



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2021 30 stp

Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning

Betydningen av organisk materiale for den historiske utviklingen av kvikksølv (Hg) i en humøs innsjø.

The importance of organic matter for the historical
developemnet of mercury (Hg) in a humic lake.

Thea Høgh Risvik

Master i naturforvaltning

Forord

Denne oppgaven er det avsluttende arbeidet i et toårig masterstudie i naturforvaltning ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU). Masteroppgaven hører innunder Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning (MINA) og tilsvarer 30 studiepoeng.

Først ønsker jeg å rette en stor takk til hovedveileder Gunnhild Riise (professor ved MINA) som har stilt opp med gode råd og faglige tilbakemeldinger, samt tilbakemeldinger på språk, struktur og rettskriving under hele skriveprosessen. Videre takkes biveileder Thomas Rohrlack (professor ved MINA) for faglige råd, tips og tilbakemeldinger. En stor takk rettes også til hele veiledningsgruppen bestående av Gunnhild Riise, Thomas Rohrlack, Elin Gjengedal (førsteamanuensis ved MINA), Solfrid Lohne (senioringeniør ved MINA) og Pia Frostad (avdelingsingeniør ved MINA) som har deltatt i digitale samtaler, bidratt til gode diskusjoner og gitt konstruktive tilbakemeldinger.

Oppgaven hadde ikke vært mulig uten god hjelp til feltarbeid og analyse på laboratoriet. Takk til Gunnhild Riise, Thomas Rohrlack og Pia Frostad som hjalp meg med feltarbeidet i august 2020, og til Thomas og Pia for uttak av supplerende vannprøver i felt høsten 2020. Videre takkes ansatte på MINA laboratoriet med Solfrid Lohne i spissen, for utførelse av ICP-analyse. En takk rettes også til Elin Gjengedal for innføring i beregninger og tolking av usikkerhet knyttet til analysemetoden, samt tilbakemeldinger på første utkast av oppgaven.

Thea Høgh Risvik,

Abu Dhabi, 02.05.2021

Sammendrag

Dette studiet undersøker faktorer som kan forklare den historiske utviklingen av kvikksølv (Hg) i innsjøen Lundebyvann. Målet med studiet var å undersøke om (1) perioder med økt avsetning av organisk materiale (OM) gir økt avsetning av kvikksølv, (2) langtransportert kvikksølv er den viktigste forurensningskilden for kvikksølv, (3) endret arealbruk i innsjøens nedbørfelt har påvirket konsentrasjonen av kvikksølv grunnet endret avrenning av løst organisk materiale (DOM).

Hypotese (1), (2) og (3) ble besvart ved bruk av en paleolimnologisk undersøkelse. Den paleolimnologiske undersøkelsen ble utført i august 2020 ved å samle inn en sedimentsøyle fra Lundebyvann med en Uwitec sedimenthenter. Sedimentsøylen ble delt inn i 59 sedimentprøver som ble analysert for tungmetallene kvikksølv (Hg), bly (Pb) og kadmium (Cd), samt grunnstoffet svovel (S). En tilsvarende paleolimnologisk undersøkelse fra 2017 undersøkte Lundebyvannets sedimenter for innhold av organisk karbon (OC), og sedimentlagenes alder ved å kvantifisere sedimentsøylens innhold av radioaktivt cesium (Ce-137), americium (Am-241) og bly (Pb-201). Sammenligning av sedimentsøylen fra 2020 og 2017 viste to relativt like sedimentprofiler med hensyn på sedimenteringshastighet. Dateringen av sedimentlagene og sedimentenes innhold av organisk materiale, fra sedimentundersøkelsen utført i 2017, ble derfor benyttet i dette studiet.

For å evaluere sammenhengen mellom kvikksølvkonsentrasjon og mulige drivere for endret kvikksølvkonsentrasjon i innsjøen ble det konstruert generaliserte additive modeller (GAMs), samt utført en principal component analysis (PCA-analyse). Resultatene fra GAM-modellene og PCA-analysen viste at både svovel, organisk karbon, temperatur og nedbør er variabler som til sammen kan forklare historisk utvikling av kvikksølv i innsjøsedimentene. Konsentrasjonen av svovel og organisk karbon, samt verdier for årlig gjennomsnittlig middeltemperatur og nedbør forklarer, ifølge GAM-modellene, henholdsvis 88,9 %, 38,8 %, 35,2 % og 32,7 % av kvikksølvkonsentrasjonen i innsjøsedimentene. Beregnet avsetningshastighet viste videre samme avsetningsmønster for Hg og OC, og perioder med økt sedimentavsetning av OC ga økt sedimentavsetning av Hg. Følgelig er OM vurdert som en viktig transportvektor for Hg i Lundebyvann. Avsetningshastigheten til Hg og OC var relativt konstant og flat i perioden før

1915. I perioden etter 1915 var avsetningshastigheten preget av store svingninger, spesielt i perioden 1915-1985.

Kvikksølvkonsentrasjon i sediment avsatt før 1915 anses som naturlig bakgrunnsnivå. I perioden etter 1915 endret arealbruken i innsjøens nedbørfelt seg. Jordbruket ble mer intensivt, det ble praktisert uttak av torv og skogvolumet økte. Disse arealendringene førte trolig til perioder med økt avrenning av DOM, noe som kan forklare de store svingningene i avsetningsmønsteret til Hg og OC i perioden 1915-1985. Videre viste resultatene at forholdet mellom kvikksølv og organisk karbon (Hg/OC), og svovel og organisk karbon (S/OC) i innsjøens sedimenter økte fra rundt 1900 til en topp i 1961, hvilket er i takt med fremvoksende industrivirksomhet i Europa. Følgelig er langtransportert Hg fra Europa trolig den viktigste forurensningskilden for kvikksølv til Lundebyvann og tilhørende nedbørfelt i perioden 1915-1985. I perioden etter 1985 økte avsetningshastigheten til OC og Hg i innsjøsedimentene, til tross for redusert atmosfærisk avsetning av langtransporterte forurensninger. Økt sedimentavsetning av Hg i denne perioden skyldes trolig økt transport av organisk bundet Hg fra nedbørfeltet til innsjøen. Den økte mobiliseringen av Hg etter 1985 knyttes til økt avrenning av DOM, trolig som følge av nedgang i sur nedbør, økt skogvekst, samt økt temperatur og nedbør.

På den måten er det varierende avsetningsmønsteret til Hg i Lundebyvann trolig et resultat av samspillet mellom endret arealbruk, nedgang i sur nedbør, økt skogvekst, samt økt temperatur og nedbør, hvilket er drivere for Hg-vektoren organisk materiale som har variert i styrke med tiden.

Abstract

This paper investigates which factors that best explains the historical development of mercury (Hg) in lake Lundebyvann. The aim of this study was to investigate whether (1) periods with increased deposition of organic matter (OM) result in increased deposition of Hg, (2) long-range mercury is the most important source of mercury pollution, (3) changed land use in the lake's catchment has affected the concentration of mercury due to changed dissolved organic matter (DOM) runoff.

Hypotheses (1), (2) and (3) were answered using a paleolimnological examination. The paleolimnological examination was carried out in August 2020 by collecting a sediment column from Lundebyvann with a Uwitec sediment collector. The sediment column was divided into 59 sediment samples which were analyzed for the heavy metals mercury (Hg), lead (Pb), cadmium (Cd), as well as the element sulfur (S). A paleolimnological study from 2017 examined the content of organic carbon (OC) in the lake and dated the sediments by quantifying the sediment column's content of radioactive cesium (Ce-137), americium (Am-241) and lead (Pb-201). A comparison of the sediment column from 2020 and 2017 showed to similar sediment profiles, whit respect to sedimentation rate. The sediment layers' date and content of organic material, from the sediment survey conducted in 2017, was therefore used for analyzes in this study.

To evaluate the relationship between mercury concentration and possible drivers for altered mercury concentration in the lake, generalized additive models (GAMs) were constructed and a principal component analysis (PCA) were performed. The results from the GAM models and the PCA analysis showed that both sulfur, organic carbon, temperature, and precipitation are variables that can explain the historical development of mercury in the lake sediments.

According to the GAM models, the concentration of sulfur and organic carbon, as well as values of annual average temperature and precipitation explains respectively 88.9%, 38.8%, 35.2% and 32.7% of the mercury concentration in the lake sediments. Further, OC- and Hg burial rate showed the same deposition pattern, and periods of increased OC burial resulted in increased Hg burial. Consequently, OC is considered as an important transport vector for Hg to the lake. The OC- and Hg burial rate was relatively constant in the period before 1915. In the period after 1915 the burial rates were characterized by large fluctuations, especially during the period 1915-1985.

Mercury concentration in the sediment deposited before 1915 is considered natural background levels. In the period after 1915, the land use in the lake's catchment changed. The agriculture became more intensive, peat extraction was practiced, and the forest volume increased. These land use changes probably led to periods of increased DOM runoff, which may explain the large fluctuations in the Hg- and OC burial rates in the period 1915-1985. Furthermore, the results showed that the ratio between mercury and organic carbon (Hg/OC), and sulfur and organic carbon (S/OC) in the lake's sediment increased from around 1900 to a peak in 1961, which is in line with emerging industrial activity in Europe. Consequently, long-range transported Hg from Europe is probably the most important source of Hg pollution to Lundebyvann and the associated catchment during the period 1915-1985. In the period after 1985 the Hg- and OC burial rates increases, despite reduced atmospheric deposition of long-range contaminants. The increased Hg burial during this period, is probably due to increased transport of organically bound Hg from the catchment to the lake. Thus, the increased mobilization of Hg after 1985 can be explained by increased OM runoff, probably as a result of declined S deposition, increased forest growth, as well as increased temperature and precipitation.

Therefore, the fluctuating Hg- and OC burial rate in Lundebyvann is likely a result of the interplay between changed land use, decreased S deposition, increased forest growth, as well as increased temperature and precipitation, which are drivers for the Hg-vector organic material that has varied in strength over time.

Innhold

Forord

Sammendrag

Abstract

1 Introduksjon	1
1.1 Innledning.....	1
1.2 Kvikksølvets former og egenskaper	3
1.3 Løst organisk materiale (DOM)	4
1.4 Paleolimnologiske undersøkelser	5
1.5 Formål med oppgaven.....	5
2 Materialer og metode	6
2.1 Studieområdet.....	6
2.2 Innsamling av sedimentprøver og vannprøver	12
2.2.1 Sedimentprøver	12
2.2.2 Vannprøver	12
2.3 ICP-MS analyse.....	14
2.3.1 Sedimentprøver	14
2.3.2 Vannprøver	14
2.4 Tidligere undersøkelse i Lundebyvann	15
2.5 Temperatur og nedbør	15
2.6 Datering av sedimentsøyle	15
2.7 Statistikk.....	15
2.7.1 Generaliserte additive modeller (GAMs)	15
2.7.2 Prinsipal component analysis (PCA)	16
2.8 Sedimenteringshastighet.....	16
2.9 Usikkerhet og feilkilder.....	17
3 Resultater	19
3.1 Avsetning av kvikksølv og organisk materiale	19
3.2 Avsetning av svovel og kvikksølv i forhold til organisk karbon	21
3.3 Avsetning av kvikksølv, organisk karbon og svovel.....	23
3.4 Temperatur og nedbør	24

3.5 GAMs (general additive models) og PCA (Partical component analysis).....	25
3.5.1 GAMs	25
3.5.2 PCA	26
3.6 Bly og kadmium	28
3.7 Vannprøver fra nedbørfelt.....	30
4 Diskusjon	31
4.1 Perioden før 1915.....	31
4.2 Perioden fra 1915 til 1985.....	32
4.2.1 Kilder til kvikksølv	32
4.2.2 Drivere for kvikksølvavsetning	34
4.3 Perioden fra 1985 til 2017.....	39
4.4 Fremtidsutsikter	40
5 Konklusjon.....	41
6 Referanser	43
7 Vedlegg.....	47
Vedlegg 1. Sammenligning av tørrvekt av sedimentprøver fra 2020 og 2017	47
Vedlegg 2. Datamateriale fra ICP-MS analysen	49
Vedlegg 3. Avsetningshastigheten (Avs.R) til organisk karbon (OC), kvikksølv (Hg), bly (Pb), kadmium (Cd) og svovel (S)	51
Vedlegg 4. Avsetning av svovel og kvikksølv i forhold til organisk karbon	53
Vedlegg 5. Datamateriale for temperatur og nedbør fra BIOKLIM	54
Vedlegg 6. Principal component analysis (PCA).....	57
Vedlegg 7. Dateringsrapport fra London	58
Vedlegg 8 Tallfesting og beregning av usikkerhet.....	63
Beregning av riktighet.....	64
Beregning av presisjon.....	64

1 Introduksjon

1.1 Innledning

De senere årene er det observert en økning i innsjøfarge, trolig grunnet økt transport av løst organisk materiale (DOM) og jern (Fe), på den nordlige halvkule (Bjørnerås et al., 2017; Bragée et al., 2013; Kritzberg et al., 2020; Monteith et al., 2007). DOM har flere steder vist en positiv korrelasjon med miljøgiften kvikksølv (Braaten et al., 2014; Isidorova et al., 2016; Lindqvist et al., 1991; Meili et al., 1991; Watras et al., 1995), og i 2012 fant Hongve et al. en sammenheng mellom innsjøfarge og økende konsentrasjoner av kvikksølv og fisk (Hongve et al., 2012). En slik utvikling er av bekymring da forhøyede kvikksølvkonsentrasjoner utgjør en trussel for både menneske- og dyreliv. Inntak kan føre til alvorlige skader på nyrer, lunger, hjertet det endokrine systemet, samt nerve-, fordøyelse- og immunsystemet (Rice et al., 2014).

Korrelasjonen mellom kvikksølv og organisk materiale skyldes kvikksølvets høye affinitet for DOM. I nedbørfelt rikt på organisk materiale finnes kvikksølv ofte lagret som DOM-Hg-komplekser, der kvikksølvet bindes til svovelholdige grupper og aminogrupper (Lydersen et al., 2002). Dannelse av DOM-Hg-komplekser forhindrer utfelling av HgS, en svært tungtløselig forbindelse, og øker dermed løseligheten og mobiliteten til kvikksølvet (Branfireun et al., 2020; Ravichandran, 2004). Endringer og forstyrrelser i nedbørfeltet som flomhendelser eller antropogen aktivitet kan bidra til økt kompleksbinding av Hg, og økt mobilitet og transport av Hg-DOM komplekser fra nedbørfelt til innsjø (Drevnick et al., 2016; Squillace et al., 2019). DOM fungerer på den måten som en viktig transportvektor for kvikksølv.

Kvikksølvavsetning kan være av både naturlig og antropogent opphav. Etter den industrielle revolusjonen har utslipp av kvikksølv imidlertid vært dominert av antropogen aktivitet (Allan et al., 2013; Drevnick et al., 2016). En rekonstruksjon av historisk avsatt kvikksølv i Vest-Europa konkluderte med at hovedkilden til kvikksølv i Europa etter den industrielle revolusjonen var forbrenning av kull og utslipp fra smelteverk (Allan et al., 2013). I både Norge og Sverige er det observert en nord-syd-gradient av kvikksølv sør i landet, med avtagende konsentrasjoner fra sør til nord. Dette peker på land sør i Europa som en viktig forurensningskilde (Berg et al., 2006; Lindqvist et al., 1991). Før 2000 har norsk industri også bidratt til noe utslipp. I Norge ble

kvikksølv blant annet brukt i olje og gassvirksomhet, metallurgisk industri, termostater, amalgam-fyllinger i tenner og som et soppmiddel i jordbruket (Miljødirektoratet, 2019; Moreno et al., 2014).

Kvikksølv er et flyktig metall, og i sin elementære form har det lang oppholdstid i atmosfæren (vanLoon & Duffy, 2017). På den måten kan kvikksølv transporteres over store avstander, fra for eksempel en fabrikk i Vest-Europa til et mer avsidesliggende nedbørfelt i Norge. I dag er det globale utslippet av kvikksølv kraftig redusert etter nedgang av kullforbrenning, virksomhet i smelteverk og innføring av filter ved industrianlegg (Allan et al., 2013; Drevnick et al., 2016; Lydersen et al., 2002). Videre har utslippsreduksjon vært mulig grunnet internasjonale avtaler som Minamata-konvensjonen, tungmetallprotokollen under langtransportkonvensjonen, Rotterdamkonvensjonen og EUS kjemikalierregelverk Reach, som har forpliktet global utfasing av kvikksølv. I Norge er kvikksølvutslippene redusert med 80 % siden 1995 (Miljødirektoratet, 2019). Kvikksølv avsatt for mange år siden kan likevel gjøre seg gjeldene i dag. Atmosfærisk kvikksølv transportert via nedbør og vind kan enten avsettes direkte på en innsjøoverflate, eller i øvrige deler av innsjøens terrestriske nedbørfelt. Langtransportert kvikksølv kan akkumuleres i jord rikt på organisk materiale over lang tid, for så å fraktes til innsjøer gjennom avrenning fra nedbørfeltet (Branfireun et al., 2020; Lindqvist et al., 1991). På den måten gjenspeiler ikke kvikksølvavsetning i sedimenter nødvendigvis den tidsperioden kvikksølvet ble avsatt fra atmosfæren. Hvilket transportsystem som dominerer, avhenger av innsjøens egenskaper og karakteristikk i nedbørfeltet. En kritisk gjennomgang av kvikksølvsyklusen i ferskvannssystemer av Branfireun et al. (2020), presenterer en ny modell for transport av kvikksølv til to forskjellige innsjøsystemer. Her deles innsjøer inn i to typer:

1. Oligotrofe, lagdelte og innsjødominerte
2. Mesotrofe, ikke lagdelte og nedbørsfeltdominerte

I oligotrofe, lagdelte innsjøer antas det at det er lite avrenning av DOM og kvikksølv fra nedbørfeltet, og at det meste av kvikksølvet som tilføres stammer fra atmosfærisk avsetning direkte på innsjøoverflaten. I mesotrofe, ikke-lagdelte innsjøer antas det at det er stor påvirkning fra nedbørfeltet. Her vil det meste av kvikksølvet som tilføres innsjøen transporteres via

avrenning av DOM fra nedbørfeltet. Denne modellen er en forenkling, og i mange tilfeller vil innsjøer dele karakteristikkene fra begge modelltypene (Branfireun et al., 2020).

Prosessene som styrer avrenningen av DOM er kompliserte, og i stor grad ukjente. Flere har i imidlertid rettet søkelyset mot mulige faktorer som kan forklare den økte avrenningen av DOM. Nedgang i sur nedbør reduserer jordens pH og ionestyrke, noe som antas å øke avrenningen av DOM til innsjøer (Haaland et al., 2010; Kritzberg et al., 2020). Klimaendringer som økt temperatur og nedbør kan føre til økt nedbrytning av organisk materiale, og økt avrenning. Dette kan fremme DOM-mobilitet (Bragée et al., 2013; Hongve et al., 2004; Lepistö et al., 2008). Økt tykkelse på vegetasjonsdekke som følge av økte temperaturer og vekst, kan bidra til økt avrenning av organisk materiale (Finstad et al., 2016; Larsen et al., 2011). Antropogen aktivitet i nedbørfeltet, som drenering, landbruk og hogst, endrer vannets bevegelsesmønster og kan påvirke lagring og avrenning av DOM (Bragée et al., 2013; Ecke, 2009; Isidorova et al., 2016; Kritzberg, 2017; Laudon et al., 2009; Zhang et al., 2016).

Forankret i EU-s rammedirektiv for vann har Norge opprettet en vannforskrift, som skal «sikre en mest mulig helhetlig beskyttelse og en bærekraftig bruk av vannforekomstene». Dette innebærer at «alle vannforekomstene skal ha minst god økologisk og god kjemisk tilstand» (Vannforskriften, 2006). Med god kjemisk tilstand menes blant annet at ulike miljøgifter ikke overskrider satte grenseverdier. Kvikksølv er en slike miljøgift, som ikke skal overskride 0,07 µg/l i ferskvann (Vannforskriften, 2006). For å komme med anbefalinger om hvordan vann skal forvaltes er det viktig å kjenne til mekanismene som ligger bak transport av kvikksølv fra ulike kilder til innsjøer.

1.2 Kvikksølvets former og egenskaper

Kvikksølv (Hg) finnes i forskjellige tilstandsformer. Avhengig av redoks-forhold finnes Hg i naturen på oksidasjonstrinn 0, +I og +II. I atmosfæren foreligger kvikksølv for det meste som uorganisk Hg(0), en svært flyktig gass som kan transporteres over store avstander. Gjennom nedbør avsettes atmosfærisk Hg(0) til terrestriske og akvatiske systemer. I oksiske akvatiske systemer omdannes Hg(0) til Hg(II), som kan danne komplekser med uorganiske ioner (som Cl⁻ og OH⁻) og løst organisk materiale, eller adsorberes til partikulært materiale. Hg(II) kan reduseres til Hg(0) av bakterier. I vann overmettet med Hg(0), vil Hg fordampe tilbake til atmosfæren. I anoksiske sedimenter og jordsmonn kan kvikksølv bindes til svovel, og felles ut

som det uløselige komplekset HgS (Wetzel, 2001). Hg(II) kan i tillegg, gjennom en bakteriell omdanning, bindes til karbon og danne metylkvikksølv. Metyleringen kan skje både anaerobt og aerobt via mikrobiell aktivitet. Denne aktiviteten danner monometylkvikksølv (CH_3Hg^+), som lett tas opp i biosfæren eller danner komplekser med andre komponenter som S^{2-} og Cl^- . Ved videre metylering dannes dimetylkvikksølv $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Dette er en uløselig flyktig forbindelse, som gjennom fotolyse i atmosfæren kan regenereres til Hg(II) (vanLoon & Duffy, 2017).

Metylkvikksølv akkumuleres i akvatiske næringskjeder, og kan føre til forhøyede konsentrasjoner av kvikksølv i fisk (Lindqvist et al., 1991). Kvikksølvets toksiske egenskaper utgjør en helseisiko, og fisk for menneskelig konsum skal ikke overskride 0,50 mg/kg våtvekt. (Miljødirektoratet, 2019). I lagdelte innsjøer kan metylering skje både i vannkolonnen og innsjøens sedimenter, der den høyeste metyleringsraten ofte finner sted i området mellom oksisk og anoksisk vann (oksyklinen). Videre er primærprodusenter som makrofytter og perifyton, samt biofilm og oksygenfattige områder som våtmark, viktige substrat for metylering (Branfireun et al., 2020).

