

Tormod Baukhol

KJ2900- Bachelorprosjekt i kjemi

Restitusjon av akvatiske økosystemer utsatt for sur nedbør

Bacheloroppgave i Kjemi

Veileder: Trond Peder Flaten

April 2023

Tormod Baukhol

KJ2900- Bachelorprosjekt i kjemi

Restitusjon av akvatiske økosystemer utsatt for sur nedbør

Bacheloroppgave i Kjemi
Veileder: Trond Peder Flaten
April 2023

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Fakultet for naturvitenskap
Institutt for kjemi



Kunnskap for en bedre verden

Sammendrag

Sur nedbør var et stort problem i Norge på slutten av forrige århundre. Sur nedbør blir dannet ved at utslipp av gasser reagerer med vann i atmosfæren. Dette påvirket de akvatiske økosystemene i stor grad, og førte blant annet til fiskedød. Tiltak som ble gjort var reguleringer av utslipp av gasser som danner sur nedbør og kalking av elver og innsjøer. Restitusjonen av akvatiske økosystemer har tatt lang tid, og har vært forskjellig fra område til område. Tiden på restitusjonen var mest avhengig av om kalking hadde blitt iverksatt i økosystemet. Andre faktorer som påvirket restitusjonen var forvitring av sedimenter og bergarter, tykkelsen på jordsmonnet, adsorpsjon av sulfat, utvasking av basiske kationer og mengden av humus.

Abstract

Acid rain was a major problem in Norway at the end of the last century. Acid rain is formed when emissions of gases react with water in the atmosphere. This affected the aquatic ecosystems to a large extent, and led, among other things, to fish deaths. Measures that were taken were regulations on emissions of gases that form acid rain and liming of rivers and lakes. The recovery of aquatic ecosystems has taken a long time, and has been different from area to area. The time of the recovery was mostly dependent on liming had been implemented in the ecosystem. Factors that influenced the recovery were the input of basic cations from weathering of the seabed, the thickness of the soil, adsorption of sulphate, leaching of basic cations and the amount of humus.

Innhold

Sammendrag	I
Abstract	I
Introduksjon	1
1 Teori	2
1.1 Sur nedbør	2
1.2 Påvirkning på akvatiske økosystemer	3
1.3 Tiltak mot sur nedbør	5
2 Diskusjon	6
2.1 Restitusjon i Norge	6
2.2 Restitusjon i Europa og Nord-Amerika	8
3 Konklusjon	9
Referanser	11

Introduksjon

Sur nedbør var et stort problem i Norge og flere andre steder i siste halvdel av det forrige århundre. Sur nedbør oppstår ved utslipp av forskjellige typer gasser som reagerer med vann i atmosfæren og danner sur nedbør. En konsekvens av sur nedbør var at det påvirket akvatiske økosystemer ved at flere forskjellige arter døde ut i flere elver og innsjøer. I tillegg ble det et problem for mange forskjellige fiskearter å reprodusere ved sure betingelser i vannet. Ved lavere pH i akvatiske økosystemer vil også konsentrasjoner av forskjellige giftige metaller, primært aluminium, øke. Økningen av disse metallene hadde også en negativ effekt på organismer i akvatiske økosystemer. Restitusjonen av disse økosystemene har tatt lang tid etter skadene den sure nedbøren forårsaket. I mange akvatiske økosystemer kan skadene etter sur nedbør bli observert den dag i dag.

I denne oppgaven skriver jeg om restitusjonen av akvatiske økosystemer som tidligere har vært utsatt for sur nedbør. Det blir lagt vekt på både kjemisk og biologisk restitusjon i disse økosystemene, siden den biologiske restitusjonen er avhengig av den kjemiske restitusjonen. For å svare på denne problemstillingen belyser jeg først flere forskjellige temaer knyttet til sur nedbør. Det jeg skriver om først er hvordan sur nedbør oppstår, og om hvordan lav pH i vann påvirker vannkvaliteten. Videre skriver jeg om hvordan den sure nedbøren påvirket de akvatiske økosystemene i den tidsperioden sur nedbør var et stort problem. I denne delen retter jeg søkelys mest på akvatiske økosystemer i Norge og Norden, men har også med noen eksempler fra resten av verden. I denne tidsperioden ble det satt i gang flere tiltak mot sur nedbør, primært avtaler om reduksjon av utslipp svovelgasser og nitrogengasser og kalking av elver og innsjøer. I tillegg forklares det hva slags konsekvenser disse tiltakene fikk for akvatiske økosystemer. Etter disse tiltakene kunne akvatiske økosystemer begynne å restituere. I denne teksten gis det eksempler om hvordan dette gikk. Disse eksemplene handler i hovedsak om Norge og Norden, men det tas også med eksempler på restitusjon av akvatiske økosystemer i andre deler av verden. Dette gjøres for å vise forskjeller på hvordan de forskjellige tiltakene mot sur nedbør har fungert. Ved sammenligning av akvatiske økosystemer i forskjellige deler av verden kan tiden på restitusjonen sammenlignes. Tidsbruken på restitusjonen er avhengig av flere forskjellige forhold og betingelser, og disse er forskjellige i forskjellige deler av verden.

