2004. Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør. Årsrapport – Effekter 2003. SFT-rapport 913/2004, TA-2056/2004. 166 s.

- Skjelkvåle, B. L., Tørseth, K., Aas, W. and Andersen, T. 2001. Decrease in acid deposition - Recovery in Norwegian waters. *Water Air Soil Pollut.* 130: 1433-1438.
- Teien, H.C. 2005, Transformations of aluminum species in unstable aquatic mixing zones – mobility and bioavailability towards fish. Dr.grad avhandling, Universitetet for miljø og biovitenskap. 2005-01; 85 s.
- Teien, H.C., Kroglund, F., Salbu, B., Rosseland, B.O., 2006. Gill reactivity of aluminium-species following liming. *Sci. Total Environ.* 358, 206-220.

Vedlegg A. Kationer

Det var generelt et noe lavere basekation-innhold i 2004 enn i 1983, men avviket fra en 1:1 linje er relativt ubetydelig og var normalt mindre enn 15 % (**Figur 29**).

For lokaliteter som var påvirket av kalk var det ca 0,2 mg høyere Ca-nivå i 2004 enn i 1983, i forhold til lokaliteter som var upåvirket av kalk. Dette tyder på at betydningen av ovenforliggende kalking er relativt marginal. Samtidig var det enkeltlokaliteter hvor det var betydelig høyere Ca-nivå ($>0,5 \text{ mg L}^{-1}$) i 2004 enn i 1983. Disse lokalitetene kan være mer påvirket av ovenforliggende tiltak. Klassifisering som "noe påvirket" antyder ikke hvor mye lokaliteten er påvirket. Det må skilles mellom ovenforliggende skjellsand- og innsjøkalkinger.



Figur 29. Sammenhengen for Ca, Mg, Na og K mellom 1983- og 2004-datasettene. Stiplet linje angir 1:1 forholdet; ingen endring.

Vedlegg B. Anioner

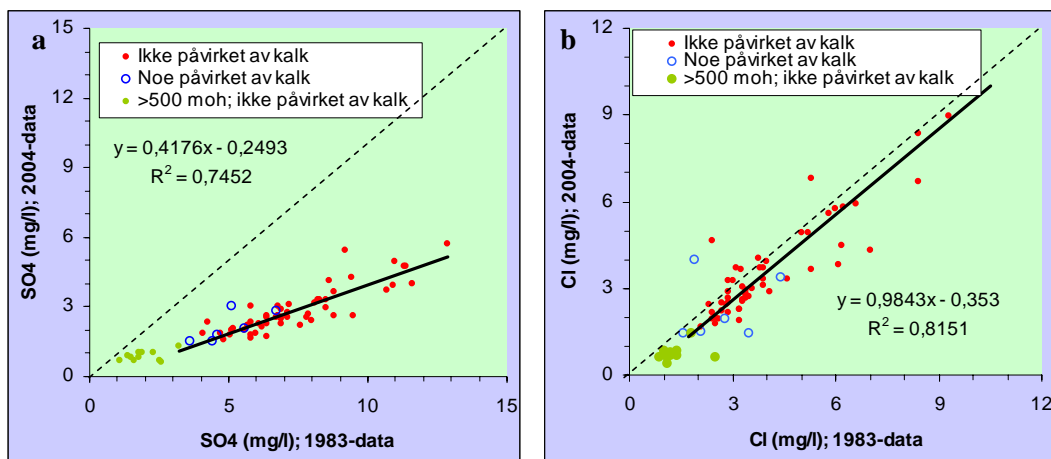
Endringer i SO₄ og Cl fra 1983 til 2004

Det forventes store endringer i sulfat som følge av redusert sur nedbør. Det forventes ikke endringer i klorid såfremt materialet ikke er påvirket av en sjøsaltepisode eller lignende

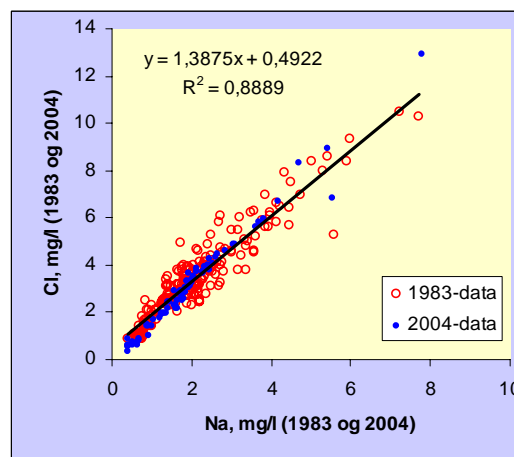
Det var betydelig mindre SO₄ i 2004 enn i 1983 (**Figur 30a**). Dette må tilskrives redusert belastning. Klorid er relatert til tilførsel av sjøsalter. Det er ingen endring i Cl-nivået i innsjøene over samme periode (**Figur 30b**). Det var en nær sammenheng mellom Na og Cl begge årene (**Figur 31**). Dette antyder at ingen av datasettene var nevneverdig påvirket av sjøsaltepisoder og at endringer i vannkvalitet i hovedsak skyldes responser på endringer relatert til endringer i SO₄, NO₃ og/eller TOC.

Dersom sjøsaltepisoder hadde påvirket ett av datasettene forventes det at sammenhengen mellom Na og Cl hadde avvekke fra den angitte. Under og etter en sjøsaltepisode vil Cl-bidraget innvirke på pH, Ca, Al og ANC. Cl kan således være årsak til giftigere vann enn det som forventes på bakgrunn av SO₄-avsetningen alene. Sjøsaltepisoder vil således vanskeliggjøre tolkningen av endringer.

Både SO₄ og Cl i 2004 kan estimeres med rimelig sikkerhet basert på målingene i 1983.



Figur 30. Sammenheng for a) SO₄ og b) Cl mellom 1983- og 2004-datasettene.

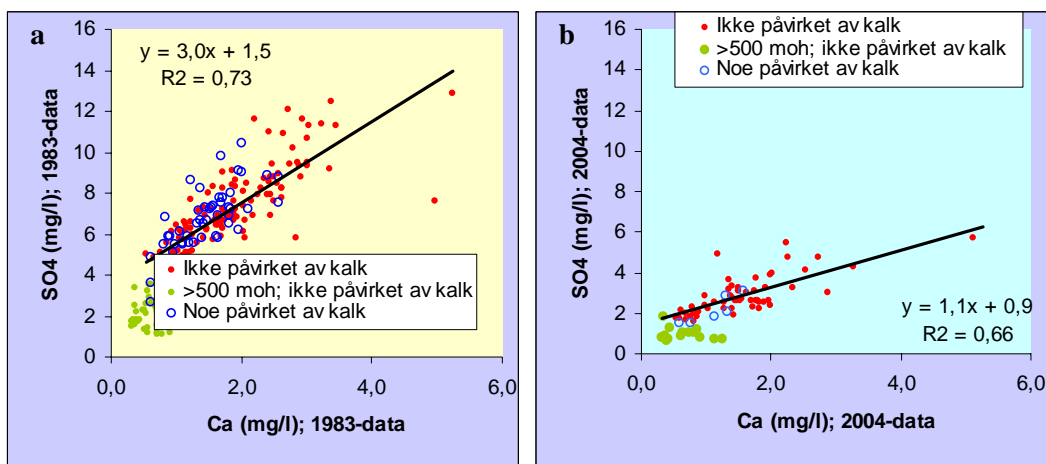


Figur 31. Sammenheng mellom Na og Cl i 1983 (røde prikker) og 2004 (blå prikker).

