

Vad händer när kalkade sjöar återförsuras?

En kunskapsöversikt och riskanalys

Espen Lydersen
Stefan Löfgren



*Vad händer när
kalkade sjöar återförsuras?*

En kunskapsöversikt och riskanalys

Espen Lydersen
Stefan Löfgren

MILJÖANALYSAVDELNINGEN, MILJÖEFFEKTENHETEN
KONTAKTPERSON: ULLA BERTILLS, TELEFON: 08-698 15 02
Författarna svarar ensamma för rapportens innehåll.
Rapporten har fackgranskats.

PRODUKTION: MARGOT WALLIN

Diagrammen i rapporten är omritade av JOHAN WIHLKE

OMSLAGSFOTO: ALF LINDERHEIM/N

BESTÄLLNINGSADRESS:

Naturvårdsverket

Kundtjänst

106 48 Stockholm

TELEFON: 08-698 12 00

FAX: 08-698 15 15

E-MAIL: kundtjanst@environ.se

INTERNET: www.environ.se

BOKHANDEL: www.miljobokhandeln.com

ISBN 91-620-5074-5

ISSN 0282-7298

© Naturvårdsverket

TRYCK: BERLINGS SKOGS, TRELLEBORG, 2000

UPPLAGA: I 200 EX

FÖRORD

Tillsättning av baser har allmänt använts för att motverka försurning av ytvattnen i Sverige Norge, Kanada och USA. Eftersom tillförseln av bas i huvudsak varit olika typer av kalk, är strategin vanligtvis kallad för kalkning. Förutom ökat pH och ökad syreneutraliserande förmåga (ANC) i vattnet, minskar kalkningen också koncentrationen av toxiskt aluminium (Al) så att ytvattekosystemet på nytt kan hålla livskraftiga fiskpopulationer. Det är ännu så länge oklart i vilken utsträckning kalkning även har minskat halten av andra potentiellt giftiga metaller. Dessa metaller uppvisar normalt låga halter och har i huvudsak orsakat lokala skador i direkt anslutning till utsläpp från punktkällor. Andra metaller än Al har därför endast i undantagsfall studerats i samband med kalkning.

I Sverige har kalkning erhållit statliga bidrag sedan 1976 och hittills har 2 miljarder kronor använts för olika kalkningsaktiviteter. De senaste fem åren har ca 200 000 ton kalk använts i sjöar (7 500 objekt), vattendrag (12 000 km) och våtmarker (1 600 objekt), motsvarande ca 175 miljoner kronor per år. I Norge har ungefär 2 000 lokaler, allt från små sjöar till stora laxälvar, blivit kalkade. Våtmarkskalkning har i Norge ännu så länge endast utförts i experimentsyfte.

Det svenska kalkningsprogrammet granskades nyligen av en statlig utredning och stora finansiella nedskärningar till 80 miljoner kr föreslogs i utredningens direktiv (SOU 1996:53). Budgeten skars aldrig ned till denna låga nivå utan ökade istället till 186 miljoner SEK under 1999. Sedan 1998 har den norska kalkningsverksamheten fått nedskärningar, från 119 miljoner NOK 1997 till 105 miljoner NOK 1998. Betydande minskningar av kalkningsbidragen medför givetvis nedläggning av kalkningsprojekt. Oro har därför uttalats för vilka kemiska och biologiska konsekvenser en återförsurning av tidigare kalkade system kan få.

Flera slutsatser i denna rapport är baserade på en mer omfattande och detaljerad rapport (Lydersen et al., manuskript), vilken kommer att publiceras senare under år 2000. I rapporten fokuseras på vattenkemiska effekter av återförsurning i kalkade vatten, särskilt med inriktning mot förändringar i den biogeokemiska cykeln för metallerna Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As

och Hg. Vi rekommenderar därför den rapporten för mer detaljerad information och utförligare referenser. Denna sammanfattning hanterar bara de mest relevanta metallerna (Al, Cd, Pb och Hg) med avseende på potentiella biologiska effekter i norska och svenska ytvatten.

Det huvudsakliga syftet med vårt arbete har varit att utarbeta rekommendationer rörande i vilka typer av vatten kalkning kan upphöra utan att återförsurning ger upphov till biologiska skador på grund av metaller. De vattenkemiska data som används i rapporten är huvudsakligen från den nordiska sjöinventeringen 1995.

Arbetet har finansierats inom ramen för projektområdet "Försurande ämnen och marknära ozon" vid Naturvårdsverket i Sverige och av det norska Direktoratet for Naturforvaltning.

FEBRUARI 2000

ESPEN LYDERSEN (NIVA) OSLO

STEFAN LÖFGREN (SLU) UPPSALA

INNEHÅLL

SAMMANFATTNING	7
ENGLISH SUMMARY	10
1. NEDFALL AV LUFTFÖRORENINGAR I NORGE OCH SVERIGE	13
2. KALKNINGSTRATEGIER I NORGE OCH SVERIGE	16
3. KALKNINGSEFFEKTER	19
3.1 Kemiska effekter	19
3.2 Biologiska effekter	20
4. METALLER I YTVATTEN I NORGE OCH SVERIGE	23
4.1 Kemiska egenskaper och speciering av metaller	23
4.2 Koncentrationsnivåer i ytvatten i Norge och Sverige	24
4.3 Sambanden mellan metallkoncentration, pH och TOC	26
5. BIOLOGISKA EFFEKTER AV METALLER	28
5.1 Målorgan och fysiologiska effekter	28
5.2 Kritiska nivåer i svenska och norska ytvatten	31
5.2.1 Kritiska nivåer av metaller	31
5.2.2 Buffertkapacitet (ANC) och fiskstatus	32
6. BIOLOGISKA RISKER AV ÅTERFÖRSURNING I KALKADE OBJEKT	38
6.1 Metallhalter i relation till kritiska nivåer	38
6.2 Aluminium (Al)	38
6.3 Kadmium (Cd)	43
6.4 Bly (Pb)	46
6.5 Metylkvicksilver (MeHg)	49
6.6 Frigörelse av metaller från sediment	53
6.7 Slutsatser om biologiska risker med metaller	54
7. REKOMMENDATIONER	56
7.1 Framtida kalkningsstrategi – nya objekt	56
7.2 Framtida kalkningsstrategi – avslutande av kalkning	61
7.3 Framtida övervakning och analys	63
7.4 Framtida forskning	63
7.4.1 Oorganiskt aluminium och TOC	63
7.4.2 ANC och alkalinitet	64
7.4.3 Bly	66
REFERENSER	67

Från projektområdet
FÖRSURANDE ÄMNEN OCH MARKNÄRA OZON
har tidigare publicerats:

MARKNÄRA OZON – ETT HOT MOT VÄXTERNA
Naturvårdsverket rapport 4969
samt engelsk version
GROUND-LEVEL OZONE – A THREAT TO VEGETATION
Report 4970
REDAKTÖR: HÅKAN PLEIJEL

NATURENS ÅTERHÄMTNING FRÅN FÖRSURNING
Naturvårdsverket rapport 5028
samt engelsk version
RECOVERY FROM ACIDIFICATION IN THE NATURAL ENVIRONMENT
– Present Knowledge and Future Scenarios
Report 5034
REDAKTÖRER: PER WARFVINGE OCH ULLA BERTILLS

EFFEKTER AV KVÄVENEDFALL PÅ SKOGSEKOSYSTEM
Naturvårdsverket rapport 5066
samt engelsk version
EFFECTS OF NITROGEN DEPOSITION ON FOREST ECOSYSTEMS
Report 5067
REDAKTÖRER: ULLA BERTILLS OCH TORGNY NÄSHOLM

SAMMANFATTNING

Det svenska kalkningsprogrammet granskades nyligen av en statlig utredning och stora finansiella nedskärningar till 80 miljoner kr föreslogs i utredningens direktiv (SOU 1996:53). Budgeten skars aldrig ned till denna låga nivå utan ökade istället under 1999 från ca 175 till 186 miljoner SEK. Sedan 1998 har den norska kalkningsverksamheten fått nedskärningar från 119 miljoner NOK 1997 till 105 miljoner NOK 1998.

Betydande minskningar av kalkningsbidragen medför givetvis nedläggning av kalkningsprojekt. Oro har därför uttalats för vilka kemiska och biologiska konsekvenser en återförsurning av tidigare kalkade system kan få.

Det huvudsakliga syftet med detta arbete har varit att utarbeta rekommendationer rörande i vilka typer av vatten kalkning kan upphöra utan att återförsurning ger upphov till biologiska skador på grund av metaller. De vattenkemiska data som används i rapporten är huvudsakligen från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Se Henriksen et al., 1998; Wilander et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1999).

Metallhalterna i svenska och norska sjöar är vanligtvis mycket låga till låga enligt de båda ländernas bedömningssystem. Ett mycket begränsat antal sjöar har metallkoncentrationer över eller på den nivå där biologiska effekter kan förväntas. Endast oorganiskt aluminium (LAL) verkar kunna utgöra ett regionalt problem för det akvatiska livet i ytvatten i båda länderna. De kalkade sjöarna i Sverige uppvisar normalt något högre halter tungmetaller än de som inte kalkats. Detta kan indikera att många av de mest försurade sjöarna redan kalkats, men även att kalkningen troligtvis har en marginell effekt på metallkoncentrationerna. Det begränsade antalet återförsurade, kalkade sjöar uppvisar inga förhöjda halter jämfört med de nivåer som kan förväntas utifrån rådande pH-värde. Dessutom är halterna normalt långt under de nivåer där biologiska skador kan förväntas.

Jämfört med innan kalkning är det inte troligt att frigörelsen av oorganiskt aluminium (LAL) eller andra toxiska metaller (hypotesen om en metallbomb) blir förhöjd från tillrinningsområdet, sedimenten och/eller åbädden när kalkade vatten återförsuras. Istället förväntas halterna i ytvatten vara lägre än innan kalkningen påbörjades på grund av det minskade atmosfäriska nedfallet av både stark syra och metallerna kadmium (Cd), bly

(Pb), kvicksilver (Hg) och zink (Zn) under de senaste 10–20 åren. Den höga alkaliniteten i många svenska sjöar innan kalkningen påbörjades indikerar att antalet vatten med höga metallhalter borde vara relativt begränsat.

Koncentrationen i sjöarna relativt de biologiska risknivåerna, likväl som metallernas huvudsakliga förekomstformer, antyder att de potentiella biologiska riskerna förknippade med återförsurning av kalkade vatten minskar i ordningen aluminium (Al) >> Cd > Pb i norska och svenska ytvatten. Riskerna förknippade med järn (Fe), mangan (Mn), zink (Zn), koppar (Cu), krom (Cr) och nickel (Ni) är mycket låga och behöver inte behandlas annat än i vatten med kända koncentrationer högre än den biologiska risknivån. Sådana vatten är emellertid mycket ovanliga.

Kvicksilver (Hg) är mycket speciellt eftersom det biomagnifieras och utgör ett problem huvudsakligen för människors hälsa och topp-predatorer som däggdjur och fåglar. Med hänsyn tagen till det stora antalet vatten med metylkvicksilverhalter (MeHg) i fisk över hälsogränsen är detta ett stort problem i skandinaviska vatten. Nuvarande kunskap indikerar dock att varken kalkning eller framtida återförsurning av kalkade vatten skulle förändra MeHg-halten i fisk i nämnvärd grad.

Eftersom arsenik (As) i huvudsak förekommer som anjon i ytvatten, skiljer sig denna metall påtagligt från de katjoniska metallerna. Endast få sjöar har höga As-koncentrationer i relation till de kritiska nivåerna i Sverige och höga As-halter är främst förknippade med jordbruksområden och därmed vatten med höga pH-värden.

Aluminium har den största potentialen att orsaka biologiska skador på grund av återförsurning av kalkade vatten. Det är ingen skillnad mellan rinnande vatten eller sjöar förutom att de högsta aluminiumhalterna kan förväntas i små källflöden och källsjöar. Vi kan också förvänta temporärt förhöjda halter av andra toxiska metaller i källområdena, men samma ordningsföljd med avseende på giftighet förväntas oavsett tidsperiod och vattensystem. Risker med Al är i huvudsak kopplade till pH-minskningen och mindre till den kalkningsteknik som använts för att upprätthålla cirkum neutralt pH.

Aluminium är därför den metall som borde användas för att sätta gränsen vid bedömningen av risken för biologisk skada vid återförsurning av kalkade vatten. Vid nedskärning av kalkningsverksamheten borde en plan upprättas som utnyttjar fiskens känslighet för Al som utgångspunkt för att minska de biologiska riskerna orsakade av återförsurning. En sådan strategi skulle även

minska de biologiska skadorna på de flesta andra organismer, som oftast är mindre känsliga än fisk.

Vi rekommenderar att ANC istället för alkalinitet används som kalkningskriterium, när man analyserar risken för biologiska effekter under återförsurning av kalkade vatten. Ytvatten som idag fortfarande har ett ANC-värde högre än 50 $\mu\text{ekv/l}$ är välbuffrade och kommer sannolikt inte att bli försurade till sådana nivåer att kalkning är nödvändig. Vi rekommenderar därför att kalkning inte påbörjas i dessa vatten. Baserat på en kombination av ANC och oorganiskt aluminium (LAL) föreslår vi ett urvalssystem för att välja de objekt där kalkning kan upphöra med minst ekologisk påverkan.

I Sverige och Norge borde analys- och övervakningsmetoderna inom kalkningsverksamheten förbättras så att kemiska parametrar införs som medger beräkning av ANC, kontroll av koldioxidtryckets (CO_2) inverkan på pH samt halten oorganiskt aluminium (LAL). Organiskt material (TOC) borde också analyseras eftersom höga LAL-koncentrationer kan vara en analysartefakt i humusrika vatten. Prov borde insamlas både under stabila vattenkemiska förhållanden och under episoder, som t ex vid snösmältning eller höstregn.

Vi rekommenderar kompletterande forskning inom följande områden:

1. Sambanden mellan toxicitet, oorganiskt aluminium och TOC.
2. Sambanden mellan toxicitet, oorganiskt aluminium och ANC respektive alkalinitet.
3. Orsakerna till det negativa sambandet mellan pH och bly.

ENGLISH SUMMARY

Recently, the Swedish liming programme has been under official investigation, and a large financial reduction down to SEK 80 million a year was proposed (SOU 1996:53). However, the budget was never cut down. Instead it increased from an earlier level of approximately 175 to 186 million SEK in 1999. From 1998, there has been a cut in the Norwegian liming program, from 119 million NOK in 1997, to 105 million NOK in 1998. Significant reduction in liming grants will necessarily imply the reduction of liming projects. Accordingly, concerns have been raised about the chemical and biological consequences of reacidification of previously limed systems.

The ultimate goal of this work was to make recommendations regarding where cessation of liming may occur with minor biological effects of reacidification due to metals. Most of the water chemical data used in our work are from the 1995 Nordic Lake Survey (See Henriksen et al., 1998; Wilander et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1999).

The concentration of metals in Swedish and Norwegian lakes is generally very low to low according to the freshwater classification systems in Sweden and Norway. A very limited number of lakes have metal concentrations above or close to concentrations where biological effects are expected. Only inorganic aluminium (LAL) in surface waters seems to be a regional problem for aquatic life in both countries. The population of limed Swedish lakes generally shows somewhat higher concentrations of heavy metals than the non-limed lakes. This may indicate that many of the most acidified lakes are already limed, but also that liming likely has marginal effect on the total concentrations of heavy metals. The limited number of reacidified limed lakes does not show elevated concentrations compared to levels expected from the ambient pH level. In addition, the concentrations of heavy metals are generally far below the lowest effect levels.

Compared to the preliming period, it is unlikely that enhanced remobilization of inorganic aluminium (LAL) or other toxic metals (metal bomb hypothesis) from the catchment, the lake sediment and/or the stream bed will occur when limed waters reacidify. Rather, the concentrations in surface waters are expected to be lower than before liming started, because of reduced atmospheric inputs of both strong acids and metals as cadmium (Cd), lead (Pb), mercury (Hg) and zinc (Zn) during the last 10–20 years. The high alkalinity in many Swedish

lakes before liming was initiated indicates that the number of waters with high concentrations of heavy metals should be relatively limited.

The concentrations in lakes relative to the biological effect levels, as well as the chemical properties of the different metals, suggest that the potential biological risks associated with reacidification of limed lakes decrease in the order aluminium (Al) >> Cd > Pb in Norwegian and Swedish freshwaters. The risks associated with iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn), copper (Cu), chromium (Cr) and nickel (Ni) are very low and do not have to be considered except in waters with known concentrations above the lowest biological risk level. However, such waters are most certainly very rare.

Mercury (Hg) is very special, since it biomagnifies and constitutes a problem mainly to human health and top-predators such as mammals and birds. Considering the large amounts of waters with methylmercury (MeHg) levels in fish above the health limit, this is a large problem in Scandinavian waters. However, present knowledge indicates that neither liming nor a future reacidification of limed waters would greatly change the MeHg concentrations in fish.

Since arsenic (As) primarily is present as anions in surface waters, this element differs significantly from the cationic metals. Only few lakes have high As-concentration in relation to critical levels in Sweden, and high As concentrations are mainly related to agricultural areas and consequently high pH waters.

Aluminium has the largest potential to cause biological damage due to reacidification of limed waters. There is no difference in between running waters and lakes except that the highest aluminium concentrations are expected in small headwater streams and lakes. We might also expect temporarily higher concentrations of toxic heavy metal species in headwaters, but the same ranking of metals with respect to toxicity is expected regardless of time period and system. The risk with aluminium is mainly coupled to the pH decrease and less to the liming technique used to maintain circumneutral pH.

Aluminium is therefore the metal which should set the limit for judging the risk of biological damage due to reacidification of limed surface waters. A plan for cessation of liming should use fish sensitivity to aluminium as a basis for actions to reduce the biological damage caused by reacidification. Such a strategy would reduce the biological damage on most other and generally less sensitive organisms as well.

We recommend using ANC when assessing the risk of biological effects during reacidification of limed water bodies, and as liming criteria, instead

of alkalinity. Surface waters which today still have ANC > 50 µeq/l are well buffered and will never become acidified to the point that liming is necessary. Accordingly, we recommend that liming should not be implemented in these lakes. Based on a combination of ANC and inorganic Al (LAL) we propose a strategy for selecting objects where liming can terminate with least ecological impact.

In Sweden and Norway, the assessment methods generally used within the liming programs should be improved by implementing analyses of chemical parameters necessary for calculating ANC, the effects on pH of CO₂ supersaturation and the inorganic Al (LAL) concentrations. TOC should also be analysed since high LAL concentrations might be an analytical artifact in humic rich lakes. Preferentially, samples should be taken both during stable water chemical conditions and during episodes such as snowmelt or autumn rains.

We recommend more research on the following topics:

1. The relationship between toxicity, inorganic Al and TOC.
2. The relationship between toxicity, inorganic Al and ANC and alkalinity, respectively.
3. The reasons for the negative relationship between pH and lead.

KAPITEL I.

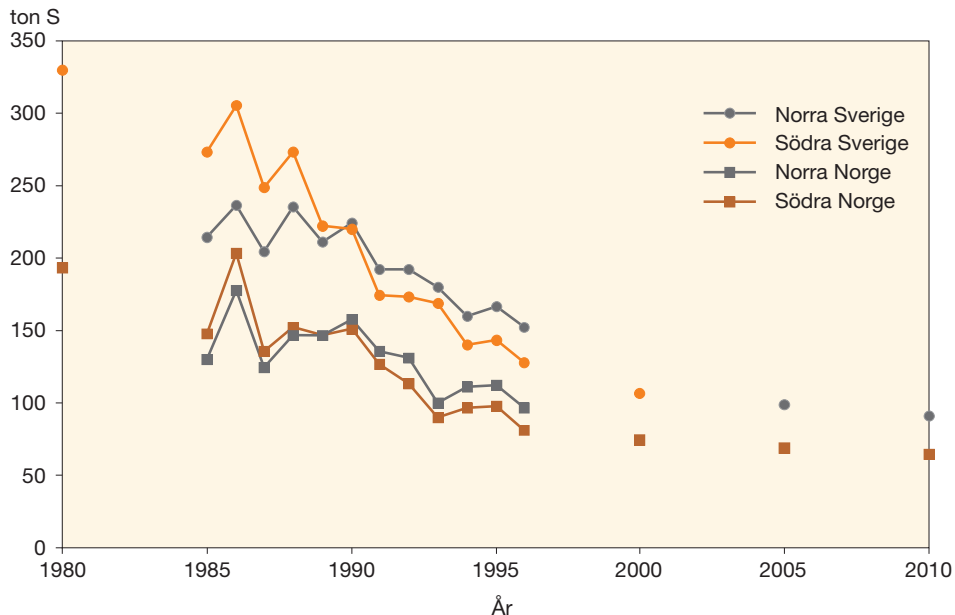
NEDFALL AV LUFTFÖRORENINGAR I NORGE OCH SVERIGE

Medelkoncentrationen av sulfat (SO_4^{2-}) i nederbörden har minskat med 39 till 58 % vid 11 mätstationer i Norge under perioden 1980–1996 (Tørseth and Manø, 1997). Under motsvarande period har ingen signifikant förändring observerats för nitrat (NO_3^-). För ammonium (NH_4^+) har tre stationer visat minskande halter, en ökande, medan övriga mätstationer inte uppvisar några signifikanta förändringar. Vid 25 mätstationer utspridda över hela Sverige har minskningen i sulfathalt varit ca 50 %, med relativt små skillnader mellan stationerna, under perioden 1983–1995. Svaveldepositionen var som högst under tidigt 70-tal. Ett framtida nedfallsscenario för nästkommande dekad indikerar att S-depositionen kommer att plana ut på en något lägre nivå än idag i Norge och Sverige (figur 1).

Norge har sedan 1978 veckovisa data på bly- (Pb), kadmium- (Cd) och zinkhalter (Zn) från tre väderstationer. Dessa data visar en 60–80-procentig haltminskning för Pb i våtdepositionen sedan 1978 till 1996 och en minskning med 70 % för Zn samt 50–80 % för Cd under samma period (Tørseth & Manø, 1997). Koncentrationen av dessa metaller har minskat signifikant i våtdepositionen även vid fyra mätstationer i Sverige under perioden 1984–1995 (tabell 1). Cd har minskat med 25–53 % och Pb med 48–76 %. För Zn var minskningen signifikant (23–35 %) endast vid Arup och Svartedalen i sydvästra Sverige. Inte någon station uppvisade signifikanta förändringar för koppar (Cu).

Det minskade nedfallet av starka syror och metaller under de senaste 20 åren har gett upphov till signifikanta förbättringar i ytvattenkemin (tabell 2). I 70 % av de svenska referenssjöarna (188 sjöar), har alkaliniteten ökat och som en median för alla referenssjöar var ökningen 1,4 $\mu\text{ekv/l}$ mellan 1983 och 1994 (Wilander, 1997). Förlängs tidsserien till 1997 uppvisade 87 % av referenssjöarna en positiv trend för alkalinitet (Wilander, opubl data). En jämförelse mellan sjöinventeringarna 1990 och 1995 visade också att alkaliniteten ökat i okalkade sjöar (Wilander et al., 1998). Ur tabell 2 kan utläsas

förbättringar i norska sjöar under en 10-års period från mitten av 1980-talet. Dessa förbättringar måste man ta hänsyn till när man utformar framtida kalkningsstrategier och när man skall skatta den framtida vattenkemin i kalkade sjöar som återförsuras på grund av upphörd kalkning.



Figur 1. Trender i total deposition av svavel (S) i Sverige och Norge från 1980–2010. Data är från Mylona (1996) och Berge (1997). Framtida deposition är beräknad av Arne Semb (NILU), baserat på antagna utsläpp av svavel från de mest betydelsefulla länderna i Europa. "Okända" källor antas utgöra 27 % av totaldepositionen av svavel i Norge och 20 % i Sverige. Vid skattningarna av framtida utsläpp antas dessa okända källor minska till 7 % respektive 5 %. Trots det planar depositionen ut de närmaste 10 åren.