1.3 Løst organisk materiale (DOM)

Løst organisk materiale (DOM) er en heterogen blanding av nedbrytningsprodukter fra planter, mikrobielle og animalske produkter. Det finnes to forskjellige kilder til DOM i innsjøer, alloktont DOM og autoktont DOM. Alloktont DOM kommer fra eksterne kilder, som omkringliggende nedbørsfelt, og består i hovedsak av nedbrytningsprodukter fra terrestrisk vegetasjon. I boreale innsjøer er det meste av det organiske materiale av alloktont opphav. Dette tilføres innsjøen fra overflatevann. DOM fra alloktont opphav inneholder en lav prosentandel nitrogen, og er relativt motstandsdyktig mot videre nedbrytning. Mikroorganismer utnytter næringen fra terrestrisk DOM i liten grad, noe som betyr at mye synker og bevares i innsjøens sedimenter. Autoktont DOM kommer fra interne kilder i selve innsjøen, og består av nedbrytningsprodukter fra akvatiske makrofytter, alger og dyr. Autoktont organisk materiale har et høyere nitrogeninnhold enn alloktont organisk materiale, og blir derfor i større grad utnyttet av mikroorganismer. På den måten blir autoktont DOM i større grad resirkulert og fraktet tilbake til den akvatiske næringskjeden (Wetzel, 2001).

1.4 Paleolimnologiske undersøkelser

Innsjøer fungerer som en felle for sedimenter, og hvert år avsettes det et lag med sediment på bunnen av innsjøer. Dette laget med sediment kan være av både alloktont og autoktont opphav. En innsjø inneholder derfor både informasjon om biota internt i innsjøen, og informasjon om kjemiske og biotiske materialer importert fra nedbørfeltet rundt innsjøen. Etter årevis med avsetning vil sedimentet til slutt danne en tidsakse, som inneholder informasjon om klima- og menneskeskapte endringer med tiden. Analyse av pigmenter kan for eksempel gi informasjon om innsjøens produktivitet, mens analyse av miljøgifter inneholder informasjon om antropogen forurensning med tiden. Mengden sediment som avsettes årlig kan tidfestes ved å bestemme innholdet av radioaktivt cesium (Cs-137), americium (Am-241) og bly (Pb-210) (Wetzel, 2001).

1.5 Formål med oppgaven

I denne oppgaven studeres historisk avsetning av kvikksølv (Hg) i innsjøen Lundebyvann, ved bruk av paleolimnologiske undersøkelser. Gjennom en analyse av ulike sedimentsjikt som er kronologisk avsatt kan det konstrueres en tidslinje over avsetning av kvikksølv i innsjøen, fra preindustriell tid frem til i dag.

Formålet med oppgaven er å belyse de faktorer som påvirker historisk avsetningen av kvikksølv i innsjøen. Historiske kilder over aktiviteter i innsjøens nedbørfelt tyder ikke på lokale forurensningskilder. Innsjøens nedbørfelt har imidlertid i lang tid vært preget av landbruk, oppdemning, torvproduksjon, bebyggelse og veitrafikk (Syversen, 2016). Tidligere paleolimnologiske undersøkelser i innsjøen viser stor variasjon i avsetning av DOM med tiden (Xiao et al., 2019). Det er imidlertid ikke utført analyser av historisk kvikksølvavsetning. I perioder med mye avrenning av DOM fra nedbørfeltet antas det at konsentrasjonen av kvikksølv i innsjøen vil stige. Innsjøen kan beskrives som humøs og har stort sett vært påvirket av alloktont organisk materiale. I nyere tid har imidlertid avsetningen av autoktont organisk materiale økt, trolig grunnet massive oppblomstringer av algen *Gonyostomum semen* (Xiao et al., 2019).

Basert på den paleolimnologiske undersøkelsen søkes det i denne oppgaven å besvare følgende problemstilling

Hvilke faktorer forklarer historisk utvikling av kvikksølv i Lundebyvann?

Følgende hypoteser er fremsatt

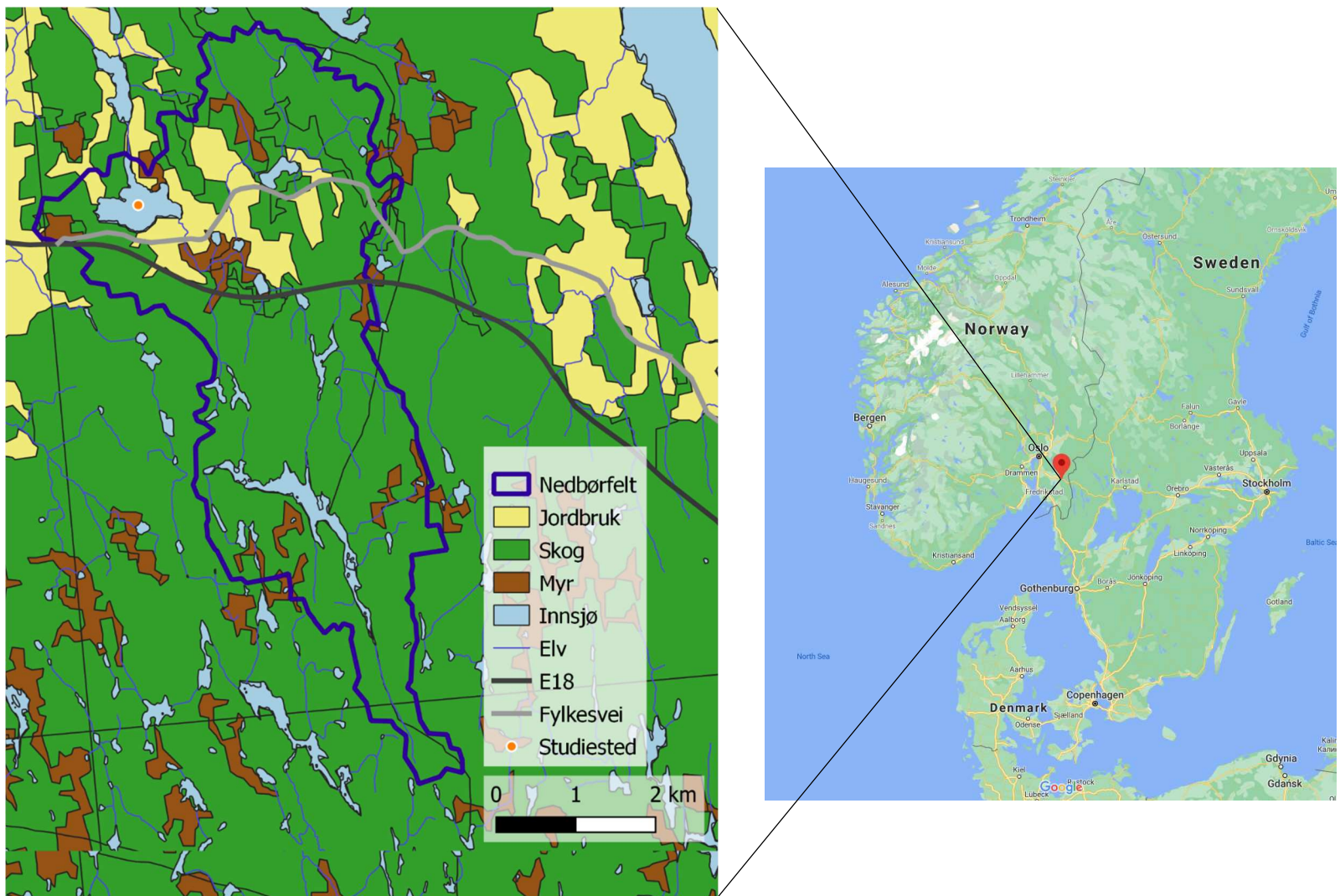
- 1) Perioder med økt avsetning av organisk materiale gir økt avsetning av kvikksølv
- 2) Langtransportert kvikksølv er den viktigste forurensningskilden for kvikksølv
- 3) Endret arealbruk i nedbørfeltet har påvirket konsentrasjonen av kvikksølv grunnet endret avrenning av DOM.

2 Materialer og metode

2.1 Studieområdet

Dette studiet ble utført i innsjøen Lundebyvann, sørvest i Norge (posisjon vist i Figur 1). Store deler av innsjøens nedbørfelt ligger i Indre Østfold kommune, mens en mindre del vest i nedbørfeltet ligger i Marker kommune. Lundebyvann er en grunn, boreal innsjø med et nedbørfelt på omtrent 21 km². Nedbørfeltet består for det meste av skog, samt noen landbruksarealer, spredt bebyggelse og en liten andel myr (NVE, 2021). Mer utfyllende informasjon om nedbørfeltets karakteristikk er vist i Tabell 1. Områdene rundt innsjøen er preget av antropogen aktivitet. Kornåkre og hyttebebyggelse strekker seg nesten helt ned til vannkanten enkelte steder. Vannet brukes som rekreasjonsområde, og er en kjent og mye brukt badeplass om sommeren (Rohrlack & Haaland, 2017). Fylkesvei 128 (Lundebyveien) og E18 strekker seg gjennom nedbørfeltet og passerer henholdsvis omtrent 100 m og 200 m fra innsjøen (Google Maps, 2021). Fylkesvei 128 var tidligere en vegstrekning av E18, og var da hovedruten mellom Norge og Stockholm (Syversen, 2016).

Lundebyvannets nedbørfelt, med prøvested, elvenett, veier og andel jordbruk, skog og myr er vist i Figur 1. Kartet er laget i Qgis basert på kartlagene nedbørfelt, elv, og innsjø fra NVE (NVE, 2020), arealressurskartlaget AR250 fra Norsk institutt for bioøkonomi (Norsk institutt for bioøkonomi, 2016) og Vbase fra Kartverket (Kartverket, 2016).



Figur 1: Lundebyvannets nedbørfelt med tilhørende nedbørkarakteristikker, og angitt posisjon (Google Maps, 2021). Kartet er laget i Qgis basert på kartlagene nedbørfelt, elv, og innsjø fra NVE (NVE, 2020), arealressurskartlaget AR250 fra Norsk institutt for bioøkonomi (Norsk institutt for bioøkonomi, 2016) og Vbase fra Kartverket (Kartverket, 2016)

Tabell 1: Karakteristikk for Lundebyvannets nedbørfelt (NVE, 2021; Xiao et al., 2019) .

Karakteristikk i nedbørfeltet	
Innsjøens areal (km ²)	0,43
Nedbørfeltets areal (km ²)	20,94
Forholdstallet areal nedbørfelt (km ²)/areal innsjø (km ²)	48,7
Maksimal dybde Lundebyvann (m)	5,5
Høyde over havet (m)	158
Skog (%)	79,58
Myr (%)	3,68
Dyrket mark (%)	9,52
Urban (%)	0,46

Lundebyvann ligger i Steinborgvassdraget. Vannet som drenerer til Lundebyvann kommer fra Steinsvann, og passerer et myrområde samt flere småtjern (Nøadammen, Lintotjern, Engatjern). Overvåkning av innsjøens temperaturfordeling gjennom året viser at det under sommersesongen oppstår termisk sjiktning. Dette fører til perioder med oksygenfattige forhold i bunnsone (Rohrlack & Haaland, 2017). Innsjøen kan beskrives som humøs med høye fargetall. De siste tiårene har DOC (løst organisk karbon) økt kraftig, mye grunnet massive oppblomstringer av algen *Gonyostomum semen* (Rohrlack & Haaland, 2019).

Skogsområdene omtalt som «Fjella» i Indre Østfold ligger sør for Lundebyvannet. Området beskrives som en naturperle, og består av et nett av stier som populært benyttes av turgåere, syklistene og skigåere. Et nettverk av små og større vann preger landskapet, og er et populært reisemål for fiskere (Syversen, 2016). Lundebyvannets skogdominerte nedbørfelt ligger under marin grense, noe som betyr at leire utgjør en viktig del av innsjøsedimentene (Xiao et al., 2019). Skogen er for det meste furudominert, med innsalg av områder som domineres av grantrær og løvtrær (NIBIO, 2020). Ved å sammenligne flyfoto fra nyere tid (Finn.no, 1966-2018) med kart fra 1902 (Normann & Pedersen, 1902), observeres økt skogvekst med tiden. Dette støttes av tall fra Norsk institutt for bioøkonomi som viser at skogvolumet i Norge har tredoblet seg de siste 90 årene (Dalen, 2017). Både hovedbekken (innløp) som frakter vann til Lundebyvann (Figur 2) og en bekk som ligger noe lenger oppstrøms i nedbørfeltet (Figur 3), viser i tillegg mye vekst av kantvegetasjon og vannplanter (august 2020).



Figur 2: Lundebyvannets hovedbekk (innløp), med mye vekst av kantvegetasjon og vannplanter (august 2020). Foto: Thea Høgh Risvik



Figur 3: Bekk noe lenger oppstrøms i nedbørfeltet, som renner ut i hovedbekken. Her observeres også mye vekst av kantvegetasjon og vannplanter (august 2020). Foto: Thea Høgh Risvik

Tidligere aktiviteter i nedbørfeltet er tydelig synlig i dag, og historiske kart viser at dette har pågått i lang tid. Et kart fra 1902 (Figur 4) viser tegn til jordbruk, noe bebyggelse og vei i nærheten av innsjøen (Normann & Pedersen, 1902). Landbruket i nedbørfeltet har gått fra dyrking til eget bruk på enkeltgårder i årene før 1850, til mer industrielt landbruk i årene etter 1850. På 1900-tallet intensiverte landbruket seg, da det ble vanlig med bruk av maskiner og gjødsling av jorden. Dette optimaliserte landbruket og førte til økt produksjon. Rundt 1900 ble flere av vannene oppstrøms for innsjøen demmet opp, og vanntilførselen til innsjøen har etter dette vært regulert. De første oppdemningene hadde som funksjon å skape energi til kornmøller og sagbruk. Små sagbruk i Lundebyvannets nedbørfelt har imidlertid vært i drift før

oppdemmingen. Allerede i 1818 fikk skogeiere lov å drive sagbruk på egen eiendom. Etter dette var flere sagbruk i drift i nærheten av Lundeby (Syversen, 2016).



Figur 4: Utdrag fra kart over Lundebyvann og deler av nedbørfeltet fra 1902 (Normann & Pedersen, 1902).

Torv er en lokal ressurs i innsjøens nedbørfelt, og produksjon av torv har bidratt til endringer av jorden rundt innsjøen. Torv var tidligere mye brukt i fjøset til husdyrene, som brensel eller jordforbedringsmiddel. Det første torvstrølaget i Fjella ble etablert i 1904, og arbeidet med dette varte til rundt 1960. Torvet ble dannet ved å rydde myren, og dele den inn i rette avlange områder. Torven ble så stukket og tørket. I 1940 ble de første torvstrøfabrikkene anlagt i området, og etter dette ble store deler av myren benyttet til uttak av torv. Etter 1940 ble torvet i hovedsak brukt som jordforbedringsmiddel (Syversen, 2016). I dag viser avlange søkk i landskapet spor etter torvuttaket (Figur 5).



Figur 5: Avlange søkk i nedbørfeltets landskap, antagelig etter torvuttak. Foto: Thea Høgh Risvik

2.2 Innsamling av sedimentprøver og vannprøver

2.2.1 Sedimentprøver

En sedimentsøyle fra innsjøens dypeste punkt (omtrent 5,5 meter) ble hentet fra båt med en Uwitec sedimentheter i august 2020. Posisjon for prøvetakingen i Lundebyvann er vist med oransje punkt i Figur 1. På land ble søylen med sediment satt opp i stativ og delt inn i 1 centimeter tykke lag. Sedimentsøyle og tilhørende stativ er vist i Figur 6. Inndelingen resulterte i 59 sedimentprøver, som ble oppbevart i rene plastposer (Unik glidelåspose 1L, NorgesGruppen). Prøvene ble fraktet direkte til laboratoriet etter prøvetaking, der våtvekt ble bestemt. Deretter ble prøvene frysetørket, og tørrvekt ble bestemt. Frysetørkede prøver ble sendt til jord- og vannlaboratoriet ved Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning (MINA) for videre analyse.

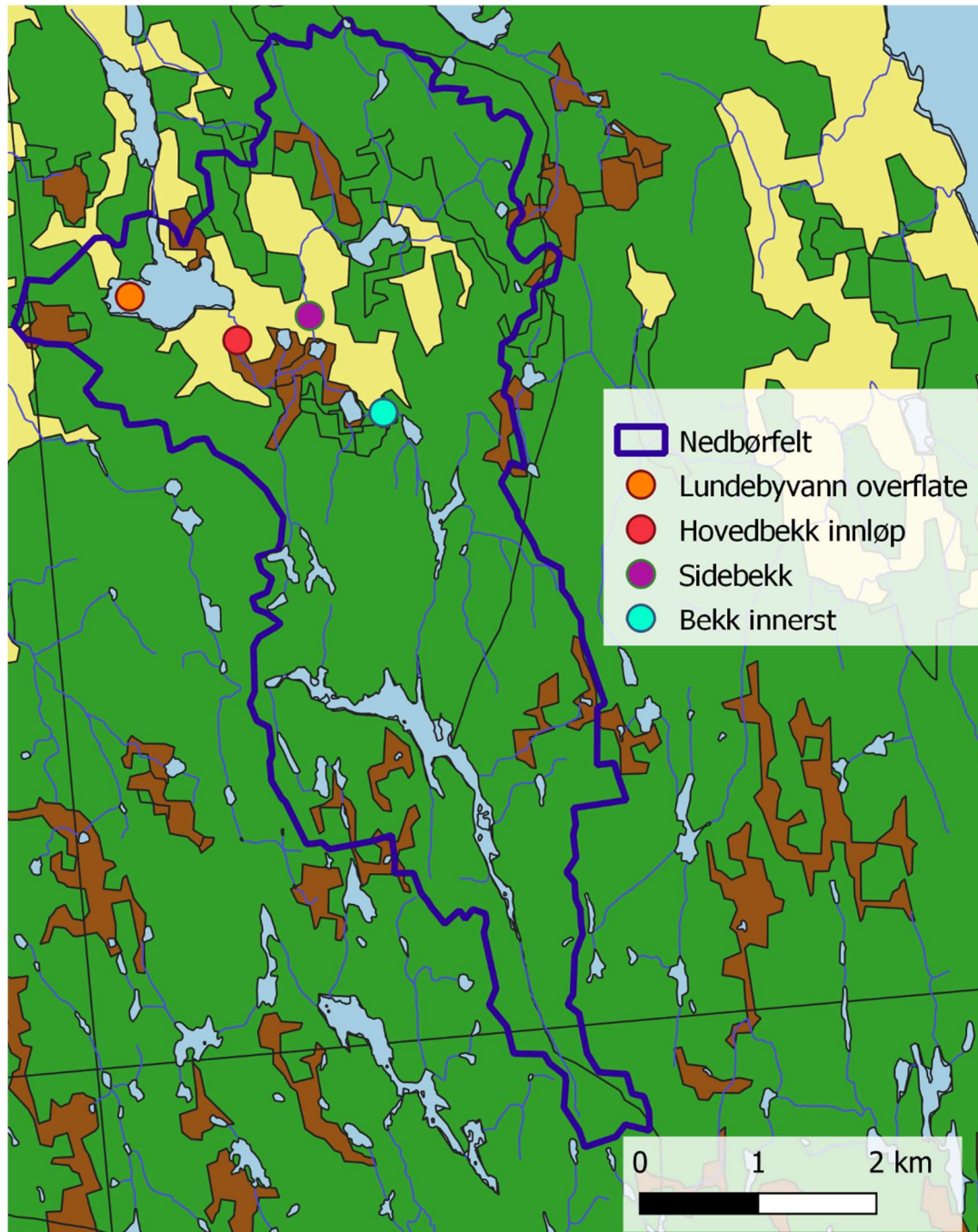


Figur 6: Feltarbeid august 2020. Her settes sedimentprøven opp i et stativ, før lagdeling av sedimentsøylen. Foto: Gunnhild Riise

2.2.2 Vannprøver

Høsten 2020 ble det tatt vannprøver av innløpet til Lundebyvann (hovedbekk), en bekk fra den øvre delen av nedbørfeltet med skog og myr (Bekk innerst), en sidebekk fra et nedbørfelt vest for

innsjøen og Lundebyvannets overflatevann (posisjon vist i Figur 7). Rene 50-ml rør ble bruk til prøvetaking i felt. Rørene ble skylt 3 ganger med prøvevannet før prøvetaking. Vannprøvene ble deretter tilsatt 1 mL HCl, for stabilisering av Hg i felt og deretter fraktet direkte til laboratoriet.



Figur 7: Posisjoner for innhenting av vannprøver i Lundebyvannets nedbørfelt, tatt høsten 2020. Kartet er laget i Qgis og basert på kartlagene nedbørfelt, elv, og innsjø fra NVE (NVE, 2020), samt arealressurskartlaget AR250 fra Norsk institutt for bioøkonomi (Norsk institutt for bioøkonomi, 2016)

2.3 ICP-MS analyse

2.3.1 Sedimentprøver

Konsentrasjonen av Hg og S, samt andre grunnstoffer (Mangan (Mn), Jern (Fe), kobber (Cu), sink (Zn), kadmium (Cd) og bly (Pb) i sedimentprøvene, ble bestemt ved bruk av Agilent 8800 ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry). Cd masse 111, Pb masse 208 og Hg masse 202 er kvantifisert «on mass» i oksygen reaksjonsmodus. S masse 32 er kvantifisert som +16 «mass shift» i oksygen reaksjonsmodus. Resten er kvantifisert «on mass» i He-KED (Kinetic energy discrimination) modus. Prøvene og referansematerialet (LGC Standards, 2009) ble tilsatt 5,00 mL 65 % (masse (w)/masse (w)) sub-destillert ultrapure salpetersyre (HNO_3) og dekomponert ved hjelp av Milestone UltraClave, på 260 grader Celsius i 40 minutter. Omtrentlig innvekt av sedimentprøver og referansematerialet var 0,2 g. Prøvene ble deretter tilsatt 1,00 mL 37 % (w/w) sub-destillert ultrapure saltsyre (HCl), for stabilisering av Hg, før fortynning med ionefritt vann til 50,0 mL sluttvolum. Prøve 34 ble dekomponert og analysert tre ganger for å kunne beregne metodens repeterbarhet. Metodens nøyaktighet er bestemt på grunnlag av den samtidige analysen av sertifisert referansemateriale. Deteksjonsgrense (LOD) og kvantifiseringsgrense (LOQ) er estimert som henholdsvis tre og ti ganger standardavvik (SD) for metodeblanker (n=3). LOD står for Limit of detection, og representerer den laveste målte konsentrasjonen av et stoff som kan måles ved bruk av denne analysen. LOQ står for limit of quantification, og representerer grensen for når et stoff med sikkerhet kan kvantifiseres. Se kapittel 2.9, Tabell 2 for verdier av LOD og LOQ.