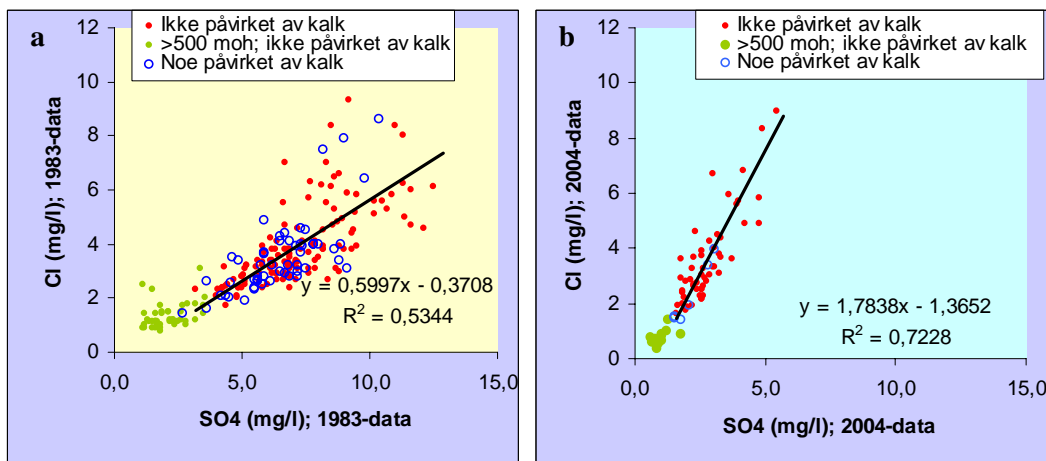
Det manglet SO_4 og Cl-målinger fra 21 av 348 innsjøer i 1983. Det var dette året en nær sammenheng mellom Ca og SO_4 og mellom SO_4 og Cl (**Figur 32** og **Figur 33**). Kalsium er derfor benyttet til å estimere SO_4 -nivå i de 21 innsjøene, mens estimert SO_4 er benyttet til å estimere Cl. Selv om dette gir en viss usikkerhet i forhold til endringer i vannkjemi på den enkelte lokalitet, er feilen sannsynligvis liten i forhold til hensikten med denne utredningen. Korreksjonen er utført for å kunne estimere endringer i ANC fra 1983 til 2004.

$$\begin{array}{ll} \text{SO}_4 \text{ (1983)} & = (\text{Ca} * 3) + 1,5 \text{ (R}^2=0,73\text{):} \\ \text{Cl (1983)} & = (\text{SO}_4 * 0,60) - 0,37 \text{ (R}^2=0,53\text{):} \end{array} \qquad \begin{array}{ll} \text{SO}_4 \text{ (2004)} & = (\text{Ca} * 1,1) + 0,9 \text{ (R}^2=0,66\text{)} \\ \text{Cl (2004)} & = (\text{SO}_4 * 1,78) - 1,4 \text{ (R}^2=0,72\text{)} \end{array}$$

Det var samtidig en like klar sammenheng mellom Ca og SO_4 og mellom SO_4 og Cl i 2004, men sammenhengene hadde endret seg i forhold til 1983. Dette er ventet ut fra endringene i sur nedbør. At det er sammenheng innen begge datasettene tyder på at korreksjonsmetoden kan aksepteres såfremt den benyttes på et materiale innsamlet fra samme tidsperiode.



Figur 32. Sammenheng mellom Ca og SO_4 innenfor 1983- og 2004-datasettene.



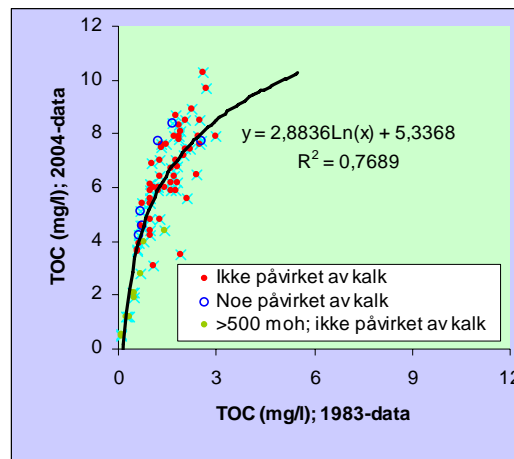
Figur 33. Sammenheng mellom SO_4 og Cl innenfor 1983- og 2004-datasettene.

Vedlegg C. TOC

Endringer i TOC fra 1983 til 2004

Endringer i TOC er vurdert på bakgrunn av endringer fra 1983 til 2004 i innsjøer prøvetatt begge årene. Det har vært en markert økning i TOC innen hele fylket (**Figur 34**), se også **Figur 4**. Mens verdiene i 1983 varierte mellom 0 og 3 mg C L⁻¹, varierte verdiene for 2004 mellom 0 og 11 mg C L⁻¹. Denne endringen vil påvirke pH (økt naturlig surhet), aluminium (mer aluminium vil kunne bindes som ILAI; RAI vil derimot kunne øke) Endringene i TOC bidrar med stor usikkerhet i forhold til tolkning av materialet.

I 1986 hadde 37% av innsjøene < 2 mg C L⁻¹, 54% hadde TOC-konsentrasjoner mellom 2 og 5 mg C L⁻¹, mens 9% hadde konsentrasjoner < 5 mg C L⁻¹. Dette tyder at det ble målt høyere verdier i 1986 enn i 1983. Verdiene var ytterligere økt fra 1986 til 1995 (**Figur 4**).



Figur 34. Sammenheng for TOC mellom 1983- og 2004-datasettene.