Sur nedbør har også påvirkning på terrestriske økosystemer, som for eksempel skade på skog. Skadene på terrestriske økosystemer og restitusjonen av disse økosystemene er også blitt godt dokumentert. I denne oppgaven legges det vekt på akvatiske økosystemer, og ikke på terrestriske økosystemer. Ovenfor ble det nevnt at økning av metaller i vann var en konsekvens av sur nedbør, og dette hadde en negativ effekt i akvatiske økosystemer. I denne teksten tas det opp noen få eksempler på metaller, og hvordan disse påvirket økosystemene. Det tas bare opp noen få eksempler på metaller, fordi dette ikke er hovedfokuset i denne oppgaven. Denne oppgaven fokuserer mest på hvordan lav pH og høyere konsentrasjon av aluminium påvirket akvatiske økosystemer, og den kjemiske og biologiske restitusjonen av dette.

1 Teori

1.1 Sur nedbør

Sur nedbør er et fenomen der nedbør er surt og har lav pH. Årsaken til sur nedbør er luftforurensing (Singh og Agrawal 2008). Forbrenning av fossilt brennstoff i industri og transport-sektoren har ført til en økning av konsentrasjoner av gasser og forurensinger til atmosfæren. Sur nedbør er en av de mest alvorlige problemene for miljøet som har skjedd på grunn av luftforurensing. Problemet med sur nedbør er et resultat av at svovel og nitrogen oksideres og reagerer med vann i atmosfæren. De største kildene til disse oksidene er menneskelige aktiviteter. Disse oksidene kommer fra kull fra kraftverk, smelteverk som produserer SO_2 , og motoriserte kjøretøy som har utslipp av NO_x -gasser. Surheten til vann blir målt til en pH-verdi, som avhenger av syren sin evne til å gi fra seg et H^+ -ion (proton). Naturlig regnvann er litt surt, og årsaken til dette er at regnvannet reagerer med atmosfærisk CO_2 og danner H_2CO_3 (karbonsyre). Reaksjonsligning:



Dette er grunnen til at naturlig regnvann ikke vil ha en nøytral pH. For at nedbør skal betegnes som sur nedbør, må nedbøren ha en pH-verdi vesentlig lavere enn 5,6. Kull er en stor kilde til svovel, og ved forbrenning av kull blir det dannet SO_2 . SO_2 er en gass som går opp til atmosfæren, og i atmosfæren blir SO_2 sakte oksidert ved vanlig temperatur til SO_3 . Videre reagerer SO_3 med vann og danner H_2SO_4 (svovelsyre). Svovelsyre er en syre som kan protolysere til H^+ og HSO_4^- . Reaksjonsligninger:



En annen reaksjon med SO_2 er at det reagerer med regnvannet og danner H_2SO_3 (svovelsyring). H_2SO_3 er også en syre som kan protolysere til H^+ og HSO_3^- . Reaksjonsligninger:



Oksider av nitrogen er den andre gruppa som fører til sur nedbør. Nitrogen-oksiden NO dannes ved oksidasjon av nitrogengass. Videre oksideres NO til NO_2 . NO_2 reagerer med regnvannet og danner HNO_3 (salpetersyre). Reaksjonsligninger:



En annen måte det blir dannet salpetersyre er at NO_2 reagerer med O_3 (ozon) i atmosfæren. I denne reaksjonen blir det dannet NO_3 . NO_3 reagerer med NO_2 og danner oksidet N_2O_5 . N_2O_5 reagerer med regnvannet og danner HNO_3 (salpetersyre). Reaksjonsligninger:



(Singh og Agrawal 2008)

Sur nedbør var et problem i Norge, og den delen av landet som var mest utsatt var Sørlandet (Steinnes 1989). Ved sur nedbør økes konsentrasjon av metaller i akvatiske økosystemer. Denne tilførselen av metaller har flere naturlige forklaringer. En forklaring på denne tilførselen kan være at det tilføres fra sedimenter og jord til omgivelsene til det akvatiske økosystemet ved kjemisk forvitring. Jordskorpebergarter består av metallene aluminium, jern og mangan. I Skandinavia kan tilførselen av disse elementene skyldes kjemisk forvitring av lokalt mineral-materiale. Kjemisk forvitring skjer lettere ved lavere pH, og grunnen til dette er at de fleste mineraler har økt løselighet ved lavere pH. Ved undersøkelser som ble gjort ble det gjort rede for at konsentrasjonen av aluminium var typisk ti ganger høyere på Sørlandet enn i Nord-Norge. I Sør-Norge ble det også oppdaget en tilførsel av andre metaller som antimon, bly og kadmium. Tilførselen av disse metallene kunne ikke forklares ved kjemisk forvitring. En annen måte det ble tilført metaller i akvatiske økosystemer er langtransportert forurensing til Skandinavia. Langtransporten av nitrogen og svovel har blitt omtalt ovenfor, men det ble også transportert metaller som bly, sink, kadmium, kvikksølv, arsen, antimon, vanadium og selen. Kadmiuminnholdet i humus, nedbør og mose var også økt i områder som var utsatt for sur nedbør (Frøslie mfl. 1986). Mengden av kadmium ble målt i nyrene til dyr som for eksempel elg og reinsdyr. Elg og reinsdyr fra Sørlandet hadde en mengde av kadmium som var betydelig høyere enn i elg og reinsdyr i Nord-Norge. Kvikksølv er et metall som blir lagret i fisk (Rognerud, Fjeld og Eriksen 1996). Kvikksølvinnholdet i ferskvannsfisk øker ved lavere pH i vannet. Konsentrasjonen av kvikksølv varierte betydelig, og det var en tendens til høyere konsentrasjon i Sør-Norge enn i Finnmark.