2.3.2 Vannprøver

Konsentrasjonen av Hg fra Lundebyvannets overflatevann, samt de andre prøvelokalitetene i Lundebyvannets nedbørfelt ble bestemt ved bruk av ICP-MS. Prøvene ble syretilsatt med 2,5 mL 5 % HNO_3 . Det ble i tillegg preparert 3 blankprøver ved å skylle 3 ganger, og deretter fylle tilsvarende rør med ionefritt vann. Blankene ble så syretilsatt med 5 % HNO_3 . Prøver og blanker ble oppbevart i kjøleskap frem til ICP-MS analyse.

2.4 Tidligere undersøkelse i Lundebyvann

En paleolimnologisk undersøkelse utført i Lundebyvann i 2017, analyserte sedimentprøver for innhold av organisk karbon (Xiao et al., 2019). Resultatene fra disse prøvene er benyttet for analyser i denne oppgaven.

2.5 Temperatur og nedbør

Feltstasjon for bioklimatiske studier (BIOKLIM) på Søråsfeltet i Ås har lange tidsserier for meteorologiske data. I denne oppgaven er det benyttet dataserier for årlig gjennomsnitt av middeltemperatur og nedbør (1874 til 2017) tilsendt fra BIOKLIM (NMBU, 2020). Verdier for temperatur og nedbør brukt i analyser sammen med andre variabler, har samme tidsoppløsning som resultatene for sedimentasjonshastighet.

2.6 Datering av sedimentsøyle

Dateringen av sedimenter i Lundebyvann ble gjort ved en tidligere undersøkelse i innsjøen i 2017. Tidfesting av årlig avsatt sediment ble gjort ved å kvantifisere radioaktivt cesium ($Cs-137$), americium ($Am-241$) og bly ($Pb-210$). Verdier av cesium og americium ligger som to topper i sedimentene, og representerer Tsjernobylulykken (april 1986) og nukleære prøvesprengninger i atmosfæren (1962-1963). For datering av eldre sedimenter ble radioaktivt bly benyttet. Dette gir datering av sedimenter avsatt fra 1900 og fram til i dag. Basert på resultatene fra analysen av de radioaktive stoffene ble det utviklet en matematisk modell der avstanden fra sedimentoverflaten til tidspunkt for sedimentavsetning ble beregnet. Denne modellen angir tidspunkt for avsetning av sedimenter etter 1915. For sedimenter avsatt før 1915 antas konstant sedimentasjonshastighet (Rohrlack & Haaland, 2017). Analyse og beregninger er utført av Dr. Handong Yang (University College of London, UK). Dateringsrapporten av Dr. Handong Yang er vist i vedlegg 7.

2.7 Statistikk

De statistiske analysene utført i denne oppgaven ble gjort i RStudio versjon 3.5.2.

2.7.1 Generaliserte additive modeller (GAMs)

Generaliserte additive modeller (GAMs), fra mgcv pakken i R, ble konstruert for å evaluere sammenhengen mellom kvikksølvkonsentrasjon og variablene organisk karbon, svovel, nedbør og temperatur. Formålet med GAMs er å fremstille hvilke variabler som forklarer det meste av variasjonen i datasettet gjennom modeller. Modellenes R^2 -verdi forklarer hvor mye av variasjonen i datasettet som beskrives. GAMs gjør at det på en fleksibel måte kan modelleres

ikke-lineære forhold. Ved tilpassing av en GAM, pakkes den uavhengige variabelen x inn i s (smooth-fuction) som vist i Likning 2.7.1.1 (Wood, 2017). I denne oppgaven representerer responsvariabelen y i Ligning 2.7.1.1 kvikksølv. Forklaringsvariabelen x i likning 2.7.1.1 representerer variablene organisk karbon, svovel, nedbør og temperatur.

$$\text{Modell} = \text{gam}(y \sim s(x), \text{data}) \quad \text{Ligning 2.7.1.1}$$

De fleksible smooth-funksjonene i GAMs er bygget opp av flere mindre funksjoner, som kalles basis funksjoner. Hver basisfunksjon er multiplisert med en koeffisient, som hver og en fungerer som en parameter i funksjonen (Wood, 2017).

2.7.2 Prinsipal component analysis (PCA)

For å fremstille hvilke variabler som best forklarer variasjonen i datasettet på en mer grafisk måte, ble det også gjennomført en PCA-analyse (Principal component analysis). Et PCA-plot konverterer korrelasjonen (eller mangelen på korrelasjon) mellom de ulike variablene i et datasett til en todimensjonal graf. Det dannes i utgangspunktet like mange akser som det er variabler i datasettet, men PC1 og PC2 forklarer det meste av variasjonen. Variabler som er høyt korrelert samler seg. Aksene i plottet er rangert etter grad av viktighet. Forskjeller mellom den første prinsipielle komponentaksen (PC1) er viktigere enn forskjeller mellom den andre prinsipielle komponentaksen (PC2) (Ringnér, 2008). Denne analysen ble brukt til å visualisere korrelasjon mellom kvikksølv (konsentrasjon), organisk karbon (konsentrasjon), svovel (konsentrasjon), gjennomsnittlig årlig nedbør og gjennomsnittlig årlig luft temperatur.

2.8 Sedimenteringshastighet

I denne oppgaven brukes verdier for organisk karbon og datering av sedimentsøylen fra en sedimentundersøkelse utført i 2017. For at prøven tatt i 2020 skal kunne sammenlignes med prøven tatt i 2017, er det viktig at disse to prøvene har tilnærmet lik sedimentasjonshastighet. Prøvetaking fra august 2020 viser at sedimentsøylen har lagt på seg 2,5 cm sammenlignet med sedimentsøylen fra 2017. Basert på sedimenteringshastighet fra de siste 10 årene, som ligger på rundt 0,5-0,8 cm organisk karbon per år, er det rimelig at sedimentsøylen har lagt på seg 2,5 cm siden 2017. I Lundebyvann ligger det i tillegg et sjikt med leire på mellom 50-60 cm ned i sedimentene. Dette sjiktet fungerer som en markør, og kan brukes til å vise om sedimentsøylen tatt i 2020 har samme sedimentasjonshastighet som sedimentsøylen tatt i 2017. Leirsjiktet er representert i sedimentsøylen som en plutselig økning i tørrvekt. For prøver tatt i 2020 og 2017,

observeres en plutselig økning i tørrvekt henholdsvis rundt 59 cm (datert 1669) og 57 cm (datert 1684) ned i sedimentene. Dette stemmer relativt godt overens, noe som betyr at andelen organisk karbon fra sedimentsøylen tatt i 2017 kan brukes til analyser i denne oppgaven. Sammenligning av tørrvekt er vist i Vedlegg 1.

Videre er ikke sedimentoverflaten nøyaktig definert, og det er en flytende overgang mellom vann og sediment. De første centimeterne i sedimentprøven vil ofte være påvirket av prøvetakingen, og er vanskelig å definere. Det er derfor valgt praksis å utelate den første centimeteren ved analyse av sedimentsøylen. Det finnes ingen data for andel organisk karbon i prøvene fra tidsperioden 2017-2020, da det ikke ble gjennomført analyse av dette. Av den grunn vil analysene i denne oppgaven baseres på prøver datert frem til 2017.

2.9 Usikkerhet og feilkilder

Usikkerhet i resultatene kan knyttes opp mot selve prøvetakingen, datering av sedimentsøylen og analyser på laboratoriet. Under prøvetaking i felt ble det tatt en mislykket sedimentprøve, før den vellykkede sedimentprøven ble innhentet. Dette kan ha ført til oppvirvling og omrokering av sedimenter i forkant av den vellykkede prøvetakingen. Den siste sedimentsøylen ble imidlertid tatt et lite stykke unna den første. For å unngå at lys og oksygen setter i gang nedbrytningsprosesser, ble prøvene frosset innen 2 timer etter prøvetaking.

Videre øker usikkerheten i datering av sedimentsøylen og sedimentasjonshastighet med sedimentsøylens dybde. De yngste sedimentlagene har en dateringsusikkerhet på ± 2 år, mens sedimentprøven fra 1917 har en dateringsusikkerhet på ± 36 år. Den prosentvise usikkerheten i sedimentasjonshastighet ligger på 14,5 og 165, for henholdsvis sedimenter fra 2017 og 1917. Det vil si at usikkerheten er stor i de eldre, sammenlignet med de yngre sedimentlagene.

Usikkerheten for alder og sedimentasjonshastighet for perioden 1917-2017 er vist Tabell 3 i vedlegg 7. For årene før 1917 antas konstant sedimentasjonshastighet, da det ikke finnes metoder for mer nøyaktig datering av eldre sedimenter i denne tidsperioden. Antagelsen om konstant sedimentasjonshastighet er grov, og gjenspeiler antagelig ikke virkeligheten.

Som kontroll på analysekvalitet ble metodens nøyaktighet bestemt. Dersom de målte verdiene for Hg, S, Cd og Pb ligger innenfor det sertifiserte referanseområdet (LGC Standards, 2009), viser det god nøyaktighet i analysemetoden for disse grunnstoffene. De målte verdiene til kvikksølv (1,5 mg/kg) og kadmium (2,7 mg/kg) ligger innenfor det sertifiserte referanseområdet

på henholdsvis $1,4 \pm 0,1$ mg/kg og $2,74 \pm 0,3$ mg/kg. Den målte verdien til bly på 82,5 ligger imidlertid utenfor det sertifiserte referanseområdet på $77,2 \pm 4,5$ mg/kg. Verdier for bestemmelse av nøyaktighet er vist i vedlegg 8.

Metodens riktighet, uttrykt ved bias (%) ble beregnet til 7,1 %, 1,5 % og 6,87 % for henholdsvis Hg, Cd og Pb (Tabell 2). En bias lavere enn 10 % vurderes som tilfredsstillende i dette arbeidet. Bias er beregnet som vist i Ligning 8.1 og Ligning 8.2 i vedlegg 8 (Eurachem et al., 2019).

Beregningene er basert på målte verdier fra laboratoriet og sertifisert referansemateriale (LGC Standards, 2009), vist i vedlegg 8.

For bestemmelse av presisjon i metoden, er det beregnet relativt standardavvik (RSD). Det er tatt tre replikanter av sedimentprøve 34, vist i vedlegg 8, for beregning av RSD. RSD forteller noe om hvor god repeterbarheten er for de tre replikatene. Tre replikanter er imidlertid et absolutt minimum. Flere replikater ville gitt et bedre statistisk grunnlag, men sedimentprøven var for liten for uttak av flere enn tre replikater. Det relative standardavviket ble beregnet til 3,6 %, 2,8 %, 1,5 % og 0,98 % (Tabell 2) for henholdsvis Hg, S, Cd og Pb. Dette indikerer at prøvene har god repeterbarhet og homogenitet. Prøvene ble i tillegg frysetørket, noe som er en god måte å homogenisere prøver på (Eurachem et al., 2019).

Tabell 2: Repeterbarhet (RSD (%)) og riktighet (Bias (%)) i metoden benyttet for bestemmelse av kvikksølv (Hg), svovel (S), kadmium (Cd) og bly (Pb). Estimert for repeterbarhet er basert på analyse av sedimentprøve nr. 34 (n=3). Riktighet er bestemt ved analyse av sertifisert referansemateriale (LGC Standards, 2009). Deteksjonsgrense (LOD) og kvantifikasjonsgrense (LOQ) er estimert som henholdsvis tre og ti ganger standardavvik (SD) for metodeblanker (n=3).

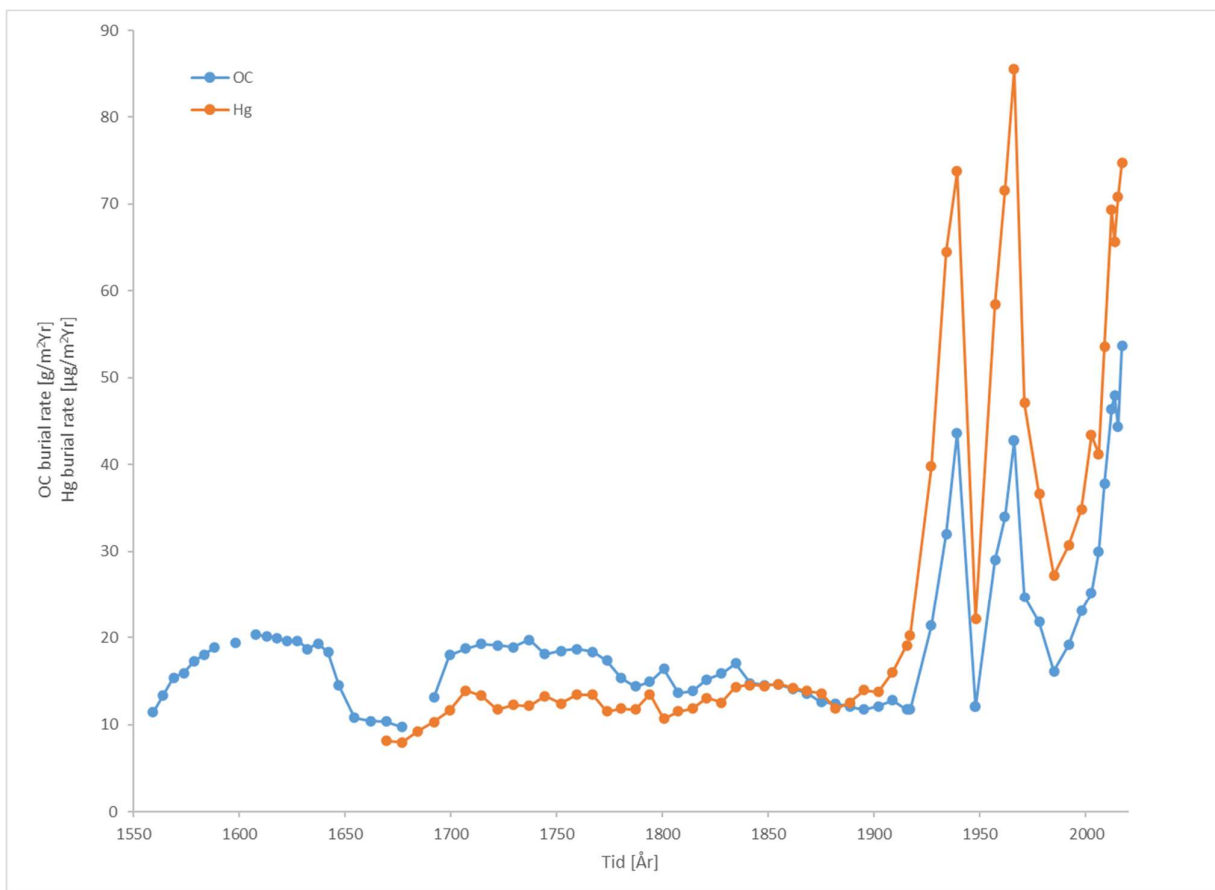
	Repeterbarhet	Riktighet	Deteksjonsgrense	Kvantifiseringsgrense
	RSD (%)	Bias (%)	LOD (g/kg)	LOQ (g/kg)
Hg	3,6	7,1	$0,005 \cdot 10^{-3}$	$0,016 \cdot 10^{-3}$
S	2,8	-	0,0009	0,003
Cd	1,5	1,5	$0,0005 \cdot 10^{-3}$	$0,0017 \cdot 10^{-3}$
Pb	0,98	6,9	$0,002 \cdot 10^{-3}$	$0,0069 \cdot 10^{-3}$

3 Resultater

3.1 Avsetning av kvikksølv og organisk materiale

I denne oppgaven er det valgt å bruke avsetningshastighet (burial rate), som er beregnet ved å multiplisere sedimentasjonshastighet med konsentrasjon, for sammenligninger. Grunnen til at det brukes avsetningshastighet (vedlegg 3) og ikke konsentrasjon (vedlegg 2), er at det avsettes en betydelig andel med uorganisk materiale i sedimentene til Lundebyvann, og denne mengden varierer fra år til år. Denne variasjonen vil ikke gjenspeiles i konsentrasjonen. Nedbørfeltet til Lundebyvann består blant annet av mye marin leire, som avsettes i innsjøsedimentene. Perioder med mye leireavsetning kan påvirke kvikksølvkonsentrasjonen, for eksempel ved at den tynnes ut av leirmassene. For å bøte på dette mulige problemet benyttes avsetningshastighet, som forteller hvor mye av det aktuelle stoffet som avsettes i sedimentene per kvadratmeter og år.

Avsetningshastigheten til kvikksølv og organisk karbon, varierte mellom henholdsvis 7,0-85 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{Yr}$ og 9,7-54 $\text{g}/\text{m}^2\text{Yr}$ fra 1600-tallet til 2017 (Figur 8). I perioden før 1915 er avsetningshastigheten til både organisk karbon og kvikksølv relativt flat, med noen små variasjoner og svingninger. Kvikksølvavsetningen ser ut til å følge samme mønster som avsetningen av organisk karbon, spesielt etter 1900. Etter 1900 kan det observeres store svingninger i avsetningshastigheten både for organisk karbon og kvikksølv. Fra omtrent 1900 øker avsetning av karbon og kvikksølv kraftig frem til en topp i 1939, etterfulgt av en kraftig reduksjon i avsetningshastighet til et minimum i 1948. Fra 1948 til 1966 kan det igjen observeres en kraftig økning, med påfølgende avtagende avsetningshastighet til en ny bunn nås i 1985. Fra 1985 til 2017 øker avsetningen av kvikksølv og organisk karbon igjen. Verdiene for avsetningshastigheten til organisk karbon og kvikksølv, samt sedimentasjonshastigheten til sedimentsøylen er vist i vedlegg 3.

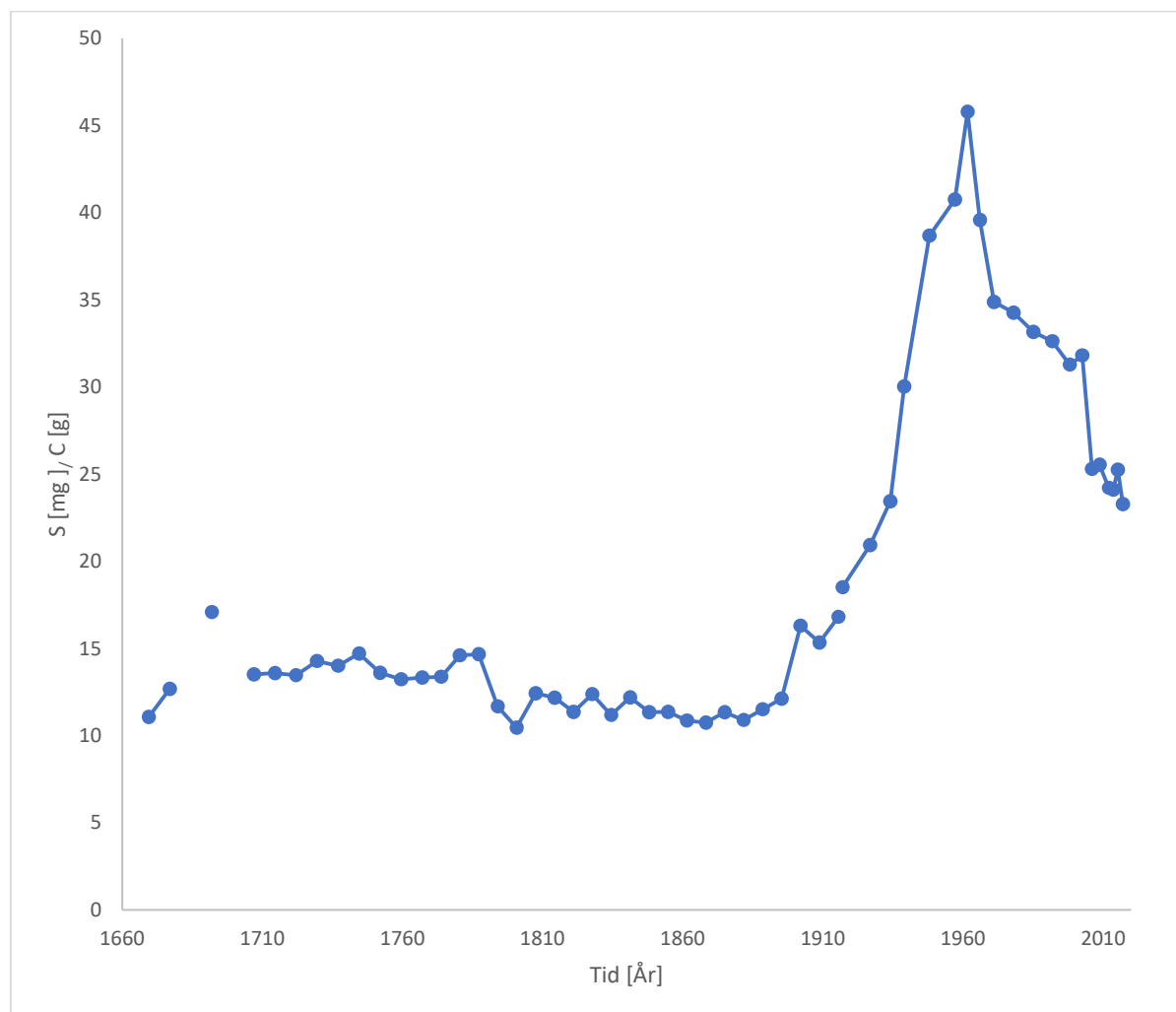


Figur 8: Avsetnings hastigheten (burial rate) til kvikksølv (Hg [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{Yr}$]) og organisk karbon (OC [$\text{g}/\text{m}^2\text{Yr}$]), fra henholdsvis 1669 og 1559 til 2017.