Vedlegg D. Ca-beregninger

Estimert Ca

For å estimere hva ANC ville være uten kalking, er det nødvendig er beregne hvor mye kalkingen påvirker kalsium. Ettersom det var en brukbar ($R^2 > 0,7$) sammenheng mellom Mg- og Ca-konsentrasjonene i 1983 og i 2004, kan Mg benyttes til å estimere Ca-nivå (**Figur 35**). Forskjellen i sammenheng mellom de to årene var liten, noe som antyder at sammenhengene er relativt konservative. Dessverre var sammenhengen mellom Mg og Ca påvirket av hoh. Dette antyder at en faktor som er relatert til hoh. påvirker sammenhengene. Det må tas hensyn til hoh.-forholdet når det skal estimeres et ukalka Ca-nivå. For å øke modellenes presisjon kan det være ønskelig med en finere hoh.-inndeling, samt identifisering av hvilke faktorer som faktisk ligger til grunn for denne forskjellen. Inntil dette foreligger vil 500 moh. være en grense hvor den ene eller andre formelen skal benyttes. Det kan også hende at det hadde vært gunstig med en øst-vest gradering innenfor fylket. Dette bør uttestes i senere utgaver av denne evalueringen.

Estimering av Ca-nivå:

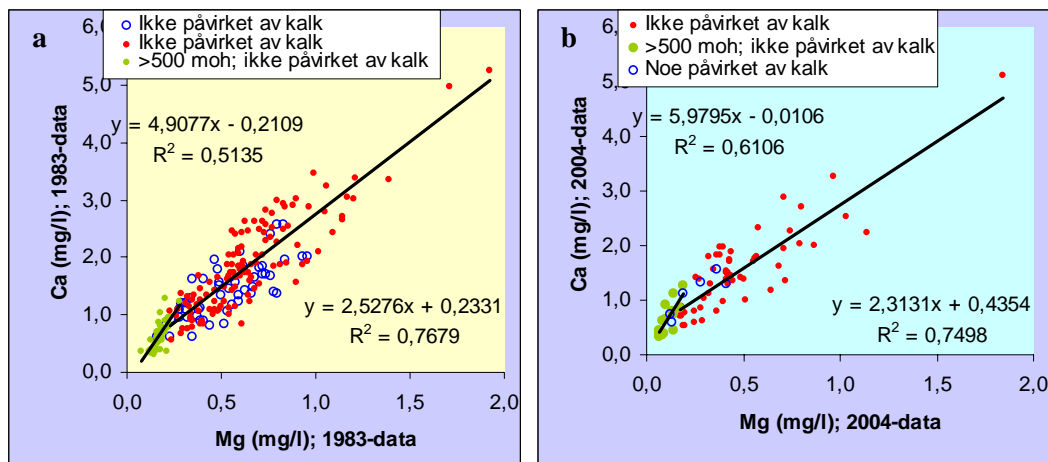
<500 moh.: **1983**; Ca-estimert = $(2,44 * \text{Mg}) + 0,28$;

2004; Ca-estimert = $(2,31 * \text{Mg}) + 0,44$

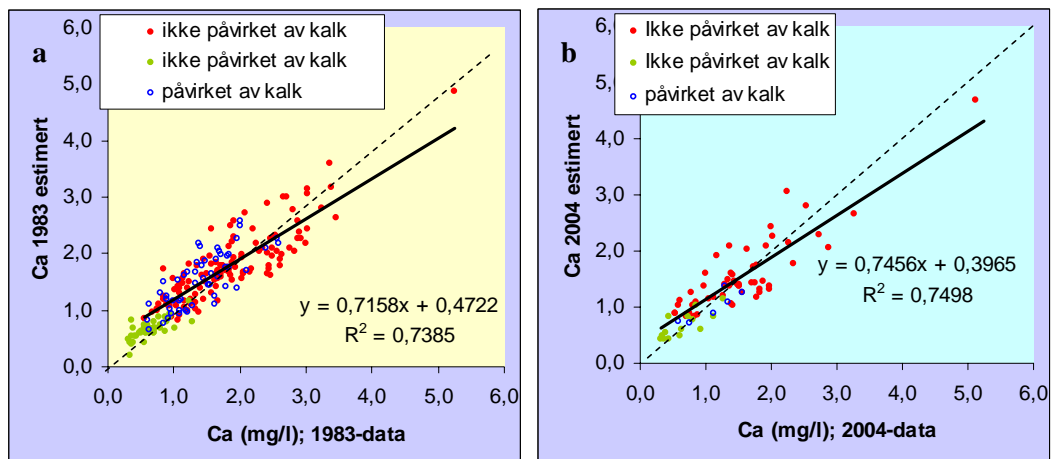
>500 moh.: **1983**; Ca-estimert = $(4,91 * \text{Mg}) - 0,21$;

2004; Ca-estimert = $(5,98 * \text{Mg}) + 0,01$

Beregning av en estimert Ca i forhold til målt Ca er testet i **Figur 36**. Det var en rimelig god sammenheng mellom estimert og målt Ca. Dette antyder at det kan forsvares å beregne en estimert Ca-verdi i innsjøer hvor Ca-nivået er påvirket av kalking. Denne konklusjonen må valideres ved bruk av nye eller andre datasett. I den fremtidige kalkingsovervåkingen bør Mg inngå som en parameter.



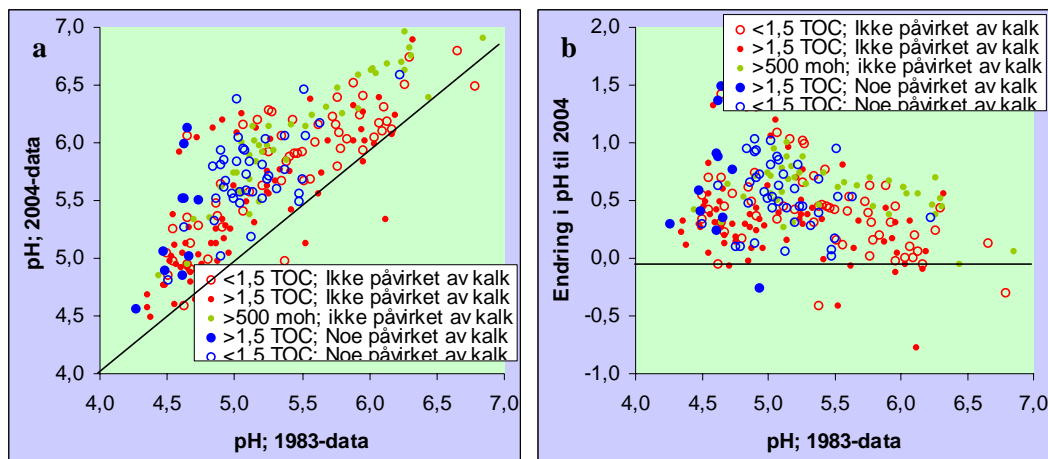
Figur 35. Sammenheng mellom Mg og Ca i 1983- og 2004-datasettene.



Figur 36. Sammenheng mellom målt og estimert Ca i 1983 og 2004. Ca er estimert ut fra formlene angitt i **Figur 35**.