1.2 Påvirkning på akvatiske økosystemer

Sur nedbør hadde stor påvirkning på forskjellige arter i akvatiske økosystemer (Moiseenko 2005). I tusenvis av innsjøer i Skandinavia, Europa og Nord-Amerika har sur nedbør redusert og til og med utryddet populasjoner av fisk. Dette er den største og dramatiske konsekvensen av forurensing av akvatiske økosystemer. Ferskvannsfisk som levde i oligotrofe (næringsfattige) elver og innsjøer var høyt sensitivt til pH-forandringer. Siden 1950-tallet har noen arter av fisk blitt utryddet gradvis i avsidesliggende innsjøer i fjellene i Ontario i Canada som en konsekvens av økning av forurensing. Lignende resultater ble funnet i Nord-Amerika der ørret fra elver og innsjøer ikke var til stede hvis vannet hadde henholdsvis en pH under 5,4 og 5,1. I innsjøer i Sverige ble det observert en reduksjon av fiskearter som ørekyte, mort, gjedde og ål, ved de samme betingelsene. Den viktigste årsaken til reduksjonen av fiskepopulasjoner ved forurensing er effekten av lav pH og Al^{3+} , som fører til biokjemiske og fysiologiske forstyrrelser. Hos fisk er det

gjellene og sanseorganene som blir skadet, og fisk er på sitt mest sårbare i larvestadiet og yngelstadiet i livssyklusen. Anadrome fisker er fisk som gyter i ferskvann, men lever sitt voksne liv i saltvann (Zwollo 2018). Anadrome fisker lever i områder der elvevann blandes med mere alkalint vann som sjøvann. I disse økosystemene vil aluminium koagulere på gjellene, og effekten av dette er dødelig (Moiseenko 2005). Aluminium vil felles ut på gjellene som $Al(OH)_3$ som vil forstyrre transporten av gasser, og kan forårsake kvelning hos eksponert fisk (Wauer, Heckemann og Koschel 2004).

I Norge ble det først rapportert allerede i 1920-årene om forsuring av ferskvann, nedgang og reduksjon av populasjoner av fisk (Wright mfl. 1976). I senere tid hadde laksepopulasjoner på Sørlandet blitt utryddet i flere elver og innsjøer. Rapporter fra laksefangst på Sørlandet viste en stor nedgang i ni elver på Sørlandet fra 1885 til 1925, og var utryddet totalt i 1968. Nedgangen i laksepopulasjoner kunne ikke forklares ved at laksene døde, men heller nedgang i reproduksjonen. Eksperimenter indikerte at surt vann påvirket egg og yngel først, og at den nedre grensen for pH ved normal reproduksjon var mellom 5 til 5.5 for laks. Store deler av Vestlandet, Sørlandet og Østlandet har blitt negativt påvirket av sur nedbør. I de fleste innsjøer som ikke er blitt utsatt for sur nedbør, er hydrogenkarbonat hovedanionet. I innsjøer som var blitt forsuret var pH-verdien under 5 og hovedanionet var sulfat, som et resultat av dannelse av svovelsyre som har protolysert i vann. Innsjøer i Norge er spesielt sensitive for sur nedbør fordi bunnen er dekket av høyt resistent berggrunn med lite innhold av kalsium og magnesium. Kalsium og magnesium har evnen til å nøytralisere eventuell sur nedbør, og ved lite innhold av disse kationene har vannet mindre bufferkapasitet.

Som vist i reaksjonsligninger i 1.1 er nitrogenoksider en gruppe oksider som danner uorganiske nitrogenforbindelser som gir sur nedbør. Dyr som lever i akvatiske økosystemer er bedre tilpasset å leve i vann med lav konsentrasjon av uorganiske nitrogenforbindelser, siden naturlige økosystemer er ikke mettet av nitrogen (Camargo og Alonso 2006). Uorganiske nitrogenforbindelser som nitrat og nitritt kan komme fra menneskelige aktiviteter og kan derfor påvirke akvatiske dyr sin evne til overlevelse, vekst og reproduksjon. NO_2^- (Nitritt) er et anion som er et produkt av protolyse av HNO_2 (salpetersyring). Begge disse speciene kan bidra til toksisiteten på akvatiske dyr. Konsentrasjonen av NO_2^- er større enn konsentrasjonen av HNO_2 i akvatiske økosystemer med forsuret vann, og derfor er nitritt hovedårsaken til toksisiteten på akvatiske dyr. Nitritt påvirker spesielt fisk og kreps ved å omdanne oksygenbærende pigmenter til forbindelser som ikke kan frakte oksygen, som forårsaker hypoksi og til slutt død. I fisk vil tilførselen av nitritt føre til at i røde blodceller vil Fe^{2+} oksidere til Fe^{3+} , som omdanner hemoglobinet til methemoglobin som ikke kan frigjøre oksygen til forskjellige kroppsvev. I krepsdyr vil tilførselen av nitritt i blodplasmaet føre til oksidasjon av Cu^+ til Cu^{2+} , som omdanner hemocyanin til methemocyanin som ikke kan bindes til oksygen.

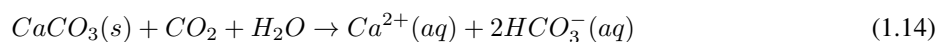
Metaller som ble transportert over lange avstander fra industri i Europa, hadde påvirkning på det biologiske liv i akvatiske økosystemer (Liu mfl. 2022). Kadmium var et av disse metallene som muligens hadde stor påvirkning på fisk. Når fisk blir eksponert for kadmium over lengre tid, blir vevstrukturen skadet. Dette påvirker blant annet reproduksjonsevnen, utvikling, hormonsystemet og nervesystemet. Andre metaller hadde også påvirkning på dyr i akvatiske økosystemer, men effektene av disse metallene blir ikke omtalt i denne teksten på grunn av at dette ikke er hovedfokuset i denne oppgaven (Bols mfl. 2001).