Figure 1. Trends in total deposition of sulphur (S) in Sweden and Norway from 1980–2010. Data are from Mylona (1996) and Berge (1997). Future deposition is calculated by Arne Semb (NILU), based on predicted emissions of sulphur from the most important contributing countries in Europe. 27 % of the total S-deposition in Norway and 20 % in Sweden are from "unknown" sources. In the model predicting future emissions, these unknown sources are reduced to 7 and 5 % for Sweden and Norway respectively. Despite so, the emission trends level out in the next decade.

TABELL 1. Trender (Seasonal Kendall-test) för atmosfärisk deposition av metaller under 1984–95 (månatliga halter) vid olika stationer i Norge och Sverige. -: negativ trend; +: positiv trend; nd: data saknas; - eller +: $p < 0,05$; --: $p < 0,01$; ---: $p < 0,001$. *TABLE 1. Trends (Seasonal Kendall-test) in atmospheric deposition of metals (monthly concentrations) at different sites in Norway and Sweden during 1984–95. Data from the Swedish Environmental Research Institute (IVL) and the Norwegian Institute for Air Research (NILU). -: negative trend; +: positive trend; nd: no data; - or +: $p < 0.05$; --: $p < 0.01$; ---: $p < 0.001$.*

PLATS	Arup	Svarte-	Asp-	Bred-	Birke-	Kår-	Jer-
	S Sve	dalen SV Sve	vreten SÖ Sve	kälen Mel Sve	nes S Nor	vatn Mel Nor	gul N Nor
Zn	-	-			--	---	-
Cu					nd	nd	nd
Cd	--	-	-	-	---	--	--
Pb	-	-	--	--	---	---	---
Cr				+	nd	nd	nd
Ni		-	-		nd	nd	nd
V	--	--	--	-	nd	nd	nd
Co					nd	nd	nd
As			-	-	nd	nd	nd
Mn	-		-		nd	nd	nd
Fe	--	-	--		nd	nd	nd

TABELL 2. Medelvärden av vattenkemiska nyckelvariabler i 485 sjöar i Norge (N) undersökta både 1986 och 1995. SO_4^* : icke-marin SO_4^{2-} ; ANC: acid neutralising capacity, (CM)*: icke-marin Ca^{2+} och Mg^{2+} ; LAL: labilt aluminium, dvs de akut toxiska Al-formerna. *TABLE 2. Mean values of key water chemical parameters in 485 lakes in Norway (N) both in 1986 and 1995. SO_4^* : non-marine SO_4^{2-} ; ANC: acid neutralising capacity, (CM)*: non-marine Ca^{2+} and Mg^{2+} ; LAL: labile aluminium, i.e. the acutely toxic Al-forms. Data from Skjelkvåle et al. (1996).*

OMRÅDE	SO_4^*		ANC		(CM)*		pH		LAL	
	$\mu\text{ekv/l}$		$\mu\text{ekv/l}$		$\mu\text{ekv/l}$		$-\log[H^+]$		$\mu\text{g/l}$	
	1986	1995	1986	1995	1986	1995	1986	1995	1986	1995
Östra N	73	50	19	39	79	78	5,44	5,65	42	28
Södra N	60	36	-28	-12	29	22	4,82	4,97	112	64
Västra N	30	23	-8	1	26	21	5,24	5,39	22	15
Mellersta N	16	12	17	26	32	30	6,09	6,15	4	1
Norra N	47	42	24,5	43	73	75	6,45	6,52	0	0

KAPITEL 2.

KALKNINGSTRATEGIER I NORGE OCH SVERIGE

Kalkningskriterierna i Norge och Sverige är olika. I Norge måste biologiska skador vara dokumenterade och ett pH på 6,0 är definierat som ett lämpligt kalkningsmål, förutom i laxälvar under smoltifieringsperioden (sen vinter och vår), när något högre pH (upp till 6,4–6,5) rekommenderas. Sjöar med syraneutraliserande förmåga, $ANC > 20 \mu\text{ekv/l}$ ($ANC = [\Sigma \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+] - [\Sigma \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-]$) kalkas normalt inte i Norge. Humösa sjöar med höga halter organiska syror, $\text{TOC} > 6\text{--}8 \text{ mg C/l}$, kalkas inte heller. (Mer detaljerad information om ANC återfinns i kapitel 7.1).

I Sverige definieras kalkningsobjekt som vatten med $\text{pH} < 6,0$ och/eller en alkalinitet $< 50 \mu\text{ekv/l}$ (alkalinitetsmetoden beskrivs i kapitel 7.1). Det kemiska målet för kalkning är i Sverige en alkalinitet $\geq 100 \mu\text{ekv/l}$. Negativa biologiska effekter behöver inte dokumenteras. Genom att inte ta hänsyn till TOC- och ANC-statusen i vattnet är det troligt att naturligt sura, humusrika vatten med hög ANC kalkas i Sverige (se tabell 3). Medelalkaliniteten i de 634 sjöarna i denna tabell var $50 \mu\text{ekv/l}$ innan kalkning, vilket betyder att många av dessa sjöar inte uppfyllde de svenska kalkningskriterierna. Eftersom den lägsta alkaliniteten var $30 \mu\text{ekv/l}$, hade ingen av dessa sjöar blivit kalkad i Norge. Den höga vattenfärgen (medel: 66 mg Pt/l) i många av sjöarna indikerar att ANC borde ha varit mycket högre än alkaliniteten. Information om Al, vilket är det viktigaste, toxiska ämnet i sura vatten, saknas från de flesta kalkade objekten.

Norge, men inte Sverige, har accepterat kritisk belastning för ytvatten som kriterium för kalkning. Kritisk belastning används av de nordiska länderna i de internationella förhandlingarna om reduktioner av långtransporterade atmosfäriska föroreningar (CLRTAP). I Sverige styr olika kriterier uppenbarligen kalkningen respektive åtgärdsarbetet för att minska utsläppen av försurande ämnen (Naturvårdsverket, 1998).

I båda länderna var det primära målet för de tidigaste kalkningsinsatserna att återställa den kemiska miljön så att naturligt, reproducerande fisk-

samhällen kunde upprätthållas. I Norge är det viktigaste kriteriet idag att bevara den biologiska mångfalden och vatten som fortfarande har ursprungliga populationer av syrakänsliga arter har den högsta prioriteten (Sandøy & Romundstad, 1995). En motsvarande kalkningsstrategi håller på att utvecklas i Sverige, där både biologiska och kemiska mål är på väg att utvecklas. Nyttjandet av vatten, t ex fisket, likställs med biologisk mångfald som motiv för kalkning (Naturvårdsverket, 1999).

Varken i Norge eller Sverige ingår Al och/eller tungmetaller i kalkeffekt-kontrollen, förutom i ett fåtal projekt. Det medför att det nästan alltid saknas god dokumentation av hur dessa metaller uppträder efter kalkning eller när kalkade vatten återförsuras.

Kalkstens- (CaCO_3), eller dolomitmjöl ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) är de vanligaste produkterna som används för kalkning i Norge och Sverige. I ett fåtal svenska sjöar med kort retentionstid har soda, Na_2CO_3 , använts. Olika fraktioner (partikelstorlek) används vid sjökalkning, doserarkalkning av vattendrag och vid våtmarkskalkning (Henrikson & Brodin, 1995).

TABELL 3. Medelvärden för pH, alkalinitet, summan Ca+Mg och vattenfärg före och efter kalkning i 634 svenska sjöar. Vattenfärgen redovisas uppdelat för sjöar med ett färgtal < 100 mg Pt/l respektive > 200 mg Pt/l före kalkning. Grupperna har jämförts med parat t-test. (Data från Thörnelöf & Degerman, 1991.)
TABLE 3. Average values of pH, alkalinity, the sum of Ca and Mg and water colour before and after liming in 634 lakes in Sweden (Data from Thörnelöf & Degerman, 1991). Colour is shown for with < 100 mg Pt/l and > 200 mg Pt/l before liming respectively. Groups have been compared with paired t-test.

PARAMETER	FÖRE KALKNING	EFTER KALKNING	T-TEST
Medel pH	5,83	6,42	p < 0,001
Lägsta pH	5,67	6,20	p < 0,001
Medelalkalinitet (meq/l)	0,05	0,15	p < 0,001
Lägsta alkalinitet (meq/l)	0,03	0,11	p < 0,001
Medelkonduktivitet (mS/m)	4,9	5,2	p < 0,001
Medel $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (meq/l)	0,27	0,35	p < 0,001
Medel vattenfärg (mg Pt/l)	66,6	74,5	p < 0,001
Vattenfärg före åtgärd < 100 mg Pt/l	46	62	p < 0,001
Vattenfärg före åtgärd > 200 mg Pt/l	246	206	p < 0,001

SJÖKALKNING: Kalkning direkt på sjöytan är den vanligaste metoden som används i Norge och Sverige. Kalkstensmjölet blandas med sjövattnet och sprids vanligtvis från båt eller helikopter. På vintern kan kalken spridas på isen med hjälp av snöessleror. I Sverige används sjökalkning när sjöytan överstiger 10 % av avrinningsområdet. Den normala dosen är 10–30 g m⁻³, och kalkningen upprepas vanligtvis inom 1–5 år eller 2–4 omsättningstider. Vid sjökalkning är effektiviteten normalt från 50–80 % av den tillförda kalken (Svensson et al., 1995). I Norge och även i USA önskar man att en viss mängd kalk faller ned på sedimentytan eftersom denna pool medför en långsammare upplösning av kalken. Det innebär att det tar något längre tid innan kalkning på nytt behövs.

VATTENDRAGSKALKNING: Kontinuerlig dosering av kalk används i rinnande vatten i båda länderna och i Norge har denna aktivitet ökat påtagligt under senare år eftersom flera sura laxälvar kontinuerligt kalkas. Kalksten tillförs direkt i vattenmassan, torr eller blandad med vatten, och tillförs i proportion till vattenflödet, vattenståndet, vattenhastigheten eller pH. Vid vattendragskalkning är effektiviteten normalt från 50–70 % av den tillförda kalken. Löslighetsbegränsningar gör att kalkningen normalt utförs flera hundra meter uppströms målområdet.

VÅTMARKSKALKNING: Våtmarkskalkning utförs ofta i Sverige som komplement till annan kalkning, men har ännu bara använts i experimentella, vetenskapliga projekt i Norge (Hindar et al., 1996). Kalkstenen sprids på utströmningsområden där grundvattnet övergår i ytvatten och därmed transporterar löst kalk till ytvattnet. I Sverige är det också vanligt att man kalkar stora torvmarker som myrar (Abrahamson, 1995). Denna strategi motverkar surstötter under extrema hydrologiska episoder, som under snösmältningen, när väldigt surt och ibland metallrikt vatten flödar genom sjön i de övre 1–2 metrarna av vattenpelaren. Detta är en vanlig situation i en kalkad sjö där kalk inte kontinuerligt tillförs, som vid kalkning av rinnande vatten. Metoden medför dock oönskade effekter såsom påtagligt förändrad flora och hydrologi. Kalkdoserna är 10–30 ton ha⁻¹ våtmark med en varaktighet >2 år. Kalkstensutnyttjandet är 50–70 % (Henrikson & Brodin, 1995)

SKOGSMARKSKALKNING: I både Sverige och Norge utförs skogsmarkskalkning på försöksnivå. Både positiva och negativa effekter har dokumenterats i de limniska och terrestra ekosystemen. Ökad ANC och minskade AL-koncentrationer har påvisats endast i vattendrag där både in- och utströmningsområdena kalkades (Staaf et al., 1996; Larsson & Westling, 1997). Kalkning på hållmark har resulterat i en nästan total utslagning av lav- och mossfloran.

KALKNINGSEFFEKTER

3.1 Kemiska effekter

Kalkning direkt i ytvatten ger en kraftig och snabb förändring av de vattenkemiska förhållandena, primärt som ökat pH, alkalinitet, ANC och kalciumjoner (Ca^{2+}). Den efterföljande effekten av kalkning är minskande halter av oorganiska aluminiumformer (LAL), de primärt toxiska ämnena i sura ytvatten. I vissa vatten uppträder även minskande halter av andra potentiellt giftiga metaller efter kalkning, (t ex järn (Fe), mangan (Mn) och kadnium (Cd), Svensson et al., 1995) men koncentrationerna av dessa element är normalt låga även innan vattnen kalkas (se nedan). Önskade effekter av ytvattenkalkning är mycket få. En negativ effekt som påvisats är att direkt efter kalkning kan i s k blandningszoner akut toxiska vattenkemiska förhållanden uppstå (Dickson, 1983; Weatherly et al., 1991; Rosselland et al., 1992; Lydersen et al., 1994a), men att kvantifiera dessa effekter är mycket svårt. Positiva effekter på fisköverlevnad, fiskproduktion, bottenfaunarikedom, etc överskuggar tveklöst de negativa. Direkt sjökalkning förhindrar inte surstötter i bäckar och strandnära vatten under snösmältningen, en kritisk period för utvecklingen av fisksamhället. Dessutom minskar inte ytvattenkalkning inflödet av toxiska Al-former och andra metaller till det kalkade objektet, eftersom de i hög grad tillförs från marken.

Våtmarkskalkning resulterar i en gradvis ökning av pH, alkalinitet (eller ANC) och Ca^{2+} i vattenmassan (Driscoll et al., 1996). Detta står i bjärt kontrast till ytvattenkalkning, som karaktäriseras av abrupta förändringar i samband med bastillsatsen och efterföljande snabb återförsurning när kalkningen upphör. Driscoll et al. (1996) rapporterade att förrådet av ANC till ytvatten härstammade från upplösning av CaCO_3 från de kalkade våtmarkerna under de tre år studierna pågick. Liknande resultat rapporterades även från våtmarkskalkningarna runt Røynedalsvannet i Norge (Hindar et al., 1996). Från kalkade, väl-dränerade marker (inströmningsområden) tillförs relativt lite av den upplösta kalken till de limniska systemen (Warfvinge et al., 1996). Våtmarkskalkning eliminerar surstötter i vattendrag och strandnära zoner under snösmältningen. Den minskar normalt tillförseln av Al till

ytvatten och ökar koncentrationen av löst organiskt kol (DOC) och löst kisel (H_4SiO_4) i sjöar och vattendrag. Ökad nitrifikation och ökade halter nitrat (NO_3^-) i mark och ytvatten har också rapporterats, men ökningen är låg jämfört med ökningen i ANC.

Upplösningen av ackumulerad kalk i tidigare kalkade objekt kan under en tidsperiod medföra låga koncentrationer LAL innan återförsurningen åter leder till ökade halter. Denna effekt kan kvarstå i dagar/veckor efter att kalkningen upphört i rinnande vatten, från månader till år i sjöar och i flera år i en del markkalkade objekt.

3.2 Biologiska effekter

Floran och faunan i sura vatten är normalt mer artfattig än i mer alkalina vatten (Almer et al., 1974; Hultberg & Andersson, 1982; Nyberg, 1984; Jackson et al. 1990; Keller et al., 1992; Fjellheim & Raddum, 1995). Efter kalkning ökar oftast antalet arter och många surhetskänsliga organismer får möjlighet att återkolonisera och överleva. Fiskproduktionen brukar normalt öka påtagligt.

Beträffande primärproducenterna i akvatiska system, så har ingen entydig positiv effekt av kalkning rapporterats för växtplankton (Brettum & Hindar, 1985; Yan & Dillon, 1984; Bukaveckas, 1988). Däremot har problem med ökad tillväxt av makrofyter påvisats i vissa kalkade sjöar (Henrikson & Brodin, 1995; Roelofs et al., 1995). Detta antas vara en effekt av ökad mineralisering och minskade redoxpotentialer, vilket leder till ökade fosfor- och ammoniumhalter i sedimentens porvatten. Tolkningen av kalkningens effekter på primärproducenterna kan därför vara komplicerad på grund av skiften i den relativa betydelsen av pelagisk och littoral produktion.

Kalkning kan ibland ha liten positiv effekt (Yan et al., 1977; Nyberg, 1984) eller negativ effekt (Yan & Dillon, 1984; Henrikson et al. 1985; Ekström & Hörnström, 1995) på zooplanktonsamhället. Många faktorer kan medverka till olika respons, inkluderande olika ursprunglig grad av skada, studiernas varierande tidsskala, möjligheten till återkolonisation och graden av kemiska förändringar. Närvaro eller frånvaro av fisk före kalkning kan högggradigt påverka responsen hos zooplankton (Keller et al., 1992).

De mest oönskade effekterna av kalkning är primärt relaterade till markkalkningar, såsom vegetationsskador på *Sphagnum*-mossor på kalkade våt-

marker och förlusten av lavar på exponerade bergytor (Traaen et al., 1997) efter kalkning av terrestra ekosystem. Kalkning av hållmark utförs inte i Norge och Sverige. Kreutzer (1995) har utvärderat effekterna av markkalkning. Hans slutsats är att de positiva effekterna av markkalkning som diskuterats i litteraturen är:

- Minskad försurning av mark och vatten
- Minskad rörlighet hos de toxiska formerna av Al och tungmetaller
- Ökat förråd av Ca och Mg
- Förbättrad humuskvalitet

Dessa positiva effekter måste emellertid vägas mot reella eller potentiella negativa effekter som:

- Ökade nitrathalter i dräneringsvatten
- Minskat humusförråd
- Mobilisering av organiska metallkomplex som Pb- and Cu-komplex
- Induktion av borunderskott
- Ytligare rotsystem
- Risk för rotröta

Den expertgrupp som utvärderade det svenska skogsmarkskalkningsprogrammet (Staaft et al., 1996) nådde likartade slutsatser, men tryckte på att stora mängder kalk behövde tillföras för att erhålla positiva effekter i marken, vilket ökar risken för skador på floran, för rotröta, för kväveläckage, etc. I ytvatten kunde positiva effekter verifieras endast i de studier där både in- och utströmningsområdena hade behandlats.

Ökad andel metallorganiska komplex på grund av markkalkning kan i ett längre tidsperspektiv påverka metalltillförseln till ytvatten och i värsta fall leda till skador på det akvatiska livet. I sluttningar, där avrinningen kontrolleras av vattenflöden nära markytan, kan organiskt bundna metaller förflyttas över längre avstånd och läcka ut i bäckar och sjöar. Där kan toxiska effekter uppstå om metalljonerna frigörs på grund av dekomplexering eller nedbrytning av de organiska liganderna. Denna effekt kan öka när ligand/metallkvoten ändras när humusförrådet minskar. Aluminium uppvisar samma egenskaper som tungmetallerna vad gäller bildandet av ganska stabila komplex i humusskiktet. Det höga pH-värdet som leder till kalkning kan till en viss nivå kompensera för ett minskande humusförråd, speciellt för de metaller som fälls ut vid rådande mark-pH.

Våtmarkskalkning är att föredra när huvudsyftet är att uppnå en kontinuerligt hög ytvattenkvalitet, eftersom metoden eliminerar surstötar när surt vatten från t ex snösmältningen påverkar de strandnära områdena i sjöar. Denna effekt rapporteras ha orsakat problem med fiskreproduktionen och det strandnära, akvatiska livet (Hultberg, 1977; Schofield & Trojnar, 1980; Baker & Schofield, 1982; Hasselrot, et al., 1987; Molot et al., 1990; Driscoll et al., 1996; Barlaup et al., 1998). Markkalkning kan emellertid orsaka många fler negativa ekosystemeffekter jämfört med direkt ytvattenkalkning.

Även om artrikedomen vanligtvis är likartad i kalkade och circumneutrala (pH ca 7) sjöar, är det viktigt att vara medveten om de kvalitativa skillnader som rapporterats av Molot et al. (1990). De visade att faunans sammansättning i kalkade sjöar inte liknade den i jämförbara, neutrala sjöar ännu 14–15 år efter kalkningen. Samma fenomen har Appelberg et al. (1995) påtalat.

METALLER I YTVATTEN I NORGE OCH SVERIGE

4.1 Kemiska egenskaper och speciering av metaller

Metallernas ursprung inom avrinningsområdet är mycket viktig för tillförselns storlek och metallernas förekomstformer i ytvatten. Normalt utförs endast totalanalyser av metallerna förutom för aluminium där vissa fraktioner relativt ofta bestäms. Därför används termodynamiska modeller för att speciera metallernas förekomstformer, inklusive aluminium. Värden av informationen från dessa modeller är emellertid begränsad eftersom de endast skattar den procentuella fördelningen mellan de olika formerna. Metallkomplexens bindningsstyrka är dock den mest betydelsefulla faktorn för geokemisk och biologisk reaktivitet och därmed för metalltillförseln till akvatiska system och den därtill kopplade toxiciteten. Mängden vattenlösliga metallformer är viktigast för belastningen, medan de fria metalljonerna är den mest relevanta fraktionen för akut giftighet. Metallorganiska komplex har normalt försumbar akut toxicitet, men en del organiska föreningar med t ex Pb och Hg har subletala eller letala effekter, men först efter lång tids exponering.

Enligt litteratur som behandlar bindningsstyrka hos olika metallkomplex (se Stumm & Morgan, 1982; Krogstad, 1982), kan adsorptionen av trevärda metalljoner till organiskt material i jord, i pH-intervallet 3,5–5,0, rankas enligt följande: $\text{Fe}^{3+} = \text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+}$. I samma pH-intervall kan adsorptionen av tvåvärda joner rankas: $\text{Hg}^{2+} \geq \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} >> \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. I torv och humussyror extraherade från torv i pH-intervallet 3,0–4,6 är adsorptionssekvensen för divalenta joner i huvudsak: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Den adsorberade mängden metalljoner ökar med ökande basmättnad och ökad nedbrytningsgrad hos torven, på grund av dissociering av sura, funktionella grupper respektive ökat antal karboxylgrupper, (Krogstad, 1982). Detta innebär att av dessa metaller har Fe, Cr, Hg, Pb och Cu den starkaste associationen till organiskt material. Metaller med medelstark bindningsstyrka är Al, Cd, Ni, Co, Zn och Mn, medan Ca och Mg uppvisar den svagaste bindningsstyrkan. I ett medium

fritt från organiskt material skulle man därför förvänta sig att finna de mest toxiska metallerna bland de med starkast association till organiska ämnen. Så fort löst organiskt material finns närvarande skulle metaller med medelstark bindningsstyrka vara mer betydelsefulla för toxiciteten, eftersom de vanligtvis skulle ha högre andel fria metalljoner.

Tungmetaller som Hg, Pb och Cd är akut toxiska vid mycket låga koncentrationer, jämfört med vad som kan förväntas utifrån deras fysikalisk-kemiska egenskaper (se ovan). En trolig orsak till detta är att dessa metaller är icke-essentiella och att organismerna därför har begränsade möjligheter att "ta hand om" dessa metaller

4.2 Koncentrationsnivåer i ytvatten i Norge och Sverige

Metallhalterna i svenska och norska sjöar är vanligtvis mycket låga till låga enligt de båda ländernas bedömningssystem (tabell 4). Ett mycket begränsat antal sjöar har metallkoncentrationer över eller på den nivå där biologiska effekter kan förväntas. Endast oorganiskt aluminium (LAL) verkar kunna utgöra ett regionalt problem för det akvatiska livet i ytvatten i båda länderna (tabell 5).

TABELL 4. Halter (percentiler och lägsta biologiska risknivåer, µg/l) för metaller och arsenik i okalkade, svenska och norska sjöar 1995. Den lägsta biologiska risknivån (LBRL) är baserad på det lägsta effektkriteriet som används i Norge (SFT, 1997) och/eller Sverige (Alm et al, 1999). *TABLE 4 Concentrations (percentiles and lowest biological risk levels in µg/l) of heavy metals and arsenic in Swedish and Norwegian non-limed lakes in 1995. The lowest biological risks levels (LBRL) used are based on the lowest assumed effect criteria in Norway (SFT, 1997) and Sweden (Alm et al., 1999). Data from Henriksen et al. (1998) and Skjelkvåle et al. (1999).*

	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Cr	Fe	Mn	Co	As ^a
MAXIMUM	14,97	1,072	37,70	426,5	10,17	27,68	10149	697,4	3,151	5,054
90 %	0,82	0,057	1,04	6,34	0,92	0,38	557,9	51,4	0,203	0,373
75 %	0,39	0,028	0,62	3,11	0,53	0,20	221,5	17,9	0,097	0,174
50 %	0,16	0,012	0,37	1,43	0,29	0,08	71,2	5,4	0,049	<0,1
25 %	0,08	0,006	0,22	0,69	0,15	0,04	23,8	1,8	0,023	<0,1
10 %	0,04	0,003	0,14	0,29	0,08	0,02	,98	0,7	0,010	<0,1
MINIMUM	0,00	0,000	0,02	0,07	0,01	0,00	0,1	0,0	0,001	<0,1
LBRL	>1	>0,1	>3	>20	>15	>5	no	no	no	>5

^a Endast Sverige.