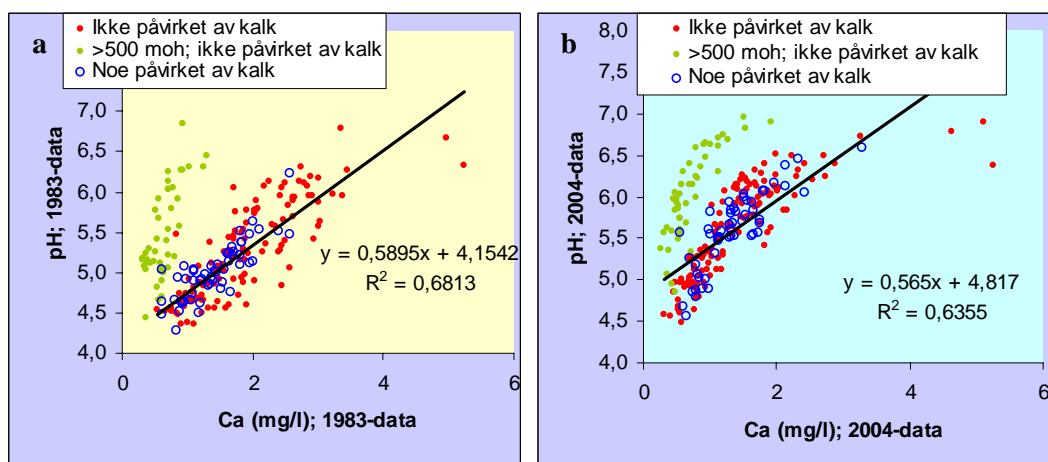
Vedlegg E. pH

De aller fleste innsjøene hadde i 2004 en høyere pH enn det som ble målt i 1983 (**Figur 37**). I snitt var økningen $0,4 \pm 0,4$ pH-enheter. Noen innsjøer hadde lavere pH i 2004 enn i 1983. Dette kan være tilfeldig, skyldes feilanalyser, uheldig prøvetaking eller representere forskjeller i utvikling. Flere innsjøer hadde liten endring i pH, mens andre hadde en stor endring. Årsaken til disse forskjellene kan ikke uten videre forklares ut fra TOC-nivået i 1983. I figuren er det skilt mellom innsjøer som hadde lav ($<1,5$ mg C L⁻¹) og høy ($>1,5$ mg C L⁻¹) TOC i 1983.

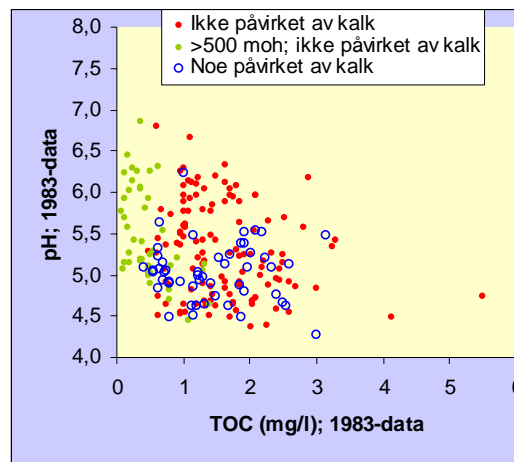


Figur 37. Sammenheng mellom pH målt i 1983 og i 2004, eller mellom pH i 1983 og endringen til 2004. Det er her skilt mellom innsjøer som hadde $<$ eller $>$ enn $1,5$ mg C i 1983.

Variasjonen i Ca kunne forklare omkring 65 % av variasjonen i pH (**Figur 38**). Samtidig var det svært tydelig at innsjøer som lå mer enn 500 moh. har en Ca-pH sammenheng som er vesentlig forskjellig fra sammenhengen i de mer lavtliggende innsjøene. Det var heller ingen enkel sammenheng mellom TOC og pH, selv om det her er tendenser til at de høyeste pH-verdiene ble målt i innsjøer med lavt TOC-innhold (**Figur 39**). Kalkingen påvirker som forventet ikke sammenhengen mellom Ca og pH.



Figur 38. Sammenheng mellom Ca og pH i henholdsvis 1983 og 2004.

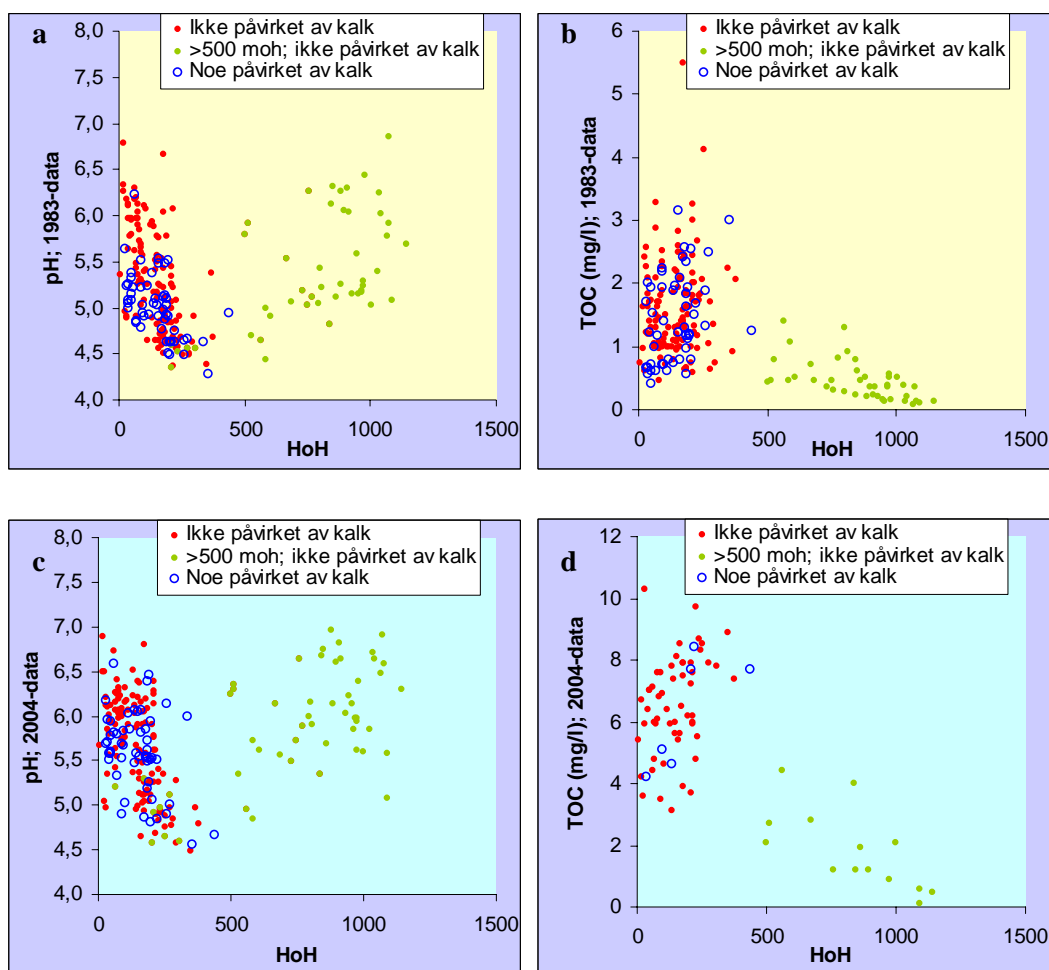


Figur 39. Sammenheng mellom TOC og pH i 1983.