3.2 Avsetning av svovel og kvikksølv i forhold til organisk karbon

Svovel i forhold til organisk karbon (S/OC) og kvikksølv i forhold til organisk karbon (Hg/OC) er beregnet for å finne perioder med historisk forhøyet tilførsel av S og Hg i forhold til OC. Forholdet S/OC og Hg/OC skiller ut bidraget fra eksterne antropogene kilder, og «normaliserer» effekten av organisk materiale.

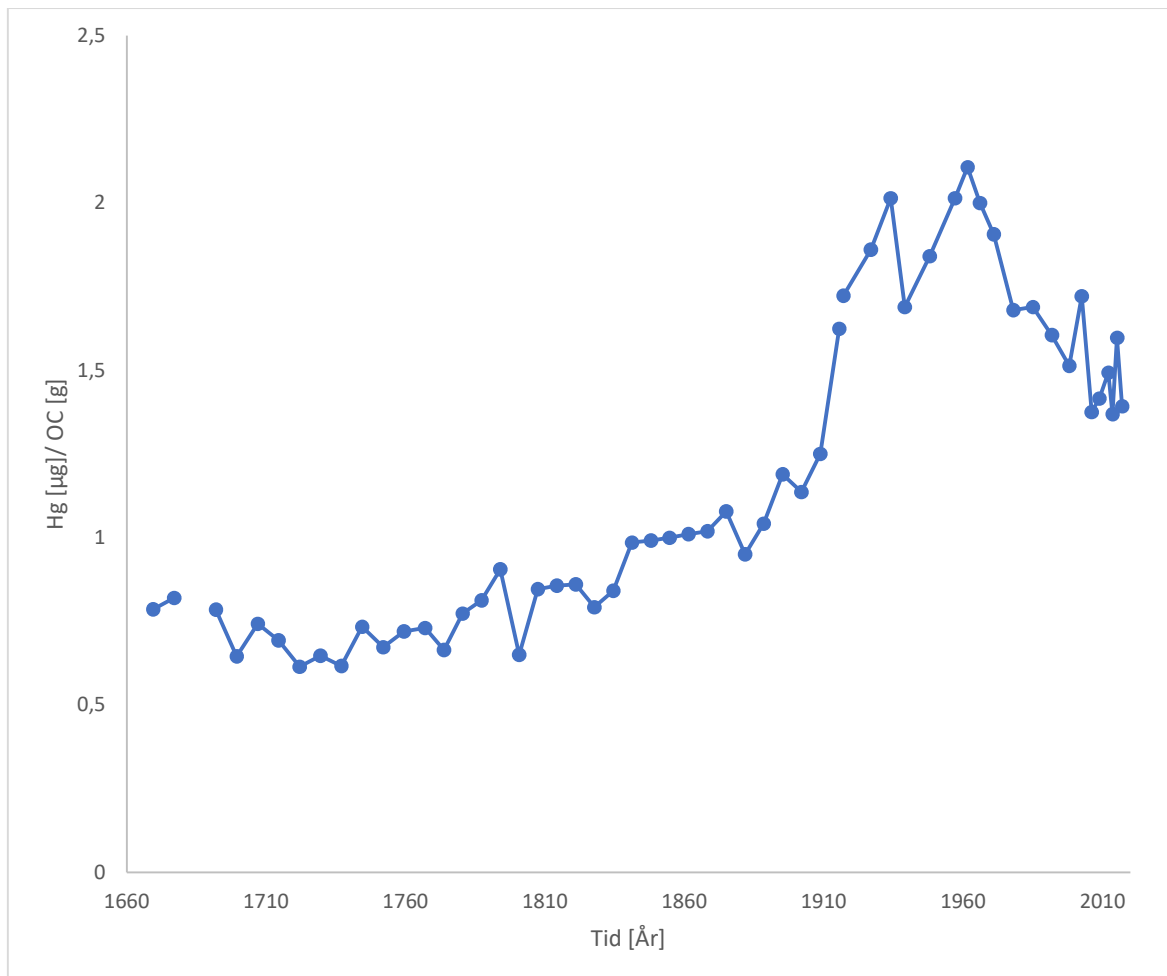
Resultatet fra analysen av svovelavsetning i forhold til organisk karbon (Figur 9) viser en økning i svovelinnholdet i sedimentprøvene fra rundt 1900-tallet. Denne økningen fortsetter frem til en topp i 1961, med en påfølgende nedgang frem til 2017.



Figur 9: Svovelavsetning (S) i forhold til organisk karbon (OC) fra 1669 til 2017.

Kvikksølvavsetning i forhold til organisk karbon (Figur 10), viser en betydelig økning av kvikksølvinnholdet i sedimentene fra rundt 1880. Denne økningen fortsetter i likhet med

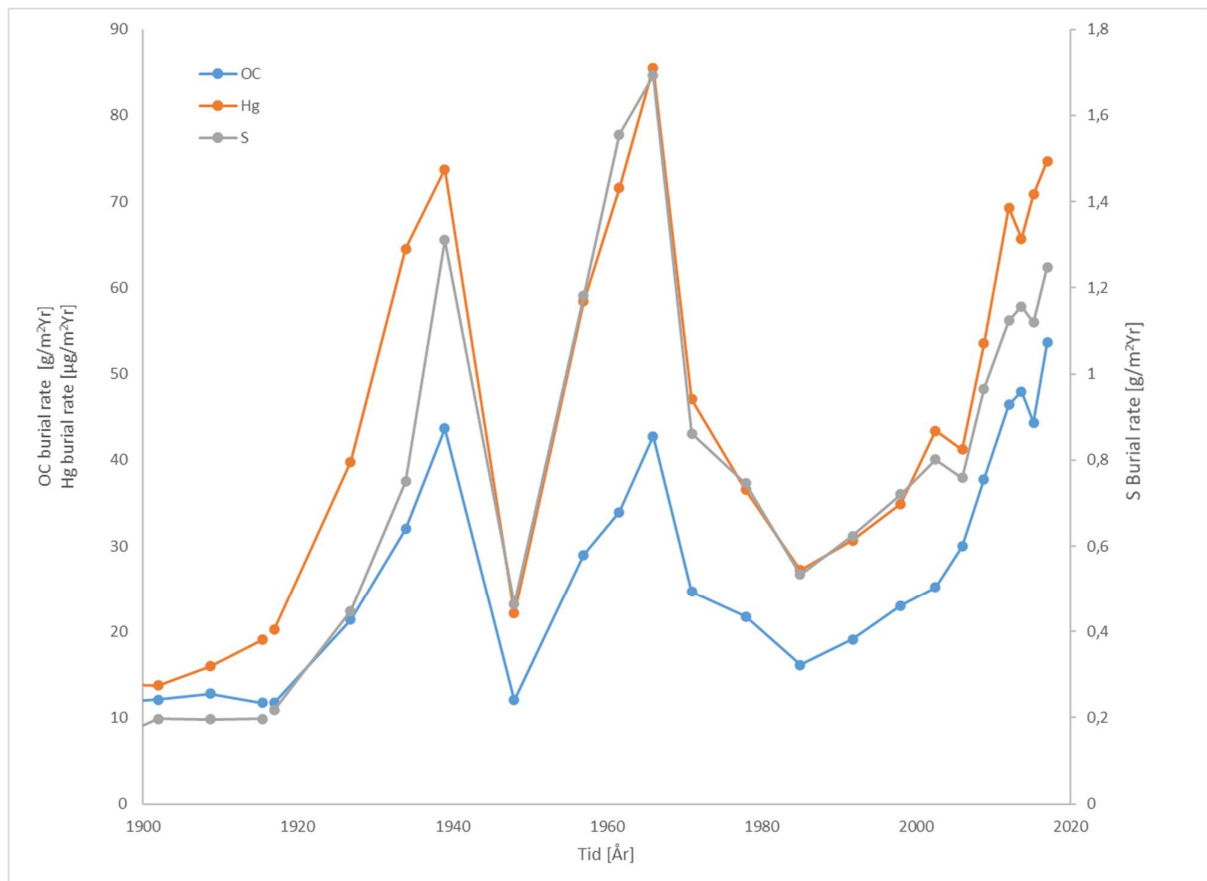
svovelavsetningen frem til en topp i 1961, med unntak av noe mindre kvikksølvavsetning i perioden 1934-1961. Etter 1961 observeres en avtagende trend for avsetning av kvikksølv i forhold til organisk karbon. Verdiene for svovelavsetning og kvikksølvavsetning i forhold til karbon er vist i vedlegg 4.



Figur 10: Kvikksølvavsetning (Hg) i forhold til organisk karbon (OC) fra 1669 til 2017.

3.3 Avsetning av kvikksølv, organisk karbon og svovel

Resultatene viser samme mønster for svovellavsetning i innsjøsedimentene sammenlignet med avsetning av organisk karbon og kvikksølv, fra rundt 1900 frem til 2017 (Figur 11). Dette inkluderer perioder med både økende og avtagende avsetning av svovel (Figur 9). Fra rundt 1900 frem til 1961 øker innholdet av svovel i forhold til organisk karbon, men avsetningshastigheten til svovel viser store svingninger i denne perioden. Fra 1961 til 2017 avtar innholdet av svovel i forhold til organisk karbon, men også i denne perioden observeres store variasjoner i avsetningen av svovel i sedimentene. Verdiene for avsetningshastigheten til svovel er vist i vedlegg 4.

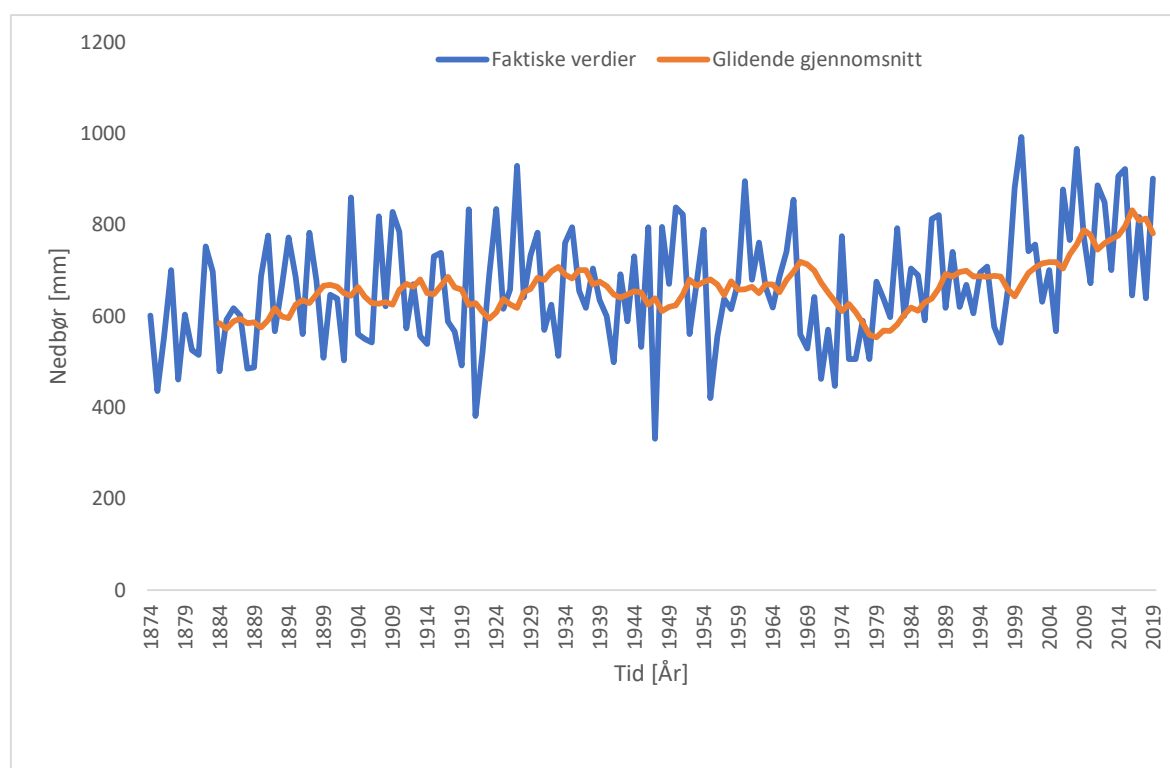


Figur 11: Avsetningshastigheten (burial rate) til svovel (S [$\text{g}/\text{m}^2\text{Yr}$]), organisk karbon (OC [$\text{g}/\text{m}^2\text{Yr}$]) og kvikksølv (Hg [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{Yr}$]), fra 1900 til 2017.

3.4 Temperatur og nedbør

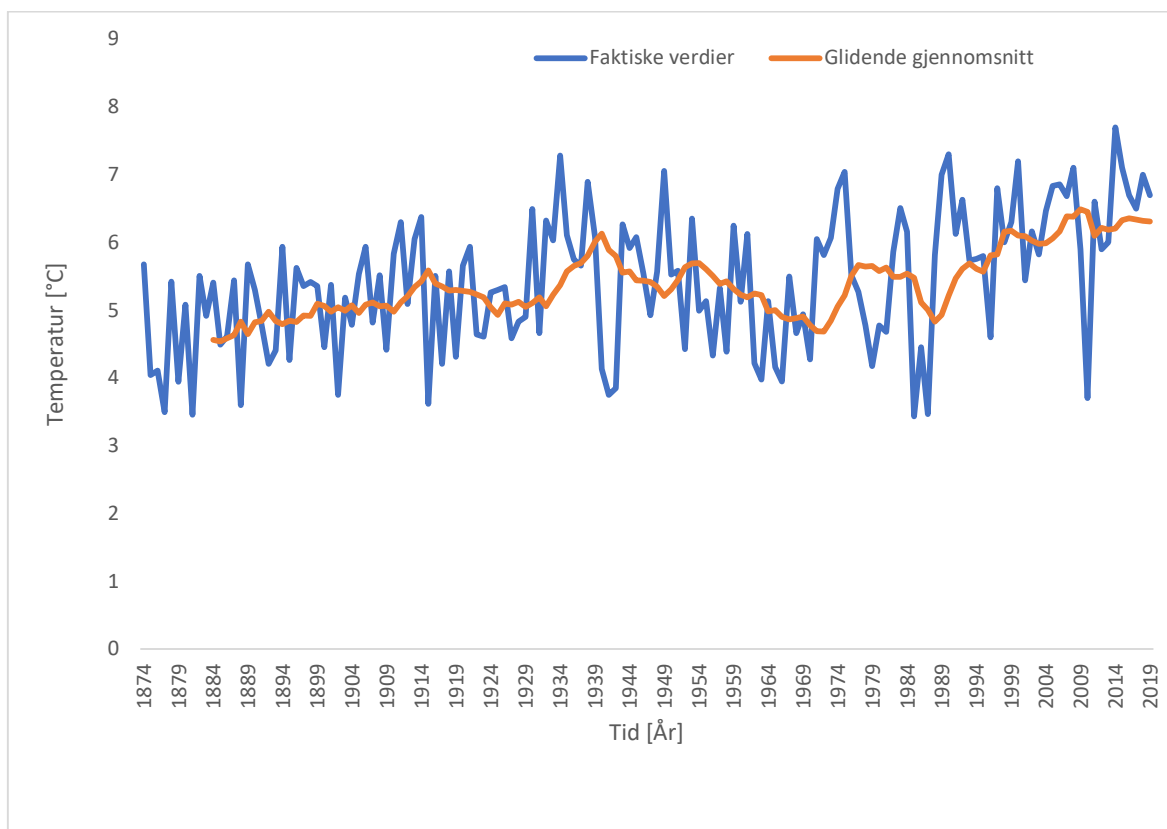
Glidende gjennomsnitt beregnet i Excel viser svingninger i årlig gjennomsnittlig nedbør og temperatur med tiden, som vist i henholdsvis Figur 12 og Figur 13. Verdiene for temperatur og nedbør, representert i Figur 12 og Figur 13, er vist i vedlegg 5.

I perioden 1885-1918 observeres små svingninger, men en relativt jevn nedbørsmengde. På 1920-tallet, slutten av 1940-tallet og fra rundt midten av 1970 til midten av 1980 observeres perioder preget av mindre nedbørsfall. På 1930-tallet, 1950 til rundt 1970 og slutten av 1980 frem til 2019 observeres perioder som preges av mer nedbørsfall.



Figur 12: Faktiske verdier (frekvens) og glidende gjennomsnitt av nedbørmengde fra 1874 frem til 2019.

Perioden fra 1885 til 1915 viser relativt jevne temperaturer. På 1920-tallet, starten av 1930, 1960 til rundt midten av 1970 og midten av 1980 til starten av 1990 observeres perioder preget av lavere temperaturer. På slutten av 1930, starten av 1940, midten av 1950, midten av 1970 til midten av 1980 og fra 1992 frem til 2019 observeres perioder preget av høyere temperaturer.



Figur 13: Faktiske verdier (frekvens) og glidende gjennomsnitt av temperatur fra 1874 til 2019.

3.5 GAMs (general additive models) og PCA (Partical component analysis)

3.5.1 GAMs

Tabell 3 viser GAM-modeller utarbeidet for å beskrive hvilke variabler som forklarer avsetning av kvikksølv best. Koeffisientene for hver av variablene i GAM-modellene er begrenset til 7. Dataene modellene er basert på er fra tidsperioden 1874-2017, da dette tidsrommet inneholder informasjon for alle variablene. Modellene er laget i R-studio ved bruk av GAM-funksjonen. For å hindre interkorrelasjon, er det her valgt å basere GAM-modellene på konsentrasjoner. Avsetningshastigheten til kvikksølv og organisk karbon er beregnet ved å multiplisere konsentrasjonene med samme sedimentasjonshastighet for både organisk karbon og kvikksølv. Dette vil skape en kunstig korrelasjon mellom disse variablene. Variablene som er tatt med er derfor konsentrasjonen til kvikksølv (Hg), organisk karbon (OC), svovelkonsentrasjon (S), temperatur (Temp) og nedbør (Nedb). Alle modellene er signifikante, med $p < 0,05$.

GAM-modellene viser at svovelkonsentrasjon og konsentrasjonen til organisk karbon er de største driverne for kvikksølvkonsentrasjon, som forklarer henholdsvis 88,9 % og 38,8 % av kvikksølvkonsentrasjonen. Temperatur og nedbør forklarer også mye av kvikksølvkonsentrasjonen, henholdsvis 35,2 % og 32,7 %. Dersom alle variablene medregnes forklares 94,3 % av kvikksølvkonsentrasjonen i sedimentprøvene til Lundebyvann. Det må tas i betraktning at det kan foreligge interkorrelasjon mellom de ulike forklaringsvariablene. Mengden organisk karbon i sedimentene er antagelig påvirket av både temperatur og nedbør. Under sur nedbørperioden kan mye svovelavsetning ha påvirket avrenningsmønsteret til organisk materiale. Videre kan temperatur påvirke mengden nedbør, og svovel kan ha en positiv korrelasjon med nedbør.

Tabell 3: Estimerte koeffisienter, R²-verdier og p-verdier til GAM-modeller, for kvikksølvkonsentrasjon (Hg [g/kg]) forklart av konsentrasjonen til organisk karbon (OC [g/kg]), konsentrasjonen til svovel (S [g/kg]), temperatur (Temp [°C]) og nedbør (Nedb [mm]).

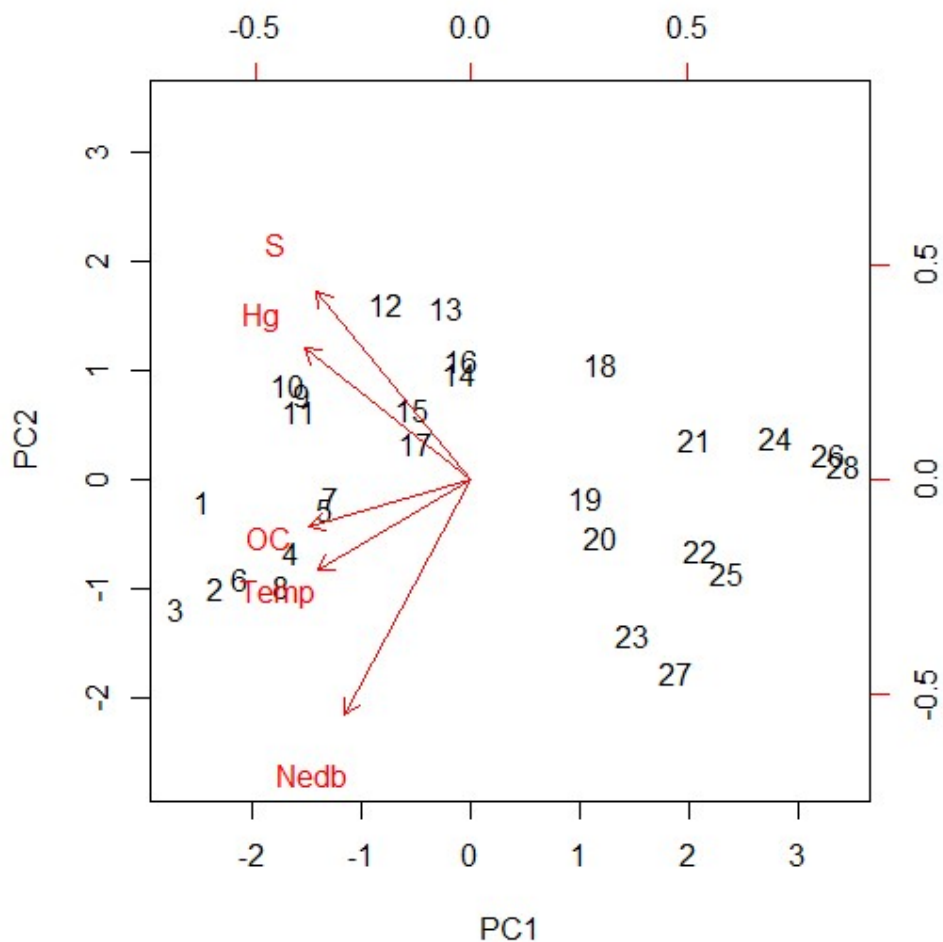
Modell	Ligning	R ²	p-verdi	
1	$Hg = 5.357OC + 9.179e-05$	0.388	OC:	6.28e-05
2	$Hg = 3.35S + 9.118e-05$	0.889	S:	<2e-16
3	$Hg = 1Temp + 1.267e-04$	0.352	Temp:	0.000483
4	$Hg = 2.949Nedb + 1.267e-04$	0.327	Nedb:	0.0153
5	$Hg = 5.939OC + 1S + 9.179e-05$	0.938	OC:	1.45e-07
			S:	< 2e-16
6	$Hg = 1.066 OC + 3.939S + 1Temp + 1Nedb + 1.267e-04$	0.943	OC:	0.0176
			S:	<2e-16
			Temp:	0.3022
			Nedb:	0.0875

3.5.2 PCA

Hvilke faktorer som påvirker kvikksølvavsetning, kan lettere visualiseres med et PCA-plott, som vist i Figur 14. Dataen analysert i PCA-plottet er i likhet med GAM-modellene fra perioden 1874-2017. En oppsummering av PCA-analysen er vist i vedlegg 6.