De kalkade sjöarna i Sverige uppvisar normalt något högre halter tungmetaller än de som inte kalkats. Detta kan indikera att många av de mest försurade sjöarna redan kalkats, men även att kalkningen troligtvis har en marginell effekt på metallkoncentrationerna.

Det begränsade antalet återförsurade, kalkade sjöar uppvisar inga förhöjda halter jämfört med de nivåer som kan förväntas utifrån rådande pH-värde. Dessutom är halterna normalt långt under de nivåer där biologiska skador kan förväntas. Tungmetaller kommer därför inte att orsaka några svåra biologiska effekter vid en återförsurning av kalkade vatten.

När det gäller labilt, oorganiskt aluminium (LAL) antar vi att lax (*Salmo salar*) är den mest känsliga akvatiska organismen, med rapporterade effekter vid ca 20 µg Al/l (Staurnes et al., 1995). Eftersom mört (*Rutilus rutilus*) verkar vara den näst mest känsliga fiskarten i norska vatten (Poléo et al., 1997), antar vi samma risknivå för denna art. Därmed har många norska och svenska vatten LAL-halter över den lägsta biologiska risknivån (LBRL) för aluminium (tabell 5). De flesta av dessa sjöar har lågt pH och/eller medelhög till hög halt organiskt material (TOC).

TABELL 5. Percentil-fördelning av löst, oorganiskt Al (LAL) i ytvatten i Norge och Sverige, baserat på den nordiska sjöinventeringen 1995. Norge: n = 969; Sverige: okalkad: n = 555; Sverige, kalkad: n = 157. Värden < 10 µg Al/l är under detektionsnivån för den norska metoden. Föreslagen lägsta biologisk risknivå (LBRL) på 20 µg Al/l relaterar till lax och arbeten utförda av Staurnes et al. (1995). *Table 5. Percentile distribution of dissolved inorganic Al (LAL) in Norwegian and Swedish surface waters, based on the Nordic Lake Survey in 1995. Norway: n = 969; Sweden, non-limed: n = 555; Sweden, limed: n = 157. Values < 10 µg Al/l are below the detection limit for the Norwegian method. Suggested lowest biological risk level (LBRL) of 20 µg LAL/l is related to Atlantic salmon, based on the work by Staurnes et al. (1995). Data from Henriksen et al. (1998) and Skjelkvåle et al. (1999).*

PERCENTIL	µg LAL/l		
	NORGE OKALKAD	SVERIGE OKALKAD	SVERIGE KALKAD
MAXIMUM	174	201	110
99,5 %	125	149	110
97,5 %	89	90	58
90,0 %	53	34	24
75,0 %	10	14	11
50,0 %	5	5	5
25,0 %	5	0	0
10,0 %	2	0	0
2,5 %	0	0	0
0,5 %	0	0	0
MINIMUM	0	0	0

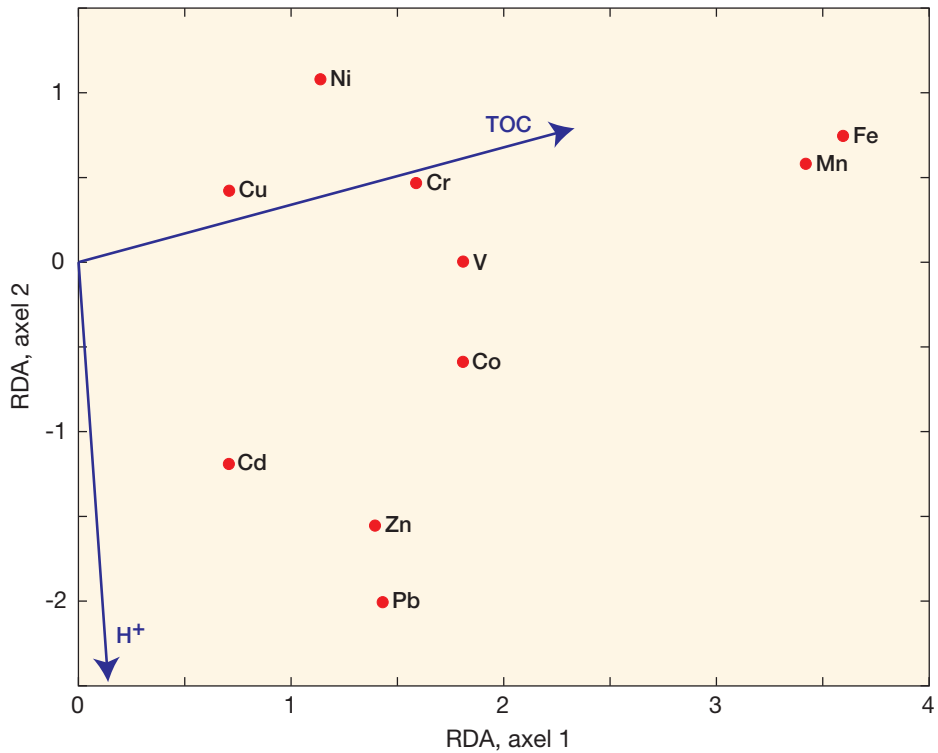
4.3 Sambanden mellan metallkoncentration, pH och TOC

En redundansanalys (RDA-analys, en linjär, multivariat statistisk metod för att beskriva mer än en beroende variabel i relation till flera oberoende variabler, se ter Braak, 1994) har använts för att utvärdera sambanden mellan metallkoncentrationerna TOC och H^+ i svenska och norska sjöar. De vattenkemiska data som använts är från Skjelkvåle et al. (1999). RDA-biploten (figur 2) visar att de två oberoende variablerna är tämligen ortogonala, och att de följer RDA-axlarna. Den första RDA-axeln återspeglar ett starkt positivt samband mellan TOC och alla metaller inkluderade i analysen, men särskilt Fe och Mn. Den andra RDA-axeln indikerar ett starkt positivt samband mellan H^+ och Cd, Zn och Pb, och möjligtvis ett negativt samband med Ni. Det starka sambandet mellan H^+ och Pb är något oväntat, med tanke på den omfattande dokumentationen i litteraturen om den starka associationen mellan Pb och organiskt material (TOC). För Cd, Pb och Zn är det atmosfäriska nedfallet av dessa metaller betydelsefullt och det råder ett nära samband mellan deposition av stark syra och dessa metaller. Detta är sannolikt det kausala förklaringen till sambandet mellan dessa metaller och pH.

Eftersom RDA-analysen indikerar att Cd, Zn och Pb är mest pH-känsliga (figur 2), är det troligt att de är de viktigaste metallerna med avseende på återförsurningseffekter. Oorganiskt Al inkluderas inte i RDA-analysen och skall adderas till listan över de viktigaste metallerna i sura ytvatten. Aluminium utvärderas mer i detalj senare.

Resultaten från RDA-analysen överensstämmer väl med resultaten från utvärderingarna av hur koncentrationerna av varje metall samvarierar med pH och TOC inom olika TOC- och pH-klasser (se kapitel 6.2–6.4). Vi rekommenderar mer utförliga studier av sambandet mellan pH och Pb i ytvatten i Norge och Sverige.

Haltnivåer, pH-beroende och toxicitet pekar samtliga mot att Pb, Cd och Al är de viktigaste metallerna att beakta när man skall hantera återförsurning i kalkade sjöar. I fortsättningen hanteras därför inte de andra metallerna ytterligare. Som komplement till Pb, Cd och Al kommer metylkvicksilver (MeHg) att diskuteras på grund av de höga halterna i fisk, vilket påverkar förutsättningarna för mänsklig konsumtion.



Figur 2. Redundansanalys av spårmetallhalter mot TOC och H⁺ (pilar) för svenska och norska sjöar baserade på 1995 års sjöinventeringar. Alla variabler är log-transformerade. Spårmetallhalter under detektionsgränsen är skattade i enlighet med Skjelkvåle et al. (1999).

Figure 2. Redundancy analysis of trace metal concentrations against TOC and H⁺ (arrows) for Swedish and Norwegian lakes based on the 1995 surveys. All variables are log-transformed. Trace metal concentrations below the detection limit are estimated according to Skjelkvåle et al. (1999).

KAPITEL 5.

BIOLOGISKA EFFEKTER AV METALLER

I bakgrundsdokumentet till denna rapport (Lydersen m fl, manuskript) utvärderas de kritiska nivåerna (CL) för tungmetaller både med avseende på fisk och ryggradslösa djur. Eftersom flertalet av de senare vanligtvis är mer toleranta mot höga metallhalter än många fiskar, särskilt jämfört med laxfiskar, har vi i denna rapport primärt fokuserat på kritiska halter för känsliga fiskarter. Dessutom är de flesta ryggradslösa djur gäländande precis som fisk och de mekanismer som orsakar metalltoxicitet är ofta knutna till processer på gälarna.

5.1 Målorgan och fysiologiska effekter

Den generella slutsatsen, baserat på litteratursammanställningen av Lydersen et al. (manuskript), är att akut metalltoxicitet oftast orsakas av störningar i det respiratoriska gasutbytet och/eller jonregleringen. En kombination av förluster av blodelektrolyter och hypoxi (kvävning) förefaller mest skadligt. Det finns goda indikationer på att mortaliteten blir mindre akut när läckaget av plasmajoner är det huvudsakliga fysiologiska problemet jämfört med hypoxi. Det senare orsakar normalt död hos de flesta akvatiska organismer redan inom timmar eller dagar efter exponering av letala halter.

De mest akut toxiska metallerna fälls ut på gälarnas ytskikt och det primära organet som drabbas är därför gälarna. Eftersom slemskiktet (mucus) på gälarna och gälarnas ytmembran innehåller molekyler med starkt katjonbyttande egenskaper, är metallbindning till gälarna genom katjonbyte den viktigaste mekanismen för akut toxicitet. Toxiciteten är normalt förknippad med aktiviteten hos den fria metalljonen och akut giftverkan hos olika metaller är normalt en effekt av dels koncentrationen och dels metallbindningen till biologiska ytor som gälmembranen.

Både gälarnas ytskikt och löst organiskt material är starka katjonbytare. Det kommer därför alltid att vara konkurrens mellan de båda katjonbyterna för att bilda metallkomplex. Eftersom höga koncentrationer av organiskt material minskar halten fria metalljoner i vatten, minskar det också möjligheten för metaller att bindas till de negativt laddade gälytorna. Löst organiskt kol är därför viktigt för att minska metalltoxiciteten i akvatiska system. I humusrika vatten med höga koncentrationer av löst bundna metaller kan teoretiskt den höga katjonbyteskapaciteten på gälarna desorbera metaller från humusen till gälarna och därmed orsaka toxisk påverkan. Detta fenomen behöver studeras ytterligare.

Ökad jonstyrka kan också minska metalltoxiciteten eftersom det normalt innebär ökade halter av oskadliga katjoner, som t ex baskatjoner. Dessa baskatjoner konkurrerar med de fria toxiska metalljonerna och reducerar möjligheten för de senare att fastna på gälarna.

Högt valenstal och liten jonradie är relativt viktiga konkurrensfaktorer i katjonbytesprocesser. Denna preferens för små katjoner minskar emellertid när temperaturen är låg, som i många skandinaviska vatten, vilket man ofta bortser från inom mark- och vattenkemin.

Både pH och temperatur är viktiga faktorer för giftigheten, eftersom dessa parametrar kan ändra metallernas förekomstform och komplexbildarnas dissociationsgrad, vilket i båda fallen påverkar bindingsstyrkan hos metallkomplexet. Temperaturen är dessutom viktig för den direkta toxiciteten eftersom den biologiska metabolismen är mycket temperaturberoende. Hög temperatur medför högre metabolism. För akvatiska organismer som andas med gälar medför det högre respirationsfrekvens. Det medför vidare att letal hypoxi och/eller förlust av joner från blodplasman uppträder tidigare vid högre temperatur.

Synergistiska eller antagonistiska effekter

Tillsats av andra metaller kan enligt litteraturen leda till att toxiciteten antingen minskar (antagonism) eller ökar (synergism). Så vitt vi vet finns ingen systematisk utvärdering av dessa effekter. Vi antar att om en mindre toxisk metall än den ursprungliga tillsätts till vattnet, borde effekten normalt bli antagonistisk. Av motsvarande skäl borde normalt effekten bli synergistisk om en mer toxisk metall tillsätts. Det är sannolikt skälet till att den inte särskilt toxiska metallen Zn ofta rapporteras vara antagonist till de mer toxiska elementen Cu och Cd (Eisler, 1993). Liknande slutsatser har dragits i svenska studier på fisk där Cd-upptaget på gälarna minskade när fisken

exponerades för ökande halter av Zn (Wicklund, 1990). Både Cd- och Zn-halterna var representativa för svenska ytvatten med tämligen höga metallhalter. Antagonistiska effekter mellan Zn och Hg i gruvrecipienter har också föreslagits (Lindeström, 1991).

Acklimatisering

Acklimatisering till metaller sker också. Begreppet är operationellt definierat som en ökning i motståndskraft eller tolerans för en letal dos efter att organismerna under en period exponerats för halter på subletal nivåer.

Acklimatisering till icke essentiella metaller, som Hg, Cd och Pb, förekommer inte i den operationellt definierade meningen (Spry & Wiener, 1991). Cd-halterna i sjöar med lågt pH, som ofta ligger mer nära de toxiska nivåerna än Hg och Pb, kan eventuellt generera en viss biokemisk acklimatisering. Sådan acklimatisering ökar sannolikt inte överlevnaden av fisk i svagt buffrade vatten, eftersom koncentrationerna av Cd, Hg och Pb normalt är låga i sådana vatten. I motsats till detta är exponeringen för Al^{III} och H^+ joner ett intressant fenomen, genom att höga halter av Al är toxiska vid lågt pH, men små öknings i Al-koncentrationen hjälper fisken att acklimatisera sig till högre aciditet (H^+ -halt) än vad som annars skulle tolereras. Kronisk exponering är emellertid skadligt, vilket visas av långsam tillväxt i laboratorieförsök (Mount et al., 1988a,b) och några fältstudier (Gloss et al., 1989). Den primära fördelen för fisk vid acklimatisering till förhöjda metallhalter är att tillåta överlevnad under exponeringen för höga vätejon- och metallkoncentrationer. Detta har visats för Al, men de andra metallerna har inte utvärderats under sådana förhållanden (Spry & Wiener, 1991).

Bioackumulering – biomagnifiering

Många metaller bioackumuleras. Det är en stor variation i till vilket organ metallen fastläggs, men bioackumuleringen är normalt väl korrelerad till metallkoncentrationen i vattnet.

Biomagnifiering av metaller genom näringsväven är mycket mer sällsynt och av de metaller som är intressanta i samband med återförsurning av kalkade vatten är det endast känt för metylkvicksilver (MeHg). Både bioackumulering och biomagnifiering leder normalt till kroniska biologiska effekter, men har sällan rapporterats vara letala när metallkoncentrationerna varit måttligt förhöjda.

5.2 Kritiska nivåer i svenska och norska ytvatten

5.2.1 KRITISKA NIVÅER AV METALLER

Tyvär begränsar avsaknaden av uppgifter om metallspeciering vår kunskap om metallernas transporter, retentionsmekanismer och giftighet. Aluminium är den mest undersökta metallen, där mest data från miljön finns tillgängliga angående de olika metallformerna och deras giftighet för organismerna. Trots det har det varit väldigt svårt att utvärdera kritiska koncentrationer för oorganiskt aluminium (den primärt toxiska Al-fraktionen, LAL) eftersom den varierar så brett på grund av variationer i fysikalisk-kemiska variabler som pH, vattentemperatur, TOC och jonstyrka. Dessutom varierar den toxiska nivån beroende på biologiska faktorer som toleransskillnad mellan olika arter, utvecklingsstadier och stammar. Det stora antalet variabler som påverkar Al-toxiciteten är troligtvis orsaken till att det inte finns bedömningsgrunder för kritiska koncentrationer av Al i vare sig Norge (SFT, 1997), Sverige (SNV, 1991) eller andra länder. Detta är viktigt att uppmärksamma, eftersom kritiska koncentrationer utarbetats i många länder för andra metaller som Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr och As, baserat på totalhalten och med begränsad kunskap om de olika metallformernas giftighet.

De svenska och norska sjöinventeringarna 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle, 1999), och tidigare norska inventeringar (Henriksen et al., 1988, 1989; Lien et al., 1996) visar att oorganiskt aluminium är den enda metall som förekommer i så höga koncentrationer att biologiska effekter är troliga på regional/nationell skala. Det är därför Al är den metall man fokuserat på när det gäller att bestämma kemiska former och deras toxicitet för fisk och ryggradslösa djur i försurade system. Endast ett fåtal ytvatten har koncentrationer av de andra metallerna på nivåer nära eller över de lägsta biologiska risknivåerna.

Vi rekommenderar därför att man i Sverige och Norge primärt fokuserar på oorganiskt aluminium, som är den viktigaste toxiska metallen, när man skall välja ut de potentiella vattenobjekt där kalkning kan upphöra utan signifikanta biologiska effekter. Som omnämndes i inledningen till detta kapitel, har vi valt fisk som indikatororganism, eftersom några av de mest känsliga arterna återfinns inom denna organismgrupp.

Almer et al. (1974) och Bergquist (1991) har studerat den relativa känsligheten för försurning hos fisk i Skandinavien. Dessa studier fokuserar endast på pH och inte oorganiskt aluminium, den primärt toxiska komponenten i sura vatten. Rask et al. (1995) visade att koncentrationen av

oorganiskt aluminium (labilt, LAL) var avgörande för att kunna bestämma om populationerna av olika fiskarter var påverkade av surt nedfall eller inte. Fokuserat på labilt aluminium rapporterade Polèo et al. (1997) relativ känslighet hos vanliga skandinaviska fiskarter i nedanstående ordningsföljd:

lax (*Salmo salar*) > mört (*Rutilus rutilus*) > elritsa (*Phoxinus phoxinus*)
> abborre (*Perca fluviatilis*) > harr (*Thymallus thymallus*) > öring (*Salmo trutta*) > röding (*Salvelinus alpinus*) >> karp (*Carassius carassius*).

Även om det är ett påtagligt intervall i aluminiumkänslighet inom varje fiskart, är det generellt accepterat att laxfiskar är den mest känsliga gruppen, särskilt i de tidiga gälandande stadierna i deras livscyklar (Schofield, 1977; Baker & Schofield, 1982; Cleveland et al., 1986). Embryonalstadiet är det minst känsliga för aluminium (Leivestad et al., 1987), medan smoltifieringsperioden för lax troligtvis är det mest känsliga stadiet för samtliga skandinaviska fiskarter (Staurnes et al., 1993).

Det finns också norska studier som indikerar stora skillnader mellan stammar i tolerans mot aluminium/försurning (Dalziel et al., 1995). De stammar som naturligt har överlevt i de mest försurade områdena i Norge verkar vara de mest toleranta, indikerande adaptation som en viktig mekanism.

Olika toxisk respons kan dessutom uppträda beroende på om de studerade fiskarna under försöken hålls i burar eller är frisimmande (Schofield & Trojnar, 1980; Ingersoll et al., 1990). Vidare kan pulser av surt, aluminiumrikt vatten med låg kalciumhalt eller jonstyrka leda till lägre toxisk effekt jämfört med de resultat som erhålls vid kontinuerlig exponering (Mount et al., 1990).

Baserat på vår litteratursammanställning (Lydersen et al., manuskript), är det logiskt att anta en kritisk koncentration för oorganiskt aluminium (LAL) inom intervallet 20–80 µg Al/l, där subletala effekter uppträder vid de lägsta koncentrationerna. Minskad kläckningsfrekvens, försämrat födosökbeteende hos yngel, försämrad simkapacitet, långsammare tillväxt och ett allmänt försämrat tillstånd är exempel på sådana subletala Al-effekter.

5.2.2. BUFFERTKAPACITET (ANC) OCH FISKSTATUS

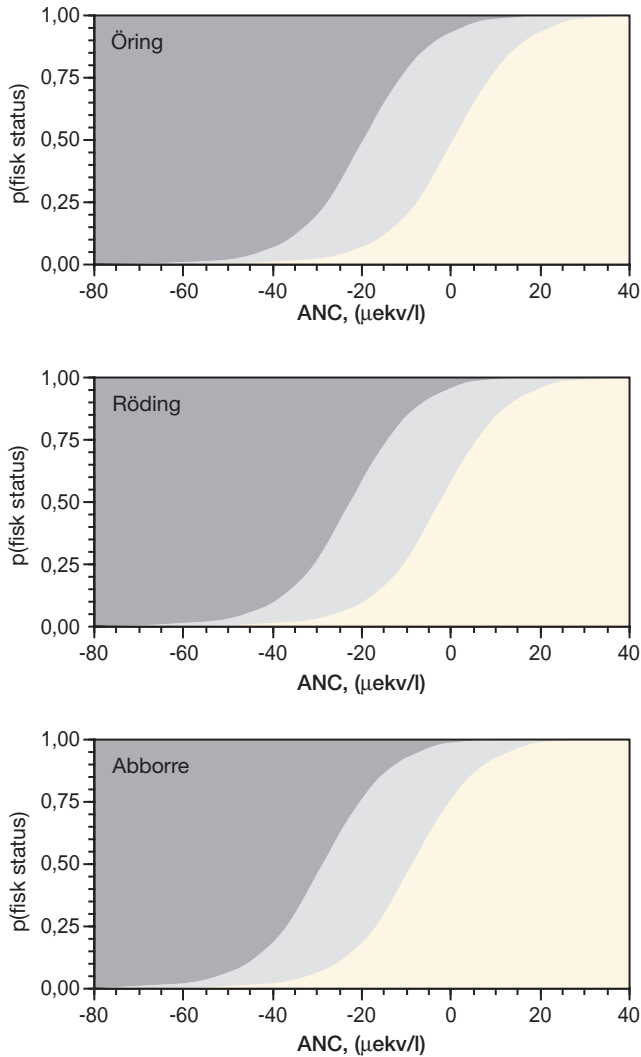
Varken oorganiskt aluminium, TOC eller pH visat sig vara bra enskilda faktorer för att förklarar fiskstatusen i norska ytvatten (Bulger et al., 1993; Lien et al., 1996; Lydersen et al., 1994b). Den bästa variabeln har visat sig vara buffertkapaciteten (Acid Neutralising Capacity, ANC) i enlighet med definitionen av Reuss & Johnson (1986). Mer detaljer om ANC återfinns i

kapitel 7.1. De norska studierna av försurningseffekter på fiskstatus (inkluderande öring, röding och abborre) baseras på ca 1000 norska sjöar och vattenprover från höstcirkulation. Slutsatsen från dessa studier var att skadade fiskpopulationer av de tre arterna knappast förekom i sjöar med $ANC \geq 20 \mu\text{eq/l}$ (figur 3). Nominellt innebär detta att alla sjöar med $ANC \geq 20 \mu\text{eq/l}$ under höstcirkulation har tillräcklig buffertkapacitet för att undvika vattenkemiska episoder som påverkar dessa fiskarter på populationsnivå. Bottenfaunainventeringen av Lien et al. (1996) fastslår att $ANC = 20 \mu\text{eq/l}$ är en nivå där man inte kunnat påvisa några allvarliga skador på evertebratfaunan i norska ytvatten.