Vedlegg F. pH og TOC i forhold til høyde over havet

pH synes relatert til hoh., hvor høye pH-verdier ble målt i lavlandsinnsjøer samt i innsjøer lokalisert mer enn 500 moh. (Figur 40). De laveste pH-verdiene ble målt i innsjøer lokalisert fra 150 til 350 moh. Denne trenden var tilstede både i 1983 og i 2004.

De laveste TOC-konsentrasjonene ble målt i de innsjøene som lå >500 moh. Innsjøer som lå lavere enn 300 moh. hadde TOC-konsentrasjoner i området 0,5 til 2,5 mg C L⁻¹. Den store variasjonen i TOC-nivå i de mer lavtliggende sjøene kan være årsak til noe variasjon i vannkvalitet.



Figur 40. Sammenheng mellom høyde over havet (hoh.), TOC og pH i henholdsvis 1983 og 2004.

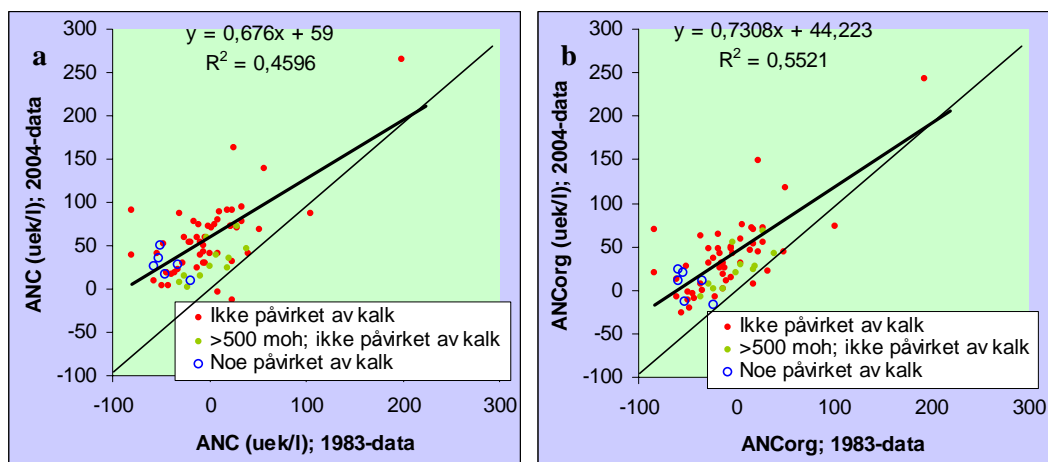
Vedlegg G. ANC

ANC benyttes i alle internasjonale forhandlinger om utslippsreduksjoner og i simulering av historisk og fremtidig vannkjemi (vba MAGIC). ANC vil representere vannkvalitet så lenge ANC er relatert til vannets giftighet. For fisk bestemmes vannets giftighet primært av aluminium. Mengden aluminium er igjen relatert til vannets pH og humusinnhold. Foruten aluminium, bidrar pH til vannets giftighet. Det foreligger ikke grenseverdier for pH alene for de fleste innlandsfiskearter, men det kan nevnes at for laks vil pH 5,4 være tilfredsstillende i vann som ikke inneholder giftig aluminium. Dette er samtidig et pH-nivå som er akutt giftig i dagens forsurede vassdrag. Det er rimelig å anta at pH-verdier ned mot 5 kan være akseptabel for aure og abbor såfremt vannets innhold av aluminium er lavt. Sammenhenger mellom ANC og aluminium og pH er således viktig ved fastsettelse av kritiske vannkvalitetsgrenser.

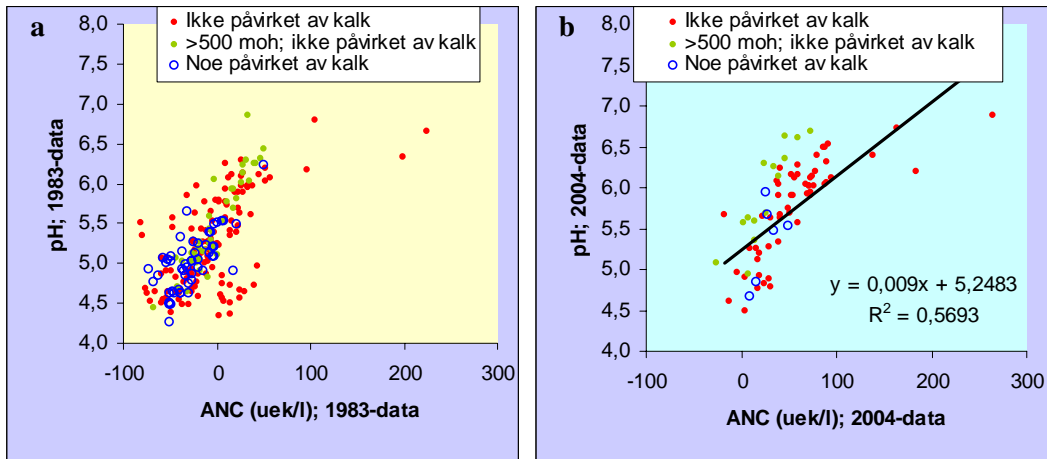
Endringer i ANC fra 1983 til 2004 er vist i **Figur 41**. til tross for at de ulike kjemiske enkeltkomponentene var godt korrelert, er sammenhengen mellom ANC i 1983 og 2004 mindre god. ANC i 2004 kan ikke uten videre prognoseres ut fra ANC i 1983.