I årene 1995-1997 ble det gjort en stor undersøkelse av statusen for fiskepopulasjoner i et stort antall forskjellige

elver i Norge, Sverige og Finland (Tammi mfl. 2003). I følge resultatene fra undersøkelsen er det et estimert tap på ca. 100000 fisk av artene brun ørret, mort, abbor og røye. Antall fisk av disse fire fiskeartene som er blitt påvirket av forsurende gasser er 11000. Norge er det landet som står for den største bestanddelen av disse tallene. En av de viktigste årsakene til dette store tapet av fisk er forsurende gasser av elver og innsjøer. Når man tolker disse resultatene er det viktig å ha i minne at disse estimatene er basert på elver større enn 0,04 kvadratkilometer. Påvirkning og tap av fisk vil derfor være større enn tallene i denne undersøkelsen.

1.3 Tiltak mot sur nedbør

Da sur nedbør var et stort problem i Norge og Europa, måtte det bli satt i gang noen tiltak for å heve pH i akvatiske økosystemer («Recovery of Acidified European Surface Waters» 2005). Det ble laget internasjonale avtaler om å redusere utslipp av gasser som gir sur nedbør. Den siste protokollen ble signert i 1999 i Gøteborg. Utslipet av forsurende gasser var på sitt høyeste på 1970-tallet, før disse avtalene trådte i kraft. Som et resultat av de forskjellige avtalene ble det på 1990-tallet vist tegn på restitusjon i overflatevann, på grunn av mindre utslipp av gasser. Disse tegnene var at det var en reduksjon av konsentrasjonen av sulfat, pH og den syrenøytraliserende kapasiteten hadde økt, og konsentrasjonen av giftig aluminium var blitt redusert. I år 2000 hadde utslippet av svovelgasser blitt redusert med over 50% og utslippet av nitrogengasser hadde blitt redusert med omtrent 10%. Et annet eksempel på en avtale er «Svovel-protokollen» som ble signert i Oslo i 1994 (Sandøy og Romundstad 1995). Denne avtalen ville bidra til en forbedring, men store områder av Sørlandet ville vært forsuret i flere tiår etter avtalen. På grunn av dette ble det bestemt at kalking skulle være et midlertidig tiltak. Kalking er en prosess der $CaCO_3$ (kalsiumkarbonat) blir tilsatt i elver og innsjøer (Müller, Meyer og Gächter 2016). Når $CaCO_3$ løser seg i vann blir det dannet Ca^{2+} og HCO_3^- (bikarbonat). Reaksjonsligning for reaksjonen kan skrives slik:



Bikarbonat er en buffer og har evnen til å motvirke pH-endringer. Så ved økning av bikarbonat i akvatiske økosystemer som har blitt forsuret, vil det føre til at pH-verdien i økosystemet vil øke. I Norge har myndighetene finansiert kalkingprogrammet siden 1983 (Sandøy og Romundstad 1995). Det årlige budsjettet økte fra 1 million norske kroner i 1983 til 92 millioner kroner i 1995. De områdene i Norge som ble kalket mest var de sydlige fylkene Telemark, Rogaland og Agder. De minste innsjøene ble kalket manuelt fra små båter eller på isen om vinteren. De større innsjøene ble kalket med spesialtilpasset båter, og de mest avsidesliggende innsjøene ble kalket med helikopter. Tiltakene som ble gjort mot sur nedbør var internasjonale avtaler som forbydde utslipp av gasser som gir sur nedbør, og kalking av elver og innsjøer. I 1980-årene ble det gjort undersøkelser i Nord-Amerika og Europa om disse tiltakene hadde en effekt på pH i akvatiske økosystemer (Lawrence, Burns og Riva-Murray 2016). I denne tidsperioden var utslippet av gasser 3 til 4 ganger større enn i perioden 2010-2015. Kalking i 1983 førte til at den årlige gjennomsnittlige pH-verdien økte fra 4,9 til 6,9, og i 1988 hadde den årlige gjennomsnittlige pH-verdien stabilisert seg til 5,7. I tillegg har utslippet av svovelgasser blitt redusert de siste 30 årene og har ført til at konsentrasjonen av SO_4^{2-} (sulfat), har blitt redusert med 70% (Watmough, Eimers og Baker 2016)

Kalking var den mest brukte metoden for å nøytralisere forsurede innsjøer. Som en alternativ måte til kalking ble det

vist at tilsetning av fosfat i en innsjø ville øke pH (Lyche-Solheim, Kaste og Donali 2001). Dette skjedde på grunn av opptaket av nitrat hos alger og planter ble økt. Forsøk fra en britisk innsjø viste at denne metoden økte pH-verdien i innsjøen fra 5,2 til 5,9. Denne metoden ble lite brukt.