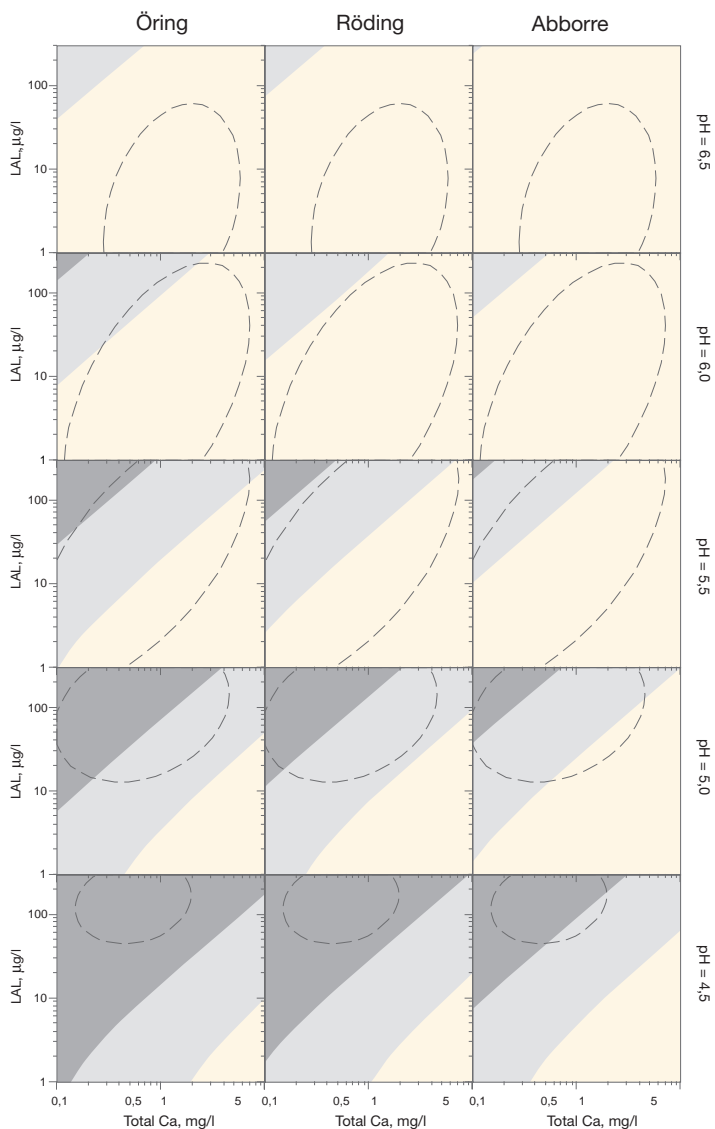
Lydersen et al. (1994b) fann att vid $\text{pH} \leq 4,75$ var LAL-koncentrationen nästan alltid $> 50 \mu\text{g Al/l}$ och de flesta sjöarna hade utslagna eller reducerade fiskpopulationer (figur 4), men att jonstyrkan (här uttryckt som Ca-koncentrationen) var viktig för toxiciteten, vilket är ett välkänt fenomen (se Cleveland et al., 1986, Wood et al., 1988, 1990). Sjöar med $\text{pH} \geq 6,0 \pm 0,25$ och Ca-koncentrationer $\geq 2 \text{ mg Ca/l}$, uppvisade sällan skadade fiskpopulationer av öring, röding eller abborre och utslagning var osannolik (Lydersen et al., 1994b). Bara några av dessa sjöar hade LAL-koncentrationer $> 80\text{--}100 \mu\text{g Al/l}$. Baserat på totalpopulationen av okalkade sjöar analyserade med avseende på pH och Ca i Sverige under 1995 års sjöinventering ($n = 3302$), hade endast 15 % av sjöarna $\text{Ca} < 2 \text{ mg/l}$, och endast 7,2 % av sjöarna hade $\text{pH} < 5,75$.

Som förväntat spelar även TOC en viktig roll för fiskstatusen. Figur 5 visar att det är relativt ovanligt att fiskpopulationerna är utslagna eller reducerade i humösa, norska sjöar (hög TOC) med $\text{pH} \geq 6 \pm 0,25$.

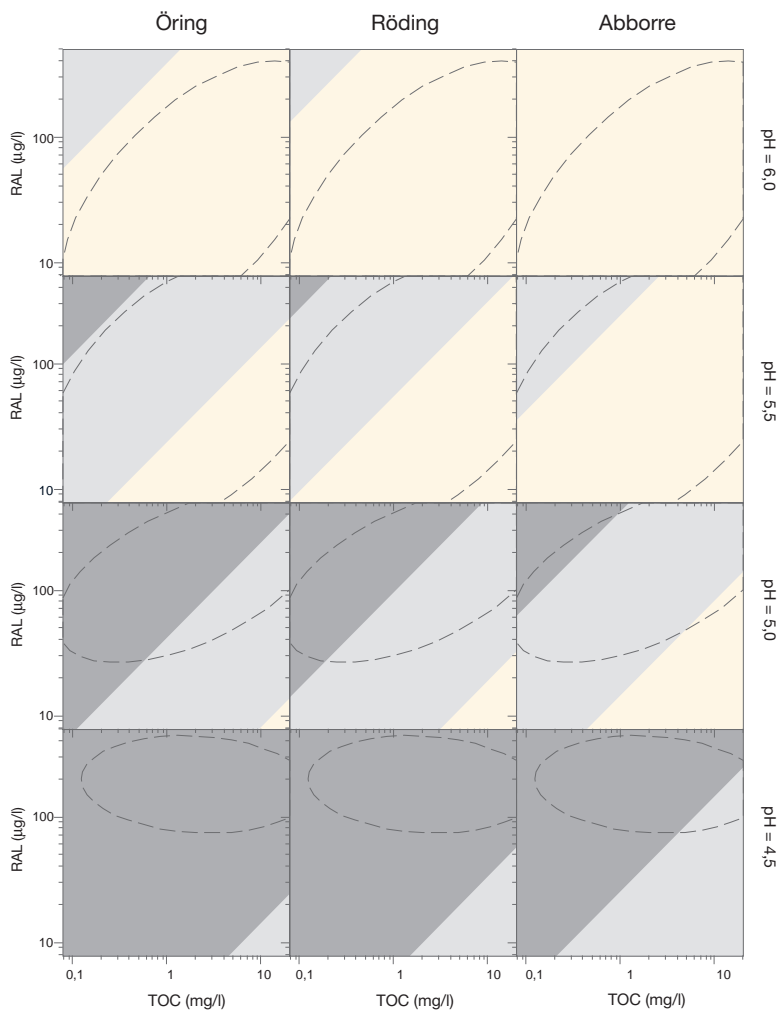
Vid sidan om högre LAL-halter vid $\text{pH} < 5$, finns det även en tendens till högre LAL-halter vid högre TOC inom pH-intervallet 5–6 (figur 6). Detta borde studeras mer i detalj, särskilt som svenska ytvatten generellt sett har högre TOC-halter än norska. Ett projekt som fokuserar på denna frågeställning presenteras i kapitel 7.4.1.



Figur 3. Buffertkapacitet (ANC) och fiskstatus (öring, röding och abborre) i norska sjöar. Kurvorna visar sannolikheten för försurningssskador som funktion av ANC. Gul: ingen minskning, Ljust grå: minskning, Mörkt grå: utrotad. Sannolikheten för opåverkad fiskstatus kan utläsas direkt ur kurvan, medan sannolikheten för minskad fiskpopulation är proportionell mot höjden på den ljusgrå ytan och sannolikheten för utrotad fiskfauna är $1-p$ (fiskstatus). Figuren är från Lydersen et al. (1994b). Vattenkemiska data från Henriksen et al. (1988) och fiskstatus från Henriksen et al. (1989) och Lien et al. (1996). **Figure 3.** ANC and fish status of brown trout, arctic char and perch in Norwegian Lakes. The curves show probability for acidification damage as a function of ANC. Yellow denotes no reduction in fish status; light grey denotes reduced fish status; dark grey denotes extinct. The probability of no reduction at a given ANC-value can be directly read from the curve, while the probability for reduced fish population is equal to the height of the light grey area, while the probability of extinct is $1-p$ (fish status). The figure is from Lydersen et al. (1994b). Water chemistry data from Henriksen et al. (1988) and fish status data from Henriksen et al. (1989) and Lien et al. (1996).

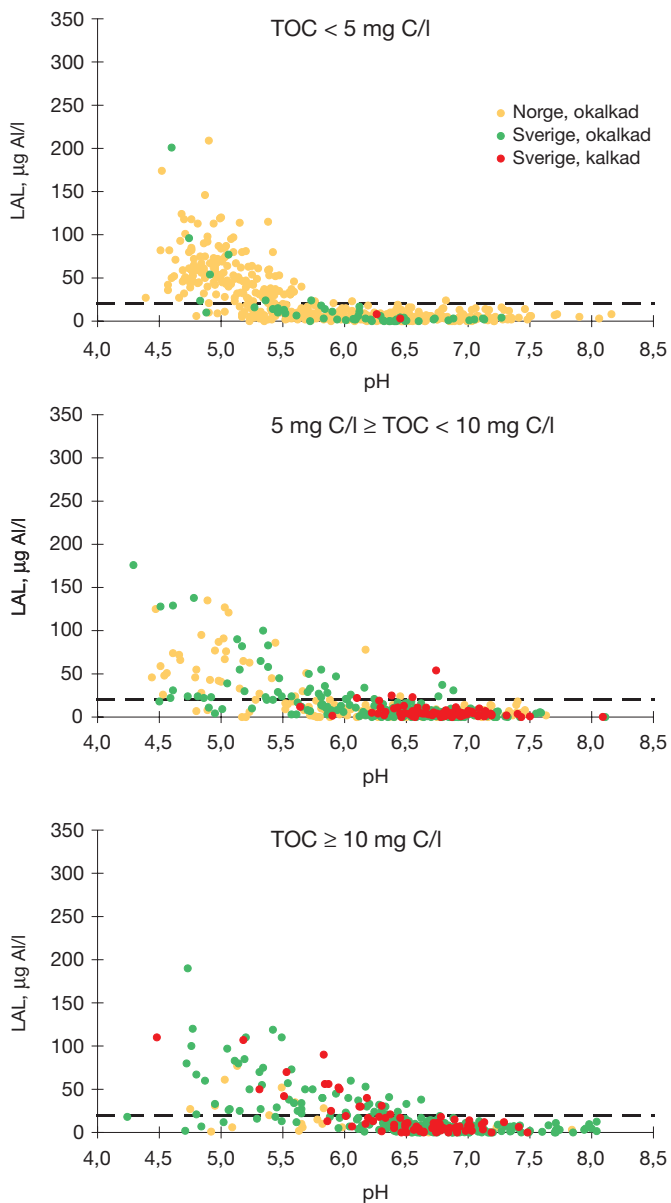


Figur 4. Modell för labilt, organiskt aluminium (LAL) och fiskstatus i Norge. 50 % sannolikhetslinjer för att fiskpopulationerna skall återfinnas i någon av följande klasser: Gul: ingen minskning, ljusgrå : minskning, mörkt grå: utrotad. Streckad linje markerar ytan där 99 % av sjöarna är lokaliserade inom de olika pH-intervallen (angivna som $\text{pH} \pm 0,25$). Figuren är från Lydersen et al. (1994b). Vattenkemiska data från Henriksen et al. (1988) och fiskstatus från Henriksen et al. (1989) och Lien et al. (1996). **Figure 4.** Labile aluminium (LAL) model and fish status in Norway (öring = brown trout, röding = arctic char and abborre = perch). 50 % probabilitylines for fish population to be in the following fish status classes: Yellow: No reduction; light grey: reduction; dark grey: extinct. Dotted line marks the area where 99 % of the lakes are located within the different pH intervals (given as $\text{pH} \pm 0.25$). The figure is from Lydersen et al. (1994b). Water chemistry data from Henriksen et al. (1988) and fish status data from Henriksen et al. (1989) and Lien et al. (1996).



Figur 5. Modell för totalt organisk kol (TOC) och fiskstatus i Norge. RAL är den totala halten laddade oorganiska och organiskt Al-föreningar. 50 % sannolikhetslinjer för att fiskpopulationerna skall återfinnas i någon av följande klasser: Gul: ingen minskning, ljus grå: minskning, mörkt grå: utrotad. Streckad linje markerar ytan där 99 % av sjöarna är lokaliserade inom de olika pH-intervallen (angivna som $\text{pH} \pm 0,25$). Figuren är från Lydersen et al. (1994b). Vattenkemiska data från Henriksen et al. (1988) och fisk status från Henriksen et al. (1989) och Lien et al. (1996).

Figure 5. Total organic carbon (TOC) model and fish status in Norway (öring = brown trout, röding = arctic char and abborre = perch). RAL is the total reactive concentration of inorganic and organic charged Al-species. 50 % probability-lines for fish population to be in the following fish status classes: Yellow: No reduction; light grey: reduction; dark grey: extinct. Dotted line marks the area where 99 % of the lakes are located within the different pH intervals (given as $\text{pH} \pm 0.25$). The figure is from Lydersen et al. (1994b). Water chemistry data from Henriksen et al. (1988) and fish status data from Henriksen et al. (1989) and Lien et al. (1996).



Figur 6. Halten labilt, organiskt aluminium (LAL) i norska och svenska okalkade och kalkade sjöar i relation till pH för tre olika TOC-klasser. Proven är från 1995. Den streckade linjen indikerar nivån för rapporterade negativa effekter på akvatiska organismer, $LAL = 20 \mu\text{g Al/l}$. Vattenkemiska data från Skjelkvåle et al. (1996, 1999). **Figure 6.** Concentration of labile aluminium (LAL) in Norwegian and Swedish non-limed and limed lakes in relation to pH for 3 different TOC-classes. Samples are from 1995. The dotted line indicates reported effects on aquatic organisms, $LAL = 20 \mu\text{g Al/l}$. Water chemistry data from Skjelkvåle et al. (1996, 1999).

KAPITEL 6.

BIOLOGISKA RISKER VID ÅTERFÖRSURNING I KALKADE OBJEKT

6.1 Metallhalter i relation till kritiska nivåer

Tabell 6 visar andelen av okalkade sjöar i Norge, Sverige och Finland, samt kalkade sjöar i Sverige under den lägsta biologiska risknivån (LBRL) för olika metaller, enligt norska och svenska bedömningsgrunder (SFT, 1997; Alm et al., 1999). Utesluts Cd, Pb och Al har väldigt få sjöar (mindre än 2 %) metallhalter högre än LBRL. Med avseende på Cd, Pb och Al hade 5 %, 7 % och 19 % av de okalkade, svenska sjöarna koncentrationer högre än LBRL (enligt de svenska LBRL-kriterierna för Cd och Pb). Skillnaderna är små mellan kalkade och okalkade sjöar även om kalkningen verkar minska överskridandet till 2 % och 14 % av sjöarna för Cd och Al, respektive, medan andelen sjöar med metallhalter högre än LBRL är nästan identisk för Pb i kalkade och okalkade sjöar. Andelen okalkade sjöar med halter över dessa LBRL-värden är något högre för Al och Pb i norska sjöar jämfört med de svenska sjöarna, men något lägre för Cd.

6.2 Aluminium (Al)

Aluminium härstammar i huvudsak från berggrund och jord. Försurning av markvattnet orsakar därför ofta ökad rörlighet för Al från de edafiska till de akvatiska miljöerna (Cronan & Schofield, 1979, Dickson, 1980, Seip et al., 1989). I den akvatiska miljön kan Al förekomma i olika fysikalisk-kemiska former, varierande i tex storlek och laddningsegenskaper (Hem & Roberson, 1967, 1990; Smith & Hem, 1972; Hem et al., 1973; Lind & Hem, 1975; Schecher & Driscoll, 1987, 88, Lydersen et al., 1994a). Al i jonform kan normalt förväntas uppträda som fria hydratiserade Al^{3+} -joner, hydroxid-, fluorid- och silikatkomplex och som sulfatkomplex i vatten med lågt pH och höga SO_4^{2-} -koncentrationer. I vatten med $pH > 6$, eller i humösa vatten, är koncentrationen av dessa monomerer låg, med dominans av polymeriserade Al-hydroxider och aggregat av kolloidala och subkolloidala organiska Al-former.

TABELL 6. Andel okalkade sjöar i Norge (n = 985; n = 514 för As), Sverige (n = 820, n = 1124 för As) och Finland (n = 462), och kalkade svenska sjöar (n = 261) under den lägsta biologiska risknivån (LBRL) enligt norska (SFT, 1997) och svenska kriterier (Alm et al., 1999). Koncentrationen för Al motsvarar labilt aluminium (LAL), den toxiska fraktionen av Al. Inga LBRL-värden används i Norge eller Sverige. De preliminära LBRL-värdena för lax (20 µg Al/l) och öring (80 µg Al/l) är satta i enlighet med studierna av Staurnes et al. (1995) och Lydersen et al. (1994b). LAL-intervallet 20–80 µg Al/l representerar det haltområde där biologiska effekter kan förväntas i nordiska ytvatten. *TABLE 6. Percentage of non-limed lakes in Norway (n = 985, n = 514 for As), Sweden (n = 820, n = 1124 for As) and Finland (n = 462), and limed Swedish lakes (n = 261) below the lowest biological risk levels (LBRL) according to Norwegian (SFT, 1997) and Swedish criteria (Alm et al., 1999). The concentration for Al is labile aluminium (LAL), the toxic fraction of Al. No LBRL-values for LAL are established in Norway or Sweden. Thus, the tentative LBRL-values for Atlantic salmon (20 µg Al/l) and brown trout (80 µg Al/l) are according to the studies by Staurnes et al. (1995) and Lydersen et al. (1994b). The LAL interval 20–80 µg Al/l should therefore represent the concentration range where biological effects should be expected in Nordic surface waters.*

ELEMENT	LAND	LBRL µg/l	Andel sjöar under LBRL (%)			
			Norge okalkad	Sverige okalkad	Sverige kalkad	Finland okalkad
Zn	Norge	50	99,8	99,6	99,6	99,8
	Sverige	20	99,3	99,3	98,9	99,4
Cd	Norge	0,2	99,5	98,6	98,9	99,8
	Sverige	0,1	96,6	95,5	97,7	99,4
Cu	Norge	3,0	99,3	98,4	99,6	99,1
	Sverige	3,0	99,3	98,4	99,6	99,1
Pb	Norge	2,5	98,4	98,2	98,1	99,8
	Sverige	1,0	91,5	93,0	93,5	98,3
Ni	Norge	5	99,8	99,6	99,6	98,9
	Sverige	15	100	99,8	100	99,4
Cr	Norge	10	100	99,8	100	100
	Sverige	5	99,9	99,6	100	100
As	Norge					
	Sverige	5	99,8	99,8	100	100
Al	<i>lax, mört</i>	20	76,9	80,7	86,0	<i>n,a</i>
	<i>öring, abborre</i>	80	95,5	91,4	92,4	<i>n,a</i>

Halten och den kemiska förekomstformen av Al i mark- och ytvatten beror i hög grad på pH, temperatur och koncentrationen av oorganiska och organiska ligander. Detta har avgörande ekologisk betydelse eftersom de giftiga formerna av Al är de oorganiska monomera och polymera katjoniska Al-formerna (se kunskapsammansättning av Lydersen, 1992). Gälarnas

yttskikt förefaller vara det huvudsakliga målorganet och katjonbyte på gälarnas ytmembran är avgörande för Al-toxiciteten hos akvatiska organismer. Det är sannolikt därför som högre Ca-halter och/eller högre jonstyrka reducerar giftigheten hos Al.

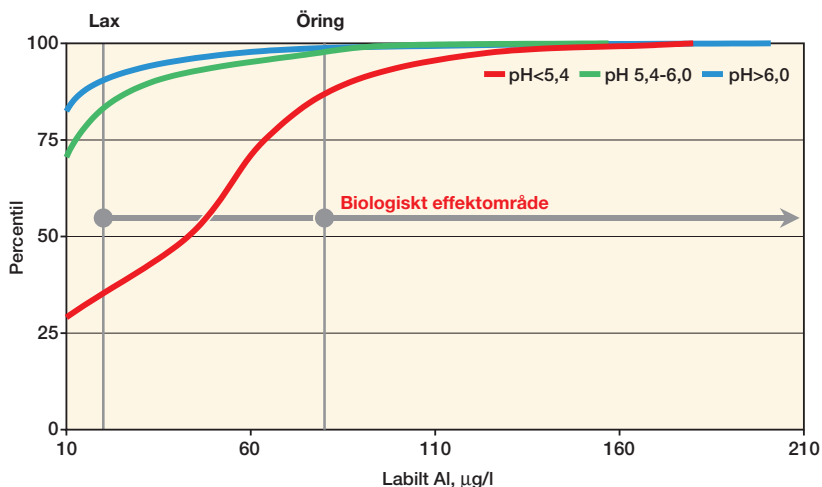
Baserat på dagens kunskap antar vi att laxens smoltifiering representerar det mest känsliga biologiska stadiet i Skandinaviska ytvatten, med LAL som den dominerande giftiga formen. Baserat på Staurnes et al. (1995) kan vi anta negativa effekter i laxälvar vid oorganiska Al-halter (LAL) runt 20 µg Al/l. Eftersom mört också är mycket känslig för Al (Polèo et al., 1997), har vi valt samma LBRL-värde för denna art. För vattensystem som aldrig burit dessa arter kan något högre LAL-halter accepteras. Även om vi är medvetna om toleransskillnader mellan arter och stammar, antar vi att LAL-halter > 80 µg Al/l (se Lydersen et al., 1994b) kan vara högst kritiska för sötvattensfiskar som elritsa, abborre, harr, öring och röding. Negativa biologiska effekter kan därför förväntas hos olika fiskarter inom haltintervallet 20–80 µg LAL/l. Data från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjellkvåle et al., 1996) visar att 23 % av de norska sjöarna och 19 % av de okalkade svenska sjöarna hade LAL-koncentrationer högre än det förväntade lägsta LBRL-värdet, dvs 20 µg LAL/l (tabell 5 och 6). För sjöar med pH > 5,4 hade fortfarande ca 10 % av sjöarna LAL-halter > 20 µg/l. I sjöar med pH < 5,4 överskred nästan två tredjedelar (62 %) av sjöarna detta LBRL-värde (se tabell 7 och figur 7). Detta bekräftar betydelsen av aluminium som den viktigaste metallen för att skapa toxicitet i försurade norska och svenska ytvatten.

TABELL 7. Andel (%) av icke kalkade sjöar i Norge och Sverige (n = 1524) under den lägsta biologiska risknivån (LBRL) för labilt, oorganiskt aluminium för lax/mört (20 µg LAL/l) och för öring/abborre (80 µg LAL/l). Se tabell 6 för ytterligare kommentarer. *Table 7. Percentage of non-limed lakes in Norway and Sweden (n = 1524) below the lowest biological risks levels (LBRL) of labile aluminium for Atlantic salmon and roach (20 µg LAL/l) and for brown trout (80 µg LAL/l). Further comments to table, see Table 6.*

pH-intervall	n	Lax/Mört	Öring/Abborre
pH: < 5,4	242	38,0 %	47,1 %
pH: ≥ 5,4 – 6,0	199	89,9 %	93,5 %
pH: ≥ 6,0	1983	90,7 %	96,4 %

Ungefär 15 % av de svenska kalkade sjöarna hade LAL > 20 µg under 1995 års sjöinventering (figur 8), vilket indikerar att dessa kalkade sjöar inte uppnått optimal kemisk vattenkvalitet för lax och/eller mört.

Orsaken till varför vissa kalkade sjöar hade LAL-halter högre än LBRL kan vara måttligt till höga TOC-värden, långsam utfällningskinetik för LAL och/eller helt enkelt reducerad effekt av kalkningen med tiden i objekt som inte kontinuerligt kalkas.



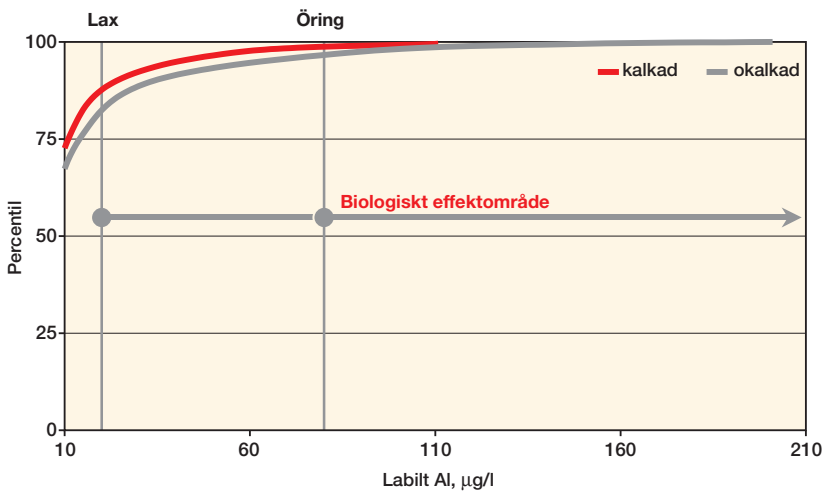
Figur 7. Kumulativ frekvensfördelning av labilt Al (LAL) i norska och svenska sjöar i tre pH-klasser. Data från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996). pH < 5,4, n = 242; 5,4 ≤ pH < 6,0, n = 199; pH ≥ 6,0 n = 1083. **Figure 7.** Percentile distribution of labile Al in Norwegian and Swedish lakes in three pH classes. Data from the Nordic Lake survey 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996). pH < 5.4, n = 242; 5.4 ≤ pH < 6.0, n = 199; pH ≥ 6.0 n = 1083.