Det forelå en dårlig sammenheng mellom ANC og pH i 1983 (**Figur 42**). Flere ukalka innsjøer hadde pH-verdier lavere enn 5,0 samtidig som de hadde ANC-verdier høyere enn null. Årsaken til hvorfor disse vannene avviker fra det generelle mønsteret er uklart. Det var også en gruppe innsjøer i 2004 som hadde pH-verdier lavere enn 5,0, men som samtidig hadde positiv ANC. Det er ikke her forsøkt å identifisere hvilke innsjøer som skaper denne variansen. Det er usikkert hvordan vannkvalitet skal tolkes i en innsjø som har $\text{pH} < 5$, men $\text{ANC} > 0$. Det var også en sammenheng mellom ANC og labilt aluminium og i 2004, men sammenhengen kunne ikke beskrives godt i 1983 (**Figur 43**). I 1983 var det samtidig mange enkeltpunkter hvor konsentrasjonen av LAI var høy til tross for at ANC var høy. Dette kan skyldes analysefeil, eller at sammenhengene mellom pH, Al og ANC avviker fra det forventede. Det synes imidlertid ikke å være noen endring i forholdet mellom ANC og labilt aluminium over tid, verken for tradisjonell ANC eller basert på ANC_{OAA} . Dette tyder på at ANC fortsatt gir et robust mål for vannkvalitet. Settes kritisk nivå for labilt aluminium for fisk til $20 \mu\text{g Al L}^{-1}$, vil kritisk ANC være omkring $60 \mu\text{ekv L}^{-1}$. Økes grensen for LAI til $30 \mu\text{g Al L}^{-1}$, avtar kritisk ANC til $40 \mu\text{ekv L}^{-1}$. Her er det usikkerheter som må vurderes ytterligere. Uansett, disse grensene for ANC er betydelig høyere enn det som tidligere er anbefalt.

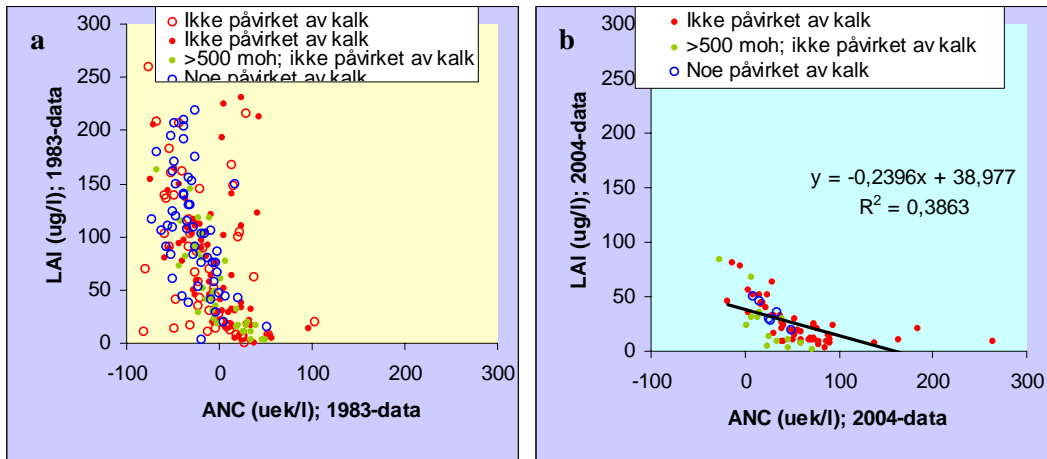
Variasjonen i ANC kan ikke uten videre forklares med totalverdiene for SO_4 eller Cl (**Figur 44**, **Figur 45**). ANC i 2004 derimot var nært knyttet til Ca, og hele 88 % av variasjonen kunne beskrives med bakgrunn i Ca alene (**Figur 46**).



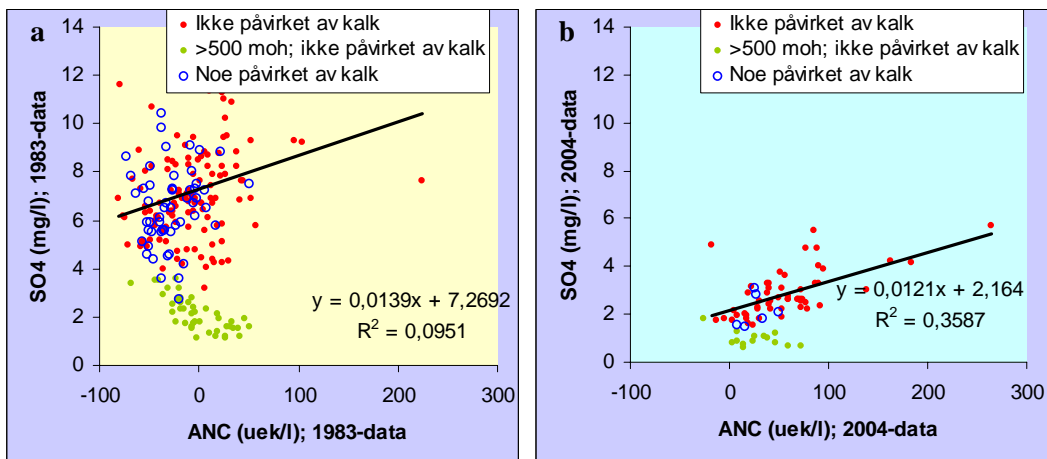
Figur 41. Sammenhengen mellom ANC og ANC_{OAA} beregnet i 1983 og i 2004.



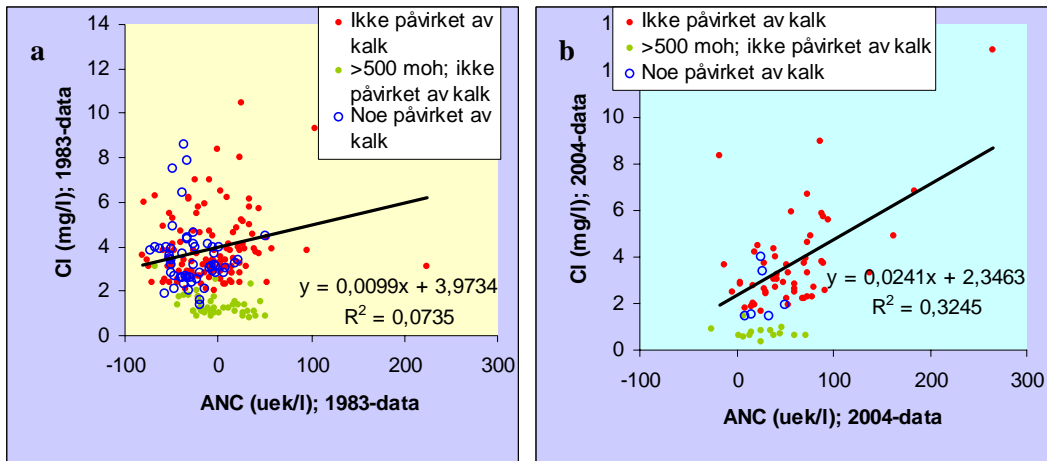
Figur 42. Sammenhengen mellom ANC og pH i henholdsvis 1983 og 2004.



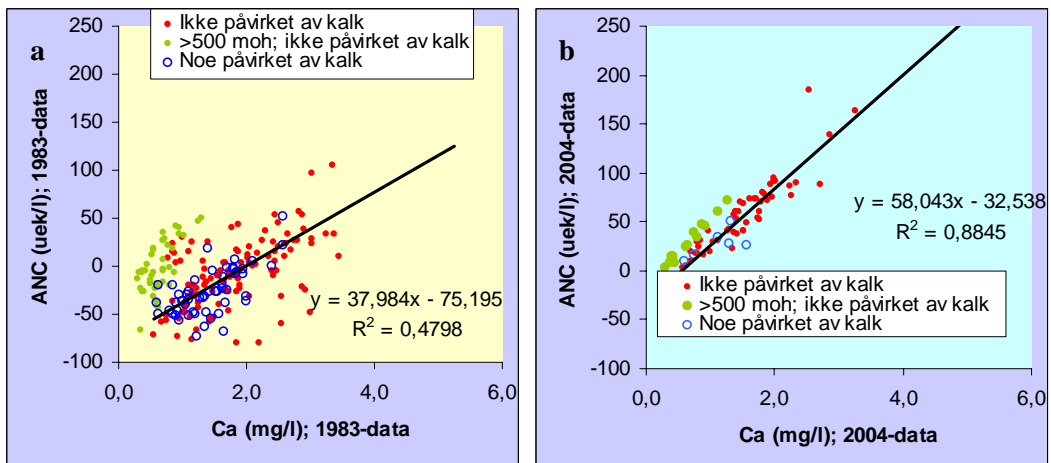
Figur 43. Sammenhengen mellom ANC og labilt Al i henholdsvis 1983 og 2004.



Figur 44. Sammenhengen mellom ANC og SO₄ i henholdsvis 1983 og 2004.



Figur 45. Sammenhengen mellom ANC og Cl i henholdsvis 1983 og 2004

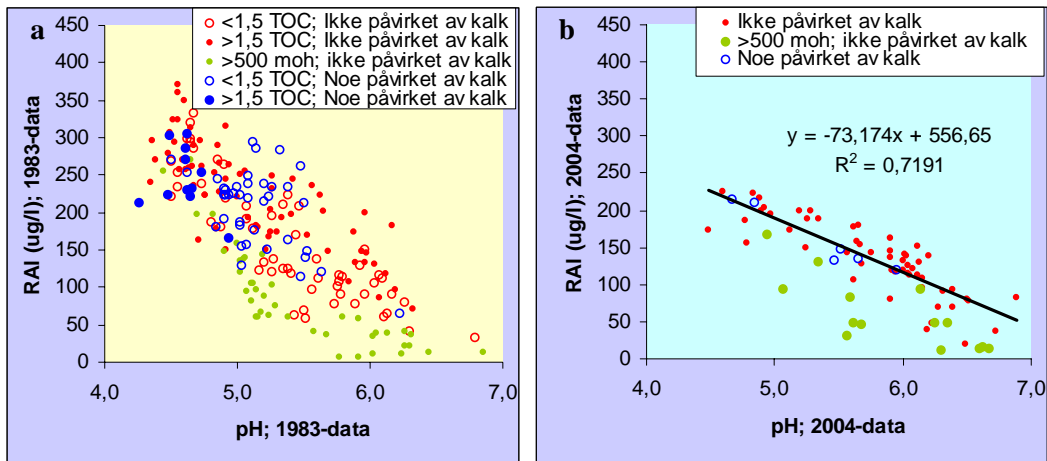


Figur 46. Sammenhengen mellom Ca og ANC i henholdsvis 1983 og 2004

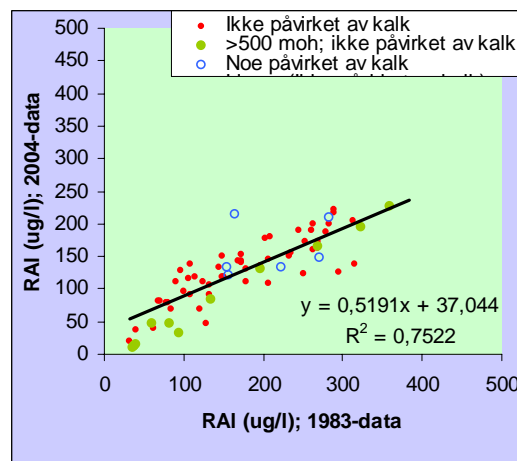
Vedlegg H. Aluminium

Det forelå en sammenheng mellom pH og reaktivt aluminium (RAI) (**Figur 47**). Det var mindre RAI ved en gitt pH-verdi i innsjøer >500 moh. Ettersom de lavtliggende innsjøene inneholder mer humus er det rimelig å anta at denne forskjellen er relatert til den mengde aluminium som er bundet til humus.

Det var også en sammenheng mellom RAI-nivå i 1983 og 2004. Sammenhengen avviker fra 1:1 linjen, noe som viser at det foreligger mindre RAI i vannet i 2004 enn i 1983. Dette har betydning for vannkvaliteten. Samtidig er det ingen vesentlig endring i forhold til pH. Dette tyder på at mengden RAI i vannene fortsatt er nært knyttet til pH-nivå og derved til mobilisering av både labile og ikke-labile tilstandsformer av aluminium. I fremtiden forventes det at sammenhengen mellom pH og RAI endres. Når vannet ikke lengre tilføres labile former av Al, vil Al-nivået være bestemt av den mengde Al som vannet tilføres med humus.



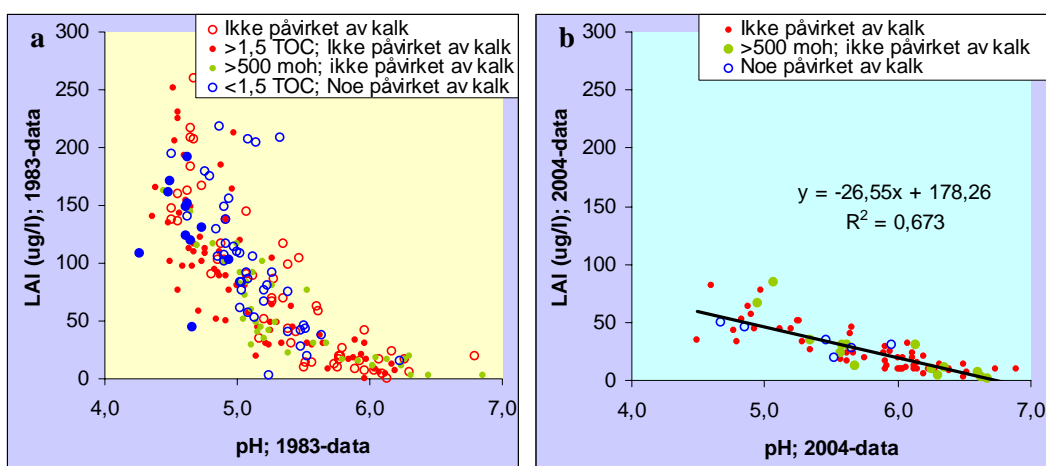
Figur 47. Sammenheng mellom pH og reaktivt aluminium i henholdsvis 1983 og 2004