PCA-analysen utfyller resultatene fra GAM-modellene beskrevet i seksjon 3.5.1, og inneholder de samme variablene. Analysen beskriver mye av variasjonen i datasettet. PC1 og PC2 forklarer henholdsvis 70,27% og 16,58% av variabiliteten i resultatene, som til sammen utgjør omtrent 87 %. Analysen viser en positiv korrelasjon mellom både konsentrasjonen av

kvikksølv, svovel, organisk karbon, samt temperatur og nedbør. Alle disse variablene er negativt korrelert med PC1, som forklarer det meste av variabiliteten i dataene. Kvikksølv er positivt korrelert med svovel, da både kvikksølv og svovel er negativt korrelert med PC1 og positivt korrelert med PC2. Det observeres også en tydelig positiv korrelasjon mellom kvikksølv og organisk karbon, som begge er negativt korrelert med PC1. Kvikksølv er imidlertid positivt korrelert med PC2, i motsetning til organisk karbon som er svakt negativt korrelert med PC2. Basert på PCA-plottet ser det ut til at konsentrasjon av svovel og organisk karbon, samt årlig temperatur og nedbør til sammen kan forklare mye av kvikksølvutviklingen (endringer i kvikksølvkonsentrasjon over tid) i Lundebyvann.

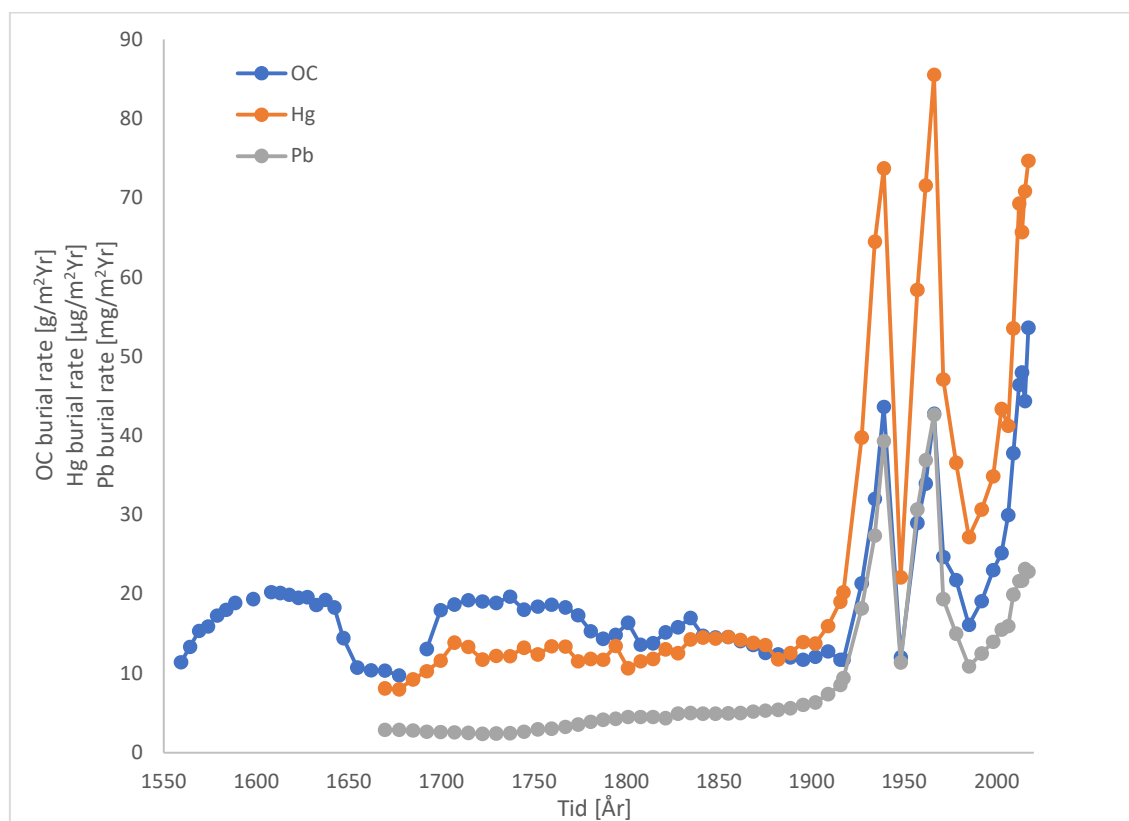


Figur 14 Principal component analysis (PCA) med variablene kvikksølv (Hg [g/kg]), organisk karbon (OC[g/kg]), svovel (S [g/kg]), temperatur (°C) og nedbør (mm). PC1 og PC2 forklarer henholdsvis 70,27 % og 16,58 % av variasjonen i datasettet.

3.6 Bly og kadmium

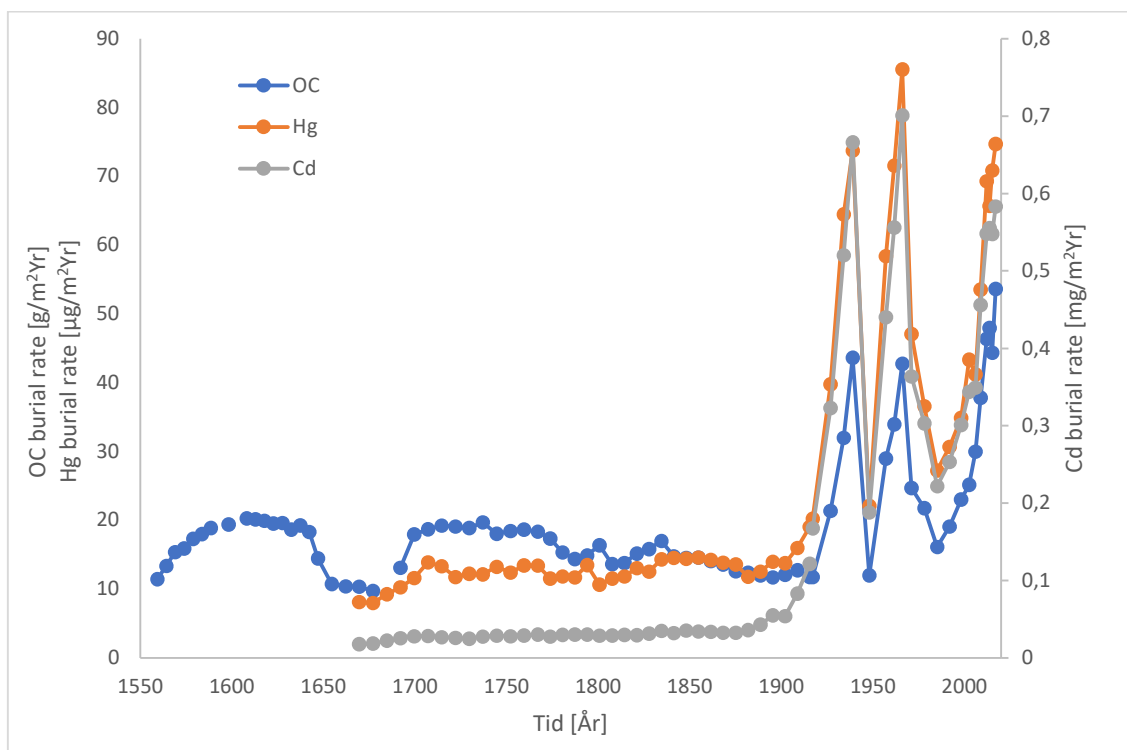
Resultatene viser at tungmetallene bly og kadmium følger samme avsetningsmønster som kvikksølv og organisk karbon i perioden fra rundt 1917 til 2017, som vist i henholdsvis Figur 15 og Figur 16.

For bly observeres en relativt jevn avsetning fra 1669 frem til 1721, etterfulgt av en svakt økende trend frem til 1917. Fra 1917 observeres store variasjoner i avsetningen, i likhet med avsetningen av Hg og OC.



Figur 15: Avsetningshastigheten (burial rate) til organisk karbon (OC [g/m²Yr]), kvikksølv (Hg [µg/m²Yr]) og bly (Pb [mg/m²Yr]).

Avsetningen av kadmium viser en svakt økende trend fra 1669 frem til 1917, etterfulgt av store svingninger i avsetningsmønsteret i likhet med Hg, OC og Pb.



Figur 16: Avsetningshastigheten (burial rate) til organisk karbon (OC [$\text{g/m}^2\text{Yr}$]), kvikksølv (Hg [$\mu\text{g/m}^2\text{Yr}$]) og kadmium (Cd [$\text{mg/m}^2\text{Yr}$]).

3.7 Vannprøver fra nedbørfelt

Vannprøver tatt høsten 2020 viser kvikksølvkonsentrasjoner på 4,4,5 og 6 ng/L i henholdsvis hovedbekk, bekk innerst, sidebekk og Lundebyvanns overfalte (Tabell 4). Vannprøvenes posisjon i nedbørfeltet er illustrert i Figur 7. Resultatene viser relativt lik kvikksølvkonsentrasjon fra de ulike prøvelokalitetene. Det observeres noe høyere kvikksølvkonsentrasjon fra sidebekk, og høyest konsentrasjon i Lundebyvannets overflate.

Tabell 4: Resultater fra vannprøver tatt i Lundebyvannets nedbørfelt høsten 2020. Hovedbekk er innløpet til Lundebyvann, sidebekk kommer fra et nedbørfelt vest for innsjøen og bekk innerst kommer fra den øvre delen av nedbørfeltet med skog og myr. Vannprøvenes posisjon i nedbørfeltet er illustrert i Figur 7.

Lokalitet	Hg [ng/L]
Lundeby overflatevann	6
Hovedbekk	4
Bekk innerst	4
Sidebekk	5
Detensjonsgrense (LOD)	1
Kvantifiseringsgrense (LOQ)	3

4 Diskusjon

En statistisk analyse av avsetningshastigheten til organisk karbon i Lundebyvann utført av Xiao et al. (2019), viser en signifikant forskjell mellom tidsperiodene 1800-1915, 1915-1985 og 1985-2015. Avsetningshastigheten til både kvikksølv, svovel, bly og kadmium følger, som vist i resultater (henholdsvis Figur 8, Figur 11, Figur 15 og Figur 16), samme mønster som avsetningshastigheten til organisk karbon. Det vil derfor brukes samme inndeling av tidsperioder som i studiet av Xiao et al. for diskusjon i denne oppgaven. Videre viser tall for riktighet og presisjon (Tabell 2) til sammen liten målesikkerhet i analyseresultatene fra laboratoriet, noe som gir grunnlag for en god diskusjon.

4.1 Perioden før 1915

Perioden før 1915 preges av en relativt konstant avsetningshastighet for både kvikksølv og organisk karbon, med kun små variasjoner. Dette kan tyde på lite forstyrrelser i nedbørfeltet, samt lite antropogen forurensing, i denne perioden. Det må likevel understrekes at antagelsen om konstant sedimentasjonshastighet i perioden før 1915, kan ha betydning for tolkningen av dataen. Det kan være større variasjoner i sedimenteringshastighet i denne perioden enn det som framgår av resultatene. Det vil imidlertid framgå om sammensetningen av materialet i innsjøsedimentene endres. Fra 1915 kan sedimentasjonshastigheten bestemmes mer nøyaktig, og følgelig angivelse av tidsperioder med svingninger i OC- og Hg-avsetninger. Historiske kilder fra områdene rundt Lundebyvann viser at store endringer i nedbørfeltet foregikk fra 1900-tallet (Syversen, 2016). Det er også perioden etter 1900 som i størst grad er utsatt for antropogen forurensing, grunnet fremvoksende industri etter den industrielle revolusjonen (vanLoon & Duffy, 2017). Tidligere sedimentundersøkelser fra både Norge, Vest-Europa og Amerika viser lite kvikksølv i sedimenter avsatt før 1900. Dette gjelder spesielt i perioden før 1850, som ifølge disse undersøkelsene er å regne som naturlig bakgrunnsnivå (Allan et al., 2013; Drevnick et al., 2016; Isidorova et al., 2016). Videre viser avsetning av svovel og kvikksølv i forhold til organisk karbon (Figur 9 og 10), relativt lave verdier i perioden før 1900. Dette tyder på liten atmosfærisk avsetning av kvikksølv og svovel i denne perioden, og at sedimenter avsatt før 1900 anses som naturlig bakgrunnsnivå uten stor antropogen påvirkning.

4.2 Perioden fra 1915 til 1985

4.2.1 Kilder til kvikksølv

Store svingninger i avsetningshastigheten til både kvikksølv og karbon er karakteristisk for perioden 1915-1985. Til tross for de store svingninger i kvikksølvavsetning etter 1900, har avsetningen økt i perioden etter 1900 sammenlignet med perioden før 1900. Den økte kvikksølvavsetningen samsvarer med den økte industrialiseringen, som startet for fullt fra rundt 1850 i både Europa og Amerika. Flere studier fra blant annet Vest-Europa, Amerika og Norge viser en økt kvikksølvavsetning fra slutten av 1800-tallet, som knyttes til fremvoksende industri som kullproduksjon, gruvevirksomhet og oljeraffinering (Allan et al., 2013; Drevnick et al., 2016; Isidorova et al., 2016). Sedimentanalyser fra Belgia viser at maksimum kvikksølvavsetning i Europa fant sted i perioden 1930-1980 (Allan et al., 2013). Disse resultatene samsvarer med en norsk landsdekkende undersøkelse fra 1996-1997, der det ble funnet at kvikksølvkonsentrasjonene i overflatesedimentene i Sør-Norge var rundt 4-6 ganger høyere enn de preindustrielle sedimentene (Rognerud & Fjeld, 2001). Videre viser norske myrundersøkelser at dype, preindustrielle lag har en kvikksølvkonsentrasjon på rundt 10% av overflatelagene (Steinnes & Sjøbakk, 2005). Dette stemmer godt med forholdet mellom kvikksølv og organisk karbon (Hg/OC) fra Lundebyvann (Figur 10), som øker fra slutten av 1800-tallet til en topp i 1961.

Videre stemmer forholdet S/OC, som øker fra 1900 til en topp i 1961 (Figur 9), godt overens med historisk avsetning av svovel i Europa. Slutten av 1800-tallet regnes som starten på det som omtales sur nedbørperioden, grunnet økt utslipp av svovel fra den fremvoksende industrivirksomheten i Europa og Nord-Amerika. Disse utslippene nådde en topp rundt slutten av 1900-tallet, med en påfølgende nedgang i svovelutslipp som markerer slutten av sur nedbørperioden (vanLoon & Duffy, 2017). Omtrent samme utviklingen er observert i Sverige (Bragée et al., 2015), samt tidligere studier i Lundebyvann (Rohrlack & Haaland, 2017; Xiao et al., 2019). En sterk positiv korrelasjon mellom svovel og kvikksølv for sedimentanalysene fra Lundebyvann (Tabell 3, Ligning 2 og 6 og Figur 14) tyder på en felles kilde for S og Hg.

Nord-syd-gradientstudier antyder at kvikksølv avsatt i perioden 1915-1985, stammer fra langtransportert industriell forurensing fra Europa. I Sverige har målinger av våtavsetning og avsetning av kvikksølv i mose, vist økende kvikksølvkonsentrasjoner fra nord til sør (Lindqvist et al., 1991). Overvåkning av kvikksølvavsetning i jord, mose og nedbør, samt

prøvetaking av myr og sedimenter i Sør-Norge viser, i likhet med studier fra Sverige, en nord-syd-gradient. Videre har slik overvåkning vist at kvikksølvkonsentrasjonene i Norge er omtrent tre ganger høyere enn de nasjonale utslippene av kvikksølv (Berg et al., 2006). Til sammen indikerer dette at atmosfærisk langtransportert kvikksølv fra Europa er en viktig forurensningskilde for kvikksølv avsatt i Lundebyvann.

Avsetningshastigheten til svovel, bly og kadmium har i tillegg samme mønster som avsetningshastigheten til kvikksølv, noe som også peker på en felles forurensningskilde. Dette støttes av et review-studie som tar for seg trender for tidligere utslipp av kvikksølv, kadmium og bly i Europa. Studiet peker på langtransportert forurensing fra Europa som en historisk viktig kilde for avsetning av kvikksølv, bly og kadmium i Norge, før nedgang i utslipp fra rundt 1980/1990 (Pacyna et al., 2009). Samme avsetningsmønster kan imidlertid også indikere et felles transportsystem. Kvikksølv, bly og kadmium er alle eksempler på tungmetaller, noe som betyr at de har en rekke felles egenskaper (vanLoon & Duffy, 2017). Både bly (Sauve et al., 1998) og kadmium (Prokop et al., 2003) mobiliseres, i likhet med kvikksølv, gjennom binding til organisk materiale. Videre bindes også svovel til organisk materiale, selv om andelen mineralsk svovel økte under sur nedbør perioden. Samme avsetningsmønster kan på den måten både skyldes et felles transportsystem, der DOM antas som viktig transportvektor, og en felles forurensningskilde (trolig fra Europa). Sannsynligvis reflekterer avsetningsmønsteret en kombinasjon av disse to mulighetene.

Lokale utslippskilder i nedbørfeltet kan likevel ikke utelukkes. I Norge ble bly og kadmium mye brukt i henholdsvis industri og bensin, frem til rundt 1990 (Miljødirektoratet, 2020; Miljødirektoratet, 2021). Eidsberg var tidligere et viktig industriområde, og flere former for industrivirksomhet startet opp på slutten av 1800-tallet. Fylkesvei 128, som passerer nært Lundebyvann, fungerte i tillegg lenge som hovedveien mellom Norge og Stockholm. En studie av to vann i nærheten av Lundebyvann, indikerer at økt avsetning av bly og kadmium i sedimentene skyldes økt veitrafikk (Rishatt, 2018). Basert på funnene gjort av Rishatt, kan den nærliggende veitrafikken tenkes å være en viktig kilde til forurensing av disse tungmetallene. Videre ble kvikksølv brukt som soppmiddel i norsk jordbruk frem til et forbud i 1990 (Moreno et al., 2014). Historie fra Lundebyvannets nedbørfelt viser at jordbruk antagelig har pågått siden 1600-tallet, og med økt drift i perioden 1900-1985. Det har imidlertid ikke vært mulig å oppdrive informasjon om kvikksølv ble brukt som soppbekjempende middel for slik drift i innsjøens nedbørfelt, men i så tilfelle kan det ha bidratt til forurensing. Kvikksølvkonsentrasjonene til vannprøvene tatt i Lundebyvannets

nedbørfelt høsten 2020 (Tabell 4) samsvarer med tidligere prøver fra relativt uberørte vann i Østmarka og Sverige der kvikksølvkonsentrasjonen lå på henholdsvis 3,7-6,6 ng/L (Tronsmoen, 2016) og 2-12 ng/L (Lindqvist et al., 1991), og tyder dermed på at lokale punktutslipp ikke er en viktig kilde for avsetning av kvikksølv i innsjøsedimentene i dag.

4.2.2 Drivere for kvikksølvavsetning

Svovel, organisk materiale og antropogen aktivitet

Studier av flere innsjøer i Norden tyder på at økt antropogen atmosfærisk svovelavsetning, observert under sur nedbør perioden, førte til avtagende avrenning av organisk materiale fra nedbørfelt til innsjø (Bragée et al., 2013; Monteith et al., 2007). Organisk materiale, og muligens kvikksølv bundet til organisk materiale, kan derfor ha blitt holdt tilbake i Lundebyvannets nedbørfelt i denne perioden. Dette støttes imidlertid ikke av GAM-modellen (modell 6), som viser at svovelavsetning er positivt korrelert med både avsetning av organisk karbon og kvikksølv. Videre viser PCA-analysen en positiv korrelasjon mellom variablene kvikksølv, svovel og organisk karbon som alle er negativt korrelert PC1. Likevel er organisk karbon svakt negativt korrelert med PC2 i motsetning til svovel og kvikksølv. PCA-analysen gir med dette en svak indikasjon på at sur nedbør kan ha holdt tilbake avrenning av organisk materiale, og muligens kvikksølv. Likevel observeres store svingninger i OC- og Hg-avsetning i perioden der atmosfærisk avsetning av svovel fremdeles er høy, som tyder på at andre faktorer er viktigere for kvikksølvavsetningen. Dette støttes av en studie av Kritzberg et al. (2017), som foreslår at andre drivere kan være mer avgjørende for mobilisering av DOM til innsjøer enn redusert svovelavsetning. Sur nedbør har antagelig holdt tilbake mye organisk materiale i nedbørfeltet, men denne effekten kan skjules av andre drivere som er viktigere for kvikksølvavsetning.

Videre viser GAM-modellen (Modell 1) en signifikant positiv korrelasjon mellom kvikksølv og organisk karbon. Den supplerende PCA-analysen viser også en positiv korrelasjon mellom kvikksølv og organisk karbon, som begge er negativt korrelert med PC1 (som forklarer det meste av variabiliteten i dataen). Videre tyder avsetningsmønsteret til organisk karbon og kvikksølv (Figur 8) på at organisk materiale er en viktig driver for mobilisering av kvikksølv i innsjøen. Organisk materiale kan være av ulikt opphav, alloktont (fra eksterne kilder) eller autoktont (fra interne kilder), og kvikksølv kan foreligge bundet til både alloktont og autoktont DOM. I 2017 undersøkte Xiao et al. (2017) opphavet til det organiske karbonet i sedimentene til Lundebyvann. Analysen viste at DOM for det meste er av terrestrisk opphav.