2 Diskusjon

I diskusjonen omtales det om eksempler fra verden som viser restitusjonen i akvatiske økosystemer etter sur nedbør. Aller først omtales det om hvordan sur nedbør påvirket de forskjellige landsdelene i Norge. Denne undersøkelsen ble gjort i 1989 og det ble gjort et forsøk på å forutsi den fremtidige restitusjonen. Videre omtales det om tre eksempler på elver og innsjøer fra Norge som har vært utsatt for sur nedbør, og hvordan restitusjonen av disse har vært. Et eksempel er en innsjø som ikke har blitt kalket, mens de to andre eksemplene er økosystemer som har blitt kalket. Dette gjøres for å belyse påvirkningen av kalking for restitusjonen. Til slutt omtales det om eksempler fra andre steder i verden. Dette gjøres for å vise forskjell på hvordan forskjellige tiltak mot sur nedbør har fungert i forskjellige steder av verden. Et annet viktig aspekt med tanke på restitusjon er tidsbruk. I diskusjonsdelen tas det derfor med eksempler på undersøkelser fra forskjellig tid. Dette blir gjort for å belyse tidsaspektet ved restitusjon.

2.1 Restitusjon i Norge

I 1989 ble det gjort et forsøk på å forutsi hvordan restitusjonen og utviklingen av akvatiske økosystemer i forskjellige deler av Norge etter episoder med sur nedbør (Henriksen mfl. 1989). På Østlandet var det vanskelig å forutsi noe om utvikling, på grunn av manglende kunnskap om toleransenivået hos andre fisker enn brun ørret. I denne delen av landet finnes det mange flere arter enn brun ørret i innsjøene, og derfor var det vanskelig å forutse utvikling der. I den samme undersøkelsen står det også at innsjøer på Østlandet er veldig rik på humus, som har en beskyttende effekt hos fisk. Humus er delvis nedbrutt organisk materiale (Prescott, Maynard og Laiho 2000). Ved et overskudd av nitrat, vil humus akkumulere nitraten og føre til at mengden av nitrat minker, og pH vil øke i vannet. På Vestlandet var det enda vanskeligere å forutsi fremtidig utvikling (Henriksen mfl. 1989). I denne delen av landet er forsuring mer bestemt av frekvensen og omfanget av episoder med forsuring. Meteorologiske forhold er påvirkende faktorer for dette. Når denne undersøkelsen ble gjort, hadde det blitt gjort en observasjon av forbedring hos fiskepopulasjoner på Vestlandet. En årsak til dette kan være at det var observert forbedring av vannkvaliteten siden starten av 1980-tallet. Øst-Finnmark var også et område utsatt for sur nedbør, men i de fleste områder var den naturlige resistansen mot sur nedbør tilstrekkelig nok for å gi fisk gode betingelser for liv. I de mindre innsjøene var situasjonen kritisk. Forsuring hadde økt kontinuerlig fra 1966 til 1986, og når denne undersøkelsen ble gjort var det usikkert på om denne utviklingen hadde stagnert. På Sørlandet hadde det blitt observert en økning av konsentrasjonen av nitrat ved hjelp av kjemiske data fra denne undersøkelsen og et overvåkningsprogram. På denne tiden hadde utslippet av svovelgasser blitt redusert. En økning av nitrat ville kunne føre til forsuring, selv om utslippet av svovelgasser var blitt redusert. Dette kunne føre til videre omfattende skade på fiskepopulasjoner. Konsentrasjonen av nitrat var 20-30 % høyere enn konsentrasjonen av sulfat. På denne tiden var det derfor viktig å gjøre flere tiltak for utslipp av nitrogengasser, for å forehindre mer forsuring av akvatiske økosystemer. Tiltakene mot utslipp av svovelgasser var ikke på den tiden tilstrekkelig nok på Sørlandet. Denne undersøkelsen ble gjort i 1989, og det var i denne

tidsperioden det hadde blitt satt i gang tiltak mot sur nedbør som avtaler og kalking. Funnene i denne undersøkelsen var at det var usikkert hvordan restitusjonen av økosystemene skulle bli. Grunnen til dette var manglende kunnskap om dette på denne tiden. Restitusjon etter tiltak hadde blitt lite undersøkt før denne perioden. Undersøkelser i Norge i senere år enn 1989 var med på å bygge kunnskap om hvor lang tid restitusjon etter sur nedbør faktisk tar.

Dokumentasjon av restitusjonen av forsurede innsjøer krever systematisk overvåking over en lang periode (Lund mfl. 2018). Langtjern er en innsjø i Sørøst-Norge som har blitt brukt til overvåkingsområde for vannkjemi og fisk siden 1970-tallet. Populasjonen av brun ørret i innsjøen ble utryddet ca. år 1960, mest sannsynlig på grunn av forsurening. Siden 1970-tallet har det blitt satt ut brun ørret, bekkerøye og regnbueørret for å kunne studere toleransen av forskjellige fiskearter i surt vann. Langtjern er en innsjø som er uforstyrret av menneskelig påvirkning og har aldri blitt kalket. Langtjern er et eksempel på naturlig restitusjon etter forsurening av akvatisk økosystem. Det ble satt ut brun ørret for siste gang i innsjøen i juni 2006. I perioden fram til 2010 ble det bare observert fisk som har blitt satt ut i innsjøen. I perioden 2010-2014 ble det observert flere fisker som ikke har blitt satt ut hvert år. Dette var et tegn på at det forskjellige fiskeartene kunne reproducere i mere nøytralt miljø, og at det ikke var nødvendig å sette ut fisk lenger. Det er flere årsaker til at innsjøen har blitt mindre sur. Mindre utslipp av svovelgasser førte til mindre SO_4^- (sulfat) i overflatevann. Konsentrasjon av NO_3^- (nitrat) har også blitt redusert som et resultat av global oppvarming, som fører til mindre is, og mindre utslipp av nitrogenogasser. Dette eksempelet viser gjenoppretting av et akvatisk økosystem som ikke har blitt kalket, men som bare har blitt påvirket av avtaler som førte til mindre utslipp av svovelgasser og nitrogenogasser. Langtjern ble overvåket i over 40 år, og det ble satt ut fisk i over 30 år for å opprettholde populasjoner av fisk. Etter en periode på over 40 år kunne innsjøen opprettholde populasjon av fisk naturlig, ved at fiskene kunne reproducere og fiskene kunne overleve i larve- og yngelstadiet. Langtjern er et eksempel som viser hvor lang tid restitusjon tar uten at det blir gjort tiltak. I tillegg er berggrunnen hard som fører til at kjemisk forvitring skjer i mindre grad. Berggrunnen består også av lite kalsium og magnesium som gjør innsjøen lite motstandsdyktig mot sur nedbør, og det tar lang tid å nøytralisere det sure vannet i innsjøen.