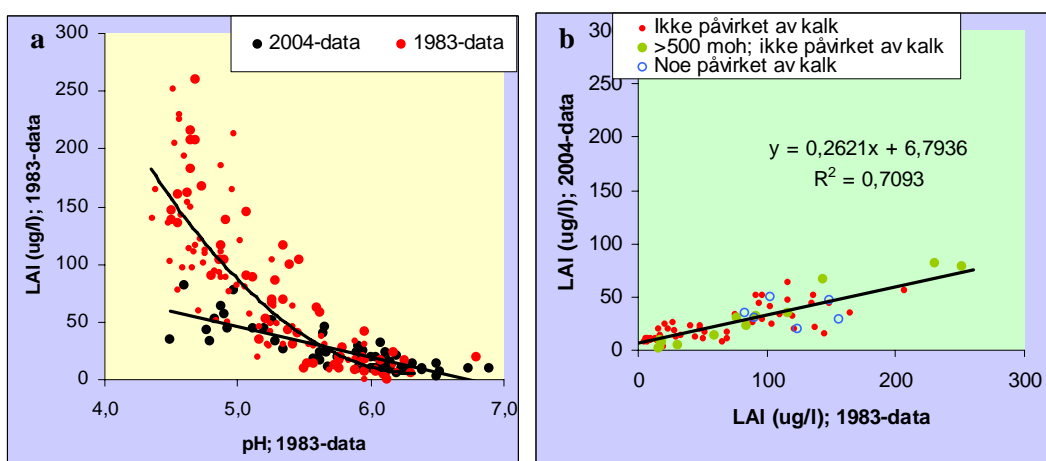
Figur 48. Sammenheng mellom reaktivt aluminium målt i 1983 og 2004.

Det var nær sammenheng mellom pH og labilt Al i både 1983 og 2004, men sammenhengen er endret (**Figur 49**). Det var en nær sammenheng mellom labilt Al målt i 1983 og 2004. I 2004 ble det imidlertid målt betydelig mindre labilt Al i innsjøer som hadde pH lavere enn 5,4 enn det som var tilfellet i 1983 (**Figur 50**). Dette kan skyldes økningen i TOC, men også mindre mobilisering av kationisk aluminium. Uavhengig av årsak har denne endringen betydning for fastsettelse av vannkvalitet. Vann med lav pH er mindre giftig i dag enn det vannet var for 20 år siden. Usikkerheten berører om denne endringen i vannkvalitet skyldes redusert sur nedbør eller økt mobilisering av humus. Endringene i forholdet mellom pH og labilt Al kan også synliggjøres ved å studere sammenhengene mellom reaktivt og labilt aluminium. Betydelig mer av aluminiumet forelå på en giftig form i 1983 enn i 2004 (**Figur 51**).

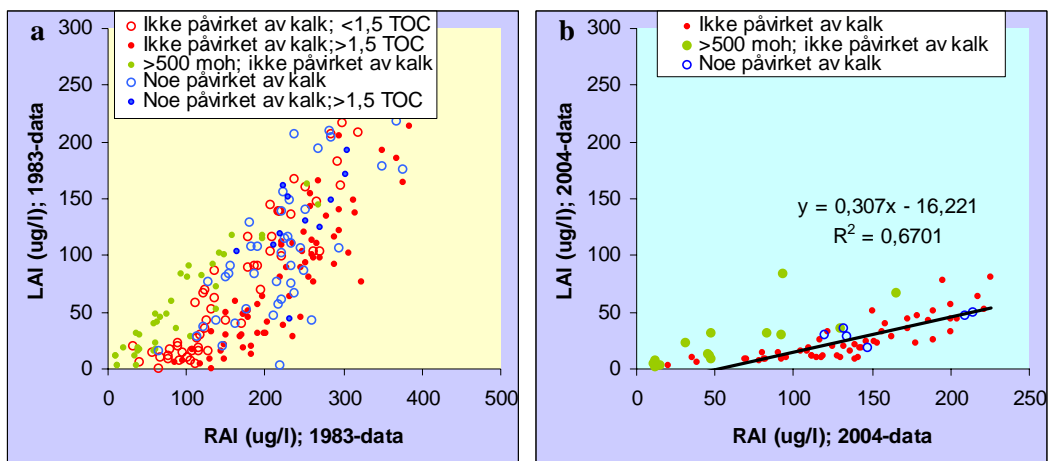
Ingen av disse relasjonene angir kritisk nivå mhp aluminium og fisk. Det er likevel rimelig å anta at fisken i dag tolererer lavere pH enn det tilfellet var tidligere. Dette begrunnes ut fra at det er mindre Al ved en gitt pH i surt vann i dag enn tidligere.



Figur 49. Sammenheng mellom pH og labilt aluminium i henholdsvis 1983 og 2004



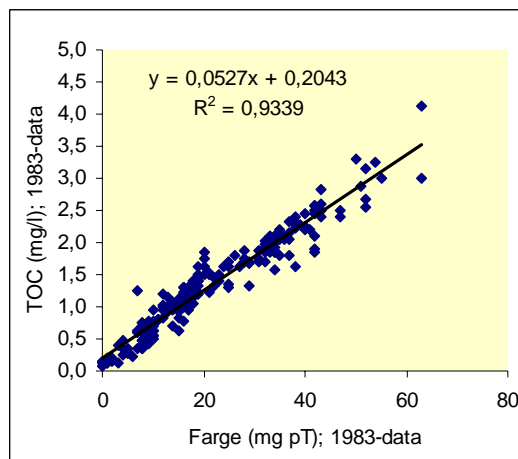
Figur 50. Sammenheng mellom labilt aluminium målt i 1983 og 2004.



Figur 51. Sammenheng mellom reaktivt og labilt aluminium i henholdsvis 1983 og 2004

Vedlegg I. Farge og TOC

I 1983 ble det målt både farge (mg pT) og TOC (mg C L⁻¹). TOC er estimert ut fra UV (Selvaldrud og Skogheim, 1986). De var en nær sammenheng mellom de to metodene for angivelse av humusinnhold (**Figur 52**). Denne sammenhengen er benyttet til å angi TOC-nivå i de innsjøene TOC ble ikke analysert (n=10). Samtidig ble det påvist sannsynlige kommafeil i ytterligere 15 innsjøer. Dette er også rettet opp.



Figur 52. Sammenheng mellom farge (mg pT) og TOC (mg C L⁻¹) i 1983.