Terrestrisk DOM utgjør rundt 83 % av det avsatte organiske materiale fra 1915 til 1985, noe som kombinert med den positive korrelasjonen med kvikksølv, tyder på at en betydelig del av kvikksølvet kommer fra nedbørfeltet. Flere andre studier støtter dette, og har satt nedbørfeltet i fokus som en viktig tilførselskilde til kvikksølv i innsjøer (Braaten et al., 2014; Squillace et al., 2019; Watras et al., 1995).

Kilder til kvikksølv ble også diskutert i en studie av Isidorova et al. (2016), som blant annet undersøkte avsetning av Hg, OC og S i to boreale innsjøer. Avsetningsmønsteret til Hg og OC var i perioder forskjellig fra avsetningsmønsteret til S, for de to innsjøene, Elvåga og Solbergvann, undersøkt i dette studiet. Det ulike avsetningsmønsteret knyttes til at Hg og S i perioder kan stamme fra forskjellige kilder. I innsjøen med størst forholdstall areal nedbørfelt ($\text{km}^2/\text{areal innsjø (km}^2)$) (60), Elvåga, ble økt Hg- og OC-avsetning ikke fulgt av økt S-avsetning. Denne utviklingen forklares av innsjøens store nedbørfelt, der det antas at mye atmosfærisk kvikksølv avsettes terrestrisk. En økning i avsatt Hg, som ikke følges av en økning i avsatt S, kan derfor skyldes en sekundær tilførsel av organisk bundet Hg fra nedbørfeltet. I Solbergvann, som har 6 ganger mindre forholdstall areal nedbørfelt ($\text{km}^2/\text{areal innsjø (km}^2)$) enn Elvåga, ble en periode med økt avsetning av S ikke fulgt av økt avsetning av Hg og OC. Dette knyttes til innsjøens mindre nedbørfelt, og sedimentene i Solbergvann reflekterer antagelig i større grad direkte atmosfærisk avsettelse av S fra sur nedbørperioden. I tillegg kan sur nedbør ha holdt tilbake avrenning av OC og Hg i nedbørfeltet. I motsetning til studiet av Isidorova et al., ble det i Lundebyvann observert et lignende avsetningsmønster for både S og Hg. Dette tyder på en felles forurensningskilde. Avsetningsmønsteret til OC, som sammenfaller med avsetningsmønsteret til Hg og S, knytter Hg og S til nedbørfeltet. Lundebyvann har, i likhet med innsjøen Elvåga, et relativt stort forholdstall areal nedbørfelt ($\text{km}^2/\text{areal innsjø (km}^2)$) på 48,7. Lundebyvann er imidlertid påvirket av endret arealbruk i nedbørfeltet i mye større grad enn Elvåga og Solbergvann. Følgelig er antropogen aktivitet i nedbørfeltet trolig en viktig driver for avsetning OC, Hg og S i Lundebyvann, i motsetning til vannene i Østmarka.

I en periode der det antas at sur nedbør holder tilbake avrenning av organisk materiale og kvikksølv, er trolig antropogen aktivitet i nedbørfeltet en viktig forklaring på det varierende avsetningsmønsteret til organisk karbon og kvikksølv i Lundebyvann. Historie fra området rundt Lundebyvann avslører at nedbørfeltet har vært utsatt for antropogen aktivitet i lang tid, og spesielt i perioden etter 1900 (Syversen, 2016). Endringer i måten jorden i nedbørfeltet benyttes, blant annet med hensyn på jord- og skogbruk, påvirker bevegelsesmønsteret til

DOM (Anderson et al., 2013). Dette vil igjen kunne påvirke mengden DOM og Hg som tilføres innsjøen. De store variasjonene i avsetning av DOM og Hg i Lundebyvann, kan antagelig knyttes til aktivitet som mer intensiv landbruksvirksomhet, torvproduksjon, skogbruk og regulering av vann oppstrøms for innsjøen.

Oppdemning av innsjøer

I Steinborgvassdraget, som ligger oppstrøms for Lundebyvann, ble det bygget flere demninger i perioden 1800-1900. Oppdemningene ble i hovedsak gjennomført for å skape energi til sagbruk og kornmøller, og er i senere år blitt brukt for kraftproduksjon (Rohrlack & Haaland, 2017; Syversen, 2016). I innsjøen Elvåga ble høyeste verdi for avsetning av Hg og OC observert etter oppdemning av innsjøen til drikkevannsformål (Isidorova et al., 2016). I Lundebyvann observeres imidlertid ikke de store svingningene i avsetningsmønsteret til OC og Hg før etter 1900. Etter 1900 kan regulering av vannføring og oversvømmelser ha bidratt til endringer i sedimenteringshastighet og markante svingninger. Det er ingen dokumenterte kilder på oppdemning av selve Lundebyvann. Områdene oppstrøms for Lundebyvann er imidlertid demmet opp, noe som vil ha en flomdempende effekt på innsjøen. Videre kan oppdemning øke vannets oppholdstid i de oppdemmede innsjøene, noe som trolig øker sedimentasjon av OM og Hg (Rohrlack & Haaland, 2019). Dersom konstruksjon av demninger har ført til økt sedimentasjon, kan det ha bidratt til å holde tilbake avrenning av OM og Hg til Lundebyvann.

Jordbruk

Jordbrukspraksisen i Eidsberg startet på 1600-tallet med lokalt dyrket havre og rug til privat bruk (Syversen, 2016). Kartet i Figur 4 viser tegn til jordbruk i 1902, noe som også er vist i et kart over området fra 1775 (Rohrlack & Haaland, 2017). I perioden før 1850 var jordbruket preget av små spredte områder til eget bruk på enkeltgårder. Etter 1850 endret jordbruket seg til å bli mer industrielt, spesielt i perioden etter 1900. I denne perioden ga mer effektiv teknologi og bruk av gjødsel mulighet for økt produksjon og salg av produkter (Syversen, 2016). Dette endret hvilken type jordbruk som lønnet seg. Følgelig doblet kornproduksjonen i Eidsberg seg fra 1907 til slutten av 1980 (Rohrlack & Haaland, 2017). Lundebyvannets nedbørfelt består i dag av 9,52 % dyrket mark, og disse områdene befinner seg som vist i Figur 1 tett opp mot innsjøen. Jordbruk kan påvirke transport og lagring av DOM. En studie av 116 små innsjøer i Minnesota fant for eksempel en positiv korrelasjon mellom avsatt karbon og andel jordbruk i nedbørfeltet (Anderson et al., 2013). Videre er det vist at landbruk og høsting kan føre til økt erosjon, som mobiliserer Hg lagret i de øvre jordlagene (Hsu-Kim

et al., 2018). I tillegg kan transport av næringsstoffer fra jordbruket bidra til økt primærproduksjon i selve innsjøen (Anderson et al., 2013).

Torvuttak

I Lundebyvannets nedbørfelt er det drevet torvproduksjon og uttak av torv, som vist i Figur 5, fra 1904. Frem til 1940-årene ble torvet i hovedsak benyttet som brensel eller i fjøset til husdyrene. Etter dette ble det mer vanlig å bruke torvet som jordforbedringsmiddel (Syversen, 2016). Myrområdene i Lundebyvannets nedbørfeltet fungerer som et lager for humus, og det er vist at slike områder holder tilbake mye avrenning av DOM (Rohrlack & Haaland, 2019). Perioder med drenering og torvuttak, som forstyrrer og flytter på myrområdene i nedbørfeltet, fører trolig til økt lekkasje og mobilisering av DOM til innsjøen. Videre antyder analyser av det organiske materialet i Lundebyvann at kilden til det organiske materialet har variert i perioden 1915-1985. Dette kan skyldes at avsatt terrestriskt DOM veksler mellom å være av nyere og eldre opprinnelse. Perioder med økt avsetning av DOM kobles til mobilisering av eldre terrestriskt organisk materiale (Xiao et al., 2017). Det er sannsynlig at grøfting og drenering i forbindelse med torvproduksjonen har mobilisert eldre DOM, og ført til perioder med økt tilførsel av DOM og muligens kvikksølv. Mobilisering av eldre DOM-lagre, kan på den måten være en kilde til kvikksølv avsatt før 1900.

Skogbruk

Tømmer har lenge vært en viktig ressurs i Eidsberg. Tømmervirksomheten startet da de første vannsagene kom på 1600-tallet. I perioden 1700-1900 etablerte skogeiere med tilgang til vannfall flere små sagbruk. På 1900-tallet kom de første transportable sirkelsagene drevet av damp, noe som gjorde driften av sagbruket enklere. Dette førte til økt uttak av tømmer i skogen. Det var fremdeles mye sagdrift frem til 1951, men etter dette avtok driften. Uttak av skog ble likevel fremdeles praktisert, og etter 1950 overtok maskinene for tømmerhuggerne. I 1963 ble den første dieselmotoren installert, noe som gjorde uttak av skogen mindre krevende. I perioden 1970-1980 er det enkelte steder rapportert om storhogst, og store sår i skogen etter hogstmaskiner. Utover 1980-tallet bedret dette seg, og skogdriften ble mer miljøvennlig. Skogeierforeningene etablerte blant annet kantsoner rundt tjern, elver og innsjøer. Skogområdene rundt Lundebyvann har med andre ord vært mer eller mindre påvirket av skogbruk i lang tid. I perioden 1915-1985, som viser store svingninger i Hg- og OC-avsetning, har skogbruket rundt innsjøen vært preget av sagdrift og hogst. Skogbruk er kjent for å påvirke Hg- og DOM-mobilisering fra nedbørfelt til innsjø. Nedhugging av skog kan føre til økt transport av DOM og Hg fra nedbørfeltet de første årene (Laudon et al., 2009;

Zhang et al., 2016). Ifølge Zhang et al. (2016) kan reetablering av skog etter hogst føre til avtagende DOC og Hg- konsentrasjoner, som når et minimum 15 år etter reetablering, etterfulgt av gradvis økende konsentrasjoner med videre skogaldring.

Til tross for hogst og sagdrift har områdene rundt Lundbyvann , og Norge generelt, likevel vært preget av økt skogvekst (Dalen, 2017; Xiao et al., 2019). Sedimentanalyser fra tidligere undersøkelser i Lundebyvann viser at avsetning av terrestrisk DOM har økt siden 1910, noe som blant annet knyttes til den økte skogveksten (Xiao et al., 2019). En studie av 70 norske innsjøer over en periode på 30 år, viser at økt terrestrisk vekst er en signifikant driver for økte DOC-konsentrasjoner i ferskvann (Finstad et al., 2016).

Temperatur og nedbør

Kvikksølvkonsentrasjonen i Lundebyvann er signifikant positiv korrelert med både temperatur og nedbør. GAM-modellene viser at temperatur (Modell 3) og nedbør (Modell 4) forklarer henholdsvis 35,2 % og 32,7 % av kvikksølvkonsentrasjonen. Modell 6 antyder imidlertid at temperatur og nedbør forklarer lite av kvikksølvkonsentrasjonen, i forhold til organisk karbon og svovel. I denne modellen er hverken temperatur eller nedbør statistisk signifikante forklaringsvariabler for kvikksølvkonsentrasjonen. Dette kan imidlertid skyldes interkorrelasjon mellom organisk karbon, temperatur og nedbør.

I følge Hongve et al. (2004) kan mer regn og heftigere regnskyll føre til økt utlekking og transport av DOM. Perioder med mye nedbør er i tillegg vist å kunne gi økt mobilisering av kvikksølv fra nedbørfeltet til innsjøen (Squillace et al., 2019). Videre kan hydrologiske svingninger spille en stor rolle for transport av TOC. I et elvesystem i Finland ble perioder med tørke og lave konsentrasjoner av TOC, etterfulgt av perioder med høye konsentrasjoner og stor avrenning av TOC (Lepistö et al., 2008). Nedbørsmengden og temperaturen i lundebyområdet har vekslet mellom perioder med både høyere og lavere verdier fra starten av 1900 til 2017 (Figur 12 og 13). I Lundebyvann kan toppunktet for kvikksølvavsetning i 1939, knyttes til en periode preget av relativt høye temperaturer og mye nedbør. Neste toppunkt for kvikksølvavsetning i 1966, kan imidlertid ikke knyttes til høye verdier for hverken temperatur eller nedbør. Bunnpunktet for kvikksølvavsetning i 1948 kan knyttes til en periode med noe lavere verdier for temperatur og nedbør. Videre kan neste bunnpunkt i 1985 knyttes til en periode med relativt lite nedbør, men temperaturen var ikke spesielt lav i denne perioden. Disse resultatene viser at periodevise svingninger i temperatur og nedbør kan være

bidragsytere, men forklarer ikke alene de store variasjonene i avsetningsmønsteret til kvikksølv fra 1915 til 1985.

4.3 Perioden fra 1985 til 2017

Sedimentanalyser fra Europa viser avtagende kvikksølvavsetning i perioden 1980-2008, som knyttes til nedgang og restriksjoner rundt industriell virksomhet. I Norge overvåkes både våt- og tørravsetning av kvikksølv på feltstasjonen Birkenes. Birkenes ligger på Sørlandet i Agder kommune, og antas å være påvirket av forurensing fra Europa. Disse målingene har pågått siden rundt 1990, og viser en signifikant reduksjon i både tørr- og våtavsetning av kvikksølv i overvåkingsperioden. Våtavsetningen er redusert med hele 64 % siden 1989 (Bohlin-Nizzetto et al., 2020). Resultatene fra Birkenes, samsvarer med det avtagende Hg/OC forholdet fra Lundebyvann i samme periode. En nedgang i Hg/OC forholdet tyder på mindre atmosfærisk avsettelse av kvikksølv i nyere tid. Videre er kvikksølvutslippene i Norge redusert med 80 % siden 1995 (Miljødirektoratet, 2019).

Til tross for den rapporterte nedgangen i kvikksølvutslipp, har kvikksølvavsetningen i Lundebyvann økt i perioden etter 1985. Dette tyder på at direkte atmosfærisk avsetning ikke er kilden til kvikksølv i denne perioden. Som forklart innledningsvis kan kvikksølv lagres i organisk jord over lang tid. I Sverige er det vist at atmosfærisk kvikksølv avsatt på podsoljord, bindes effektivt til den øvre humøse delen av jorden. I likhet med Sverige er podsol den vanligste jordtypen i norsk skog (Strand et al., 2016), noe som gir et godt sammenligningsgrunnlag. En undersøkelse i et område kalt Tiveden sør i Sverige, fant at omtrent 75-80 % av årlig avsatt kvikksølv bevares i de humusrike øvre jordlagene (Lindqvist et al., 1991). Følgelig foreligger trolig langtransportert kvikksølv, avsatt under Europas mest intense industrielle periode (fra rundt 1900-1980), som DOM-Hg-komplekser i Lundebyvannets nedbørfelt.

Resultatene fra Lundebyvann viser økt avsetning av både organisk karbon og kvikksølv, som følger samme avsetningsmønster, i nyere tid. Dette samsvarer med nylige funn gjort i innsjøene Elvåga og Solbergvann i Østmarka, der avsetning av kvikksølv har økt i takt med den nylige økningen i innsjøfarge (Isidorova et al., 2016). Flere andre studier har også vist en sterk positiv korrelasjon mellom kvikksølv og organisk karbon (Braaten et al., 2014; Meili et al., 1991; Watras et al., 1995), og DOM er i dag ansett som en viktig transportvektor for kvikksølv (Branfireun et al., 2020). Videre har forholdet S/OC, i likhet med forholdet Hg/OC, avtatt i perioden 1985-2017. Nedgangen i antropogen atmosfærisk svovelavsetning er

foreslått som en driver for økt avrenning av DOM (Bragée et al., 2013; Monteith et al., 2007). Følgelig kan nedgangen i svovelutslipp ha ført til økt avrenning av Hg-DOM-komplekser, som tidligere ble holdt tilbake i nedbørfeltet. Nedgangen i atmosfærisk kvikksølvutslipp, kombinert med økt avsetning av DOM og Hg i Lundebyvannets innsjøsedimenter, tyder på nedbørfeltet som en viktig kilde til kvikksølv i perioden etter 1985. Antagelig er mobilisering av tidligere atmosfærisk avsatt, langtransportert kvikksølv grunnen til økt avsetning av kvikksølv i innsjøsedimentene i nyere tid.

Videre er det de siste tiårene (perioden fra 1985-2015) observert en økning i avsatt autokton organisk materiale, trolig grunnet massive oppblomstringer av algen *Gonyostomum semen*. En relativt ny studie av Bravo et al. (2017) indikerer at autokton OM i større grad fremmer biologisk opptak av Hg enn allocton OM. Det er ikke undersøkt i hvilken grad *G. semen* evner å ta opp kvikksølv, men primærprodusenter antas å spille en viktig rolle for opptak av kvikksølv og videre bioakkumulering oppover i næringskjeden (Wu et al., 2019). Dersom *G. semen* har mekanismer for opptak av kvikksølv, kan den nylig økte avsetningen av denne algen i Lundebyvannets sedimenter ha ført til økt kvikksølvavsetning.

I forhold til klimatiske prosesser, er perioden 1985-2017 av spesiell interesse. Den observerte økte avsetningen av kvikksølv og organisk karbon sammenfaller med en økning i både temperatur og nedbør. Sammenhengen mellom økt avsetning av organisk karbon og kvikksølv, og økt temperatur og nedbør kan tyde på at klimatiske prosesser er blitt en viktigere driver for kvikksølvavsetning i nyere tid. Klimaendringer som økt temperatur og nedbør kan føre til økt vegetasjonsdekke, noe som bidrar til økt akkumulering av terrestrisk DOM. En studie basert på observasjoner fra over 1000 norske innsjøer fant at den største driveren for økte OC-konsentrasjoner, var økt terrestrisk vegetasjon som respons på klimaendringene (Larsen et al., 2011). Sammenligning av historiske kart fra 1902 og flyfoto fra dagens situasjon i Lundebyvannets nedbørfelt, viser økt skogvekst med tiden. I tillegg viser tall fra Norsk institutt for bioøkonomi at skogvolumet i Norge har tredoblet seg siden 1920-tallet (Dalen, 2017). Det er rimelig å anta at klimaendringene har bidratt til økt vegetasjonsdekke, og dermed produksjon av mer organisk materiale i nedbørfeltet. I tillegg kan økt nedbør ha bidratt til mobilisering av DOM og Hg fra nedbørfeltet til innsjøen.

4.4 Fremtidsutsikter

Klimaendringer som økt temperatur og nedbør, vil antagelig gi økte konsentrasjoner av organisk materiale i Lundebyvann, samt andre norske innsjøer (Larsen et al., 2011) i tiden

fremover. Til tross for dagens avtagende kvikksølvutslipp, kan dette føre til økt mobilisering av tidligere avsatt kvikksølv fra nedbørfelt til innsjø. Endringer i arealbruk i nedbørfeltet, som jordbruk, kan føre til forstyrrelser og gi økt transport av DOM og Hg. I dag er økt innsjøfarge relatert til økte kvikksølvkonsentrasjoner i fisk (Hongve et al., 2012), noe som viser hvilke følger dette kan ha for innsjøens økosystem. Videre viser dette viktigheten av videre oppfølging av kvikksølvavsetning, da konsum av fisk med forhøyede kvikksølvkonsentrasjoner er svært helseskadelig. I Lundebyvann er det i senere tid observert økt primærproduksjon. Økt primærproduksjon kan knyttes til økte temperaturer (Wetzel, 2001) samt transport av næringsstoffer fra jordbruket (Anderson et al., 2013), og fremmer ifølge Bravo et al. (2017) biologisk opptak av kvikksølv. Følgelig bør fremtidige studier i Lundebyvann fokusere på opptak av kvikksølv på bunnen av næringskjeden, og videre akkumulering på høyere trofiske nivå. På den måten kan det undersøkes i hvilken grad det tilførte kvikksølvet tas opp i biosfæren, og i hvilken grad det begravnes i sedimenter og gjøres utilgjengelig for biota.

5 Konklusjon

Resultatene fra oppgaven indikerer at kilden til kvikksølv og drivere for kvikksølvavsetning i sedimentene til Lundebyvann har variert med tiden. GAM-modellene og PCA-analysen (henholdsvis Tabell 3 og Figur 14) viser at både svovel, organisk karbon, temperatur og nedbør er variabler som til sammen kan forklare historisk utvikling av kvikksølv i innsjøsedimentene. Konsentrasjonen av svovel og organisk karbon, samt verdier for årlig gjennomsnittlig middeltemperatur og nedbør forklarer, ifølge GAM-modellene, henholdsvis 88,9 %, 38,8 %, 35,2 % og 32,7 % av kvikksølvkonsentrasjonen i innsjøsedimentene.

Kvikksølvkonsentrasjon i sedimenter avsatt før 1915 anses som naturlig bakgrunnsnivå. Etter 1915 har Hg og OC samme avsetningsmønster, og perioder med økt sedimentavsetning av OM ga økt sedimentavsetning av Hg. Følgelig er OM vurdert som en viktig transportvektor for Hg i Lundebyvann. I perioden 1915-1985 skyldes trolig store svingninger i avsetningsmønsteret til Hg og OC antropogene arealendringer i nedbørfeltet knyttet til jordbruk, torvuttak og skogbruk. Intensivering av jordbruket, uttak av torv og økt skogvekst har antagelig ført til perioder med økt avrenning av DOM og Hg fra innsjøens nedbørfelt. Forholdet Hg/OC og S/OC, som økte i takt med fremvoksende industrivirksomhet i Europa, tyder på at langtransportert Hg fra Europa er den viktigste forurensningskilden for kvikksølv i Lundebyvann og tilhørende nedbørfelt i perioden 1915-1985.