Ungefär 15 % av sjöarna med hög TOC-halt (≥ 10 mg C/l) och 20 % av sjöarna med låg (< 5 mg C/l) hade LAL-koncentrationer > 20 µg Al/l, men ungefär 25 % av sjöarna med måttlig TOC-halt (5–10 mg C/l) föll inom denna kategori (figur 9).

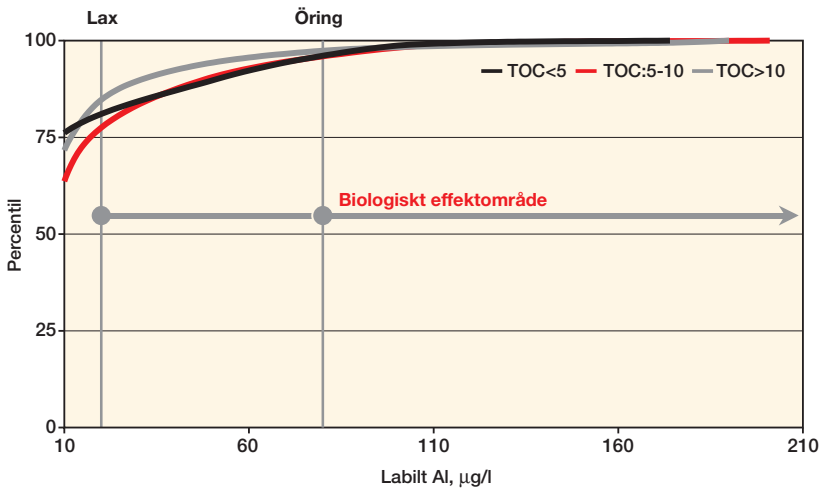
Koncentrationerna av LAL i återförsurade, kalkade sjöar i den nordiska sjöinventeringen (Henriksen, 1998; Skjelkvåle et al., 1999) indikerar ingen dramatisk effekt av försurningen utöver vad som kan förväntas av den uppnådda pH-nivån. Ökad remobilisering av LAL från avrinningsområdet, sjösedimenten och/eller bäckbotten (metallbombhypotesen) skall därför inte förväntas när kalkade objekt återförsuras. Även Hindar & Lydersen (1995) fastslog att återförsurning av kalkade objekt inte kommer att medföra någon dramatisk ökning i koncentrationen av Al. Halten oorganiskt Al kommer relativt snabbt att bli som före kalkningen eller till och med lägre. Det finns åtminstone två skäl till varför lägre LAL-värden förväntas efter återförsurning:

- 1) Återförsurning av kalkade objekt kan under en viss period orsaka lägre LAL-halter på grund av kvardröjande effekter av kalkningen i sig själv. Denna effekt kan vara under dagar/veckor efter att kalkningen upphört i rinnande vatten, från månader till år i sjöar och under många år i vissa markkalkade objekt.
- 2) En generellt lägre LAL-halt jämfört med innan kalkning kan förväntas eftersom nedfallet av försurande ämnen har minskat signifikant under de senaste åren. Detta har orsakat en signifikant minskning i LAL i de flesta försurade ytvatten i Norge (se tabell 2). Denna minskning borde även förväntas i svenska ytvatten.

Det är emellertid ingen tvekan om att återförsurning av tidigare kalkade vatten och tillrinningsområden kan orsaka negativa biologiska effekter på det akvatiska livet, eftersom LAL-halten i ytvatten är mycket pH-känslig inom det aktuella pH-intervallet, dvs pH 4,0–5,5. Enligt tabell 7 borde återförsurnings-pH inte vara lägre än 5,4 för att man ska undvika alltför stora ekologiska effekter på fisk och andra organismer. Undantag skulle vara vatten med naturligt låga pH-nivåer, som en viss andel av sjöarna med hög TOC-halt.



Figur 8. Kumulativ frekvensfördelning av labilt Al (LAL) i kalkade (n=157) och okalkade (n = 555) svenska sjöar. Data från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996). **Figure 8.** Percentile distribution of labile Al (LAL) in limed (n = 157) and not limed (n = 555) Swedish lakes. Data from the Nordic Lake Survey, 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996).

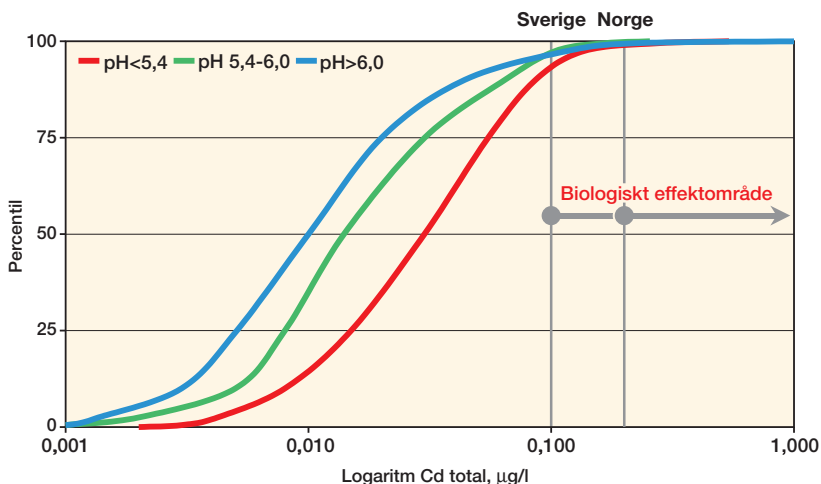


Figur 9. Kumulativ frekvensfördelning av labilt Al (LAL) i norska och svenska sjöar baserade på tre TOC-klasser (TOC i mg/l). Data från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996). TOC < 5, n = 849; 5 ≤ TOC < 10, n = 459; TOC ≥ 10, n = 219. **Figure 9.** Percentile and distribution of labile Al in Norwegian and Swedish lakes in three TOC classes (TOC in mg C/l). Data from the Nordic Lake survey 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996). TOC < 5, n = 849; 5 ≤ TOC < 10, n = 459; TOC ≥ 10, n = 219.

6.3 Kadmium (Cd)

Den huvudsakliga källan för tillförsel av Cd till ytvatten är atmosfäriskt nedfall på tillrinningsområdet och direkt på sjöytan. Höga Cd-halter i sura sjöar orsakas normalt inte av att Cd remobiliseras från sedimenten utan är främst ett resultat av minskad utsedimentering från vattenmassan. Eftersom omsättningstiden för Cd normalt är relativt kort, särskilt i sura system, är tillförseln via nedfall avgörande för sjökoncentrationen (se Lydersen et al., manuskript). Nedfallet av Cd har minskat i de flesta områden i Skandinavien under senare år. I Norge har våtdepositionen av Cd minskat med 50–80 % från 1978 till 1996 (Tørseth & Manø, 1997) och i Sverige med 25–53 % från 1984 till 1996 (data från IVL).

Genom att dela in sjöarna i 1995 års nordiska sjöinventering i TOC- och pH-klasser, är det uppenbart att pH spelar en viktig roll för Cd-halten i ytvatten (figur 10 och 11). För norska och svenska sjöar med pH < 5,4 är den mediana Cd koncentrationen 0,030 µg Cd/l, medan motsvarande halt i pH-klassen 5,4–6,0 och pH-klassen ≥ 6 är 0,014 respektive 0,010 µg Cd/l.



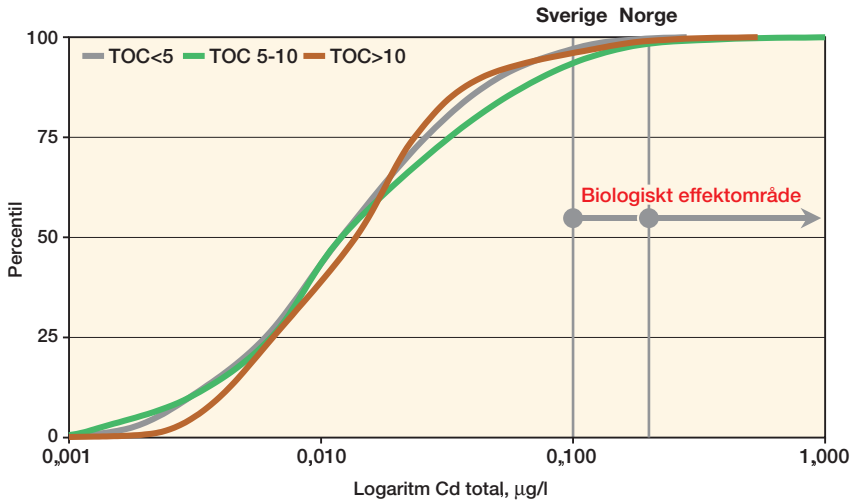
Figur 10. Kumulativ frekvensfördelning av totalhalten Cd i norska och svenska sjöar i tre pH-klasser. Data från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996). pH < 5,4, n = 250; 5,4 ≤ pH < 6,0, n = 204; pH ≥ 6,0 n = 1090.

Figure 10. Percentile distribution of total Cd in Norwegian and Swedish lakes based on three pH classes. pH < 5.4, n = 250; 5.4 ≤ pH < 6.0, n = 204; pH ≥ 6,0 n = 1090. Data from the Nordic Lake Survey, 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996).

Koncentrationen TOC i sjöar verkar ha mindre eller ingen effekt på Cd-nivån i ytvatten (figur 11). Den lokala geologin är, precis som för Zn, viktig för förekomsten av höga Cd-halter i vissa ytvatten.

Den mest giftiga formen av Cd är den hydratiserade fria metalljonen, Cd^{2+} . Denna jon är den enda kvantitativt betydelsefulla oorganiska formen i pH-intervallet 4,5–7,0. Kadmiumtoxiciteten minskar markant vid närvaro av organiska, komplexbildande ligander (Wren & Stevenson, 1991). Cd-halter < 0,1 µg/l anses inte vara skadliga för akvatiska organismer, men värden mellan 0,1 och 1,0 µg/l kan störa reproduktionen hos vissa arter, och Cd > 1 µg/l är toxiskt för många vattenlevande organismer (se Eisler, 1985; Spry & Wiener, 1991; Wren & Stephenson, 1991; Lydersen et al., 2000).

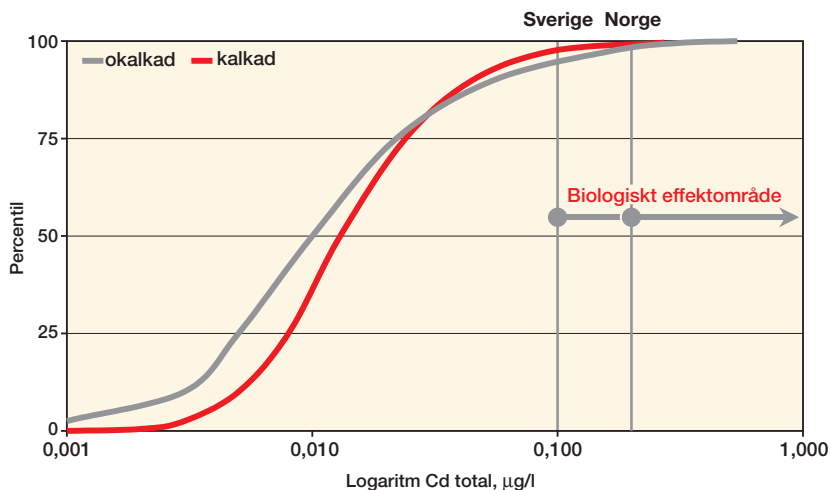
Den lägsta biologiska risknivån (LBRL) för Cd i ytvatten i Norge är 0,2 µg Cd/l (SFT, 1997), medan motsvarande LBRL-värde är 0,1 µg Cd/l i Sverige (Alm et al., 1999). Baserat på den nordiska sjöinventeringen 1995 (Skjelkvåle et al., 1999), var mediankoncentrationen av Cd i Norge, Sverige och Finland 0,014, 0,010 respektive 0,011 µg Cd/l. Eftersom Norge har det största antalet sura sjöar och även den största ytan med nedfall av starka syror, skall de högsta halterna av Cd förväntas i norska sjöar. Medianhalten i kalkade svenska vatten var 0,013 µg Cd/l.



Figur 11. Kumulativ frekvensfördelning av totalhalten Cd i norska och svenska sjöar i tre TOC-klasser (TOC i mg/l). Data från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996). TOC < 5, n = 915; 5 ≤ TOC < 10, n = 427; TOC ≥ 10, n = 202.
Figure 11. Percentile distribution of total Cd in Norwegian and Swedish lakes in three TOC classes (TOC in mg C/l). TOC < 5, n = 915; 5 ≤ TOC < 10, n = 427; TOC ≥ 10, n = 202. Data from the Nordic Lake Survey, 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996).

Detta är något högre jämfört med de okalkade svenska sjöarna (figur 12). Orsaken är troligtvis att dessa sjöar var relativt sura innan de började kalkas. Enligt den nordiska sjöinventeringen 1995 (Skjelkvåle et al., 1999), hade de flesta sjöarna i Sverige och Norge Cd-halter under LBRL-värdena (tabell 6).

Det finns inget bra bevis för att återförsurning av kalkade sjöar skulle öka Cd-halterna om pH efter återförsurningen inte blir lägre än 5,0–5,5 och att det atmosfäriska nedfallet av Cd inte ökar. Många sjöar i Norge och Sverige ligger relativt nära LBRL-värdet 0,1 µg Cd/l, vilket indikerar att mindre ökning av Cd-koncentrationerna i dessa sjöar kan få biologiska konsekvenser. Å andra sidan, baserat på litteratursammanställningen av Lydersen et al. (manuskript), indikerar flera studier en viss adaptation till något högre Cd-nivåer, såväl som ökad tolerans för Cd vid lägre pH jämfört med högre. Om det sker en viss ökning i Cd-halt under återförsurningen, kan den högre Cd-toleransen vid lägre pH eventuellt kompensera för denna ökning. Eftersom de totala Cd-nivåerna i vissa sjöar i Sverige och Norge är nära eller över den antagna biologiska effektnivån, borde analytisk speciering av Cd utföras i dessa sjöar, eftersom endast de monomera Cd²⁺-jonerna är akut toxiska. Alla data på metaller från den nordiska sjöinventeringen avser totalkoncentrationer.



Figur 12. Kumulativ frekvensfördelning av totalhalten Cd i kalkade ($n=261$) och okalkade ($n=820$) svenska sjöar. S och N visar de kritiska koncentrationerna för akvatiska organismer som anses gälla i Sverige respektive Norge. Data från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996). **Figure 12.** Percentile distribution of total Cd in limed ($n = 261$) and not limed ($n = 820$) Swedish lakes. S and N show the assessed critical concentrations for aquatic life in Norway and Sweden. Data from the Nordic Lake Survey, 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996).

6.4 Bly (Pb)

Den huvudsakliga källan för tillförsel av bly till ytvatten är atmosfäriskt nedfall på tillrinningsområdet och direkt på sjöytan. På grund av den starka kopplingen mellan Pb och naturliga, organiska ämnen transporteras Pb till ytvatten främst som organiska Pb-komplex. Inom normala pH-värden i ytvatten har pH liten inverkan både på remobiliseringen från sedimenten och för sedimentationen av Pb. Det atmosfäriska nedfallet av Pb, som minskat signifikant under senare år, är därför den viktigaste faktorn för Pb-koncentrationen i ytvatten. I Norge har våtdepositionen minskat med 60–80 % från 1978 till 1996 (Tørseth & Manø, 1997) och i Sverige med 48–76 % från 1984 till 1996 (data från IVL). Redan 1985 rapporterade Renberg minskande Pb-halter i svenska sjösediment.

Data från de svenska och norska sjöinventeringarna 1995 (Skjelkvåle et al., 1999) visar relativt tydliga samband mellan Pb-halt i ytvatten och pH respektive TOC (figur 13 och 14). Delas sjöarna in i tre pH-klasser, var mediankoncentrationen för Pb i den lägsta pH-klassen ($\text{pH} < 5,4$) $0,66 \mu\text{g Pb/l}$, medan den i de mellersta ($\text{pH} 5,4\text{--}6,0$) och högsta pH-klasserna ($\text{pH} \geq 6,0$) var $0,27$ respektive $0,11 \mu\text{g Pb/l}$. Delas de svenska och norska sjöarna in i

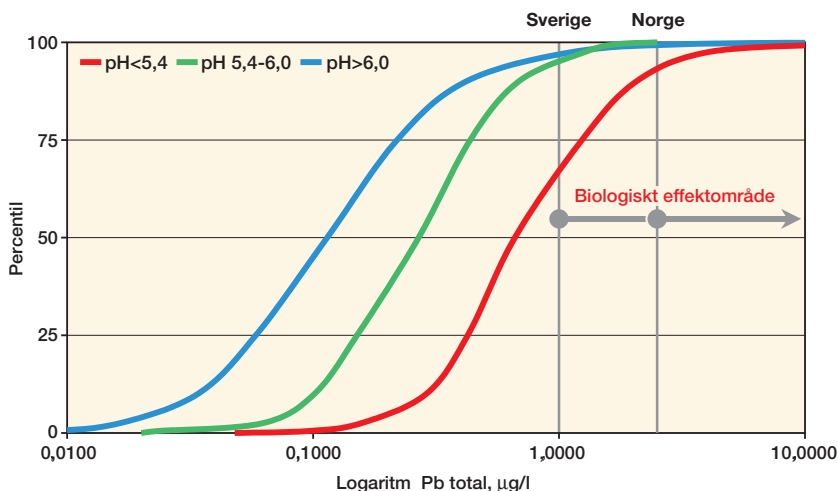
TOC-klasser var den mediana Pb-koncentrationen i den lägsta TOC-klassen (TOC < 5 mg C/l) 0,13 µg Pb/l, medan den i de mellersta (5–10 mg C/l) och högsta TOC-klasserna (\geq 10 mg C/l) var 0,17 resp 0,32 µg Pb/l. Baserat enbart på kemiska överväganden var det positiva sambandet mellan TOC och Pb väntat, men det till och med mer uttalade sambandet mellan pH och Pb förväntades inte. Vi antar att det starka pH-sambandet orsakas av den starka kopplingen mellan atmosfäriskt nedfall av stark syra och Pb. Det är därför svårt att särskilja pH-effekten från effekten av det atmosfäriska nedfallet av Pb. Orsaken till varför Pb-halten är så starkt kopplad till pH i vattnet samt vilka de kemiska förekomstformerna för Pb är i ytvatten behöver dock studeras ytterligare (se kapitel 7.4.3).

Kalkade svenska sjöar har normalt högre Pb-koncentrationer än okalkade svenska sjöar. Den mediana Pb-halten i kalkade sjöar var sålunda 0,27 µg Pb/l jämfört med 0,15 µg Pb/l i okalkade sjöar (figur 15). Detta indikerar att många sjöar i de mest luftförorenade områdena i Sverige är kalkade, men också att kalkning vanligtvis inte är särskilt effektiv när det gäller att fälla ut/fastlägga metaller med stark affinitet till organiskt material, som t ex Pb.

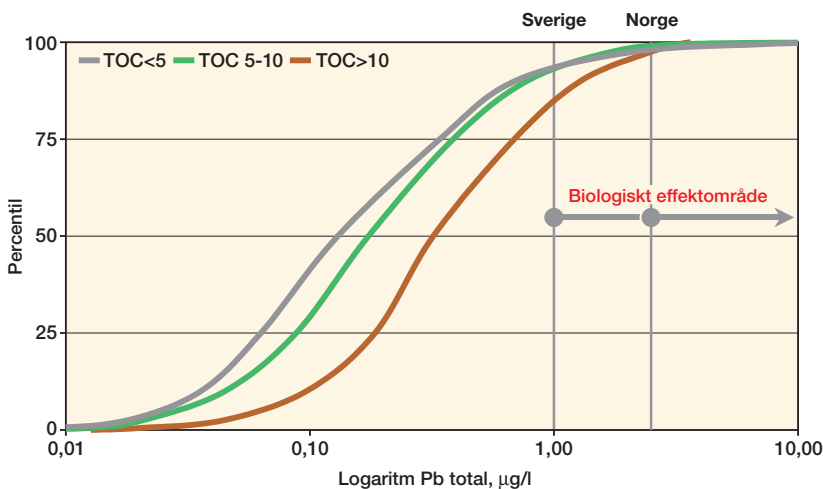
De mest biotillgängliga och toxiska oorganiska formerna av Pb i svagt sura sötvatten är Pb^{2+} , PbCl^+ and PbOH^+ (se Eisler, 1988), men några organiska Pb-komplex som tetraetyl- och tetrametyl-Pb rapporteras också vara akut toxiska (Eisler, 1988). Toxiciteten av komplexbundet bly till naturliga organiska syror har inte undersökts. Trots det antar vi att Pb associerat till organiska föreningar är mindre toxisk eller till och med ofarligt för det akvatiska livet, vilket oftast gäller för många andra tungmetaller (Lydersen et al., manuskript).

Biologiska effekter av Pb rapporteras förekomma vid koncentrationer mellan 5 och 10 µg Pb/l (se Eisler, 1988; Spry & Wiener, 1991; Wren & Stephenson, 1991; Lydersen et al., 2000) i lågalkalina vatten. Den lägsta biologiska risknivån för Pb i ytvatten i Norge är 2,5 µg Pb/l (SFT, 1997), medan motsvarande värde i Sverige är 1 µg Pb/l (Alm et al., 1999).

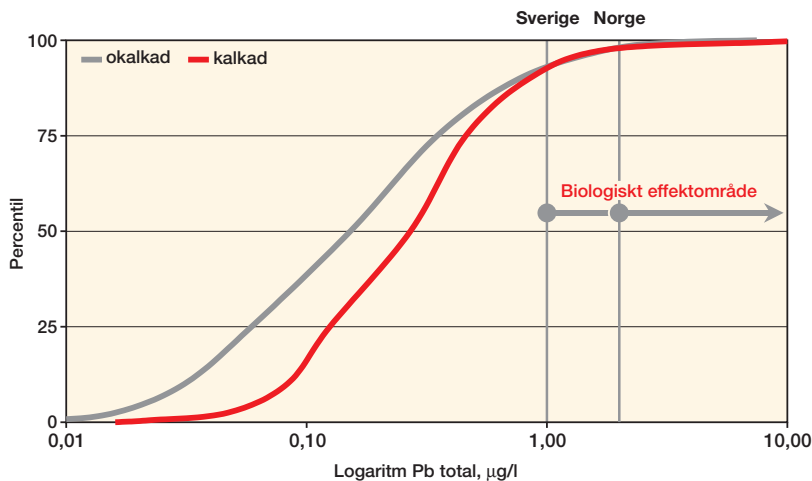
Baserat på toxicitetskriterierna i Sverige och Norge uppvisar endast ett fåtal sjöar Pb-halter som skulle kunna ge upphov till negativa effekter på det akvatiska livet. Den nordiska sjöinventeringen 1995 (Skjelkvåle et al. 1999) visade också att de kalkade sjöar som genomgått återförsurning inte uppvisat någon extrem ökning i Pb-halt. Det är därför osannolikt att signifikanta förändringar i Pb-halter skulle uppträda i kalkade sjöar som återförsuras till pH > 5. Det är också viktigt att understryka att Pb inte biomagnifieras i den akvatiska näringskedjan, som t ex Hg gör.



Figur 13. Kumulativ frekvensfördelning av totalhalten Pb i norska och svenska sjöar i tre pH-klasser. Data från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996).). pH < 5,4, n = 250; 5,4 ≤ pH < 6,0, n = 204; pH ≥ 6,0 n = 1090. **Figure 13.** Percentile distribution of total Pb in Norwegian and Swedish lakes in three pH classes. pH < 5.4, n = 250; 5.4 ≤ pH < 6.0, n = 204; pH ≥ 6.0 n = 1090. Data from the Nordic Lake Survey, 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996).