Audna er en elv i Sør-Norge som har blitt påvirket i stor grad av sur nedbør (Raddum og Fjellheim 2003). Laksepopulasjonen i elven ble utryddet og populasjonen av brun ørret ble redusert med over 50 % i perioden 1960-1970. Som følge av dette måtte elven kalkes, og dette ble gjort i 1985. Hensikten med kalkingen var å få vannkvaliteten til en pH høyere enn 6 og at konsentrasjonen av aluminium skulle avta. Etter kalkingen økte pH fra 6 til 7 umiddelbart i områdene som ble kalket. I områdene som ikke ble kalket var pH mellom 5 og 6, men pH økte også i disse områdene etter 1995, som en konsekvens av reduksjon av sur nedbør. Ved høyere pH i elven kunne populasjonen av brun ørret øke og gjenopprettes. Økning av syresensitive arter skjedde både i de kalkede og ikke-kalkede områdene, men økningen var størst i de kalkede områdene. Etter 1991 var antall syresensitive arter blitt konstant. Audna er et eksempel på antropogen restitusjon etter forsurening av akvatisk økosystem. Antropogen restitusjon er restitusjon som er blitt påvirket menneskelige inngrep som kalking i dette eksempelet. Ved sammenligning av Audna og Langtjern kan det observeres at restitusjonen har tatt betydelig mindre tid i Audna enn i Langtjern. Årsaken til dette er at Audna har blitt kalket, og har bidratt til at den kjemiske restitusjonen har skjedd fortere som har ført til at den biologiske restitusjonen har skjedd fortere.

Terjevann er en innsjø på Sørlandet i Norge som har blitt forsuret (Andersen og Pempkowiak 1999). Kalking ble

brukt som tiltak for å forbedre vannkvaliteten, og dette ble gjort i tidsperioden 1980 til 1991. Kalkingen førte til at pH i innsjøen økte, og at konsentrasjonene av giftige metaller ble mindre. En negativ konsekvens av dette var at konsentrasjonene av disse giftige metallene økte i sedimentene. En årsak til dette er at ved økt pH vil disse metallene felles ut, og legge seg i sedimentene på bunnen av innsjøen. Dette kan være skadelig for bunndyr som lever i bentiske økosystemer. Bentisk økosystem er et begrep som omhandler økosystemet på bunnen, og bunnlevende organismer er organismer som lever i et bentisk økosystem enten på bunnen eller i sedimentene (P. S. Meadows, A. Meadows og Murray 2012). Terjevann er et eksempel på en innsjø som viser at kalking ikke nødvendigvis bare har positive konsekvenser, men kan kanskje også ha en negativ konsekvens (Andersen og Pempkowiak 1999).

2.2 Restitusjon i Europa og Nord-Amerika

Til nå er det brukt eksempler fra Norge som viser restitusjonen av forsurede akvatiske økosystemer som en konsekvens av sur nedbør. Videre omtales det om den restitusjon av de akvatiske økosystemene generelt i Europa og Nord-Amerika (Jenkins 1999). I en undersøkelse fra 1999 ble det hentet data fra 200 områder i Europa og Nord-Amerika for å undersøke restitusjonen av økosystemer. Denne undersøkelsen omtaler bare om hvordan forskjellige avtaler har påvirket restitusjonen. Som en konsekvens av reduksjon av utslipp av forsurede gasser ble det i noen områder observert en rask kjemisk restitusjon. Denne observasjonen ble ikke observert i alle områdene. Graden av restitusjonen påvirkes blant annet av tilførselen av basiske kationer fra forvitring av bunn og sedimenter. I områder som er blitt forsuret i en veldig stor grad, utslippet av svovelgasser er høy og graden av forvitring av basiske kationer er liten, vil restitusjonen ta veldig lang tid. Da denne undersøkelsen ble gjort var det lite observasjoner og kunnskap knyttet til biologisk restitusjon. Alt i alt så viser observasjonene fra denne undersøkelsen at reguleringer av forsurede gasser hadde en positiv effekt på akvatiske økosystem med tanke på kjemisk restitusjon. Som sagt ble denne undersøkelsen gjort i 1999, og dette var for tidlig for å kunne observere tegn på biologisk restitusjon. På denne tiden var det også i tillegg lite kunnskap om tidsaspektet av restitusjonen i ikke-kalkede områder.