I perioden etter 1985 økte avsetningshastigheten til OC og Hg, til tross for redusert avsetning av langtransporterte forurensninger. Økt avsetning av Hg i denne perioden skyldes trolig økt transport av organisk bundet Hg fra nedbørfeltet til innsjøen. Den økte mobiliseringen av Hg knyttes derfor til drivere for økt avrenning av organisk materiale som nedgang i sur nedbør, økt skogvekst, samt økt temperatur, nedbør.

Ingen driver kan dermed alene forklare det varierende avsetningsmønsteret til Hg i Lundebyvannets sedimenter. Kvikksølvkonsentrasjonen i innsjøsedimentene er sannsynligvis et resultat av samspillet mellom drivere for Hg-vektoren organisk materiale som endret arealbruk, nedgang i sur nedbør, økt skogvekst, samt økt temperatur og nedbør, som alle har variert i styrke med tiden.

6 Referanser

- Allan, M., Le Roux, G., Sonke, J. E., Piotrowska, N., Streel, M. & Fagel, N. (2013). Reconstructing historical atmospheric mercury deposition in Western Europe using: Misten peat bog cores, Belgium. *Science of the Total Environment*, 442: 290-301.
- Anderson, N. J., Dietz, R. & Engstrom, D. (2013). Land-use change, not climate, controls organic carbon burial in lakes. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 280 (1769): 20131278.
- Berg, T., Fjeld, E. & Steinnes, E. (2006). Atmospheric mercury in Norway: contributions from different sources. *Science of the Total Environment*, 368 (1): 3-9.
- Björnerås, C., Weyhenmeyer, G. A., Evans, C., Gessner, M. O., Grossart, H. P., Kangur, K., Kokorite, I., Kortelainen, P., Laudon, H. & Lehtoranta, J. (2017). Widespread increases in iron concentration in European and North American freshwaters. *Global Biogeochemical Cycles*, 31 (10): 1488-1500.
- Bohlin-Nizzetto, P., Aas, W. & Nikiforov, V. (2020). Monitoring of environmental contaminants in air and precipitation. Annual report 2019. *NILU rapport*.
- Bragée, P., Mazier, F., Rosén, P., Fredh, D., Broström, A., Granéli, W. & Hammarlund, D. (2013). Forcing mechanisms behind variations in total organic carbon (TOC) concentration of lake waters during the past eight centuries; palaeolimnological evidence from southern Sweden. *Biogeosci Discuss*, 10: 19969-20003.
- Bragée, P., Mazier, F., Nielsen, A. B., Rosén, P., Fredh, D., Brostrom, A., Granéli, W. & Hammarlund, D. (2015). Historical TOC concentration minima during peak sulfur deposition in two Swedish lakes. *Biogeosciences*, 12 (2): 307-322.
- Branfireun, B. A., Cosio, C., Poulain, A. J., Riise, G. & Bravo, A. G. (2020). Mercury cycling in freshwater systems-An updated conceptual model. *Science of The Total Environment*, 745: 140906.
- Braaten, H. F. V., de Wit, H. A., Fjeld, E., Rognerud, S., Lydersen, E. & Larssen, T. (2014). Environmental factors influencing mercury speciation in Subarctic and Boreal lakes. *Science of the Total Environment*, 476: 336-345.
- Dalen, L. (2017). *Nye rekordtall for skogen i Norge*. Tilgjengelig fra: <https://www.nibio.no/nyheter/nye-rekordtall-for-skogen-i-norge#:~:text=Skogen%20i%20Norge%20vokser%20som,og%20mengde%20d%C3%B8dt%20trevirke%20%C3%B8ker>. (lest 21.01.2021).
- Drevnick, P. E., Cooke, C. A., Barraza, D., Blais, J. M., Coale, K. H., Cumming, B. F., Curtis, C. J., Das, B., Donahue, W. F. & Eagles-Smith, C. A. (2016). Spatiotemporal patterns of mercury accumulation in lake sediments of western North America. *Science of the Total Environment*, 568: 1157-1170.
- Ecke, F. (2009). Drainage ditching at the catchment scale affects water quality and macrophyte occurrence in Swedish lakes. *Freshwater Biology*, 54 (1): 119-126.
- Eurachem, EUROLAB, CITAC, Nordtest & guide, A. (2019). *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*. I: Ramesy, M. H., Ellison, S. L. R. & Rostron, R. (red.).
- Finn.no. (1966-2018). *Finn Kart*. Tilgjengelig fra: <https://kart.finn.no/?finnkode=76385281&lat=63.3913735108319&lng=10.360461388685863&mapType=finnvector&showPin=0&bl=1> (lest 16.12.2020).
- Finstad, A. G., Andersen, T., Larsen, S., Tominega, K., Blumentrath, S., De Wit, H. A., Tømmervik, H. & Hessen, D. O. (2016). From greening to browning: Catchment vegetation development and reduced S-deposition promote organic carbon load on decadal time scales in Nordic lakes. *Scientific Reports*, 6 (1): 1-8.
- Google Maps. (2021). *Lundebyvannet swimming area*.

- Hongve, D., Riise, G. & Kristiansen, J. F. (2004). Increased colour and organic acid concentrations in Norwegian forest lakes and drinking water—a result of increased precipitation? *Aquatic sciences*, 66 (2): 231-238.
- Hongve, D., Haaland, S. I., Riise, G., Blakar, I. & Norton, S. (2012). *Decline of acid rain enhances mercury concentrations in fish*: ACS Publications.
- Hsu-Kim, H., Eckley, C. S., Achá, D., Feng, X., Gilmour, C. C., Jonsson, S. & Mitchell, C. P. (2018). Challenges and opportunities for managing aquatic mercury pollution in altered landscapes. *Ambio*, 47 (2): 141-169.
- Haaland, S., Hongve, D., Laudon, H., Riise, G. & Vogt, R. (2010). Quantifying the drivers of the increasing colored organic matter in boreal surface waters. *Environmental Science & Technology*, 44 (8): 2975-2980.
- Isidorova, A., Bravo, A. G., Riise, G., Bouchet, S., Björn, E. & Sobek, S. (2016). The effect of lake browning and respiration mode on the burial and fate of carbon and mercury in the sediment of two boreal lakes. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121 (1): 233-245.
- Kartverket. (2016). *Vbase*. Tilgjengelig fra: <https://kartkatalog.geonorge.no/metadata/vbase/96104f20-15f6-460e-a907-501a65e2f9ce> (lest 16.12.2020).
- Kritzberg, E. S. (2017). Centennial-long trends of lake browning show major effect of afforestation. *Limnology and Oceanography Letters*, 2 (4): 105-112.
- Kritzberg, E. S., Hasselquist, E. M., Škerlep, M., Löfgren, S., Olsson, O., Stadmark, J., Valinia, S., Hansson, L.-A. & Laudon, H. (2020). Browning of freshwaters: Consequences to ecosystem services, underlying drivers, and potential mitigation measures. *Ambio*, 49 (2): 375-390.
- Larsen, S., Andersen, T. & Hessen, D. O. (2011). Climate change predicted to cause severe increase of organic carbon in lakes. *Global Change Biology*, 17 (2): 1186-1192.
- Laudon, H., Hedtjörn, J., Schelker, J., Bishop, K., Sørensen, R. & Ågren, A. (2009). Response of dissolved organic carbon following forest harvesting in a boreal forest. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 38 (7): 381-386.
- Lepistö, A., Kortelainen, P. & Mattsson, T. (2008). Increased organic C and N leaching in a northern boreal river basin in Finland. *Global Biogeochemical Cycles*, 22 (3).
- LGC Standards. (2009). *Certificate of measurement River sediment Certified Reference Material LGC6187*
- Lindqvist, O., Johansson, K., Bringmark, L., Timm, B., Aastrup, M., Andersson, A., Hovsenius, G., Håkanson, L., Iverfeldt, Å. & Meili, M. (1991). Mercury in the Swedish environment—recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air, and Soil Pollution*, 55 (1-2): xi-261.
- Lydersen, E., Löfgren, S. & Arnesen, R. T. (2002). Metals in Scandinavian surface waters: effects of acidification, liming, and potential reacidification. *Critical reviews in environmental science and technology*, 32 (2-3): 73-295.
- Meili, M., Iverfeldt, A. & Håkanson, L. (1991). Mercury in the surface water of Swedish forest lakes—concentrations, speciation and controlling factors. *Water Air & Soil Pollution*, 56 (1): 439-453.
- Miljødirektoratet. (2019). *Kvikksølv og kvikksølvforbindelser*. Tilgjengelig fra: <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/miljogifter/prioriterte-miljogifter/kvikksolv-og-kvikksolvforbindelser/> (lest 04.01.2021).
- Miljødirektoratet. (2020). *Kadmium og kadmiumforbindelser*. Tilgjengelig fra: <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/miljogifter/prioriterte-miljogifter/kadmium-og-kadmiumforbindelser/> (lest 01.02.2021).

- Miljødirektoratet. (2021). *Bly og blyforbindelser*. Tilgjengelig fra: <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/miljogifter/prioriterte-miljogifter/bly-og-blyforbindelser/> (lest 01.02.2021).
- Monteith, D. T., Stoddard, J. L., Evans, C. D., De Wit, H. A., Forsius, M., Høgåsen, T., Wilander, A., Skjelkvåle, B. L., Jeffries, D. S. & Vuorenmaa, J. (2007). Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature*, 450 (7169): 537-540.
- Moreno, C. E., Fjeld, E., Deshar, M. K. & Lydersen, E. (2014). Seasonal variation of mercury and $\delta^{15}N$ in fish from Lake Heddalsvatn, southern Norway.
- NIBIO. (2020). *Skogressurskart (SR16)*: NIBIO. Tilgjengelig fra: https://kilden.nibio.no/?X=6606430.50&Y=299743.46&zoom=7.6961999592423815&lang=nb&topic=arealinformasjon&bgLayer=graa_tone_cache&layers=skogressurs_treslag_v&catalogNodes=74,102,402,817 (lest 16.12.2020).
- NMBU. (2020). *Meteorologiske data for Ås - BIOKLIM*. Tilgjengelig fra: <https://www.nmbu.no/fakultet/realtek/laboratorier/bioklim> (lest 18.11.2020).
- Normann, P. & Pedersen, C. (1902). *Eidsberg. Topografisk kart over kongeriget Norge 15A.*: Kartverket. Tilgjengelig fra: https://kartverket.no/historiske/9/9824_rektangeltr100_15a_1902_jpg300dpi.jpg (lest 16.12.2020).
- Norsk institutt for bioøkonomi. (2016). *Arealressurskart - AR250 - Arealtyper*. Tilgjengelig fra: <https://kartkatalog.geonorge.no/metadata/arealressurskart-ar250-arealtyper/de72929c-b250-461a-85d8-2557a2597ab4>.
- NVE. (2020). *Nedlasting av fagdata fra NVE*. Tilgjengelig fra: <https://nedlasting.nve.no/gis/>.
- NVE. (2021). *NEVINA Nedbørfelt-Vannføring-INdeks-Analyse*. Tilgjengelig fra: <https://nevina.nve.no/>.
- Pacyna, J. M., Pacyna, E. G. & Aas, W. (2009). Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmospheric environment*, 43 (1): 117-127.
- Prokop, Z., Cupr, P., Zlevorova-Zlamalikova, V., Komárek, J., Dusek, L. & Holoubek, I. (2003). Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples. *Environmental Research*, 91 (2): 119-126.
- Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*, 55 (3): 319-331.
- Rice, K. M., Walker Jr, E. M., Wu, M., Gillette, C. & Blough, E. R. (2014). Environmental mercury and its toxic effects. *Journal of preventive medicine and public health*, 47 (2): 74.
- Ringnér, M. (2008). What is principal component analysis? *Nature biotechnology*, 26 (3): 303-304.
- Rishatt, A. (2018). *Anrikning og omsetning av metaller i innsjøer utsatt for veiavrenning, studert med paleolimnologiske metoder*. Ås: Norges miljø- og biovitenskapelige universitet.
- Rognerud, S. & Fjeld, E. (2001). Trace element contamination of Norwegian lake sediments. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 30 (1): 11-19.
- Rohrlack, T. & Haaland, S. (2017). Paleolimnologisk undersøkelse av Lundebyvannet i Eidsberg kommune.
- Rohrlack, T. & Haaland, S. (2019). Transport av næringsstoffer og humus til Lundebyvannet i Eidsberg kommune.
- Sauve, S., McBride, M. & Hendershot, W. (1998). Soil solution speciation of lead (II): Effects of organic matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 62 (3): 618-621.
- Squillace, M. K., Sieverding, H. L., Betemariam, H. H., Urban, N. R., Penn, M. R., DeSutter, T. M., Chipps, S. R. & Stone, J. J. (2019). Historical sediment mercury deposition for select South Dakota, USA, lakes: implications for watershed transport and flooding. *Journal of Soils and Sediments*, 19 (1): 415-428.
- Steinnes, E. & Sjøbakk, T. E. (2005). Order-of-magnitude increase of Hg in Norwegian peat profiles since the outset of industrial activity in Europe. *Environmental Pollution*, 137 (2): 365-370.

- Strand, L. T., Callesen, I., Dalsgaard, L. & de Wit, H. A. (2016). Carbon and nitrogen stocks in Norwegian forest soils—the importance of soil formation, climate, and vegetation type for organic matter accumulation. *Canadian Journal of Forest Research*, 46 (12): 1459-1473.
- Syversen, S. (2016). *Fjella i Østfold : Naturen, Historien, Menneskene, Friluftslivet* NorBok.
- Tronsmoen, H. (2016). *Sesongvariasjoner av kvikksølv og uran samt andre grunnstoffer i Nøklevann og vannforekomster i tilhørende nedbørfelt (Hauktjern, Kroktjern, Lutvann, Rundtjern, og Solbergvann)*. Masteroppgave. Ås Norges miljø- og biovitenskapelige universitet.
- vanLoon, W. G. & Duffy, J. S. (2017). *Environmental Chemistry A global perspective* 4. utg.: Oxford.
- Vannforskriften. (2006). Vedlegg VIII. Miljøkvalitetsstandarder for miljøgifter i vannforekomster.
- Watras, C. J., Morrison, K. A., Host, J. S. & Bloom, N. S. (1995). Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of northern Wisconsin lakes. *Limnology and Oceanography*, 40 (3): 556-565.
- Wetzel, G. R. (2001). *Limnology Lake and River Ecosystems* 3. utg.: Elsevier Academic Press.
- Wood, N. S. (2017). *Generalized Additive Models An Introduction with R*. 2. utg.: CRC Press Taylor & Francis Group
- Wu, P., Kainz, M. J., Bravo, A. G., Åkerblom, S., Sonesten, L. & Bishop, K. (2019). The importance of bioconcentration into the pelagic food web base for methylmercury biomagnification: A meta-analysis. *Science of The Total Environment*, 646: 357-367.
- Xiao, Y., Rohrlack, T. & Riise, G. (2019). Unraveling long-term changes in lake color based on optical properties of lake sediment. *Science of The Total Environment*, 699: 134388.
- Zhang, C., Jamieson, R. C., Meng, F.-R., Gordon, R. & Bourque, C. P.-A. (2016). Projecting in-stream dissolved organic carbon and total mercury concentrations in small watersheds following forest growth and clearcutting. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227 (9): 323.

7 Vedlegg

Vedlegg 1. Sammenligning av tørrvekt av sedimentprøver fra 2020 og 2017

Tørrvekt av prøver tatt 2020 (g)	Tørrvekt av prøver tatt 2017 (g)	Datering
0,609		2020
1,98		2018
2,07	1,79	2017
3,12	3,12	2015
-1,66	3,13	2014
3,02	3,16	2012
3,98	3,41	2009
4,34	3,44	2006
4,17	4,20	2002
4,92	4,17	1999
4,06	4,40	1994
2,66	4,61	1989
5,95	4,10	1984
5,42	5,15	1977
5,41	6,36	1970
5,81	6,97	1966
6,97	6,71	1961
7,07	7,29	1957
8,40	7,87	1949
9,03	8,63	1940
8,17	8,80	1936
9,12	9,39	1929
9,62	8,84	1922
10,1	9,77	1915
10,2	9,23	1909
9,50	9,39	1902
9,16	9,08	1895
9,23	8,08	1888
9,32	9,53	1882
8,68	8,46	1875
9,65	8,43	1868
8,71	8,62	1861
7,50	7,61	1855
7,73	8,18	1848
7,63	8,60	1841
8,22	7,13	1834
7,25	8,27	1828
7,61	7,17	1821
8,42	8,48	1814
8,88	8,68	1807
8,50	8,97	1801

8,20	8,59	1794
7,06	8,68	1787
7,47	8,18	1780
6,95	7,52	1774
7,82	6,96	1767
5,35	7,40	1759
8,41	6,60	1752
6,30	6,91	1744
6,28	7,18	1737
7,94	7,10	1729
7,00	7,03	1722
6,61	6,84	1714
7,37	7,23	1707
7,17	8,40	1699
9,04	10,9	1692
9,55	14,3	1684
11,8	14,9	1677
16,6	15,7	1669
	15,0	1662
	13,0	1654
	11,0	1647
	8,15	1642
	7,93	1637
	7,55	1632
	8,11	1627
	7,82	1623
	5,50	1618
	7,98	1613
	5,64	1608
	7,80	1603
	8,25	1598
	6,99	1593
	8,61	1588
	9,08	1584
	9,44	1579
	9,66	1574
	12,3	1569
	10,6	1564
	9,68	1559

Vedlegg 2. Datamateriale fra ICP-MS analysen

Prøve nr.	S g/kg	Hg mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg
1	3,0	0,16	1,1	48
2	2,8	0,15	1,3	48
3	2,6	0,16	1,2	47
4	2,4	0,15	1,2	49
5	2,5	0,14	1,2	47
6	2,5	0,15	1,2	48
7	2,6	0,14	1,2	53
8	2,5	0,14	1,2	53
9	3,0	0,16	1,3	59
10	3,2	0,15	1,3	61
11	3,2	0,16	1,3	63
12	3,2	0,16	1,3	65
13	3,2	0,16	1,3	65
14	2,9	0,16	1,2	65
15	2,9	0,14	1,2	72
16	3,0	0,14	1,1	72
17	2,7	0,13	1,0	70
18	2,5	0,12	1,0	61
19	1,8	0,10	0,93	55
20	1,4	0,12	0,94	49
21	1,2	0,10	0,84	48
22	1,0	0,097	0,80	45
23	1,1	0,091	0,71	44
24	0,94	0,091	0,58	41
25	0,94	0,077	0,40	35
26	0,94	0,066	0,26	30
27	0,68	0,067	0,26	29
28	0,66	0,060	0,21	27
29	0,65	0,057	0,17	26
30	0,68	0,065	0,16	25
31	0,70	0,066	0,16	25
32	0,73	0,068	0,16	24
33	0,79	0,070	0,16	24
34	0,79	0,069	0,17	24
35	0,86	0,070	0,15	24
36	0,91	0,069	0,17	24
37	0,94	0,060	0,15	24
38	0,82	0,063	0,14	21
39	0,81	0,057	0,14	22

40	0,81	0,055	0,14	22
41	0,82	0,051	0,14	22
42	0,83	0,065	0,14	20
43	1,0	0,056	0,15	20
44	1,1	0,057	0,14	19
45	1,1	0,055	0,13	17
46	1,2	0,064	0,15	16
47	1,2	0,064	0,14	15
48	1,2	0,059	0,13	14
49	1,3	0,063	0,14	13
50	1,3	0,058	0,13	12
51	1,3	0,059	0,12	12
52	1,2	0,056	0,12	11
53	1,3	0,064	0,13	12
54	1,2	0,067	0,14	12
55	1,1	0,056	0,13	13
56	1,1	0,049	0,12	13
57	0,85	0,044	0,11	13
58	0,59	0,038	0,089	14
59	0,55	0,039	0,085	14
34II	0,82	0,075	0,17	24
34III	0,85	0,074	0,17	25

Vedlegg 3. Avsetningshastigheten (Avs.R) til organisk karbon (OC), kvikksølv (Hg), bly (Pb), kadmium (Cd) og svovel (S)

Sedimentasjons- hastighet g/cm²Yr	Avs.R OC g/m²Yr	Avs.R Hg µg/m²Yr	Avs.R Pb mg/m²Yr	Avs.R Cd mg/m²Yr	Avs.R S g/m²Yr	Datering
0,0482	54	75	23	0,58	1,2	2017
0,0472	44	71	23	0,55	1,1	2015
0,0463	48	66	22	0,56	1,2	2014
0,0453	46	69	22	0,55	1,1	2012
0,0377	38	54	20	0,46	0,97	2009
0,0301	30	41	16	0,35	0,76	2006
0,0265	25	43	16	0,34	0,80	2002
0,0228	23	35	14	0,30	0,72	1998
0,0198	19	31	13	0,25	0,62	1992
0,0168	16	27	11	0,22	0,53	1985
0,0233	22	37	15	0,30	0,75	1978
0,0298	25	47	19	0,36	0,86	1971
0,0594	43	86	43	0,70	1,7	1966
0,0515	34	72	37	0,56	1,6	1962
0,0436	29	58	31	0,44	1,2	1957
0,0186	12	22	11	0,19	0,47	1948
0,0716	44	74	39	0,67	1,3	1939
0,0556	32	64	27	0,52	0,75	1934
0,0383	21	40	18	0,32	0,45	1927
0,0209	12	20	9,4	0,17	0,22	1917
0,0209	13	19	9,1	0,15	0,22	
0,0209	12	19	8,5	0,12	0,20	1915
0,0209	13	16	7,4	0,083	0,20	1909
0,0209	12	14	6,3	0,054	0,20	1902
0,0209	12	14	6,0	0,055	0,14	1895
0,0209	12	13	5,6	0,043	0,14	1888
0,0209	12	12	5,4	0,036	0,14	1882
0,0209	13	14	5,3	0,033	0,14	1875
0,0209	14	14	5,2	0,033	0,15	1868
0,0209	14	14	5,0	0,034	0,15	1861
0,0209	15	15	5,0	0,034	0,17	1855
0,0209	15	14	4,9	0,035	0,16	1848
0,0209	15	15	4,9	0,032	0,18	1841
0,0209	17	14	5,0	0,035	0,19	1834
0,0209	16	13	4,9	0,031	0,20	1828
0,0209	15	13	4,4	0,029	0,17	1821
0,0209	14	12	4,5	0,030	0,17	1814
0,0209	14	12	4,5	0,029	0,17	1807
0,0209	16	11	4,5	0,029	0,17	1801
0,0209	15	13	4,3	0,030	0,17	1794
0,0209	14	12	4,2	0,030	0,21	1787
0,0209	15	12	3,9	0,030	0,22	1780
0,0209	17	12	3,6	0,027	0,23	1774