Figur 14. Kumulativ frekvensfördelning av totalhalten Pb i norska och svenska sjöar baserade på tre TOC-klasser (TOC i mg/l). Data från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996).). TOC < 5, n = 915; 5 ≤ TOC < 10, n = 427; TOC ≥ 10, n = 202. **Figure 14.** Percentile distribution of total Pb in Norwegian and Swedish lakes based on 3 TOC classes (TOC in mg C/l). TOC < 5, n = 915; 5 ≤ TOC < 10, n = 427; TOC ≥ 10, n = 202. Data from the Nordic Lake Survey, 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996).



Figur 15. Kumulativ frekvensfördelning av totalhalten Pb i kalkade (n=261) och okalkade (n=820) svenska sjöar. Figuren visar de kritiska koncentrationerna för akvatiska organismer som anses gälla i Sverige respektive Norge. Data från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996). **Figure 15.** Percentile distribution of total Pb in limed (n = 261) and not limed (n = 820) Swedish lakes. The figure shows the assessed critical concentrations for aquatic life in Norway and Sweden. Data from the Nordic Lake Survey, 1995 (Henriksen et al., 1998; Skjelkvåle et al., 1996).

6.5 Metylkvicksilver (MeHg)

Egenskaperna hos Hg skiljer sig från de andra metallerna i många avseenden. De mest toxiska Hg-formerna är organiskt bundna som t ex metylkvicksilver (MeHg), som biomagnifieras i näringskedjan och är av större betydelse för människors hälsa och för topp-predatorer som uter och rovfåglar snarare än för de limniska organismerna i allmänhet.

Många regionala sjöinventeringar har visat att Hg-nivån i fisk varierar påtagligt mellan sjöar inom begränsade områden med samma nivå på det atmosfäriska Hg nedfallet. Hg-koncentrationen i fisk varierar t ex med en faktor >10 i svenska sjöar, medan våtdepositionen varierar med en faktor < 4 (Lindqvist, 1991). Eftersom Hg i fisk i huvudsak utgörs av MeHg är det uppenbart att biotillgängligheten av Hg belastningen är viktigare än själva belastningen, åtminstone i ett kortare tidsperspektiv. Den årliga Hg-belastningen överskrider ofta det totala Hg-förrådet i vattenpelaren med en faktor > 20. Både det atmosfäriska nedfallet och tillförseln via tillrinnande vatten-

drag är i sig tillräckligt stora för att förklara hela MeHg-förrådet i vattenpelaren, inklusive biota (Meili, 1991b). Snabba omsättningsprocesser snarare än belastningen verkar därför avgöra MeHg-koncentrationerna i ytvatten. Detta indikerar att MeHg-omsättningen slutgiltigt bestäms av de kemiska förhållandena, sammansättningen på det organiska deutritusmaterialet, mikrobiell aktivitet och förhållandet mellan primär och heterotrof produktion på de lägre trofiska nivåerna (Lindqvist, 1991).

Tabell 8 visar intervallet för Hg i olika delsystem i 8 olika svenska källsjöar lokaliserade i den boreala skogsregionen. Det är uppenbart att bioackumuleringen är mycket stor (>1000-faldig ökning) mellan sjövattnet och de flesta organismer. Det är också mycket högre Hg-halter i rovdjuren jämfört med deras byten, vilket visar biomagnifieringen av Hg.

Budgetberäkningar av Meili (1991b) indikerar att mer än hälften av MeHg-förrådet i vattenpelaren är uppbundet i fiskpopulationen. Vanligtvis ackumuleras Hg i huvudsak från födan (> 90 %) och mindre via direkt upptag från vattnet. Den mest betydelsefulla faktorn som påverkar MeHg-halten i fisk är därför näringsvävens struktur. Ett ökat antal trofiska nivåer ökar biomagnifieringen. Den trofiska nivån och MeHg-halten i det dominerande bytet är därför avgörande för MeHg koncentrationen i topp-predatorn (Spry & Wiener, 1991; Lindqvist, 1991; Parkman, 1993; Parkman & Meili, 1993, 1997, Meili, 1997).

TABELL 8. Hg-intervall i olika delsystem i 8 svenska källsjöar i den boreala skogsregionen. *TABLE 8. Range of Hg in different compartments of 8 Swedish headwater lake ecosystems in the boreal forest region (modified from Lindqvist, 1991).*

DELSYSTEM	INTERVALL	ENHET
Sjövatten, Hg-total	0,8-10	ng/l
Sjövatten, MeHg	0,04-0,8	ng/l
Sediment	0,08-0,3	mg/kg torrsvikt
Zooplankton	0,07-0,7	mg/kg torrsvikt
Makrovertebrater	0,02-6	mg/kg torrsvikt
Mört (liten)	0,4-2	mg/kg torrsvikt
Mört (stor)	0,4-4	mg/kg torrsvikt
Abborre (liten)	0,2-2	mg/kg torrsvikt
Abborre (stor)	0,6-6	mg/kg torrsvikt
Gädda (liten)	1-5	mg/kg torrsvikt
Gädda (stor)	3-15	mg/kg torrsvikt

Meili (1991c) visade att överföringen av MeHg mellan en trofisk nivå och en annan (seston, zooplankton, små zooplanktonätande fiskar och fiskätande fiskar) resulterar i en tämligen konstant upplagringsfaktor på ca 3,3 mellan närliggande nivåer oberoende av sjötyp, trofinivå, djurstorlek och -ålder. Denna studie var baserad på fyra oligo-mesotrofa, svenska skogssjöar (pH 5,2–7,6). Han ersatte den traditionella koncentrationsenheten med en kvot mellan MeHg och kväve (MeHg/N). Skillnaderna i MeHg/N-kvoten hos mikroseston i basen på näringskedjan kunde förklara variationen i näringsvävens kontamineringsgrad i närliggande sjöar av olika karaktär.

Många studier pekar ut sjöarnas pH, alkalinitet, kalciumhalt, vattenomsättningstid, humusbelastning och produktivitet som viktiga faktorer som påverkar variationen i bioackumulering av MeHg i fisk (Håkanson et al., 1990; Verta, 1990; Spry & Wiener, 1991; Lindqvist, 1991; Haines et al., 1994). Det är emellertid en hög grad av samvariation mellan pH och dessa faktorer, vilket gör det osäkert i vilken utsträckning pH ensamt påverkar MeHg-innehållet i fisk (Meili, 1991a, b).

Effekten på Hg av sjökalkning och andra pH-reglerande behandlingar har studerats inom olika svenska forskningsprojekt (t ex Håkanson et al., 1991; Meili, 1995). Utvärderingarna har emellertid vanligtvis baserats på ett begränsat antal sjöar och en begränsad tidsperiod efter behandlingen. Nyligen har en mer omfattande utvärdering gjorts av kalkningens effekter på MeHg-koncentrationen i gädda (Andersson & Lundberg, 1996). Studien inkluderar 140 svenska sjöar med avsaknad av påverkan från lokala utsläppskällor av Hg, undersökta under perioderna 1981–87 och 1988–95. Endast sjöar med minst tre år mellan fiskena ingick i studien.

Resultaten visar att MeHg-halten i gädda har minskat med ca 20 % mellan de två perioderna i hela sjöpopulationen ($n = 140$), såväl i de kalkade ($n = 39$) som i de okalkade ($n = 48$) sjöarna. Minskad tillförsel av atmosfäriskt Hg nedfall under 1990-talet och klimatvariationer antas vara orsaken till minskningarna (Andersson & Lundberg, 1996).

De två populationerna av kalkade och okalkade sjöar var inte skeva med avseende på geografisk fördelning, tidpunkt för provtagning eller pH. De kalkade sjöarna hade före behandlingen samma pH som de okalkade sjöarna. Analys av två delpopulationer med 20 sjöar var från varje kategori, i pH-intervallet 5,5–6,3 före behandling, visade samma haltnedgång i båda grupperna. Det fanns dock statistiska indikationer ($p < 0,1$) på att fem överkalkade sjöar hade en större nedgång än de okalkade (Andersson &

Lundberg, 1996). Uppenbarligen har ökat pH till följd av kalkning mycket litet inflytande på MeHg-halten i gädda. Andra faktorer förefaller vara viktigare för variationen inom varje sjö mellan åren.

Några av de studerade sjöarna hade våtmarkkalkats ($n=18$) och skogsmarkkalkats ($n=4$). Ingen av dessa delpopulationer uppvisade någon minskning i MeHg-halt i gädda, vilket indikerar att biotillgängligt Hg mobiliserats från tillrinningsområdet även efter kalkning (Andersson & Lundberg, 1996).

Minskat pH orsakat av återförsurning skall därför inte förväntas att påtagligt påverka den totala Hg-koncentrationen i sjöar och vattendrag på grund av förändrade interna processer, som t ex ökade utläckage från sedimenten. Andra faktorer än pH, som t ex förändringar i tillförseln av organiskt material från omkringliggande mark orsakat av klimatiska variationer, är mycket viktigare för Hg-tillförseln och därmed Hg-koncentrationerna i sjöar. Upphörd våtmarks- och skogsmarkskalkning kan minska Hg tillförseln till ytvatten som ett resultat av minskad mineralisering och produktion av vattenlösliga humus-Hg komplex vid lägre pH.

På liknande grunder förväntas inte återförsurning påtagligt förändra MeHg-nivåerna i limniska organismer förutom i några mycket känsliga system där ökad MeHg-halt i gädda och andra rovdjur kan förväntas. I dessa system måste produktiviteten eller näringsvävens struktur förändras i takt med att vattnen återförsuras. Ett scenario är att topp-predatorerna blir mer fiskätande, t ex om beståndet av fiskätande abborre ökar. Sjöar som förlorat eller påtagligt minskat sin mörtpopulation under försurningen, men återhämtat sig på grund av kalkning, kan komma att bete sig på detta sätt.

Antalet sjöar känsliga för återförsurning och förändringar i trofisk struktur är okänt. Beaktar man att ca 60 % av de kalkade sjöarna inte var särskilt sura ($\text{pH} > 5,5$) före kalkning (Wilander et al., 1995) och att det atmosfäriska nedfallet av starka syror minskat påtagligt (50 %) sedan 1980-talet, torde antalet känsliga sjöar vara mindre idag än för 10 år sedan. Känsliga sjöar är primärt lokaliserade i de mest försurade områdena i Skandinavien, där förändringar i trofisk struktur kan förväntas på grund av återförsurningen.

Avslutad kalkning av våtmarker och skogsmark kan inte förväntas ge någon negativ effekt på MeHg-halten i fisk och andra akvatiska organismer. Det är mer troligt att positiva effekter kan förekomma, eftersom det är sannolikt att tillförseln av biotillgängligt Hg från tillrinningsområdet minskar.

6.6 Frigörelse av metaller från sediment

En litteratursammanställning av Nelson and Campbell (1991) fastslog att även om laboratorieförsök indikerar att vissa spårmetaller kan mobiliseras från sjösediment vid låga pH-värden, indikerar fältmätningar att sedimentens porvatten inte är tillräckligt sura för att metallerna skall mobiliseras. Det är dessutom inte troligt att sedimentens pH är lägre än i vattenmassan på grund av den interna alkalinitetsproduktion i sedimenten. Studier av epilimniska sediment från 8 sjöar i Kanada (pH i intervallet 4,2–7,0) visade att porvattnets pH ökade med sedimentdjupet i de sex sjöarna med pH < 6,5. Alkaliniteten (Grantitrering i pH-intervallet 4,2 till 3,5) i sedimenten ökade mer än 10 gånger över värdena i vattenpelaren. Alkalinitetsökningen startade inom 2 cm från gränsskiktet sediment-vatten och motsvarade ett alkalinitetsflöde ut ur sedimenten på 0,4–510 mekv/m² och år i sjöarna med pH < 6 i bottenvattnet (Schiff & Andersson, 1986). Alkalinitet kan också skapas av sulfatreduktion i sedimenten, vilket ökar pH och minskar metallkoncentrationerna (Belzile & Morris, 1995).

Koncentrationerna av LAL i återförsurade kalkade, svenska vatten som ingick i sjöinventeringen 1995, indikerar inga dramatiska försurnings-effekter utöver vad som kan förväntas utifrån den pH-nivå återförsurningen skapat. På motsvarande sätt har Hindar & Lydersen (1995) slagit fast att återförsurning av kalkade objekt inte kommer att medverka till någon dramatisk ökning i halten Al. Koncentrationen oorganiskt Al kommer relativt snabbt att återgå till de nivåer man hade före kalkning eller lägre. Lägre LAL-halter än innan kalkning är troliga eftersom nedfallet av försurande ämnen minskat påtagligt under senare år. Detta har orsakat en signifikant minskning i LAL i de flesta försurade ytvatten i Norge. Så är antagligen också fallet i de ytvatten i Sverige där nedfallet av starka syror varit huvudorsaken till försurningen.

Pb-profiler i sediment från försurade sjöar indikerar normalt att försurningen har liten effekt på Pb-ackumuleringen i sediment (Norton et al., 1981; Nelson & Campbell al., 1991). Detta har också verifierats i laboratorieförsök, där inget Pb frigjordes från sedimenten vid pH > 3 (Davis et al., 1982). Även transporten av Pb (och Hg) i sjön och dess tillrinningsområde är relativt opåverkad av försurning. Med avseende på frigörelsen av Cd från sediment vid återförsurning fastslog LaZerte (1986) att så fort Cd deponerats frigörs det knappast från sedimenten annat än vid mycket lågt pH (pH < 4,0).

6.7 Slutsatser om biologiska risker med metaller

Baserat på litteraturstudien och jämfört med innan kalkning, är det intressant att frigörelsen av oorganiskt aluminium (LAL) eller andra toxiska metaller (hypotesen om en metallbomb) blir förhöjd från tillrinningsområdet, sedimenten och/eller åbädden när kalkade vatten återförsuras. Istället förväntas halterna i ytvatten att vara lägre än innan kalkningen påbörjades på grund av det minskade atmosfäriska nedfallet av både stark syra och Cd, Pb, Hg och Zn under de senaste 10–20 åren. Den höga alkaliniteten i många svenska sjöar innan kalkningen påbörjades (tabell 3) indikerar att antalet vatten med höga metallhalter borde vara relativt begränsat. Denna slutsats stöds av resultaten från den nordiska sjöinventeringen 1995 (Skjelkvåle et al., 1999).

Koncentrationen i sjöarna relativt de biologiska risknivåerna, likväl som metallernas huvudsakliga förekomstformer, antyder att de potentiella biologiska riskerna förknippade med återförsurning av kalkade vatten minskar i ordningen Al > Cd > Pb i norska och svenska ytvatten. Riskerna förknippade med Fe, Mn, Zn, Cu, Cr och Ni är mycket låga och behöver inte behandlas annat än i vatten med kända koncentrationer högre än den biologiska risknivån (LBRL). Sådana vatten är emellertid mycket ovanliga. Hg är mycket speciellt eftersom det biomagnifieras och utgör ett problem huvudsakligen för människors hälsa och topp-predatorer som däggdjur och fåglar. Med hänsyn taget till det stora antalet vatten med MeHg-nivåer i fisk över hälsogränsen är detta ett stort problem i skandinaviska vatten. Nuvarande kunskap indikerar dock att varken kalkning eller framtida återförsurning av kalkade vatten skulle förändra MeHg-halten i fisk i nämnvärd grad. Eftersom As i huvudsak förekommer som anjon i ytvatten, skiljer sig denna metall påtagligt från de katjoniska metallerna. Endast få sjöar har höga As-koncentrationer i relation till de kritiska nivåerna i Sverige och höga As-halter är främst förknippad med jordbruksområden och därmed vatten med höga pH-värden.

Aluminium har den största potentialen att orsaka biologiska skador på grund av återförsurning av kalkade vatten. Det är ingen skillnad mellan rinnande vatten eller sjöar förutom att de högsta aluminiumhalter kan förväntas i små källflöden och källsjöar. Vi kan också förvänta temporärt förhöjda halter av andra toxiska metaller i källområdena, men samma ordningsföljd med avseende på giftighet förväntas oavsett tidsperiod och vattensystem. Risken med Al är i huvudsak kopplad till pH-minskningen

KAPITEL 7.

REKOMMENDATIONER

7.1 Framtida kalkningsstrategi – nya objekt

Vi rekommenderar att kalkning av ytvattenssystem inte skall påbörjas innan biologisk skada påvisats. Detta är viktigt för att kunna bevara unika, sura ekotyper på lokal, regional och nationell skala, vilka har samma biologiska värde som cirkumneutrala ekotyper.

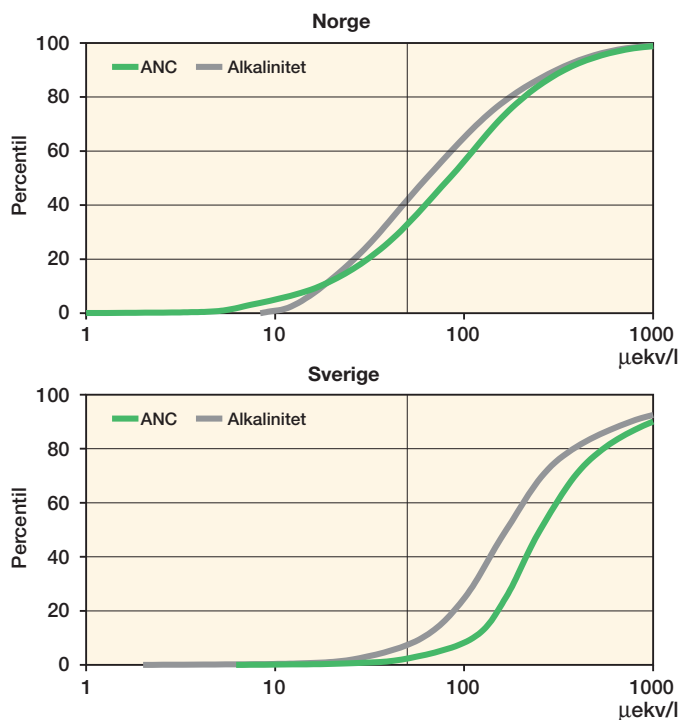
Med avseende på vattenkemiska kriterier definierar både Sverige och Norge vatten med $\text{pH} < 6$ som potentiella kalkningsobjekt. Detta förefaller lämpligt för sjöar med låga TOC-halter. En vatten- och fiskstatusstudie av Lydersen et al. (1994b) baserade på norska sjödata (Henriksen et al., 1988, 1989), visade små eller försumbara biologiska effekter på populationerna av öring, röding och abborre vid $\text{pH} > 5,75$. Denna studie baseras på typiska, norska klarvattensjöar (låg TOC). Baserat på 1995 års sjöinventering hade hela 40 % av de undersökta norska sjöarna ($n = 970$) ett $\text{pH} < 6,0$, medan endast 9 % av alla undersökta svenska sjöar ($n = 4104$, både kalkade och okalkade sjöar) hade $\text{pH} < 6$.

I Sverige definieras även sjöar med en alkalinitet $< 50 \mu\text{ekv/l}$ som potentiella kalkningsobjekt. Detta kriterium används inte i Norge. Genom att använda alkaliniteten $< 50 \mu\text{ekv/l}$ som kalkningskriterium, skulle 40 % av de norska sjöarna med $\text{pH} > 6,0$ bli presumtiva kalkningsobjekt (figur 16), medan 7,5 % av de svenska sjöarna ($n = 4104$) faller inom denna kategori.

Nästan 300 av de undersökta svenska sjöarna med $\text{pH} > 6$ skulle bli kalkade i enlighet med det svenska alkalinitetskriteriet för kalkning. Detta alkalinitetskriterium gör att många fler vatten blir kalkade i Sverige än i Norge.

Alkaliniteten är en viktigt kemisk parameter i den svenska kalkningsstrategin, och det är därför av intresse att granska de alkalinitetsmetoder som använts vid sjöinventeringarna. Den norska alkalinitetsmetoden på NIVA baseras på potentiometrisk titrering med HCl till $\text{pH} 4,5$ under luftning och med kraftfull omrörning och alkaliniteten ($\mu\text{ekv/l}$) beräknas som $\text{Alk}_{\text{aktuell}} = \text{Alk}_{\text{mätt}} - ([\text{H}^+]_{\text{pH}4,5} - [\text{H}^+]_{\text{originalpH}})$. Den svenska alkalinitetsmetoden är mycket likartad, dvs. en starksyreatitrering till $\text{pH} 5,4$ under N_2 -bubbling. Detta innebär att ingen av metoderna skiljer mellan vätekarbonat och svaga

organiska baser. Eftersom den norska alkalinitetsmetoden baseras på en surare slutpunktstitrering, kommer samma vattenprov normalt att ha en högre alkalinitet med den norska än med den svenska metoden. Skillnaden mellan metoderna ökar med ökande TOC.



Figur 16. Fördelning av ANC och alkalinitet i norska och svenska vatten med pH > 6, baserat på 1995 års nordiska sjöinventering (Skjelkvåle et al., 1996, 1999). Sverige, n = 3742; Norge, n = 578. **Figure 16.** Distribution of ANC and alkalinity in Norwegian and Swedish lakes with pH > 6, based on the 1995 Nordic Lake Survey (Skjelkvåle et al., 1996, 1999). Sweden, n = 3742; Norway, n = 578.

Alkalinitetsmetoderna kan allvarligt underskatta syraneutraliseringsförmågan (Acid Neutralising Capacity, ANC) hos deprotoniserade, naturliga organiska syror och favoriserar rollen av vätekarbonat som pH-neutraliserande faktor. Medan vätekarbonat är mest betydelsefullt för ANC vid högt pH (pH > 6,0), är svaga organiska syror viktigare vid ett lägre pH (figur 17 och 18). I kraftigt bruna sjöar (hög TOC), som är vanligt i Sverige, är svaga organiska syror mycket viktiga för ANC även i sjöar med högt pH (figur 19).

En annan nackdel med att använda alkalinitet som kalkningskriterium är svårigheten att länka biologiska och vattenkemiska skillnader i ytvatten med $\text{pH} < 5,4$. Genom att använda ANC istället för alkalinitet är detta problem ur världen.

Vätekarbonat och organiska ämnen är naturligt förekommande svaga baser, och de har båda en viktig roll för den pH -buffrande kapaciteten i ytvatten. ANC tar hänsyn till detta faktum bättre än alkalinitet. Dessutom, och som omnämnts i kapitel 5.2.2, har ANC också funnits vara den bästa enskilda kemiska faktor som förklarar fiskstatusen i norska ytvatten (Bulger et al., 1993; Lien et al., 1996; Lydersen et al., 1994b).

Enligt Reuss & Johnson (1986), definieras ANC (i $\mu\text{ekv/L}$) som:

$$\text{ANC} = ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+]) - ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]) \quad (1)$$

Från elektronegativiteten (laddningsbalansen) i de flesta ytvatten är:

$$\text{ANC} = ([\text{HCO}_3^-] + [\text{A}^-]) - ([\text{H}^+] - [\mu\text{Al}^{n+}]) \quad (2)$$

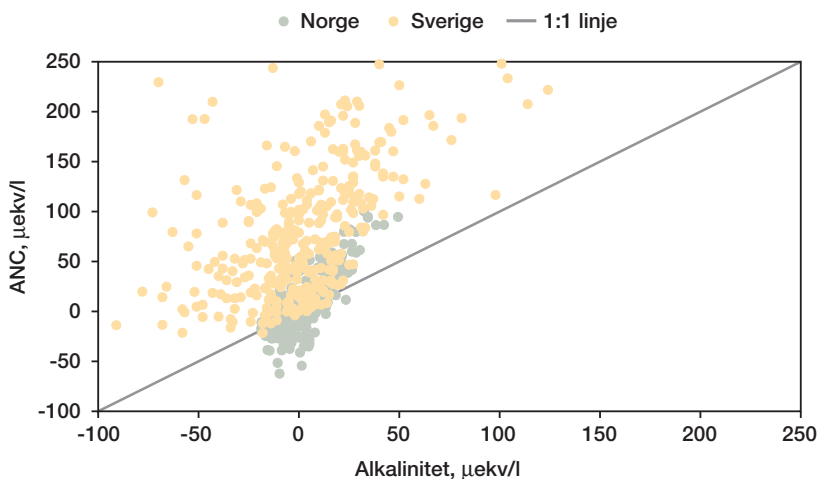
där $[\text{A}^-]$ är halten organiska anjoner och μAl^{n+} är haltsumman av positivt laddade Al-former. Under förutsättning av att alla joner i laddningsbalansen är uppmätta, kan halten $[\text{A}^-]$ skattas som en skillnad. Koncentration μAl^{n+} kan beräknas från LAL, pH , temperatur och ligandkomplex med hjälp av termodynamiska konstanter (t ex Schecher and Driscoll 1987, 1988).

Eftersom ANC baseras på analyser av baskatjoner och de starka syrnas anjoner, borde alla laboratorier kunna ta fram jämförbara och exakta ANC-värden jämfört med de analytiskt mycket mer känsliga bestämningarna av pH , HCO_3^- , Al^{n+} och A^- . Detta är antagligen det viktigaste skälet till att ANC är mycket användbar som kemisk förklaringsvariabel för fiskstatus i ytvatten, även om oorganiskt aluminium är den primärt giftiga substansen. Vi rekommenderar därför att ANC istället för alkalinitet används som kalkningskriterium, när man analyserar risken för biologiska effekter under återförsurning av kalkade vatten.

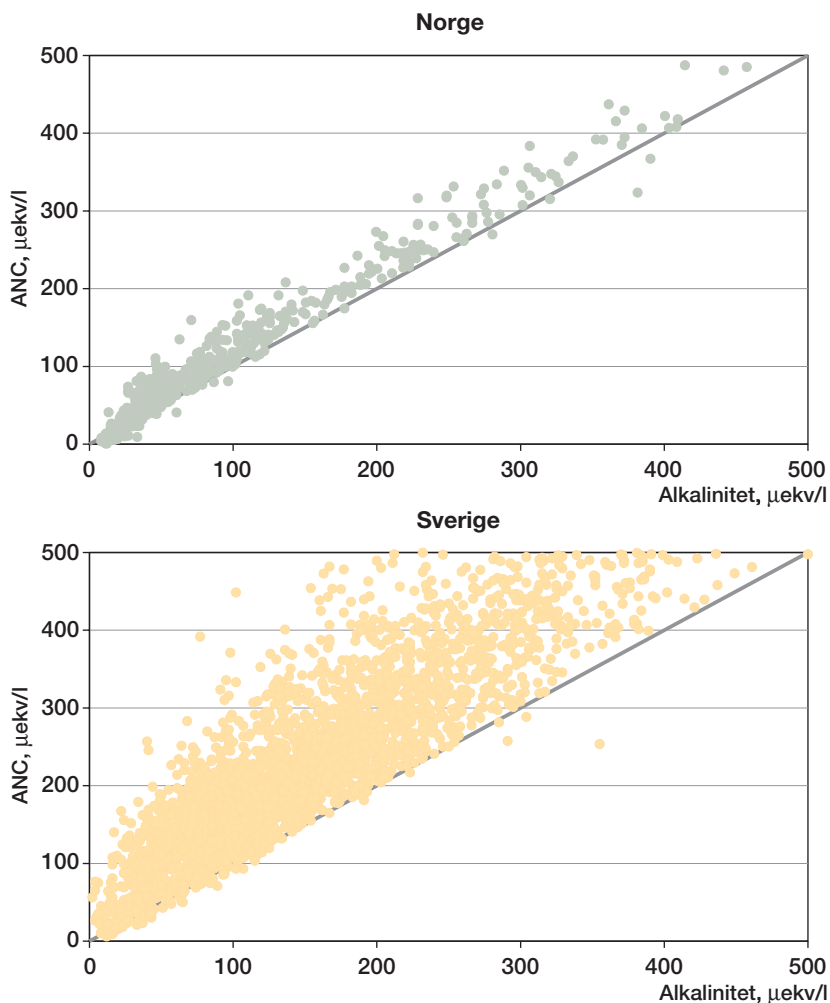
Det kemiska kalkningskriteriet i Sverige borde utvärderas för att belysa om denna bufferkapacitet krävs för att upprätthålla och restaurera tillståndet för "ursprunglig" limnisk biota inom varje unikt vattensystem. Vi anser att Sverige borde dokumentera behovet av en alkalinitet $> 50 \mu\text{eq/l}$ för att skydda ursprungligt akvatiskt liv i alla svenska ytvatten, särskilt vid beaktande av de

väldokumenterade norska sambanden mellan fiskstatus och ANC. Ett nuvarande ANC-värde $> 50 \mu\text{eq/l}$ skulle normalt vara tillräckligt i Norge för att uppfylla åtminstone de fiskbiologiska målsättningarna.

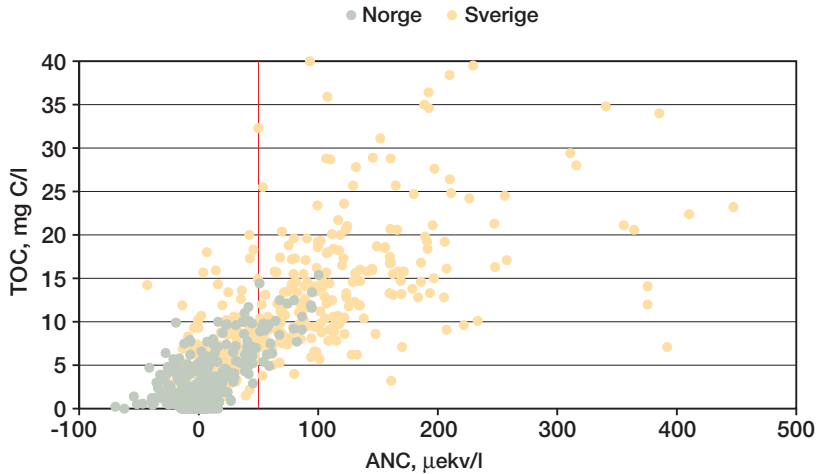
Med tanke på framtida kalkningsstrategi borde de kemiska trenderna i ytvatten analyseras med avseende på effekterna av minskad depositionen av stark syra och förväntade minskningar av oorganiskt aluminium (och metaller som Hg, Zn, Cd och Pb). Som en direkt effekt av den minskade syradepositionen, kan det redan idag finnas områden där den årliga dosen av kalk kan minskas i rinnande vatten och där varaktigheten av sjö- och våtmarkskalkningar borde bestå längre innan återkalkning behövs. Dessutom borde vattenkemin i många okalkade vatten ha förbättrats till en nivå där kalkning inte längre behövs. Ytvatten som idag fortfarande har ett ANC $> 50 \mu\text{eq/l}$ är välbuffrade och kommer sannolikt inte att bli försurade till sådana nivåer att kalkning är nödvändig. Vi rekommenderar därför att kalkning inte påbörjas i dessa vatten.



Figur 17. Sambandet mellan alkalinitet och ANC i norska och svenska sjöar med $\text{pH} < 6,0$ baserat på 1995 års nordiska sjöinventering (Skjelkvåle et al., 1996, 1999). $\text{ANC} > \text{alkalinitet}$, uttrycker primärt bidrag från svaga, organiska syror. ANC och alkalinitet < 0 indikerar att katjoner som H^+ (lågt pH) och/eller positivt laddade aluminiumformer finns närvarande i relativt höga halter. Sjöar med $\text{ANC} < 0$ är få i Sverige, men relativt vanliga i Norge. **Figure 17.** The relationships between alkalinity and ANC in Norwegian and Swedish lakes with $\text{pH} < 6,0$, based on the 1995 Nordic Lake Survey (Skjelkvåle et al., 1996, 1999). $\text{ANC} > \text{alkalinity}$, primarily expresses the contribution from weak organic acids. ANC and alkalinity < 0 indicates that cations like H^+ (low pH) and/or positively charged aluminium species are present in relatively high concentrations. Lakes with $\text{ANC} < 0$ are few in Sweden, but relatively abundant in Norway.



Figur 18. Sambandet mellan alkalinitet och ANC i norska och svenska sjöar med $\text{pH} \geq 6,0$ och alkalinitet eller $\text{ANC} < 500 \mu\text{ekv/l}$. $\text{ANC} > \text{alkalinitet}$, uttrycker primärt bidrag från svaga, organiska syror. ANC och alkalinitet < 0 indikerar att katjoner som H^+ (lågt pH) och/eller positivt laddade aluminiumformer finns närvarande i relativt höga halter. Data från 1995 års nordiska sjöinventering (Skjelkvåle et al., 1996, 1999). **Figure 18.** The relationships between alkalinity and ANC in Norwegian and Swedish lakes with $\text{pH} \geq 6.0$ and alkalinity or $\text{ANC} < 500 \mu\text{ekv/l}$. $\text{ANC} > \text{alkalinity}$, primarily expresses the contribution from weak organic acids. ANC and alkalinity < 0 indicates that cations like H^+ (low pH) and/or positively charged aluminium species are present in relatively high concentrations. Data from the 1995 Nordic Lake Survey (Skjelkvåle et al., 1996, 1999).



Figur 19. Sambandet mellan ANC och totalt organiskt kol (TOC) i norska och svenska sjöar med pH < 6,0. Röd linje indikerar ANC = 50 µeq/l. Data från 1995 års nordiska sjöinventering (Skjelkvåle et al., 1996, 1999). **Figure 19.** The relationship between ANC and total organic carbon (TOC) in Norwegian and Swedish lakes with pH < 6.0. Red line indicates ANC = 50 µeq/l. Data from the 1995 Nordic Lake Survey (Skjelkvåle et al., 1996, 1999).

7.2 Framtida kalkningsstrategi – avslutande av kalkning

Med avseende på metallhalter och i relation till de kritiska nivåerna för akvatiska organismer är aluminium den enda metall där den kritiska nivån överskrids i så många norska och svenska sjöar att de representerar ett stort miljöproblem i båda länderna (se tabell 6). Därför rekommenderar vi att man primärt fokuserar på oorganiskt aluminium som toxisk nyckelparameter när man väljer möjliga vattensystem där kalkning kan upphöra utan påtagliga biologiska effekter. De olika metoder som används för att analysera oorganiskt aluminium och olika matrisproblem har emellertid inneburit att ANC visats vara den bästa enskilda kemiska variabeln för att analysera fiskstatus i ett stort antal norska sjöar (Bulger et al., 1993; Lien et al., 1996; Lydersen et al., 1994b). Orsaken är sannolikt att ANC relativt väl beskriver mängden organiska anjoner, vilka är viktiga för komplexbindningen av oorganiskt aluminium och minskar dess toxicitet. ANC beskriver därför både motståndsförmågan mot pH-förändringar och kapaciteten att avgifta aluminium, de två viktigaste faktorerna för akvatiskt liv i sura vatten. Inte desto mindre borde oorganiskt aluminium alltid utvärderas parallellt med ANC.

Baserat på en kombination av ANC och oorganiskt aluminium (LAL) rekommenderar vi att kalkning kan upphöra med minst ekologisk påverkan i följande ordning:

- 1) Kalkade sjöar, som före kalkning eller i återförsurat tillstånd antas ha haft/få en koncentration av LAL < 30 µg Al/l och ANC > 50 µeq/l och som saknar naturliga populationer av lax (*Salmo salar*) och/eller mört (*Rutilus rutilus*). Detta höga ANC bör skydda systemet mot extrema episoder med förhöjda LAL-halter. Detta skulle troligtvis vara acceptabelt för elritsa (*Phoxinus phoxinus*), abborre (*Perca fluviatilis*), harr (*Thymallus thymallus*) och öring (*Salmo trutta*, inklusive anadroma populationer) samt röding (*Salvelinus alpinus*).
- 2) Kalkade sjöar, som före kalkning eller i återförsurat tillstånd antas ha haft/få en koncentration av LAL < 30 µg Al/l och som saknar naturliga populationer av lax och/eller mört. En del rekryteringsproblem kan förekomma på grund av episoder med höga LAL-koncentrationer. Om så blir fallet kan utsättning av fisk vara en bra strategi. Utsättning skulle troligtvis vara acceptabelt för elritsa, abborre, harr, öring, inklusive anadroma populationer samt röding.
- 3) Kalkade sjöar, som före kalkning eller i återförsurat tillstånd antas ha haft/få en koncentration av ANC > 50 µeq/l och som saknar naturliga populationer av lax och/eller mört. Enligt fiskinventeringarna i Norge är ANC > 30 µeq/l tillräckligt för abborre, öring och röding (Lydersen et al., 1994b).
- 4) Kalkade klarvattensjöar (< 5 mg TOC/l), som före kalkning eller i återförsurat tillstånd antas ha haft/får en koncentration av LAL < 20 µg Al/l och med naturliga populationer av lax och/eller mört. Korta episoder (några dagar till en vecka) med något högre LAL-halter kan accepteras.
- 5) Alla kalkade sjöar som före kalkning eller i återförsurat tillstånd antas ha haft/få en koncentration av LAL < 20 µg Al/l och med naturliga populationer av lax och/eller mört. Korta episoder (några dagar till en vecka) med något högre LAL-halter kan accepteras.
- 6) Alla kalkade sjöar som före kalkning eller i återförsurat tillstånd antas ha haft/får en koncentration av LAL < 50 µg Al/l och som saknat naturliga populationer av lax, mört, anadrom öring och/eller elritsa. Detta skulle sannolikt i de flesta fall vara acceptabelt för öring, abborre och röding. En del rekryteringsproblem kan förekomma på grund av episodiskt höga LAL-koncentrationer. Om så blir fallet kan utsättning av fisk vara en bra strategi.

7.3 Framtida övervakning och analys

Innan man beslutar om ett ytvatten skall bli kalkat eller inte är det nödvändigt att utvärdera den kvantitativa betydelsen av de olika processer som skapar aciditeten och potentialen för Al toxicitet. I Sverige och Norge borde analys- och övervakningsmetoderna som vanligtvis används inom kalkningsverksamheten förbättras så att kemiska parametrar införs som medger beräkning av ANC, dvs Ca, Mg, Na, K, SO₄, Cl och NO₃. Effekten på pH av CO₂ övertryck borde utvärderas genom att mäta pH i luftade prover, jämviktade mot atmosfärens koldioxidtryck. Slutligen är det nödvändigt att övervaka den potentiella toxiciteten av oorganiskt aluminium (LAL) genom att använda en av de tillgängliga katjonbytesteknikerna. TOC borde också analyseras eftersom höga LAL-koncentrationer kan vara en analysartefakt i humusrika vatten, samt att analysen tillsammans med titreringen av alkalinitet/aciditet (pH=5,6) kan användas för att skatta ANC med en oberoende metod kallad CBALK (Köhler 1999). Prov borde insamlas både under stabila vattenkemiska förhållanden och under episoder, som t ex vid snösmältning eller höstregn.

7.4 Framtida forskning

Vi rekommenderar mer studier inom följande områden:

- 1) oorganiskt aluminium och TOC
- 2) ANC och alkalinitet
- 3) bly

7.4.1 OORGANISKT ALUMINIUM OCH TOC

Tendensen till högre LAL-koncentrationer med ökande halt av löst organiskt kol (DOC eller TOC) vid samma pH (figur 6), borde studeras mer i detalj, speciellt med tanke på de generellt högre TOC-koncentrationerna i svenska ytvatten.

Vi föreslår att följande hypoteser testas ytterligare:

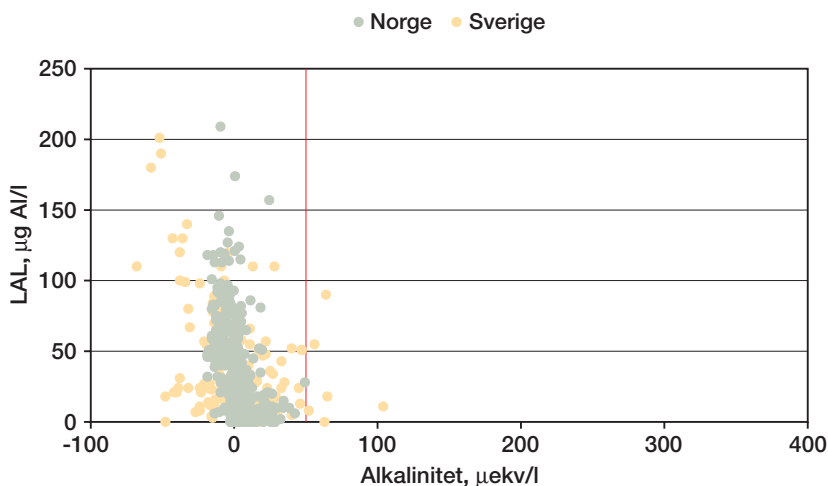
- Högre TOC-koncentrationer innebär ofta relativt sett högre halter av högmolekylära organiska föreningar jämfört med lågmolekylära.
- Högmolekylära organiska föreningar bildar vanligtvis svagare komplex med metaller än lågmolekylära.

- En del av de lösta organiska syrorna är relativt starka syror med pK-värden runt 3. Dessa kan lösa aluminium på motsvarande sätt som starka oorganiska syror. Eftersom de är relativt starka har de dessutom endast en svag tendens till att binda protoner till de funktionella grupperna och därför också till att binda andra kationer som metaller. Detta innebär att humösa vatten kan ha en viss mängd aluminium närvarande som fria metalljoner, dvs som oorganiskt aluminium (figur 20).
- Eftersom högt TOC ofta innebär relativt hög andel högmolekylära organiska föreningar (se ovan), är en viss del av Al svagt bundet till det organiska materialet. Eftersom gälarnas ytmembran är katjonbytare, precis som de organiska syrorna, kan ökad humushalt öka möjligheten för gälepitelet att "stjäla" aluminium från de organiska syrorna, särskilt från de större organiska komplexen.
- Detta kan orsaka ökade koncentrationer av Al på gälepitelet, med påföljande negativa effekter för gäländande organismer. I humösa vatten kan Al på gälarna härstamma både från oorganiska och organiska källor som ovan skisserats.

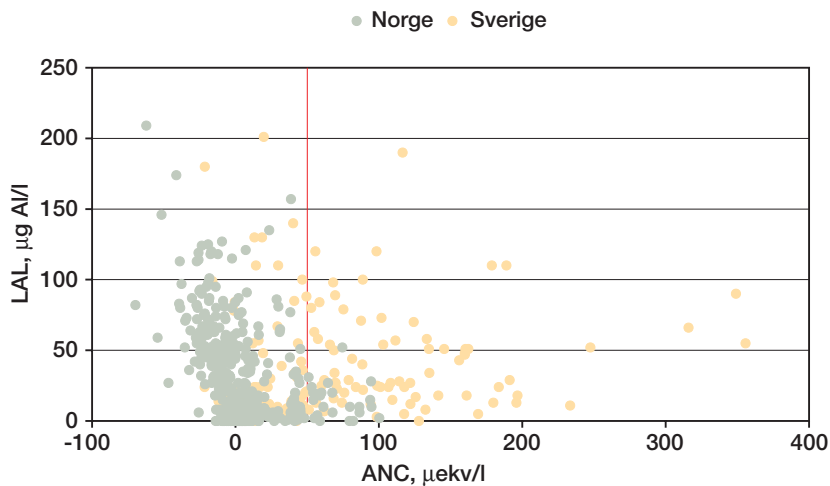
7.4.2 ANC OCH ALKALINITET

Eftersom inte bara bikarbonatsystemet utan även de svaga organiska syrorna i ytvatten är mycket viktiga för buffertkapaciteten i ytvatten, tar ANC bäst hänsyn till de båda dominerande pH-buffrande systemen. Dessutom uttrycker ANC på ett bättre sätt Al-toxiciteten i vatten eftersom icke-toxiska Al-föreningar främst är organiska Al-föreningar. Vi rekommenderar att ANC blir jämförd med alkalinitet med avseende på möjligheten att uttrycka fiskstatusen i ytvatten i Sverige. Sambandet mellan alkalinitet och LAL, och ANC och LAL i norska och svenska sjöar med $\text{pH} < 6,0$ presenteras i figur 20 och 21.

Eftersom alkalinitet används som en viktig parameter i den svenska kalkningsstrategin borde alkalinitetsmetoden utvärderas med den norska metoden (vid NIVA), likväl som med ANC. Alkalinitet och ANC borde jämföras för att kunna utvärdera den bästa kemiska variabeln för att analysera fiskstatusen i svenska ytvatten.



Figur 20. Sambandet mellan alkalinitet och oorganiskt Al (LAL) i norska och svenska sjöar med pH <6,0. Data från 1995 års sjöinventering. Den röda linjen visar den alkalinitetsgräns som används i Sverige för att välja ut kalkningsobjekt. Åtgärden kan utföras när alkaliniteten är under denna alkalinitetsnivå. **Figure 20.** Relationships between alkalinity and inorganic Al (LAL) in Norwegian and Swedish lakes with pH < 6.0 Data from the 1995 lake surveys. The red line indicates the alkalinity level in Sweden where liming measures should be conducted at alkalinity below this level.



Figur 21. Sambandet mellan ANC och oorganiskt Al (LAL) i norska och svenska sjöar med pH <6,0. Data från 1995 års sjöinventering. Den röda linjen visar den alkalinitetsgräns som används i Sverige för att välja ut kalkningsobjekt. Åtgärden kan utföras när alkaliniteten är under denna alkalinitetsnivå. **Figure 21.** Relationships between ANC and inorganic Al (LAL) in Norwegian and Swedish lakes with pH < 6.0. Data from the 1995 lake surveys. The red line indicates the alkalinity level in Sweden where liming measures should be conducted at alkalinity below this level.

7.4.3 BLY

Det distinkt negativa sambandet mellan pH och Pb var oväntat, baserat uteslutande på kemiska värderingar och all dokumentation om den starka kopplingen mellan organiskt material och Pb i jord och torv. För att analysera varför Pb är så väl kopplat till pH, likväl som för att beskriva de kemiska Pb-formerna i ytvatten, behövs ytterligare studier. Återförsurning av kalkade vatten kommer sannolikt inte ha någon signifikant effekt på Pb-nivåerna i ytvatten och därmed heller inga negativa, biologiska effekter.

REFERENSER

- Abrahamsson, I. (1995): Kalkning av våtmarker – metoder och effekter. Naturvårdsverket Rapport 4484.
- Alm, G., Tröjbom, M., Borg, H., Göthberg, A., Johansson, K., Lindeström, L., Lithner, G., (1999): Metaller. I:T. Wiederholm (red.) Bedömningsgrunder för miljökvalitet, sjöar och vattendrag. Bakgrundsdokument 1, kemiska och fysikaliska parametrar. Naturvårdsverket rapport 4920.
- Almer, B., Dickson, W., Ekström, C., Hornström, E., Miller, U. (1974): Effects of acidification of Swedish lakes. *Ambio*, 3, 30-36.
- Andersson, T., Lundberg, P. (1996): Orsaker till förändrade kvicksilverhalter i gädda i svenska sjöar mellan perioderna 1981–87 och 1988–95. Dept. of Geography, Umeå Univ., Rapport 96-10.
- Appelberg, M., Lindell, P.E., Andrèn, C. (1995): Integrated studies of the effects of liming acidified waters (ISELAW-PROGRAMME). *Water Air Soil Pollut.*, 85, 883-888.
- Baker, J.P., and Schofield, C.L. (1982): Aluminium toxicity to fish in acidic waters. *Water Air Soil Pollut.*, 18, 289-309.
- Barlaup, B. T., Hindar, A., Kleiven, E., Høgberget, R. (1998): Incomplete mixing of limed water and acidic runoff restricts recruitment of lake spawning brown trout in Hovatn, southern Norway. *Environ. Biol. Fish.*, 53, 47-63.
- Belzile, N., Morris, J.R. (1995): Lake sediments: Sources or sinks of industrially mobilized elements. In J.M. Gunn (ed.), *Restoration and recovery of an industrial region*. Springer-Verlag, New York, pp 183-194.
- Berge, E. (1997): MSC-W Status Report 1997. Part 1: Emissions, dispersion and trends of acidifying and eutrophying agents. Part 2: Numerical Addendum.
- Bergquist, B.C. (1991): Extinction and natural recolonization of fish in acidified and limed lakes. *Nordic J. Freshw. Res.*, 66, 50-62.
- Brettum, P., Hindar, A. O.K. (1985): Effects of liming on the biological system. In: K. Baalsrud, A. Hindar, M. Johannessen, D. Matzow (eds.) *Liming of acid water. The Norwegian Liming project. Final Report 1985* (In Norwegian), The Norwegian Environmental Department, ISBN 82-90404-30-1, pp. 79-108.
- Bukaveckas, P. (1988): Effects of lake liming on phytoplankton production in acidic Adirondack lakes. *Water Air Soil Pollut.*, 41, 223-240.
- Bulger, A., Lien, L., Cosby, B.J., Henriksen, A. (1993): Brown trout (*Salmo trutta*) status and water chemistry from the Norwegian Thousand Lake Survey: statistical analysis. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, 50, 575-585.

- Cleveland, L., Little, E.E., Hamilton, S.J., Buckler, D.R., Hunn, J.B. (1986): Interactive toxicity of aluminum and acidity to early life stages of brook trout. *Trans. Am. Fish. Soc.*, 115, 610-620.
- Cronan, C.S., Schofield, C.L. (1979): Aluminum leaching response to acid precipitation: Effects on high-elevation watersheds in the Northeast. *Science*, 204, 304-306.
- Dalziel, T.R.K., Kroglund, F., Lien, L., Rosseland, B.O. (1995): REFISH (Restoring Endangered Fish In Stressed Habitats) PROJECT, 1988-1994. *Water Air Soil Pollut.*, 85, 321-326.
- Davis, A.O., Galloway, J.N., Nordstrom, D.K. (1982): Lake acidification: Its effects on lead sediment of two Adirondack lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 27, 163-167.
- Dickson, W. (1980): Properties of acidified waters. In: D. Drabløs, A. Tollan (eds.), *Ecological impacts of acid precipitation, SNSF-project*, Proc. Int. Conf. Sandefjord, Norway, 75-83.
- Dickson, W. (1983): Liming toxicity of aluminium to fish. *Vatten*, 39, 400-404.
- Driscoll, C.T., Cirimo, C.P., Fahey, T.J., Blette, V.L., Bukaveckas, P.A., Burns, D.A., Gubala, C.P., Leopold, D.J., Newton, R.M., Raynal, D.J., Schofield, C.L., Yavitt, J.B., Porcella, D.B. (1996): The experimental watershed liming study: Comparison of lake and watershed neutralisation strategies. *Biogeochemistry*, 32, 143-174.
- Eisler, R. (1985): Cadmium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Biological Report 85 (1.2).
- Eisler, R. (1988): Lead hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Biological Report 85 (1.14).
- Eisler, R. (1993): Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Biological Report 10.
- Ekström, C., Hörnström, E. (1995): Development of zooplankton in relation to lime treatment in two acidified lakes. *Water Air Soil Pollut.*, 85, 925-930.
- Fjellheim, A., Raddum, G.G. (1995): Benthic animal response after liming of three south Norwegian rivers. *Water Air Soil Pollut.*, 85, 931-936.
- Gloss, S.P., Schofield, C.L., Spateholts, R.L., Plonski, B.A. (1989): Survival, growth, reproduction, and diet of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) stocked into lakes after liming to mitigate acidity. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 46, 277-286.

- Haines, T.A., Komov, V.T., Jagoe, C.H. (1994): Mercury concentration in perch (*Perca fluviatilis*) as influenced by lacustrine physical and chemical factors in two regions of Russia. In: C.J. Watras, J.W. Huckabee (eds.), Mercury Pollution: Integration and Synthesis. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 397-407.
- Hasselrot, B., Andersson, I.B., Alenäs, I., Hultberg, H. (1987): Response of limed lakes to episodic acid events in south-western Sweden. *Water Air Soil Pollut.*, 32, 341-362.
- Hem, J.D., Roberson, C.E. (1967): Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solutions. *Geol. Survey Water-Supply Paper*, 1827-A, U.S. Government Printing Office, Washington D.C.
- Hem, J.D., Roberson, C.E. (1990): Aluminum hydrolysis reactions and products in mildly acidic aqueous systems. In: D.C. Melchior and R.L. Bassett (eds.) *Chemical modeling of aqueous systems II*. American Chem.Soc., Symp. Series 416, Washington, DC, Mample Press, York, PA., 429-446.
- Hem, J.D., Roberson, C.E., Lind, C.J., Polzer, W.L. (1973): Chemical interactions of aluminium with aqueous silica at 25°C. *Geol. Survey Water-Supply Paper*, 1827-E, U.S. Government Printing Office, Washington D.C.
- Henriksen, A., Lien, L., Traaen, T.S., Sevaldrud, I.S., Brakke, D.F. (1988): Lake acidification in Norway – present and predicted chemical status. *Ambio* 17: 259-266.
- Henriksen, A., Lien, L., Traaen, T.S., Sevaldrud, I.S. (1989): Lake acidification in Norway – present and predicted fish status. *Ambio* 18: 314-321.
- Henriksen, A., Skjelkvåle, 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.
- Henrikson, L., Brodin, Y-W. (1995) *Liming of acidified waters – a Swedish Synthesis*. Springer Verlag, Berlin.
- Henrikson, L., Nyman, H.G., Oscarson, H.G., Stenson, J.A.E. (1985): Changes in the zooplankton community after lime treatment of an acidified lake. *Verh. Int. Ver. Limnol.* 22, 3008-3013.
- Hindar, A., Lydersen, E. (1995): Er utfelt sedimentert aluminium etter vassdragskalking et mulig miljøproblem (Is precipitated aluminium after watercourse liming a potential environmental problem, in Norwegian). IVA-report, LNR.- 3202.
- Hindar, A., Kroglund, F., Lydersen, E., Skiple, A., Høgberget, R. (1996): Liming of wetlands in the acidified Lake Røynelandsvatn catchment in southern Norway: effects on stream water chemistry. *can. J. Fish. Aquatic Sci.*, 53, 985-993.

- Hultberg, H. (1977): Thermally stratified acid water in late winter – a key factor inducing self-accelerating process which increase acidification. *Water Air Soil Pollut.*, 7, 279-294.
- Hultberg, H., Andersson, I.B. (1982): Liming of acidified lakes: induced long-term changes. *Water Air Soil Pollut.*, 18, 311-331.
- Håkanson, L., Andersson, T., Nilsson, Å. (1990): Mercury in fish in Swedish lakes – linkages to domestic and European sources of emission, *Water, Air, Soil Pollut.*, 50, 171-191.
- Ingersoll, C.G., Gulley, D.D., Mount, D.R., Mueller, M.E., Fernandez, J.D., Hockett, J.R., Bergman, H.L. (1990): Aluminum and acid toxicity to two strains of brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 47, 1641-1648.
- Jackson, M.B., Vandermeer, E.M., Lester, N., Booth, J.A., Molot, L., Gray, I.M. (1990): Effects of neutralisation and early reacidification on filamentous algae and macrophytes in Bowland lake. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 47, 432-439.
- Keller, W., Yan, N.D., Howell, T., Molot, L.A., Taylor, W.D. (1992): Changes in zooplankton during the experimental neutralisation and early reacidification of Bowland lake near Sudbury, Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 49, 52-62.
- Köhler, S. (1999): Quantifying the role of natural organic acids on pH and buffering in Swedish surface waters. PhDthesis, Acta Universitatis Agriculturae Sueciae, Silvestria 92. ISSN 1401-6230.
- Kreutzer, K. (1995): Effects of forest liming on soil processes. *Plant and Soil* 168-169: 447-470.
- Krogstad, T. (1982): Virkning av kalking og omdanning på kjemiske sammensetning, ionbytting og tungmetallselektivitet i sphagnum torv. (Effects of liming and degradation on the chemical composition, ionexchange and heavy metal selectivity in sphagnum peat. In Norewegian. Dr.thesis, The Agricultural University of Norway, Ås, NLH.
- Larsson, P-E., Westling, O. (1997): Ytvatten i kalkade avrinningsområden Årsrapport 1996. Effekter av Skogsstyrelsens program för kalkning och vitaliseringsgödsling av skogsmark, IVL Rapport B1279.
- LaZerte, B. (1986): Metals and acidification: An overview. *Water, Air Soil Pollut.*, 31, 569-576.
- Leivestad, H., Jensen, E., Kjartansson, H., Xingfu, L. (1987): Aqueous speciation of aluminium and toxic effects on Atlantic salmon. *Annl. Soc. R. Zool., Belg.*, 117, suppl. 1, 387-398.
- Lien, L., Raddum, G.G., Fjellheim, A., 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.

- Lind, C.J., Hem, J.D. (1975): Effects of organic solutes on chemical reactions of aluminum. Geol. Survey Water-Supply Paper, 1827-G, U.S. Government Printing Office, Washington D.C.
- Lindeström, L. (1991): Miljöbedömning av metallsituationen i Dalälven och Bottenhavet. Konsekvenser av att åtgärda gruvavfall. MFG Rapport T9103, 145.
- Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Håkanson, L., Iverfeldt, L., Meili, M., Timm, B. (1991): Mercury in the Swedish environment – recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water Air Soil Pollut.*, 55, special issue.
- Lydersen, E. (1992): Aluminium in dilute acidic freshwaters – Chemical, analytical and biological relevance. PhDthesis, Department of Limnology, University of Oslo, 133 pp. + Appendix.
- Lydersen, E., Poléo, A.B.S., Nandrup Pettersen, M., Riise, G., Salbu, B., Kroglund, F., Rosseland, B.O. (1994a): The importance of “in situ” measurements to relate toxicity and chemistry in dynamic aluminium freshwater systems. *J. Ecol. Chem.*, 3, 357-265.
- Lydersen, E., Fjeld, E., Andersen, T. (1994b): Fiskestatus og vannkjemi i norske innsjøer (Fish-status and water-chemistry in Norwegian lakes; In Norwegian with English summary) Norwegian Institute for Water Research (NIVA) Report - O-93172, LNR: 3002-94, 16 pp + Appendix.
- Lydersen, E. (1998): Humus and acidification. In: D.O. Hessen, L. Tranvik (eds.) *Aquatic humic substances: Ecology Studies*, Vol.133, Springer-Verlag, 63-92.
- Lydersen, E., Löfgren, S., Arnesen, R.T. (manuskript): Chemical and biological effects of reacidification of limed water bodies – a state of the art review-. Main report.
- Meili, M. (1991a): The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle – towards a mechanistic model for the boreal forest zone. *Water Air Soil Pollut.*, 56, 333-347.
- Meili, M. (1991b): Fluxes, pools, and turnover of mercury in Swedish forest soils. *Water Air Soil Pollut.*, 56, 719-727.
- Meili, M. (1991c): Mercury in boreal forest lake ecosystems. *Acta Univ. Ups.*, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science 336. Almqvist and Wiksell International, Stockholm.
- Meili, M. (1994): Aqueous and biotic mercury concentrations in boreal lakes: model predictions and observations. In: C.J. Watras, J.W. Huckabee (eds.), *Mercury Pollution: Integration and Synthesis*. Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 99-106.

- Meili, M. (1995): Liming effects on mercury concentration in fish. In: L. Henriksson, Y.W. Brodin (eds.). Liming of Acidified Surface Waters. A Swedish synthesis. Springer Verlag, Berlin, pp. 383-396.
- Meili, M. (1997): Mercury in lakes and rivers. In: A. Sigel, H. Sigel (eds.) Mercury and its effects on environment and biology. Marcel Dekker Inc., New York, Metal Ions in Biological Systems, Vol. 34, Chapter 2, pp. 21-51.
- Molot, L.A., Dillon, P.J., Booth, G.M. (1990): Whole-lake and nearshore water chemistry in Bowland Lake, before and after treatment with CaCO_3 . Can. J. Fish. Aquat. Sci., 47, 412-421.
- Mount, D.R., Hockett, J.R., Gern, W.A. (1988a): Effect of long-term exposure to acid, aluminium, and low calcium on adult brook trout *Salvelinus fontinalis*. 2 Vitellogenesis and osmoregulation. Can. J.
- Mount, D.R., Ingersoll, C.G., Gulley, D.D., Fernandez, J.D., LaPoint, T.W., Bergman, H.L. (1988b): Effect of long-term exposure to acid, aluminium, and low calcium on adult brook trout (*Salvelinus fontinalis*). 1. Survival, growth, fecundity and progeny survival. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 45, 1623-1632,
- Mount, D.R., Swanson, M.J., Breck, J.E., Farag, A.M., Bergman, H.L. (1990): Responses of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) fry to fluctuating acid, aluminum, and low calcium exposure. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 47, 1623-1630.
- Mylona, S. (1996): Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions. Tellus, 48 B, 662-689.
- Naturvårdsverket (1998): New revision of Swedish critical load data. Letter to CCE from H. Staaf, Swedish NFC – CL mapping, Swedish Environmental Protection Agency 1998-06-11.
- Nelson, W.O., Campbell, P.G.C. (1991): The effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb and Hg in freshwater environments. A literature review. Environm. Pollut. 71, 91-130.
- Norton, S.A., Hess, C.T., Davis, R.B. (1981): Rates of accumulation of heavy metals in pre- and post-European sediments in New England lakes. In: S.J. Eisenreich (ed.) Atmospheric Pollutants in Natural Waters. Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor, 409-421.
- Nyberg, P. (1984): Impact of *Chaoborus* predation on planktonic crustacean communities in some acidified and limed forest lakes in Sweden. Inst. Freshwater Res. Drottningholm Rep. 61, 154-166.
- Parkman, H. (1993): Mercury accumulation in zoobenthos – an important mechanism for the transport of mercury from sediment to fish. Acta Univ. Ups., Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science 462.

- Parkman, H., Meili, M. (1993): Mercury in macroinvertebrates from Swedish forest lakes: Influence of lake type, habitat, life cycle, and food quality. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50, 521-534.
- Parkman, H., Meili, M. (1997): Betydelsen av bottenfaunan som källa för kvicksilver i fisk. Ur: A. Thuvander, A. Oskarsson (eds.), *Hälsorisker vid försurning av mark och vatten*. Naturvårdsverket Rapport 4734, 89-94.
- Poløo, A.B.S., Østbye, K., Øxnevad, S.A., Andersen, R.A., Heibo, E., Vøllestad, L.A. (1997): Toxicity of acid aluminium-rich water to seven freshwater fish species: A comparative laboratory study. *Environm. Pollut.*, 96, 129-139.
- Rask, M., Mannio, J., Forsius, M., Posch, M., Vuorinen, P.J. (1995): How many fish population in Finland are affected by acid precipitation? *Environ. Biol. Fish.*, 42, 51-63.
- Renberg, I. (1985): Influence of acidification on the sediment chemistry of Lake Gårdsjön, SW Sweden. *Ecol. Bull. (Stockholm)*, 37, 246-250.
- Reuss, J.O., Johnson, D.W. (1986): Acid deposition and the acidification of soils and waters. *Ecological studies*, Vol 59, Springer, New York Berlin Heidelberg Tokyo.
- Roelofs, J.G.M., Smolders, A.J.P., Brandrud, T.-E., Roland, B. (1995): The effect of acidification, liming and reacidification on macrophyte development, water quality and sediment characteristics of soft-water lakes. *Water Air Soil Pollut.*, 85, 967-872.
- Rosseland, B.O., Blakar, I.A., Bulger, A., Kroglund, F., Kvellestad, A., Lydersen, E., Oughton, D.H., Salbu, B., Starnes, M., Vogt, R. (1992): The mixing zone between limed and acidic river waters: complex aluminium chemistry and extreme toxicity for salmonids. *Environ. Pollut.*, 78, 3-8.
- Sandøy, S., Romundstad, A.J. (1995): Liming of acidified lakes and rivers in Norway. *Water, Air, Soil Pollut.*, 85, 997-1002.
- Schecher, W.D., Driscoll, C.T. (1987): An evaluation of uncertainty associated with aluminium equilibrium calculations. *Water Resour. Res.*, 23, 525-534.
- Schecher, W.D., Driscoll, C.T. (1988): An evaluation of the equilibrium calculations within acidification models: the effects of uncertainty in measured chemical compounds. *Water Resour. Res.* 24, 533-540.
- Schiff, S.L., Andersson, R.F. (1986): Alkalinity production in epilimnetic sediments: acidic and non-acidic lakes. *Water Air Soil Pollut.*, 31, 941-948.
- Schofield, C.L. (1977): Acid snow-melt effects on water quality and fish survival in the Adirondack Mountains of New York State, US Research Technical Completion Report A-072-NY. Office of Water Research and Technology, Dept of the Interior, Washington, DC.

- Schofield, C.L., Trojnar, J.R. (1980): Aluminium toxicity to brook trout (*Salvelinus fontinalis*) in acidified waters. In: T.Y. Toribara, M.W. Miller, and P.E. Morrow (eds.) *Polluted Rain*. Plenum Press, New York, 341-362.
- Seip, H.M., Andersen, D.O., Christophersen, N., Sullivan, T.J., Vogt, R.D. (1989): Variations in concentrations of aqueous aluminium and other chemical species during hydrological episodes at Birkenes, southernmost Norway. *J. Hydrol.*, 108, 387-405.
- SFT (1997): Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann (Classification of environmental quality in freshwaters, in Norwegian). The Norwegian Pollution Control Authority (SFT), Veiledning 97:04, 31.
- Skjelkvåle, B.L., Henriksen, A., Faafeng, B., Fjeld, E., Traaen, T.S., Lien, L., Lydersen, E., Buan, A.K. (1996): Regional lake survey 1995. A water chemical survey of 1500 Norwegian lakes. The national monitoring programme for long-range transported air pollutants. Norwegian State Pollution Control Authority, Report 677/96, 73.
- Skjelkvåle, B.L., Mannio, J., Wilander, A., Johansson, K., Jensen, J.P., Moiseenko, T., Fjeld, E., Andersen, T., Vuorenmaa, J., Røyseth, O. (1999): Heavy metals in Nordic lakes; harmonized data for regional assessment of critical limits. Norwegian Institute for Water Research, Report No. O-98024, Serial No. 4039-99, 71.
- Smith, R.E., Hem, J.D. (1972): Effect of ageing on aluminum hydroxide complexes in dilute aqueous solutions. *Geol. Survey Water-Supply Paper*, 1827-D, U.S. Government Printing Office, Washington D.C.
- SNV (1991): Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag – Klassificering av vattenkemi samt metaller i sediment och organismer. Statens Naturvårdsverk, Allmänna Råd 90:4.
- Spry, D.J., Wiener J.G. (1991): Metal bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes: a critical review. *Environm. Pollut.*, 71, 243-304.
- Staafl, H., Persson, T., Bertills, U. (eds.): (1996) Skogsmarkskalkning. Resultat och slutsatser från Naturvårdverkets försöksverksamhet. Naturvårdsverket Rapport 4559.
- Staurnes, M., Blix, P., Reite, O.B. (1993): Effects of acid water and aluminum on parr-smolt transformation and seawater tolerance in Atlantic salmon, *Salmo salar*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50, 1816-1827.
- Staurnes, M., Kroglund, F., Rosseland, B.O. (1995): Water quality requirement of Atlantic Salmon (*Salmo salar*) in water undergoing acidification or liming in Norway. *Water Air Soil Pollut.*, 85, 347-352.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1981): *Aquatic Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 780 pp.

- Svensson, T., Dickson, W., Hellberg, J., Moberg, G., Munthe, N. (1995): The Swedish liming programme. *Water Air Soil Pollut.*, 85, 1003-1008.
- ter Braak, C.J.F. (1994): Canonical community ordination. I. Basic theory and linear models. *Ecoscience*, 1, 127-140.
- Thörnclöf, E., Degerman, E. (1991): Lake liming in Sweden – case studies and general experience. In: H. Olem, R.K. Schreiber, R.W. Brocksen, D.B. Porcella (eds.) *International lake and watershed liming practices*. The Terrene Inst., Inc., Washington, D.C., 41-60.
- Traaen, T.S., Frogner, T., Hindar, A., Kleiven, E., Lande, A., Wright, R.F. (1997): Whole catchment liming at Tjønnstrond, Norway: An 11-year record. *Water Air Soil Pollut.*, 94, 163-180.
- Tørseth, K., Manø, S. (1997): Monitoring of long-range transported polluted air and precipitation (In Norwegian). Norwegian State Pollution Control Authority (SFT), Oslo, report 703/97.
- Verta, M. (1990): Mercury in Finnish forest lakes and reservoirs: anthropogenic contribution to the load and accumulation in fish. Nat. Board of Waters and the Environment, Helsinki, Publ. of the Water and Environment Research Institute No 6.
- Warfvinge, P., Fransman, B., Hultberg, H., Nihlgård, B., Westling, O. (1996): Inverkan av skogsmarkskalkning på ytvatten, s. 197-206. Ur: Staaf, H., Persson, T., Bertills, U. (red.). *Skogsmarkskalkning. Resultat och slutsatser från Naturvårdsverkets försöksverksamhet*. Naturvårdsverket Rapport 4559.
- Weatherly, N.S., Rutt, G.P., Thomas, S.P., Ormerod, S.J. (1991): Liming acid streams: aluminium toxicity to fish in mixing zones. *Water Air Soil Pollut.*, 55, 345-352.
- Westling, O., Moldan, F., Nilsson, I., Löfgren, S. (2000): Samordnade åtgärder mot försurning av mark och vatten – underlagsdokument till Nationell plan för kalkning av sjöar och vattendrag. Skogsstyrelsen rapport 1.
- Wicklund, A. (1990): Metabolism of cadmium and zinc in fish. Ph.D thesis, University of Uppsala.
- Wilander, A. (1997): Referenssjöarnas vattenkemi under 12 år; tillstånd och trender. Naturvårdsverket Rapport 4652.
- Wilander, A., Andersson, P., Borg, H., Broberg, O. (1995): The effect of liming on water chemistry. In L. Henriksson, Y.W. Brodin (eds.). *Liming of Acidified Surface Waters. A Swedish synthesis*. Springer Verlag, Berlin, 125-178.
- Wilander, A., Johnson, R., Goedkoop, W., Lundin, L. (1998): Riksinventeringen 1995. En synoptisk studie av vattenkemi och bottenfauna i svenska sjöar och vattendrag. Naturvårdsverket Rapport 4813.

- Wood, C.M., McDonald, D.G., Booth, C.E., Simons, B.P., Ingersoll, C.G., Bergman, H.L. (1988): Physiological evidence of acclimation to acid/aluminum stress in adult brook trout (*Salvelinus fontinalis*). 1. Blood composition and net sodium fluxes. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 45, 1587-1596.
- Wood, C.M., McDonald, D.G., Ingersoll, C.G., Mount, D.R., Johansson, O.E., Landsberger, S., Bergman, H.L. (1990): Effects of water acidity, calcium, and aluminum on whole body ions of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) continuously exposed from fertilization to swim-up: A study by instrumental neutron activation analysis. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 47, 1593-1603.
- Wren, C.D., Stevenson, G.L. (1991): The effect of acidification on the accumulation and toxicity of metals to freshwater invertebrates. Environ. Pollut., 71, 205-241.
- Yan, N.D., Scheider, W.A., Dillon, P.J. (1977): Chemical and biological changes in Nelson Lake, Ontario following experimental elevation of lake pH. Proc. Can. Symp. Water Pollut. Res. Can., 12, 213-231.
- Yan, N.D., Dillon, P.J. (1984): Experimental neutralisation of lakes near Sudbury, Ontario. In: J. Nriagu (Ed.). Environmental impacts of smelters. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY., 417-456.

RAPPORT 5074

Vad händer när kalkade sjöar återförsuras?

En kunskapsöversikt och riskanalys

OM KALKNING UPPHÖR I FÖRTID i tidigare kalkade sjöar befaras att sjöarna återförsuras och att detta kan leda till en vattenkemi som ger större ekotoxikologiska konsekvenser än när sjön ursprungligen var försurad. I denna rapport återfinns förslag till urvalsstrategi för att avgöra i vilka typer av vatten kalkning kan upphöra utan att återförsurning ger upphov till biologiska skador på grund av metaller. Riskanalysen och rekommendationerna baseras på litteraturstudier. Vattenkemiska data är hämtade huvudsakligen från den nordiska sjöinventeringen 1995. Aluminium utpekas som den metall man främst behöver beakta och fisk anges som den organismgrupp som bör användas för att sätta gränserna.



ISBN 91-620-5074-5

ISSN 0282-7298

NATURVÅRDSVERKET FÖRLAG