I de neste avsnittene brukes det eksempler på restitusjon fra Sverige og USA. Disse omtales for å sammenligne hvordan forskjellige tiltak mot sur nedbør har fungert i disse landene i forhold til Norge. I Sverige ble det gjort en stor undersøkelse der elver og innsjøer ble overvåket i perioden 1989 til 1998 (Appelberg og Svenson 2001). Elvene og innsjøene som ble overvåket var enten blitt kalket eller ikke kalket. Hensikten med undersøkelsen var å sammenligne restitusjonen av de akvatiske økosystemene som hadde blitt kalket med de som ikke ble kalket. Det skulle også bli undersøkt om økosystemene som hadde blitt kalket, hadde restituert til situasjonen før forsuring hadde skjedd. I undersøkelsen ble det funnet ut at det biologiske mangfoldet var i gjennomsnitt høyere i de kalkede økosystemene sammenlignet med de økosystemene som ikke var kalket. Samtidig var det biologiske mangfoldet mindre sammenlignet med økosystemene før forsuringen skjedde. Observasjonene fra denne undersøkelsen viser at restitusjonen av akvatiske økosystemer hadde gått fortere med kalking, men at ikke så mye som situasjonen før forsuring skjedde. Denne undersøkelsen ble gjort etter 20 år med kalking, og viser at restitusjonen av akvatiske økosystemer tar lang tid. Dette samsvarer med observasjonene i Langtjern og Audna.

På starten av 2000-tallet ble det også rapportert om forbedring av syrenøytraliserende kapasitet og pH i Europa (Menz og Seip 2004). På samme tid ble det ikke observert like stor forbedring i USA, til tross for de samme

reguleringene for forsurede gasser. En studie noen få år senere viste forbedring og restitusjon i USA på samme nivå som i Europa. Hastigheten for restitusjonen i USA var altså saktere enn i Europa. Faktorene som påvirket hastigheten for restitusjon var tykkheten på jordsmonnet, adsorpsjon av sulfat og utvasking av basiske kationer.

3 Konklusjon

Problemstillingen for denne oppgaven var hvordan restitusjonen av akvatiske økosystem utsatt for sur nedbør har vært. Det har vært fokus på både kjemisk og biologisk restitusjon. Restitusjonen av akvatiske økosystem var avhengig av blant annet hva slags tiltak som ble gjort mot forsuring av vann. Tiltakene som ble gjort var forskjellige typer avtaler som regulerte utslippet av gasser som danner sur nedbør ved reaksjon med vann i atmosfæren, og kalking.

I denne oppgaven har det blitt gjennomgått noen eksempler på restitusjon etter sur nedbør. I de forskjellige elvene og innsjøene har det blitt iverksatt forskjellige tiltak. Det første tiltaket som ble gjort var å lage avtaler om reduksjon av svovelgasser og nitrogengasser. Funnene fra Langtjern og andre steder i verden viser at restitusjonen etter bare avtaler tar lang tid. I Langtjern tok det over 40 år før populasjonene av fisk kunne opprettholdes naturlig uten jevnlig tilsetning av fisk. Et tiltak som fører til mindre restitusjonstid er kalking. Kalking fører til at pH øker og at den kjemiske restitusjonen tar kortere tid. Dette fører til at den biologiske restitusjonen tar vesentlig mindre tid. I elven Audna tok det bare ca. 6 år før populasjoner av fisk økte. Sammenligning av Audna og Langtjern viser at restitusjonen etter sur nedbør tar vesentlig mindre tid i økosystemer som har blitt kalket. En undersøkelse i Sverige viste også at det biologiske mangfoldet var større i de kalkede økosystemene enn i de ikke-kalkede økosystemene. Det finnes mange forskjellige faktorer som påvirker restitusjonen. Den naturlige motstanden var avhengig av hva slags mineraler området består av, og hvor mye berggrunnen forvitrer. Basiske kationer, som for eksempel kalsium og magnesium, i berggrunnen har evnen til å motvirke pH-endringer, og tilførselen av disse avhenger av hvor berggrunnen forvitrer. Ved høy tilførsel av basiske kationer fra forvitring vil økosystemet ha evnen til å motvirke pH-endringer, som fører til raskere restitusjon. Andre faktorer kan være tykkheten av jordsmonnet, adsorpsjon av sulfat, utvasking av basiske kationer og innholdet av humus.

Referanser

- Andersen, D. O. og J. Pempkowiak (1999). «Sediment content of metals before and after lake water liming». I: *Science of The Total Environment* 243-244, s. 107–118. ISSN: 0048-9697. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00366-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00366-6). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969799003666>.
- Appelberg, M. og T. Svenson (2001). «Long-Term Ecological Effects of Liming — The Iselav Programme». I: *Water, Air, and Soil Pollution* 130.1, s. 1745–1750. ISSN: 1573-2932. DOI: 10.1023/A:1013908003052. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1013908003052>.
- Bols, N. C. mfl. (2001). «Ecotoxicology and innate immunity in fish». I: *Developmental Comparative Immunology* 25.8, s. 853–873. ISSN: 0145-305X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0145-305X\(01\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0145-305X(01)00040-4). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0145305X01000404>.
- Camargo, J. A. og A. Alonso (2006). «Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment». I: *Environmental International* 32, s. 831–849.
- Frøslie, A. mfl. (1986). «Levels of cadmium in liver and kidneys from Norwegian cervides». I: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 37.1, s. 453–460. ISSN: 1432-0800. DOI: 10.1007/BF01607788. URL: <https://doi.org/10.1007/BF01607788>.
- Henriksen, A. mfl. (1989). «Lake Acidification in Norway: Present and Predicted Fish Status». I: *Ambio* 18.6, s. 314–321. ISSN: 00447447, 16547209. URL: <http://www.jstor.org/stable/4313601>.
- Jenkins, A. (1999). «End of the acid reign?» I: *Nature* 401.6753, s. 537–538. ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/44032. URL: <https://doi.org/10.1038/44032>.
- Lawrence, G. B., D. A. Burns og K. Riva-Murray (2016). «A new look at liming as an approach to accelerate recovery from acidic deposition effects». I: *Science of The Total Environment* 562, s. 35–46. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.176>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971630599X>.
- Liu, Y. mfl. (2022). «Toxic Effects of Cadmium on Fish». I: *Toxics* 10.10, s. 622. ISSN: 2305-6304. URL: <https://www.mdpi.com/2305-6304/10/10/622>.
- Lund, E. mfl. (2018). «Reduced Acid Deposition Leads to a New Start for Brown Trout (*Salmo trutta*) in an Acidified Lake in Southern Norway». I: *Water, Air, Soil Pollution* 229.11, s. 368. ISSN: 1573-2932. DOI: 10.1007/s11270-018-4013-9. URL: <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4013-9>.
- Lyche-Solheim, A., Ø. Kaste og E. Donali (2001). «Can Phosphate Help Acidified Lakes to Recover?» I: *Water, Air, and Soil Pollution* 130.1, s. 1337–1342. ISSN: 1573-2932. DOI: 10.1023/A:1013914225032. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1013914225032>.
- Meadows, P. S., A. Meadows og J. M. H. Murray (2012). «Biological modifiers of marine benthic seascapes: Their role as ecosystem engineers». I: *Geomorphology* 157-158, s. 31–48. ISSN: 0169-555X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.07.007>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169555X11003527>.
- Menz, F. C. og H. M. Seip (2004). «Acid rain in Europe and the United States: an update». I: *Environmental Science Policy* 7.4, s. 253–265. ISSN: 1462-9011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2004.05.005>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1462901104000590>.
- Moiseenko, T. I. (2005). «Effects of acidification on aquatic ecosystems». I: *Russian Journal of Ecology* 36.2, s. 93–102. ISSN: 1608-3334. DOI: 10.1007/s11184-005-0017-y. URL: <https://doi.org/10.1007/s11184-005-0017-y>.
- Müller, B., J. S. Meyer og R. Gächter (2016). «Alkalinity regulation in calcium carbonate-buffered lakes». I: *Limnology and Oceanography* 61.1, s. 341–352. ISSN: 0024-3590. DOI: <https://doi.org/10.1002/lno.10213>. URL: <https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/lno.10213>.

- Prescott, C. E., D. G. Maynard og R. Laiho (2000). «Humus in northern forests: friend or foe?» I: *Forest Ecology and Management* 133.1, s. 23–36. ISSN: 0378-1127. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(99\)00295-9](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(99)00295-9). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378112799002959>.
- Raddum, G. G. og A. Fjellheim (2003). «Liming of River Audna, Southern Norway: A Large-scale Experiment of Benthic Invertebrate Recovery». I: *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 32.3, s. 230–234, 5. URL: <https://doi.org/10.1579/0044-7447-32.3.230>.
- «Recovery of Acidified European Surface Waters» (2005). I: *Environmental Science Technology* 39.3. doi: 10.1021/es0531778, 64A–72A. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/es0531778. URL: <https://doi.org/10.1021/es0531778>.
- Rognerud, S., E. Fjeld og G. Eriksen (1996). «Landsomfattende undersøkelse av kvikksølv i ferskvannsfisk og vurdering av helsemessige effekter ved konsum». I: *Statlig program for forurensningsforskning, Rapport 673*, s. 96.
- Sandøy, S. og A. J. Romundstad (1995). «Liming of acidified lakes and rivers in Norway». I: *Water, Air, and Soil Pollution* 85.2, s. 997–1002. ISSN: 1573-2932. DOI: 10.1007/BF00476960. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00476960>.
- Singh, A. og M. Agrawal (2008). «Acid rain and its ecological consequences». I: *Journal of Environmental Biology*, s. 10.
- Steinnes, E. (1989). «Lead, cadmium and other metals in scandinavian surface waters, with ephasis on acidification and atmospheric deposition». I: *Environmental toxicology and chemistry* 9, s. 825–831.
- Tammi, J. mfl. (2003). «Fish Status Survey of Nordic Lakes: Effects of Acidification, Eutrophication and Stocking Activity on Present Fish Species Composition». I: *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 32.2, s. 98–105, 8. URL: <https://doi.org/10.1579/0044-7447-32.2.98>.
- Watmough, S. A., C. Eimers og S. Baker (2016). «Impediments to recovery from acid deposition». I: *Atmospheric Environment* 146, s. 15–27. ISSN: 1352-2310. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.021>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016301911>.
- Wauer, G., H.-J. Heckemann og R. Koschel (2004). «Analysis of Toxic Aluminium Species in Natural Waters». I: *Microchimica Acta* 146.2, s. 149–154. ISSN: 1436-5073. DOI: 10.1007/s00604-004-0198-2. URL: <https://doi.org/10.1007/s00604-004-0198-2>.
- Wright, R. F. mfl. (1976). «Impact of acid precipitation on freshwater ecosystems in Norway». I: *Water, Air, and Soil Pollution* 6.2, s. 483–499. ISSN: 1573-2932. DOI: 10.1007/BF00182887. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00182887>.
- Zwollo, P. (2018). «The humoral immune system of anadromous fish». I: *Developmental Comparative Immunology* 80, s. 24–33.