0,0209	18	13	3,2	0,030	0,24	1767
0,0209	19	13	3,0	0,029	0,25	1759
0,0209	18	12	3,0	0,028	0,25	1752
0,0209	18	13	2,6	0,029	0,27	1744
0,0209	20	12	2,5	0,027	0,28	1737
0,0209	19	12	2,4	0,025	0,27	1729
0,0209	19	12	2,4	0,026	0,26	1722
0,0209	19	13	2,5	0,027	0,26	1714
0,0209	19	14	2,6	0,028	0,25	1707
0,0209	18	12	2,6	0,028	0,24	1699
0,0209	13	10	2,7	0,025	0,22	1692
0,0209		9,3	2,8	0,022	0,18	1684
0,0209	10	8,0	2,9	0,019	0,12	1677
0,0209	10	8,1	2,9	0,018	0,11	1669
0,0209	10					1662
0,0209	11					1654
0,0209	14					1647
0,0209	18					1642
0,0209	19					1637
0,0209	19					1632
0,0209	20					1627
0,0209	20					1623
0,0209	20					1618
0,0209	20					1613
0,0209	20					1608
0,0209						1603
0,0209	19					1598
0,0209						1593
0,0209	19					1588
0,0209	18					1584
0,0209	17					1579
0,0209	16					1574
0,0209	15					1569
0,0209	13					1564
0,0209	11					1559

Vedlegg 4. Avsetning av svovel og kvikksølv i forhold til organisk karbon

Datering	mg S/g C	µg Hg/g C
2017	23	1,4
2015	25	1,6
2014	24	1,4
2012	24	1,5
2009	26	1,4
2006	25	1,4
2002	32	1,7
1998	31	1,5
1992	33	1,6
1985	33	1,7
1978	34	1,7
1971	35	1,9
1966	40	2,0
1962	46	2,1
1957	41	2,0
1948	39	1,8
1939	30	1,7
1934	23	2,0
1927	21	1,9
1917	19	1,7
	18	1,5
1915	17	1,6
1909	15	1,3
1902	16	1,1
1895	12	1,2
1888	11	1,0
1882	11	1,0
1875	11	1,1
1868	11	1,0
1861	11	1,0
1855	11	1,0
1848	11	0,99
1841	12	0,99
1834	11	0,84
1828	12	0,79
1821	11	0,86
1814	12	0,86
1807	12	0,85
1801	10	0,65
1794	12	0,91
1787	15	0,81
1780	15	0,77
1774	13	0,67
1767	13	0,73
1759	13	0,72
1752	14	0,67

1744	15	0,73
1737	14	0,62
1729	14	0,65
1722	13	0,62
1714	14	0,69
1707	14	0,74
1699		0,65
1692	17	0,79
1684		
1677	13	0,82
1669	11	0,79

Vedlegg 5. Datamateriale for årlig gjennomsnittlig middeltemperatur og nedbør

Datering	Temperatur Faktisk verdi [°C]	Temperatur Gjennomsnitt [°C]	Nedbør Faktisk verdi [mm]	Nedbør Gjennomsnitt [mm]
1874	5,7		602	
1875	4,0		436	
1876	4,1		556	
1877	3,5		701	
1878	5,4		462	
1879	3,9		604	
1880	5,1		526	
1881	3,5		515	
1882	5,5		753	
1883	4,9		698	
1884	5,4	4,6	480	585
1885	4,5	4,5	593	573
1886	4,6	4,6	618	589
1887	5,4	4,6	601	595
1888	3,6	4,8	485	585
1889	5,7	4,6	488	587
1890	5,3	4,8	688	576
1891	4,8	4,8	777	592
1892	4,2	5,0	568	618
1893	4,4	4,8	666	600
1894	5,9	4,8	773	596
1895	4,3	4,8	686	626
1896	5,6	4,8	562	635
1897	5,4	4,9	783	629
1898	5,4	4,9	678	648
1899	5,4	5,1	509	667
1900	4,5	5,1	647	669

1901	5,4	5,0	639	665
1902	3,8	5,0	504	651
1903	5,2	5,0	861	645
1904	4,8	5,1	561	664
1905	5,5	5,0	551	643
1906	5,9	5,1	543	629
1907	4,8	5,1	819	628
1908	5,5	5,1	622	631
1909	4,4	5,1	829	626
1910	5,8	5,0	785	658
1911	6,3	5,1	574	671
1912	5,1	5,2	671	665
1913	6,1	5,3	557	682
1914	6,4	5,4	540	651
1915	3,6	5,6	731	649
1916	5,5	5,4	739	667
1917	4,2	5,4	589	687
1918	5,6	5,3	567	664
1919	4,3	5,3	492	658
1920	5,7	5,3	834	624
1921	5,9	5,3	382	629
1922	4,6	5,2	521	610
1923	4,6	5,2	691	595
1924	5,3	5,0	836	609
1925	5,3	4,9	617	638
1926	5,3	5,1	659	627
1927	4,6	5,1	930	619
1928	4,8	5,1	642	653
1929	4,9	5,0	734	660
1930	6,5	5,1	784	684
1931	4,7	5,2	570	679
1932	6,3	5,1	626	698
1933	6,0	5,2	513	709
1934	7,3	5,4	761	691
1935	6,1	5,6	795	683
1936	5,8	5,7	656	701
1937	5,7	5,7	619	701
1938	6,9	5,8	705	670
1939	6,1	6,0	635	676
1940	4,1	6,1	600	666
1941	3,8	5,9	499	648
1942	3,9	5,8	693	641
1943	6,3	5,6	589	648
1944	5,9	5,6	731	655

1945	6,1	5,4	533	652
1946	5,5	5,4	795	626
1947	4,9	5,4	332	640
1948	5,6	5,3	796	611
1949	7,1	5,2	671	620
1950	5,5	5,3	839	624
1951	5,6	5,4	823	648
1952	4,4	5,6	561	680
1953	6,4	5,7	673	667
1954	5,0	5,7	790	675
1955	5,1	5,6	421	681
1956	4,3	5,5	556	670
1957	5,3	5,4	639	646
1958	4,4	5,4	616	677
1959	6,3	5,3	676	659
1960	5,1	5,2	896	659
1961	6,1	5,2	680	665
1962	4,2	5,2	762	651
1963	4,0	5,2	663	671
1964	5,1	5,0	620	670
1965	4,2	5,0	687	653
1966	4,0	4,9	742	679
1967	5,5	4,9	855	698
1968	4,7	4,9	561	720
1969	4,9	4,9	530	714
1970	4,3	4,8	642	699
1971	6,1	4,7	463	674
1972	5,8	4,7	571	652
1973	6,1	4,8	447	633
1974	6,8	5,1	776	612
1975	7,0	5,2	506	627
1976	5,5	5,5	507	609
1977	5,3	5,7	590	586
1978	4,8	5,6	507	559
1979	4,2	5,7	676	554
1980	4,8	5,6	639	568
1981	4,7	5,6	598	568
1982	5,9	5,5	793	582
1983	6,5	5,5	601	604
1984	6,2	5,5	705	619
1985	3,4	5,5	690	612
1986	4,5	5,1	591	631
1987	3,5	5,0	814	639
1988	5,8	4,8	822	661

1989	7,0	4,9	619	693
1990	7,3	5,2	741	687
1991	6,1	5,5	621	697
1992	6,6	5,6	669	700
1993	5,7	5,7	607	687
1994	5,8	5,6	696	688
1995	5,8	5,6	709	687
1996	4,6	5,8	577	689
1997	6,8	5,8	542	687
1998	6,0	6,2	655	660
1999	6,3	6,2	882	644
2000	7,2	6,1	993	670
2001	5,4	6,1	743	695
2002	6,2	6,0	758	707
2003	5,8	6,0	632	716
2004	6,5	6,0	701	719
2005	6,8	6,1	568	719
2006	6,9	6,2	878	705
2007	6,7	6,4	767	735
2008	7,1	6,4	968	758
2009	5,9	6,5	775	789
2010	3,7	6,4	673	778
2011	6,6	6,1	887	746
2012	5,9	6,2	850	760
2013	6,0	6,2	701	770
2014	7,7	6,2	908	777
2015	7,1	6,3	923	797
2016	6,7	6,4	646	833
2017	6,5	6,3	818	810
2018	7,0	6,3	640	815
2019	6,7	6,3	902	782

Kilde: Årlig gjennomsnitt av middeltemperatur og nedbør (1874 til 2017) er hentet fra feltstasjon for bioklimatiske studier (Bioklim), ved NMBU i Ås (NMBU, 2020).

Vedlegg 6. Principal component analysis (PCA)

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Standard deviation	1.8744	0.9104	0.59806	0.51465	0.18792
Proportion of Variance	0.7027	0.1658	0.07154	0.05297	0.00706
Cumulative Proportion	0.7027	0.8684	0.93996	0.99294	1.00000

Vedlegg 7. Dateringsrapport fra London

Report on the Radiometric Dating of Lake Sediment Core LUNDL taken from Lundebyvannet, Norway

Handong Yang
Environmental Change Research Centre
University College London

Rationale and methodology

Lead-210 (half-life is 22.3 year) is a naturally-produced radionuclide, derived from atmospheric fallout (termed unsupported ^{210}Pb). Cesium-137 (half-life is 30 years) and ^{241}Am are artificially produced radionuclides, introduced to the study area by atmospheric fallout from nuclear weapons testing and nuclear reactor accidents. They have been extensively used in the dating of recent sediments. Dried sediment samples from Lundebyvannet sediment core LUNDL were analysed for ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{137}Cs and ^{241}Am by direct gamma assay in the Environmental Radiometric Facility at University College London, using ORTEC HPGe GWL series well-type coaxial low background intrinsic germanium detector. Lead-210 was determined via its gamma emissions at 46.5keV, and ^{226}Ra by the 295keV and 352keV gamma rays emitted by its daughter isotope ^{214}Pb following 3 weeks storage in sealed containers to allow radioactive equilibration. Cesium-137 and ^{241}Am were measured by their emissions at 662keV and 59.5keV (Appleby et al, 1986). The absolute efficiencies of the detector were determined using calibrated sources and sediment samples of known activity. Corrections were made for the effect of self absorption of low energy gamma rays within the sample (Appleby et al, 1992).

Results

Lead-210 Activity

Total ^{210}Pb activity reaches equilibrium depth with the supported ^{210}Pb at a depth around 25 cm of the core (Figure 1a). Unsupported ^{210}Pb activities, calculated by subtracting ^{226}Ra activity (as supported ^{210}Pb) from total ^{210}Pb activity, decline irregularly with depth (Figure 1b). The maximum unsupported ^{210}Pb activity of the core is in the sub-surface sediments (5.5 – 9.5 cm), suggesting an increase in sedimentation rates over recent years. Dips of unsupported ^{210}Pb activities in 12.5-14.5 cm and 16.5-17.5 cm, respectively, suggest increased sedimentation rates that diluted the activities.

Artificial Fallout Radionuclides

The ^{137}Cs activity versus depth profile shows a peak at around 9.5 cm (Figure 1c), which is likely to be derived from the ^{137}Cs fallout of the Chernobyl accident in 1986.

Core Chronology

Use of the CIC (constant initial concentration) model was precluded by the non-monotonic variation in unsupported ^{210}Pb activities. ^{210}Pb chronologies were calculated using the CRS (constant rate of ^{210}Pb supply) dating model (Appleby and Oldfield, 1978; Appleby, 2001). The CRS dating model places 1986 at just around 9.5 cm, which is in agreement with the depth suggested by the ^{137}Cs record. The CRS model dates 1963 to around 12.5 cm, suggesting that the 1986 fallout has obscured the 1963 peak derived from the nuclear bomb testing in the ^{137}Cs profile. Chronologies and sedimentation rates of the core were given in Table 3 and shown in Figure 2. There are some fluctuations in sedimentation rates before the 1970s, i.e. increased rates in the 1930s and 1950s-60s, respectively. There is also an increase trend in sedimentation rates over the last about two decades.

Reference

- Appleby, P G, 2001. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In W M Last and J P Smol (eds.) *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Vol. 1: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Pp171-203.
- Appleby, P G, Nolan, P J, Gifford, D W, Godfrey, M J, Oldfield, F, Anderson, N J & Battarbee, R W, 1986. ^{210}Pb dating by low background gamma counting. *Hydrobiologia*, 141: 21-27.
- Appleby, P.G. & Oldfield, F., 1978. The calculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena*, 5:1-8.

Table 1. ^{210}Pb concentrations in core LUNDL taken from Lake Lundebyvannet, Norway.

Depth cm	Dry Mass g cm ⁻²	Total		Pb-210 Supported		Unsupp		Cum Unsupported Pb-210	
		Bq Kg ⁻¹	±	Bq Kg ⁻¹	±	Bq Kg ⁻¹	±	Bq m ⁻²	±
0.5	0.012	286.5	24.08	78.5	5.98	208	24.81	24.9	2.4
3.5	0.2225	274.43	14.31	81.91	3.52	192.52	14.74	446.2	38.1
5.5	0.435	320.95	26.02	78.93	5.45	242.02	26.58	905.9	59.3
7.5	0.666	323.12	26.17	80.16	5.87	242.96	26.82	1466.1	89.1
9.5	0.919	301.5	25.9	79.96	5.93	221.54	26.57	2053.3	114.8
11.5	1.2225	162	13.49	81.58	3.39	80.42	13.91	2475.9	136
12.5	1.415	121.21	15.13	86.34	3.93	34.87	15.63	2580.9	139.6
14.5	1.875	121.33	7.59	85.43	2.13	35.9	7.88	2743.6	149.2
15.5	2.138	147.6	14.53	84.69	3.86	62.91	15.03	2870.3	152.2
16.5	2.4255	100.89	5.6	88.45	1.62	12.44	5.83	2959.8	156.8
17.5	2.7205	91.21	10.56	77.35	2.96	13.86	10.97	2998.5	158.4
19.5	3.328	97.55	13.23	76.38	3.34	21.17	13.65	3103.4	170.3
21.5	3.9215	86.25	13.78	70.01	3.47	16.24	14.21	3213.7	189.3
25.5	5.031	57.62	11.29	67.92	2.99	-10.3	11.68		
31.5	6.593	63.68	11.73	65.6	2.85	-1.92	12.07		

Table 2. Artificial fallout radionuclide concentrations in core LUNDL.

Depth cm	Cs-137		Am-241	
	Bq Kg ⁻¹	±	Bq Kg ⁻¹	±
0.5	149.8	5.52	0	0
3.5	155.73	3.46	0	0
5.5	153.81	5.89	0	0
7.5	146.98	6.1	0	0
9.5	169.26	6.52	0	0
11.5	160.4	3.57	0	0
12.5	114.96	3.58	0	0
14.5	47.16	1.4	0	0
15.5	27.37	2.21	0	0
16.5	18.66	0.82	0	0
17.5	8.34	1.19	0	0
19.5	8.72	1.57	0	0
21.5	3.82	1.65	0	0
25.5	0	0	0	0
31.5	0	0	0	0

Table 3. ^{210}Pb chronology of core LUNDL taken from Lake Lundebyvannet, Norway.

Depth cm	Drymass g cm^{-2}	Chronology			Sedimentation Rate		
		Date AD	Age yr	\pm	$\text{g cm}^{-2}\text{yr}^{-1}$	cm yr^{-1}	$\pm \%$
0	0	2017	0				
0.5	0.012	2017	0	2	0.0482	0.758	14.5
3.5	0.2225	2012	5	2	0.0453	0.535	12.1
5.5	0.435	2006	11	2	0.0301	0.272	15.5
7.5	0.666	1998	19	3	0.0228	0.189	17.7
9.5	0.919	1985	32	5	0.0168	0.12	23
11.5	1.2225	1971	46	8	0.0298	0.18	34.4
12.5	1.415	1966	51	10	0.0594	0.273	55.9
14.5	1.875	1957	60	13	0.0436	0.181	49.3
15.5	2.138	1948	69	17	0.0186	0.068	62.8
16.5	2.4255	1939	78	23	0.0716	0.246	89.1
17.5	2.7205	1934	83	26	0.0556	0.185	116.3
19.5	3.328	1917	100	36	0.0209	0.07	165.4

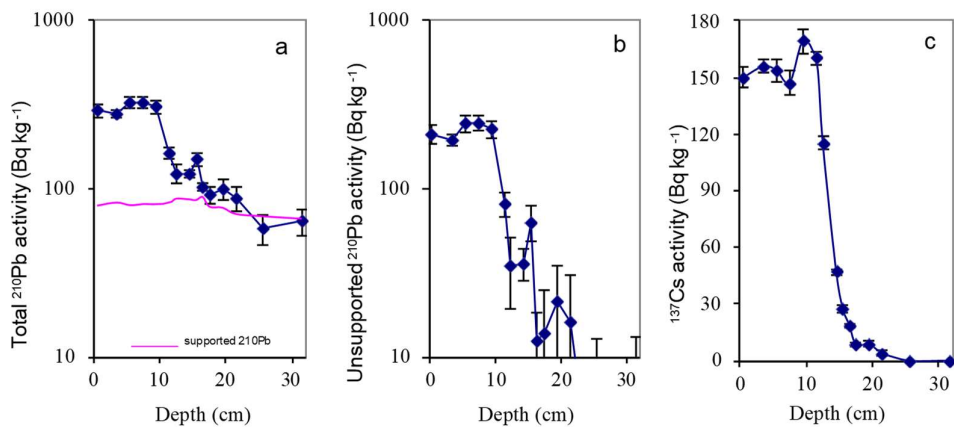


Figure 1. Fallout radionuclide concentrations in core LUNDL taken from Lake Lundebyvannet, Norway, showing (a) total ^{210}Pb , (b) unsupported ^{210}Pb and (c) ^{137}Cs concentrations versus depth.

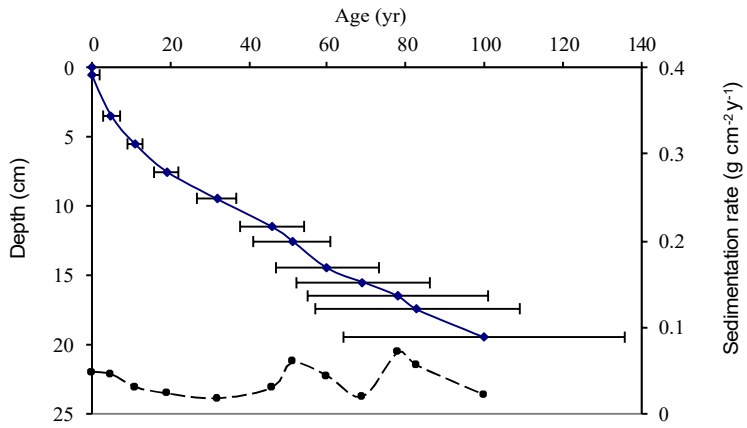


Figure 2. Radiometric chronology of core LUNDL taken from Lake Lundebyvannet, Norway, showing the CRS model ^{210}Pb dates and sedimentation rates. The solid line shows age while the dashed line indicates sedimentation rate.

Vedlegg 8 Tallfesting og beregning av usikkerhet

Tabell 8.1 Repeterbarhet (RSD (%)) og riktighet (Bias (%)) i metoden benyttet for bestemmelse av kvikksølv (Hg), svovel (S), kadmium (Cd) og bly (Pb). Tre replikater (34I, 34II og 34III) ble tatt av sedimentprøve 34 for de nevnte grunnstoffene. C_{measured} er målte verdier fra laboratoriet i dette arbeidet. C_{true} -verdier og usikkerhet er hentet fra River Sediment Certified Reference Material LGC6187 (LGC Standards, 2009).

	Prøve				Nøyaktighet			Repeterbarhet		Riktighet	
	34I	34II	34III	Gjennomsnitt	C_{true}	Ekspandert usikkerhet ¹	C_{measured}	SD	RSD (%)	Bias	Bias (%)
Hg [mg/kg]	0,069	0,075	0,074	0,073	1,4	± 0,1	1,5	0,0026	3,6	0,10	7,1
S [g/kg]	0,79	0,82	0,85	0,82	-	-	3,7	0,023	2,8	-	-
Cd [mg/kg]	0,17	0,17	0,17	0,17	2,74	± 0,3	2,7	0,0025	1,5	0,04	1,5
Pb [mg/kg]	24	24	25	24	77,2	± 4,5	82,5	0,24	0,98	5,30	6,9

¹ Usikkerheten oppgitt i sertifisert referansemateriale er gitt som 2 standardavvik, og kalles ekspandert usikkerhet. Ekspandert usikkerhet svarer til 95 % konfidensintervall.

Beregning av riktighet

For tallfesting av riktighet ble det beregnet bias, som vist i Ligning 8.1 og Ligning 8.2

(Eurachem et al., 2019). C_{measured} står for målte verdier av river sediment fra laboratoriet og C_{true} står for sann verdi fra sertifisert referansemateriale (LGC Standards, 2009).

$$Bias = C_{\text{measured}} - C_{\text{true}} \quad \text{Ligning 8.1}$$

$$Bias(\%) = \frac{C_{\text{measured}} - C_{\text{true}}}{C_{\text{true}}} \times 100 \quad \text{Ligning 8.2}$$

Beregning av presisjon

For tallfesting av presisjon ble det beregnet relativt standardavvik (RSD), som vist i Ligning 8.4.

Utrekning av relativt standardavvik er basert på standardavvik (SD). Utrekning av SD er vist i Ligning 8.3, der x_i står for målte verdier fra laboratoriet, μ står for gjennomsnittet av de målte verdiene og N står for antall prøver (Eurachem et al., 2019). SD og RSD er beregnet på bakgrunn av de tre replikatene fra sedimentprøve 34.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \mu)^2}{N}} \quad \text{Ligning 8.3}$$

$$RSD = \frac{SD}{\mu} \times 100 \quad \text{Ligning 8.4}$$



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway