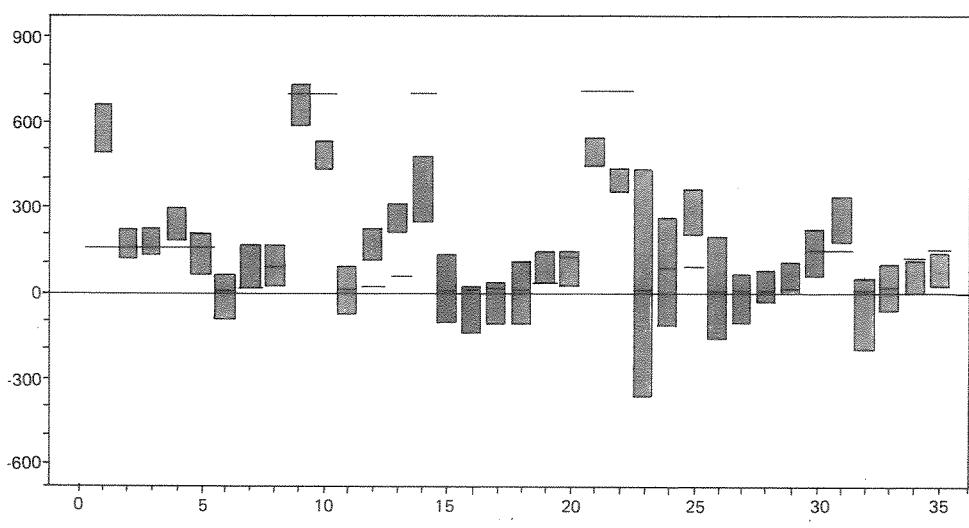


O-84119

Giftvirkninger av tungmetaller fra gruver på fisk



NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Hovedkontor

Postboks 33, Blindern
0313 Oslo 3
Telefon (02) 23 52 80
Telefax (02) 39 41 29

Sørlandsavdelingen

Grooseveien 36
4890 Grimstad
Telefon (041) 43 033
Telefax (041) 42 709

Østlandsavdelingen

Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (065) 76 752

Vestlandsavdelingen

Breiviken 5
5035 Bergen - Sandviken
Telefon (05) 95 17 00
Telefax (05) 25 78 90

Prosjektnr.:

84119

Undernummer:

Løpenummer:

2180

Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: Giftvirkning av tungmetaller fra gruver på fisk. (Tungmetallers tilstandsform og biologisk respons.)	Dato: 15.12.88
	Prosjektnummer: 84119
Forfatter (e): Rolf Tore Arnesen (NIVA) Kim Esbensen (NR) Magne Grande (NIVA)	Faggruppe:
	Geografisk område: Norge
	Antall sider (inkl. bilag):

Oppdragsgiver: Norges teknisk-naturvitenskapelige forskningsråd	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
--	----------------------------------

Ekstrakt: <p>Det er utført 35 gifttester med vann fra 18 forskjellige gruvepåvirkede vassdrag. Data er bearbeidet statistisk, og enkelte analysevariable peker seg ut som vesentlige for fiskens overlevelsestid. Det er utarbeidet to metoder for å forutsi giftighet av metallforurenset vann overfor fisk. Multivariabel statistikk er anvendt for å "modellere" overlevelsestid.</p>

4 emneord, norske:

1. Giftighetstester
2. Tungmetaller
3. Fisk
4. Statistikk

4 emneord, engelske:

1. Toxicity tests
2. Heavy metals
3. Fish
4. Statistics

Prosjektleder:

For administrasjonen:

ISBN - 82-577-1468-2

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

84119

Giftvirkning av tungmetaller fra gruver på fisk

Oslo, 15. desember 1988

Saksbehandler: Rolf Tore Arnesen
Medarbeidere: Magne Grande (NIVA)
Kim Esbensen (NR)

INNHOLD

	<u>Side</u>
0. SAMMENDRAG	3
1. BAKGRUNN	4
1.1 Prosjektets innhold	4
1.2 Tungmetaller som miljøgift	5
1.3 Tungmetallforurensning fra norske gruver	7
1.4 Behov for å forutsi biologisk tilstand	9
2. ANALYSEMETODER	10
2.1 Analyse av tungmetaller	10
2.2 Anvendte metoder	11
2.2.1 Kjemiske analyser	12
2.2.2 Gifttester med fisk	15
2.3 Praktisk gjennomføring	16
3. RESULTATER - DISKUSJON	17
3.1 Data og databehandling	17
3.2 Korrelasjons-, regresjonsberegninger	18
3.3 Multivariabel statistikk	22
4. KONKLUSJON	24
5. LITTERATUR	28

0. SAMMENDRAG

Arbeidet som rapporteres her er finansiert av NTNFs - Miljøgiftutvalg. Det er utført ved et samarbeid mellom forskere på Norsk institutt for vannforskning (NIVA) og Norsk regnesentral (NR).

Ved NIVA er det utført akutt giftighetstester og kjemisk karakterisering av testløsninger. 35 vannprøver ble hentet fra 18 forskjellige lokaliteter i norske vassdrag som er påvirket av tungmetaller fra gruver. Ved NR er datamaterialet bearbeidet med multivariabel statistikk.

Målet med prosjektet var å finne egnede måter å karakterisere vann kjemisk, slik at virkningen på fisk kunne forutsies mer presist enn med ekssiasterende metoder. Analysemetoder og forbehandlingsteknikker som kan gi mer informasjon om tungmetallenes tilstandsform og dermed biologisk virkning er studert.

Selv om dialyse er en god metode for forbehandling av prøver ved kjemiske analyser, viste den statistiske bearbeidingen av det samlede datamaterialet at dette ikke ga informasjon av betydning for å beregne giftighet. Grunnen til at bestemmelse av tilstandsform med dialyse ikke var mer viktig for de undersøkte prøvene, er at forholdet mellom biologisk tilgjengelig metall og totalmengde var tilnærmet konstant i de prøver som ble undersøkt.

Denne konklusjonen gjelder vann fra gruvepåvirkede naturlige vassdrag i Norge. Den gjelder neppe generelt, og det har fortsatt forskningsmessig interesse å gjøre undersøkelser av sammenhengen mellom metallers tilstandsform og deres biologiske virkninger.

På grunnlag av de utførte undersøkelsene er det foreslått to metoder til å forutsi akutt giftvirkning på laksefisk ut fra kjemiske analyse-resultater. Enten ved hjelp av en regresjonsberegning der pH, kopper og sink inngår, eller en multivariabel statistisk teknikk som krever måling av flere variable. Presisjonen i de to metodene er ikke beregnet, men kan sees kvalitativt av figurene 6 og 12 i rapporten.

Arbeidet bør videreføres ved å knytte sammen kjemiske og biologiske observasjoner fra naturlige systemer ved multivariabel statistikk. Dette er et hjelpemiddel som kan forbedre vannkvalitetskriterier, ved at flere egenskaper av betydning for tilstanden knyttes sammen til en enkelt index eller en grafisk presentasjon. På lengre sikt kan dette bidra til å utvikle mer presise vannkvalitetskriterier for praktisk bruk.

1. BAKGRUNN

1.1 Prosjektets innhold

Forskjellen i biologiske virkninger mellom laboratorieforsøk og felt-observasjoner, har gjort det vanskelig å tolke kjemiske analysedata fra bl.a. gruveforurensede vassdrag. Våre erfaringer fra slike vassdrag i Norge viser spesielt store avvik i toleransegrenser for fisk, i forhold til det som er kommet frem gjennom EIFACs arbeid (Grande 1988). På en slik bakgrunn har NIVA lenge arbeidet med å finne bedre metoder til å beskrive sammenhengen mellom vannkvalitet og biologiske virkninger. Med bedre kjemisk beskrivelse av vannet vil det bli mulig å forutsi biologiske virkninger mer presist.

I dette prosjektet, som er utført for NTNf har vi hentet vann fra en rekke vassdrag i Norge som er påvirket av kisgruver. Vannet er analysert inngående, ved tradisjonelle analysemetoder som bl.a. omfatter totale tungmetallkonsentrasjoner, hårdhetsdannere som totalt kalsium og magnesium, fysiske målinger som pH og konduktivitet samt hovedkomponenter forøvrig som natrium, klorid og sulfat.

I tillegg til de vanlige kjemiske analysene ble de fleste prøvene som ble benyttet til fisketestert analysert på aktuelle tungmetaller etter at de var underkastet dialyse. Grunnlaget for dette valget var at dialyse har mange likhetspunkter med de prosesser som foregår når stoffer passerer biologiske membraner (Borg, 1987).

Vurdering av giftvirkninger har foregått ved å utføre akuttester over relativt kort tid. Sterkt giftige prøver ble fortynnet med rent vann inntil det ikke lengre ble påvist akutt virkning. Magne Grande har vært ansvarlig for fisketestene ved NIVA.

Systematisk testing av "naturlig" tungmetallforurenset vann, kombinert med kjemiske analyser er så vidt vi vet ikke utført tidligere.

Resultatene av forsøkene er bearbeidet ved konvensjonell statistikk. I tillegg ble det ganske tidlig opprettet kontakt med Norsk regnesentral (NR). Kim Esbensen fra NR har utført og tolket en del multivariabel statistikk på materialet.

1.2 Tungmetaller som miljøgift

Fra gammelt har det vært vanlig å omtale noen av metallene som tungmetaller, fordi de har høy spesifikk vekt. Dessuten har det vist seg at de i flere henseender har andre egenskaper enn de øvrige metallene. I forbindelse med at miljøvern har fått mer oppmerksomhet i de senere år, er begrepet tungmetaller til dels gått inn som synonym for miljøgifter i enkelte sammenhenger.

Det finnes imidlertid lettmetaller, f.eks. beryllium og i noen grad aluminium, som er giftige, mens flere tungmetaller som jern, sink og kopper er nødvendige (essensielle) for at mennesker og andre organismer skal opprettholde livsfunksjonene.

En egenskap ved tungmetallene er at de bindes lett til andre ioner og forbindelser. De danner derfor ofte tungtløselige forbindelser (sulfider, hydroksyder og karbonater). Dessuten danner de løselige komplekser med noen uorganiske ioner f.eks. klorid, og med spesielle organiske molekyler (chelatorer). Når tungmetaller bindes til andre ioner og forbindelser, fører det til at deres egenskaper endres. På norsk bruker vi ofte begrepet tilstandsform (engelsk: species) om dette fenomenet. Vi skiller ofte mellom: adsorbent-, utfelt-, kompleks- og ioneform.

Forskjellen mellom de enkelte tilstandsformene er ofte uklar, og inngrep i en prøves omgivelser kan endre forholdet mellom tilstandsformer raskt. Det har derfor vist seg å være vanskelig å finne pålitelige metoder til å bestemme tilstandsform for tungmetaller i naturlig vann.

Vannkvalitetskriterier (SFT, 1988) er i stor grad basert på laboratoriearbeider og viser stort sett til forsøk med rene løsninger av tungmetaller, som antakelig foreligger i ioneform. Resultatet er at flere av disse kriteriene ligger under de konsentrasjoner som registreres i en del fiskeførende norske vassdrag. Metallenes tilstandsform kan være av stor betydning i denne sammenheng. Det har imidlertid vist seg å være vanskelig å bestemme den reelt tilgjengelige andelen av metaller i vannet ved hjelp av enkle analysemetoder.

De høye tungmetallkonsentrasjonene skyldes av og til naturlige metallforekomster.

Det er ofte innarbeidet sikkerhetsmarginer i vannkvalitetskriteriene f.eks. ved at nedre grense for påviste effekter reduseres med en faktor på 10.

Tungmetaller er antakelig den gruppe stoffer hvis giftvirkninger er

best undersøkt i ferskvann. Mange undersøkelser er gjort bl.a. på laksefisk, og det er formulert vannkvalitetskriterier for denne meget følsomme gruppen av fisk.

Tidligere undersøkelser har vist at giftvirkning av tungmetaller i vann er avhengig av forholdene. Spesielt gir mange metaller virkninger i betydelig lavere konsentrasjoner ved laboratorieforsøk med rene løsninger, enn ved feltobservasjoner (Grande et al., 1988). Reduksjon av giftighet med øket hårdhet i ferskvann er som eksempel vist i tabell 1.

Total hårdhet mg Ca/l (mg CaCO ₃ /l)	Max. kons oppl. Kopper µg Cu/l	Max. kons oppl. Sink µg Zn/l
4 (10)	5	30
20 (50)	22	200
40 (100)	40	300
120 (300)	112	-
200 (500)	-	500

Tabell 1

Vannkvalitetskriterier for virkning av kopper og sink ved varierende hårdhet.

Angir 95 %-til for laksefisk. Oppløst metall betyr her metall som fri ioner (Passert et 0.45 µm filter. ("Soluble metal"). (Alabaster and Lloyd, 1982)

Likeledes har det lenge vært kjent at den tilstandsform tungmetallene har i vannet har stor betydning for virkningen. Når metallet foreligger i partikulær form p.g.a. utfelling eller adsorpsjon til andre partikler synes ikke giftvirkningen å være så sterk som når metallene foreligger i ioneform.

Ytterligere en egenskap ved vannkvaliteten ser ut til å ha betydning for giftvirkningen av tungmetaller. Dersom de er bundet som komplekser til naturlige organiske forbindelser, er det indikasjoner på at virkningen reduseres. Laboratorieforsøk med rene organiske forbindelser som har sterk evne til å danne metallkomplekser, har vist at tungmetallenes giftvirkning reduseres betydelig (Shaw and Brown, 1974, Grande, 1967, Sprague, 1968)

Undersøkelser av effekter av tungmetaller fra gruveindustri i norske vassdrag har vist (Grande et al., 1988) at kritiske konsentrasjoner for opprettholdelse av godt fiske er omtrent som vist i tabell 2.

	Kopper µg/l	Sink µg/l
Ikke dok. effekter / Svakt påvirket	0 - 20	0 - 50
Noe påvirket	20 - 30	50 - 80
Sterkt påvirket	> 30	> 80

Tabell 2

Maksimalt akseptable tungmetallkonsentrasjoner for å opprettholde fiske i gruvepåvirkede vassdrag i Norge.

I realiteten er dette konsentrasjoner som er betydelig høyere enn de tidligere omtalte vannkvalitetskriteriene.

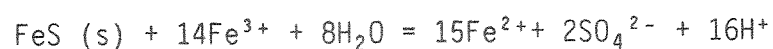
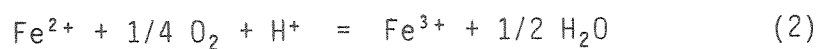
1.3 Tungmetallforurensninger fra norske gruver

For at arbeidet skulle få en mest mulig praktisk bakgrunn ble innsatsen konsentrert om vassdrag som var relativt sterkt forurenset med avrenning fra norske kisgruver.

Årsaken til at kisgruver er en stor kilde til tungmetallforurensninger, er at sulfidiske mineraler (pyritt, chalcopyritt og sphaleritt) ikke er stabile i oksyderende miljø (Tabell 3). Ved kontakt med luftens oksygen og vann(1), eller med oppløste jern(III)-salter (2) oksyderes malmens svovelinnhold til sulfationer. Det frigjøres samtidig hydrogenioner, som bidrar til å holde metallionene i løsning. I tabell 3 er reaksjonene illustrert med pyritt, men omtrent de samme prosessene foregår med de øvrige sulfidmineralene.

Ved gruvedriften frilegges store mengder sulfidmineraler. Tilstrekkelig rik malm blir videreforedlet i oppredningsverket til et salgbart produkt. Avfall fra gruve (tipp) og oppredningsverk (avgang) må deponeres. Tidligere kunne massene som gikk på tipp ha relativt høyt

svovelinhold, og avgangen ble deponert uten nærmere ettertanke. Resultatet var ofte at oksydasjonen kom igang, pH i vassdraget sank, og etter hvert ble utløsningen av tungmetaller meget betydelig.



Tabell 3

Kjemisk reaksjonsforløp ved oksydasjon av pyritt.

De samme prosessene kom også igang i gruvene. For å holde driften igang var det nødvendig å pumpe forurenset vann til vassdrag og fjorder. Det kan nevnes eksempler på at pumping av gruvevann fra en enkelt gruve representerte en belastning på resipienten på mer enn ett tonn kopper pr. døgn. Selv om dette utslippet er opphørt nå, representerer gruvevann fra kisgruver fortsatt en betydelig tungmetallbelastning på enkelte vassdrag.

De mest vanlige metaller i kisgruvenes avløpsvann er jern, kopper, sink, kadmium og aluminium. Den forurensningsmessige betydningen av jern og aluminium i slike høye konsentrasjoner er lite undersøkt. Kopper, sink og kadmium er så meget mer giftige for fisk, at disse metallenes virkninger er dominerende ved fortykning i resipienten.

Jern og aluminium har imidlertid to viktige egenskaper som har betydning for gruvevannets virkninger.

Når pH i vannet heves, felles jern og aluminium ut. Hydroksydene som dannes har stor overflate og en struktur som fører til adsorpsjon og medfelling. Resultatet er at konsentrasjonen av oppløst kopper, sink og kadmium reduseres betydelig ved fortykning eller nøytralisasjon, selv uten at pH heves til det som kreves for utfelling av disse metallene (Hem and Skougstad, 1960).

Normalt stabiliseres pH i norsk overflatevann av kalsium -

bikarbonat-systemet. I gruvevann med pH-verdier under 3.0 utgjør jern(III)hydroksyd buffersystemet. Ved noe høyere pH-verdier har også aluminium betydning. Når base tilføres, resulterer dette som regel bare i at jern og aluminium hydroksyd felles ut. pH endrer seg derfor meget langsomt. Nøytralisasjon av gruveforurenset vann krever derfor store mengder alkali i forhold til lite bufret vann med samme pH-verdi.

Som nevnt er kopper, sink og kadmium de viktigste giftige tungmetallene fra våre kisgruver. I ett vassdrag har også bly en viss betydning. Analyse av bly i lave konsentrasjoner er imidlertid vanskelig. Særlig var det problemer med å bestemme bly etter dialyse. Med den begrensede betydning dette metallet har ved praktisk arbeid i norske vassdrag, fant vi ikke grunn til å legge mer arbeid i å utvikle differensierte metoder for bestemmelse av bly innen dette prosjektet.

1.4 Behov for bedre metoder for å forutsi biologisk tilstand

Ved behandling av forurensningsaker er det i mange land blitt vanlig å støtte seg til vannkvalitetskriterier som er utarbeidet på grunnlag av laboratorieundersøkelser og totalkonsentrasjoner for tungmetaller. Vannkvalitetskriteriene er ofte utarbeidet med betydelig sikkerhetsmarginer. Det er derfor av stor praktisk og økonomisk betydning å komme frem til utslippskrav og tiltak som i større grad tar utgangspunkt i de biologiske effekter i de enkelte vassdrag. For å kunne gjøre det, må man ha bedre innsikt i sammenhengen mellom kjemiske og biologiske forhold i resipienten.

Det kreves dessuten et betydelig datamateriale fra det aktuelle vassdrag, samt tilsvarende data fra en rekke "referansevassdrag". Det arbeidet som er referert i denne rapporten utgjør et bidrag til et slikt erfaringsmateriale.

Med et solid kjennskap til biologiske og kjemiske forhold i norske vassdrag ville beslutninger om tiltak i gruveområder kreve mindre "sikkerhetsmarginer", og omkostningene kan kanskje reduseres. Likeledes kan man sikre seg at tiltak rettes mot de kilder som har praktisk betydning, slik at resultatet blir reelle forbedringer i vassdraget.

2. ANALYSEMETODER

2.1 Analyse av tungmetaller

Gjennom de siste 30 år har analysemetodene for tungmetallene kopper, sink og kadmium utviklet seg sterkt. Tidligere var det stort sett gravimetrisk metode som var til disposisjon. Oppkonsentrering var tidkrevende og meget vanskelig å utføre uten kontaminering. Senere kom titrimetriske og fotometriske metoder som riktignok var mer følsomme, men som var lite selektive og derfor sterkt beheftet med feil på grunn av interferens fra andre metaller.

En del elektrokjemiske metoder: polarografi, anodisk stripping voltametri (ASV) og ioneselektive elektroder ga ytterligere følsomhet og øket selektivitet. Noen av metodene gjorde det også mulig å få indikasjoner på metallenes tilstandsform.

Metaller i partikulær form skulle ideelt sett ikke gi utslag ved elektrokjemiske metoder. Sterk kompleksdannelse skulle føre til kvalitative forandringer i måleresultatene. Dette er påvist gjennom en rekke undersøkelser (Astrue et al., 1981), men effektene i naturlig vann er betydelig vanskeligere å tolke enn i enkle laboratoriesystemer. Dessuten er metodene gjennomgående arbeidskrevende. Å skaffe seg tilstrekkelig analyseerfaring og datamateriale ville derfor bli meget kostbart.

Idag er atomabsorpsjonspektrofotometri den mest aktuelle metoden for bestemmelse av tungmetaller i moderat til lite forurenset vann. I sterkt forurenset vann gir metoden også gode resultater, men her kan også andre metoder brukes. For å hindre utfelling og adsorpsjon ved lagring under analysegangen, tilsettets vannet syre. Dette fører til at utfelte metaller løses og inngår i analysen. I hvilken grad metaller som er bundet i tyngre løselige forbindelser, medbestemmes ved analysen er lite kjent. Vi antar vanligvis at atomabsorpsjonspektrofotometri er en metode for bestemmelse av totalt innhold av et gitt metall, men i enkelte tilfeller er dette en funksjon av prøvens sammensetning og praktiske forhold ved utførelse av analysen.

Gjennom tiden er det beskrevet en rekke metoder for forbehandling av prøver for å få et mer differensiert bilde av tungmetallinnholdet i prøven (Florence et al., 1977).

Ofte anbefales en filtrering av prøven gjennom membranfiltre. En undersøkelse av slik filtrering viste at den kan bidra til en kontaminering av prøven (Arnesen og Lauritzen, 1984). Andre metoder er

ionbytting, væske - væske ekstraksjon o.s.v. Felles for alle disse forbehandlingene er at det lett kan endre prøvens metallinnhold, og at de innvirker på fordelingen mellom de forskjellige tilstandsformer.

2.2 Anvendte metoder

Det er hentet vannprøver i norske vassdrag, som er betydelig forurenset med avrenning fra kisgruver. De enkelte prøvene er underkastet følgende undersøkelse:

1. Kjemisk analyse etter følgende program:

pH, konduktivitet, totalt organisk karbon, alkalitet, natrium, kalsium, magnesium, klorid, sulfat, kopper, sink, kadmium, aluminium, bly og jern.

2. En del av prøven (ca. 1 liter) ble tatt ut og underkastet dialyse.

Etter dialyse ble prøvene analysert på kopper, sink og kadmium.

3. Resten av prøven ble benyttet til forsøk med akutt giftighet på fisk.

Alle delprøvene er under analysegangen oppbevart på slik emballasje som NIVA bruker for de enkelte analysevariable. De ble konservert slik det er vanlig på instituttets rutinelaboratorium for å hindre at prøvene forandrer seg ved lagring. Dette gjaldt også prøver som var dialysert.

Resultatene av de rutinemessige analysene skulle derfor alle være sammenliknbare med de resultater NIVA forøvrig har fra gruvevassdrag.

Det fremgår av det ovennevnte at prøvevolumet som ble tatt ut var stort, for å kunne utføre så omfattende undersøkelser. De fleste steder ble det tatt 30 - 50 liter vann til forsøkene. Arbeidet med prøvetaking ble derfor betydelig, selv om det i noen grad kunne kombineres med NIVAs alminnelige undersøkelser i gruveområder.

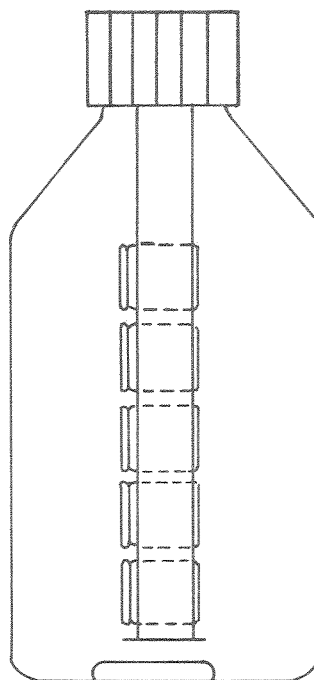
2.2.1 Kjemiske analyser

Den kjemiske karakteriseringen av de ulike testløsningene er utført på NIVAs rutinelaboratorium. Det gjelder i første rekke bestemmelse av vannets hovedkomponenter som sulfat, kalsium, klorid, natrium, alkalitet osv. Metodene som er brukt i denne sammenheng har relativt liten betydning for resultatene, og det henvises til NIVAs metode-samling. Stort sett gir metodene totalkonsentrasjoner.

Det totale innhold av tungmetaller ble bestemt spektrofotometrisk ved atomabsorpsjon. Som tidligere nevnt ble en delprøve behandlet med dialyse for bestemmelse av fritt metall.

Utstyret for dialyse er vist i Figur 1. For å få data for nødvendig dialysetid og effekt av dialyseprosessen ble det gjennomført en del forsøk med rene metalløsninger før dialyse av vann til fiskeforsøkene ble gjennomført.

Flasken som ble brukt i dialyseoppstillingen var en spesialvasket "Sovirel"-flaske. De fem dialyseglassene plasseres i huller i en teflonstav. Over åpningen på dialyseglassene (17 mm diam.) er det strukket en dialysemembran. Poreåpningene i membranen var ca. 4 nm.



Figur 1
Utstyr for dialysebehandling av prøver før analyse.

Etter at forsøkene var gjennomført og det viste seg at differansen

mellom dialysert og ikke-dialysert prøve ble så liten er det nærliggende å foreslå et forsøkene også skulle gjennomføres med en tettere membran. Prosjektets rammer ga imidlertid ikke plass for det.

Glassenes volum var 3.5 ml, mens flaskens volum var 1000 ml. Ved forsøkets start ble flasken fylt med den aktuelle prøven, mens glassene var fylt med avionisert vann. Under hele dialyseprosessen ble flaskene oppbevart ved værelsetemperatur (20 °C) mens vannet i flasken ble omrørt jevnt med en magnetrører.

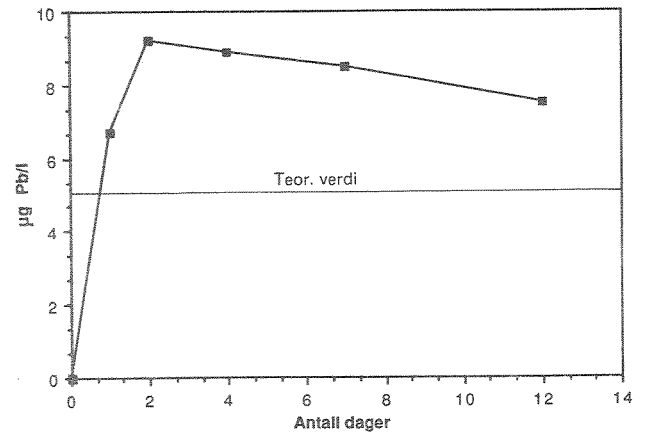
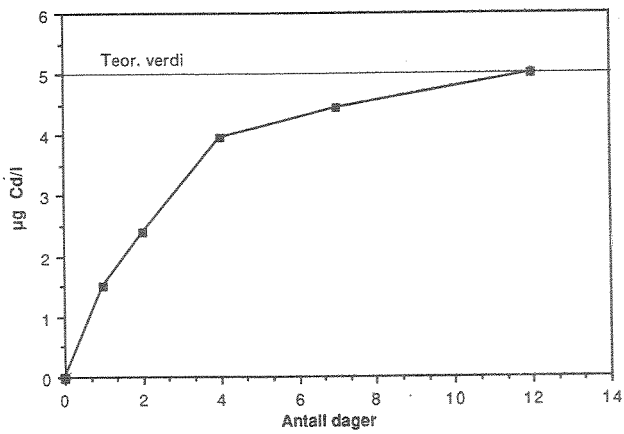
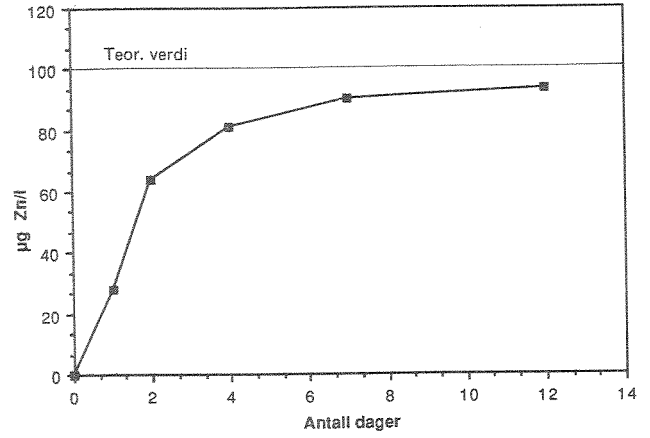
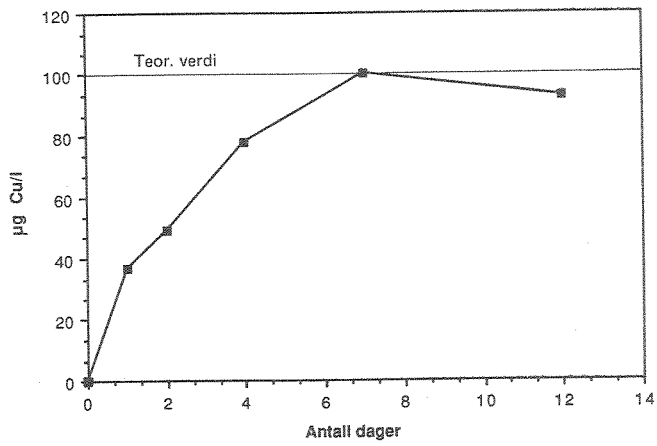
Antall døgn	Kopper µg/l	Sink µg/l	Bly µg/l	Kadmium µg/l
1	37	28	6,7	1,5
2	49	64	9,2	2,4
4	78	81	8,9	3,95
7	100	90	8,5	4,45
12	93	93	7,5	4,95
Teoretisk	100	100	5	5

Tabell 4
Resultater av dialyseforsøk etter varierende tid
Konsentrasjon av metall i dialyseglassene etter varierende tid.

Før det ble utført forsøk med vannprøver fra forurensede vassdrag, ble det gjort forsøk med syntetiske tungmetalløsninger. For å bestemme hvor lang tid dialyseprosessen tok ble det gjort forsøk med løsninger som kun inneholdt et enkelt metall. Etter økende tid ble det så tatt ut et dialyseglass og analysert på det aktuelle metallet. Resultatet av noen av disse forsøkene er vist i tabell 4 og i figurene 2 - 5.

Figurene viser at det for kopper, sink og kadmium ble oppnådd likevekt i dialyseglasset etter ca. 7 døgn. For bly var det vanskelig å reproducere resultatene. Konsentrasjonen av bly er normalt meget lav i avrenning fra norske gruver. Det ble derfor ikke funnet grunn til å legge ned ytterligere arbeid i å inkludere bly i analyseprogrammet.

For å teste reproduzierbarheten i dialysebehandling og etterfølgende kjemisk analyse, ble det utført en rekke parallellanalyser på syntetiske prøver. Resultatene av disse forsøkene er gjengitt i tabell 5.



Figur 2 - 5
Resultater av dialyse av "syntetiske" løsninger.

Teoretisk	Zn	Cu	Pb	Cd
	50	50	5	5
Prøve I	50	51	12	4.95
Prøve II	49	51.5	8.5	4.95
Prøve III	47	53	11.8	5.00
Prøve IV	48	53	9.5	4.95
Middel	48.5	52.1	10.5	4.96
St.avvik	1.3	1.03	1.7	0.025

Alle prøvene var også tilsatt ca. 100 µg Fe

Tabell 5

Paralleller analysert etter 7 døgn dialyse
og kjemisk analyse med atomabsorpsjon
Konsentrasjoner i µg/l.

Forsøk med lengre dialysetid (12 døgn) viste samme tendens:

God reproduserbarhet for kopper, sink og kadmium. Ingen endringer av konsentrasjonen i den utvendige flasken etter 7 døgn.

Det ble derfor besluttet at de videre undersøkelser skulle foregå med den undersøkte dialyseteknikken med 7 døgn behandlingstid. For de øvrige analysevariablene ble det ikke funnet behov for å foreta analyse på dialyserte prøver.

2.2.2 Gifttester med fisk

Fisketestene ble utført som semistatiske (Skift av løsning hver dag) korttidstester i opptil 4 døgn. Forsøksfisken var laksunger (*Salmo Salar* L.) - yngre enn ett år (0+) - klekket og oppdrettet i laboratoriet. Fisken stammet fra laks fra Sandvikselva nær Oslo. Testene ble utført i 5 - 10 liters glassakvarier. Temperaturen ble holdt på 10 °C, og fisken ble ikke foret. Ved høye konsentrasjoner av tungmetaller ble det brukt 5 fisker i forsøket, mens det i forsøk med lavere metallkonsentrasjoner ble brukt 10 fisk. Som mål for fiskens levetid i forsøket ble median overlevelsestid brukt, dvs tidsforløpet inntil 50 % av fiskene i karet var døde.

Fordi slike forsøk nødvendigvis må strekke seg over alle døgnets timer er det ikke alltid mulig å observere dette tidspunktet eksakt.

Levetiden er i slike tilfeller beregnet som middelvei mellom siste observasjon i live og første etter at et gitt antall fisk er døde.

I forsøkene som er utført med fortyninger av vann fra gruvevassdrag er det benyttet ubehandlet vann fra Maridalsvatnet i Oslo til fortyningene. Kjemisk sammensetning for dette vannet er gitt i tabell 6. Forsøkene er utført over noe tid, og det er ikke gjort analyse av vannet for hver fortyning. Vannkvaliteten i Maridalsvannet er imidlertid meget stabil, og NIVA har lange dataserier for de ulike analysevariable.

pH		6,3	Klorid	mg/l	1,3
Konduktivitet	mS/m	3,2	Sulfat	mg/l	4
TOC	mgC/l	3,0	Kopper	µg/l	2
Alkalitet	mmol/l	0,05	Sink	µg/l	< 10
Natrium	mg/l	1,1	Kadmium	µg/l	0,3
Kalsium	mg/l	3,7	Aluminium	µg/l	110
Magnesium	mg/l	0,41	Jern	µg/l	≈ 30

Tabell 6
Kjemiske analyseresultater for vann fra
Maridalsvatnet, Oslo

For fisk som overlevde 4 døgn i forsøkskaret, men som var tydelig påvirket av testen er levetiden satt til 96 timer. Når påvirkningen var mindre utpreget men likevel kunne konstateres ble levetiden skjønnsmessig satt til 150 timer. For prøver tatt fra vassdrag med permanent god bestand av fisk, ble levetiden satt til 700 timer. Disse verdiene er valgt for å få en noenlunde kontinuerlig skala for giftvirkninger ved den statistiske bearbeidingen. De tallverdiene som ble valgt er av mindre betydning for sluttresultatet. Noen justeringer kunne vært aktuelle etter databearbeidingen, men det ble ikke gjort.

2.3 Praktisk gjennomføring

Hovedmengden av prøve ble tatt på 10 l polyetylenkanner. Når det var nødvendig ble opptil fem kanner fylt på ett sted. De enkelte prøvetakingsstedene er listet i tabell 7.

Prøve nr.	Vassdrag	Kommune/Fylke	Forurensningskilde
1 - 4	Gaula	Holtålen/	Killingdal/
	Sør-Trøndelag		Kjøli gruver
5	Ringevatn	/	Dragset Verk
		Sør-Trøndelag	
6 - 8	Bjøråa	/	Dragset Verk
		Sør-Trøndelag	
9 og 14	Orkla	Meldal/	Løkken Verk
		Sør-Trøndelag	
15 - 20	Raubekken	Meldal/	Løkken Verk
		Sør-Trøndelag	
11 - 13	Orva	/	Røros Kobberverk
10	Glomma	Sør-Trøndelag	
21	Huddingsvatn	Røyrvik/	Grong Gruber
		Nord-Trøndelag	
22	Vektarbotn	Røyrvik/	Grong Grubver
		Nord-Trøndelag	
23 - 24	Bleikvatn	Korgen/Nordland	Bleikvassli Gruber
25	Langvatn	Fauske/Nordland	Sulitjelma Gruber
26 - 30	Giken	Fauske/Nordland	Sulitjelma Gruber
31	Skorovass- elva	Namsskogan/	Skorovatn Gruber
		Nord-Trøndelag	
32 - 35	Stallvik- elva	Namsskogan/	Skorovatn Gruber
		Nord-Trøndelag	

Tabell 7

Lokaliteter for prøvetaking av vann til forsøk.

3. RESULTATER - DISKUSJON

3.1 Data og databehandling

Resultater av arbeidet er vist i Tabell 10. Denne datamatriksen er så omfattende at det er umulig å trekke noen sammenfattende konklusjoner uten en videre bearbeiding av resultatene.

Datamaterialet ble bearbeidet på to grunnleggende forskjellige måter i det videre arbeidet.

1. Med klassisk statistikk som omfattet korrelasjonsberegninger, lineær regresjon og grafisk presentasjon.
2. Med multivariabel statistikk.

Hensikten med arbeidet har vært å finne frem til metoder for å forutsi virkningen av gruveforurensninger på først og fremst fisk. Det er antatt at en god beskrivelse av den kjemiske vannkvaliteten kan gi en beregning av giftvirkningen på fisk med en gitt sannsynlighet.

3.2 Korrelasjons- / Regresjonsberegninger

Erfaringene fra denne undersøkelsen viser at det er meget kostbart å utføre undersøkelser der biotester og omfattende kjemiske undersøkelser kombineres. Målet er derfor å skaffe seg et erfaringsmateriale som gir grunnlag for å forutsi praktiske virkninger av gitte tungmetallbelastninger fra gruver i norske vassdrag.

Det er viktig å være oppmerksom på at grunnleggende trekk i vannkvaliteten i norske vassdrag varierer innen snevre grenser. Derved kan man i et slikt "modellarbeid" betrakte en del analysevariable som konstanter.

Når man ser praktisk på de vannprøvene som er undersøkt, viser det seg derfor at bare et utvalg av analysevariable har vesentlig innvirkning på fiskens levetid. Det viser seg også at vannets innhold av "dialyserbare" tungmetaller, stort sett kan beregnes ved hjelp av matematiske modeller, når vannets "forhistorie" i hovedtrekk er kjent.

For å oppnå dette er undersøkelsesresultatene bearbeidet både med klassisk regresjonsanalyse og med multivariabel statistikk.

Regresjonsanalysen er foretatt på vanlig måte først ved beregning av korrelasjonskoeffisienter for hele matrisen. Denne analysen er utført både på det opprinnelige datamaterialet og på log-transformerte data.

Korrelasjonsanalysen viser to hovedegenskaper i datamatriksen:

1. At en rekke vannkjemiske analyseparametre viser sterk grad av samvariasjon.
2. At en del hovedparametre har stor innvirkning på overlevelsestid i fisketester.

Den store samvariasjonen mellom en del analyseparametre hindrer i noen grad en identifisering av de kjemiske parametre som har direkte innvirkning på fiskens levetid. Det er imidlertid mulig å gjøre enkelte mer generelle konklusjoner om vannkvalitet og måleteknikk fra materialet.

- Natrium og klorid er sterkt korrelert.
Forholdet mellom dem på ekvivalentbasis svarer til NaCl.
- Sulfat og konduktivitet er nært korrelert.
Kalsium er sterkt korrelert med konduktivitet og sulfat. På ekvivalentbasis tilsvarer sulfatinnholdet i middel noe mer enn innholdet av kalsium og magnesium. Forskjellen kan naturlig tilskrives innhold av hydrogenioner i de sure prøvene uten at det er beregnet i detalj.

For å måle hovedkomponenter i en rutineovervåking av et gruvepåvirket vassdrag, vil det derfor i mange tilfeller være tilstrekkelig å bestemme konduktivitet.

Komponent	Na	Ca	Mg	Cl	SO ₄
Konsentrasjon	1.6	8.3	1.4	2.3	31.5
Ekv.vekt	22.9	20.1	12.2	35.5	48.0
µekv/l	69.0	412.9	114.8	64.8	656.3

Tabell 8

Gjennomsnittlig innhold av hovedkomponenter (mg/l) i vannprøver som er brukt i fisketestene.

Lineære korrelasjonsberegninger viser at pH har en positiv samvariasjon med fiskens levetid, mens magnesium, kopper og sink er negativt korrelert med overlevelsen av fisk.

Magnesium viser så høy korrelasjon med de øvrige metallene at det er lite informasjon som går tapt ved, å utelate denne variabelen i den videre vurderingen.

Korrelasjonsberegninger på grunnlag av log-transformerte data viser en enda sterkere negativ korrelasjon mellom levetid og kopper og sink. For pH som i utgangspunkt har en logaritmisk skala er det ikke noen grunn til log-transformasjon.

For de 35 vannprøvene som er undersøkt, er noen av de største korrelasjonskoeffisientene (absoluttverdi) vist i tabell 9.

	Log Overlevingstid
pH	0.828
log kopper	- 0.9035
log sink	- 0.8770

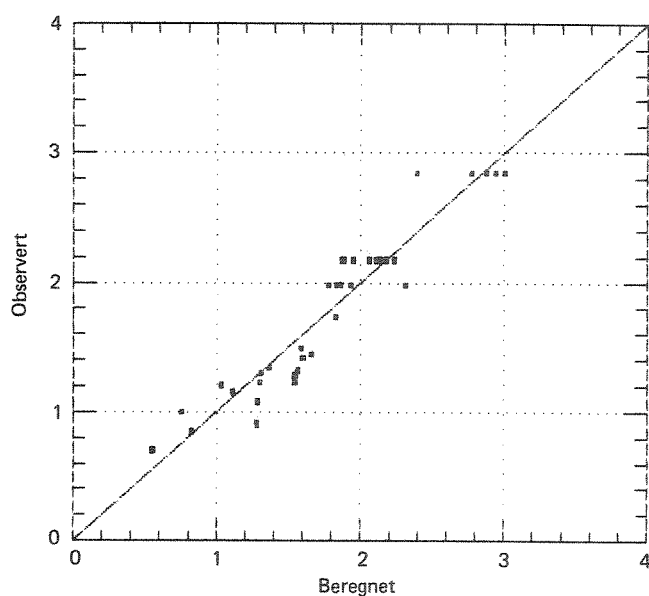
Tabell 9
Koeffisienter for lineær korrelasjon mellom
log-transformerte data

Følgende lineære regresjonsmodell for sammenhengen mellom pH, kopper, sink og levetid (timer) for fisk i de aktuelle vanntyper kan settes opp på dette grunnlaget (se Figur 6, neste side):

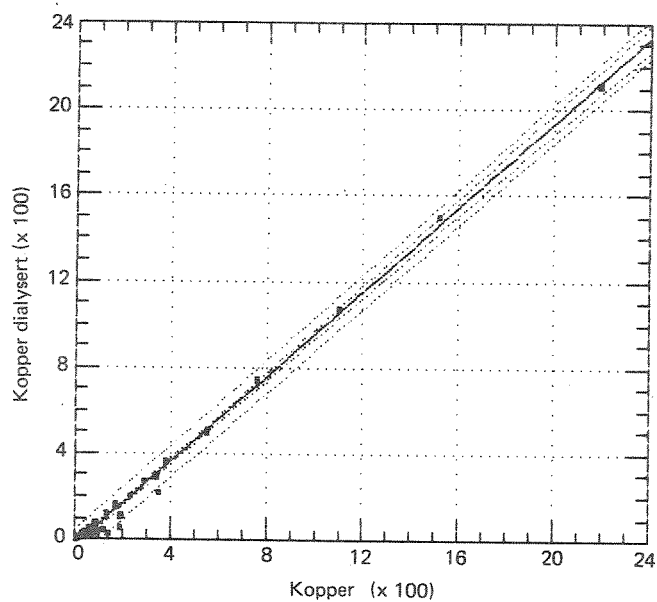
$$\log\text{Levet} = 0,01174 \cdot \text{pH} - 0,5276 \cdot \log\text{Cu} - 0,3867 \cdot \log\text{Zn} + 3,657$$

En viktig oppgave ved gjennomføringen av prosjektet var å vurdere om dialyse ga nyttig tilleggsinformasjon ved vurdering av vannets giftighet. Det er antatt at dialyse er en mulig metode til å kvantifisere biologisk aktivt tungmetall. Den generelle korrelasjonsanalysen tyder på at det gir omtrent samme statistiske informasjon om man benytter totaldata for kopper og sink som om man bruker verdiene etter dialyse.

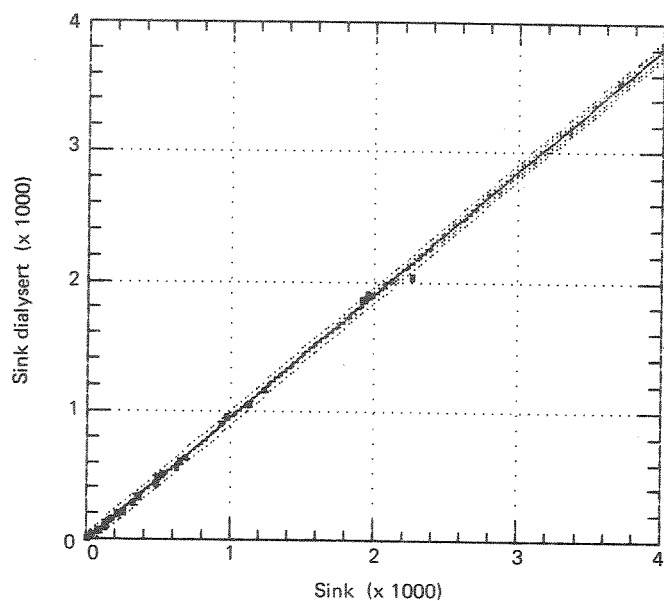
Figur 7 og 8 viser regresjonslinjer for sammenheng mellom resultater før og etter dialyse. Det fremgår klart at en lineær regresjon beskriver sammenhengen meget godt, og at dialyserte verdier er svakt lavere enn totalverdier.



Figur 6
Overstemmelse mellom beregnet og observert overlevelsestid for fisk i timer.



Figur 7
Regresjonsplot for dialysert kopper som funksjon av totalt kopper. ($r = 0,997$)
 $CuDi = 0,984Cu - 32,25$



Figur 8
Regresjonsplot for dialysert sink som funksjon av totalt sink. ($r = 0,999$)
 $ZnDI = 0,953Zn - 10,5$

Det er viktig å ha klart for seg hva dette resultatet betyr. Det betyr ikke at analyse etter dialyse ikke gir bedre og mer relevant informasjon om tungmetallenes biologiske virkning når det gjelder enkeltstående vannprøver. Det betyr derimot at under "normale" betingelser er forholdet mellom totalt og dialysert metall tilnærmet konstant. Ved undersøkelser i norske vassdrag som er forurensset av vann fra gruveområder er totalkonsentrasjoner en like god analyseparameter for beskrivelse av akutte giftvirkninger. Arbeidet med forbehandling av prøvene i større serier fra slike vassdrag har derfor liten berettigelse.

3.3 Multivariabel statistikk

Ved siden av korrelasjonsberegninger og regresjonsanalyse, ble datamaterialet i samarbeid med Kim Esbensen, Norsk regnesentral, underkastet en multivariabel statistisk analyse.

Med denne teknikken utnyttes den samlede informasjonen i datamaterialet bedre. I dette tilfellet kan f.eks. variasjoner i overlevelsestid i større grad relateres til flere variable enn det som oppnås ved tradisjonell regresjonsanalyse. Metoden gjør det mulig å fremstille datamaterialet grafisk i et plan, slik at hovedvariasjonen i materialet bevares, selv om antall dimensjoner i de opprinnelige måledata er stort. Med et geometrisk bilde kan man si at en datasky i et n-dimensjonalt rom projiseres i et plan som plasseres slik at mest mulig av dataenes variasjon bevares.

For de fleste er det vanskelig å benytte såvidt abstrakte bilder og metoder. På sikt kan imidlertid denne måten å knytte egenskaper sammen på, bli et nyttig redskap for å utvikle vannkvalitetskriterier (tålegrenser) som baserer seg på flere samvarierende analyseparametre. En rekke biologiske faktorer kan knyttes til ulike fysiske og kjemiske variable. Modeller basert på feltobservasjoner kan brukes til å forutsi biologiske forhold ut fra fysiske og kjemiske målinger alene.

I arbeidet som rapporteres her, er all biologisk informasjon basert på kortvarige laborietester. Bildet man får på den måten blir enkelt og unyansert. Det er vanskelig å definere et konsistent mål for varig overlevelse av fisk, og det er umulig å beskrive økologiske virkninger uten å se på langtidseffekter på andre organismer enn fisk.

De oppnådde resultater illustrerer likevel i en viss utstrekning hvordan teknikken kan benyttes til å knytte sammen kjemisk og biologisk informasjon.

Figur 9 viser et typisk resultat av en slik multivariabel statistisk bearbeiding av data. De enkelte vannprøvene er representert med et nummer, som svarer til dens plass i datamatriksen. Man ser lett noen grunnleggende egenskaper. Det skraverte området øverst til høyre i diagrammet representerer området der alle fisketestene viser varig overlevelse av fisk. Området øverst til venstre inneholder prøver med særlig dårlige levevilkår for fisk, mens forholdene gradvis bedrer seg mot origo. De seriene av prøver som er innringet i diagrammet representerer fortynninger der de mest fortynnede prøvene ligger til høyre for origo.

Det er altså mulig å følge et kontinuerlig område i diagrammet fra meget dårlige til meget bra forhold, som dette kurvede, oppover konkave U-forløp i figur 9. Det er derved mulig å evaluere andre vanntyper direkte på en enkelt grafisk måte, slik at mange samspillende effekter og variable inngår (se figur 10).

Figur 10 viser et utsnitt av den midterste delen av diagrammet. Prøvenr er også her knyttet til datamatriksen (Tabell 11).

I figur 11 refererer tallene til analysevariabelnr. og figuren viser hvilke analysevariable som har størst innvirkning på fiskens overlevelsestid og i hvilken retning de trekker. Variable som finnes langt til høyre i diagrammet nær "overlevelsestid" (A,) virker positivt på levetiden. Variable som ligger nær origo har liten innvirkning (3, 5, 8, 17), mens vi til venstre finner de variable som har størst negativ innvirkning. Det fremgår av diagrammet at pH(1) og alkalitet(4) har sterk positiv innvirkning på overlevelse, mens bl.a. tungmetallene kopper(10) og sink(12) har sterk negativ innvirkning.

I tillegg ser en at alle andre variable (untatt 3, 5, 8, 17) i meget høy grad samvarierer med kopper og sink. Disse variable bidrar derfor ikke til noen signifikant ekstra beskrivelse ved modelleringen. Overlevelsestiden beskrives som en første-ordens aproksimasjon av pH, alkalitet vs. kopper og sink i god overensstemmelse med den tidligere omtalte regresjonsanalysen.

I Figur 12 er den samlede informasjon benyttet til å forutsi overlevelsestid for fisk under de forhold forsøkene er utført. Resultatet er angitt som felter i et aksekors, der x-aksen representerer prøvens nummer, mens feltets utstrekning vertikalt angir prediksjonens statistiske usikkerhet. Det fremgår av diagrammet at det for noen beregnede verdier er en betydelig avstand til observert verdi.

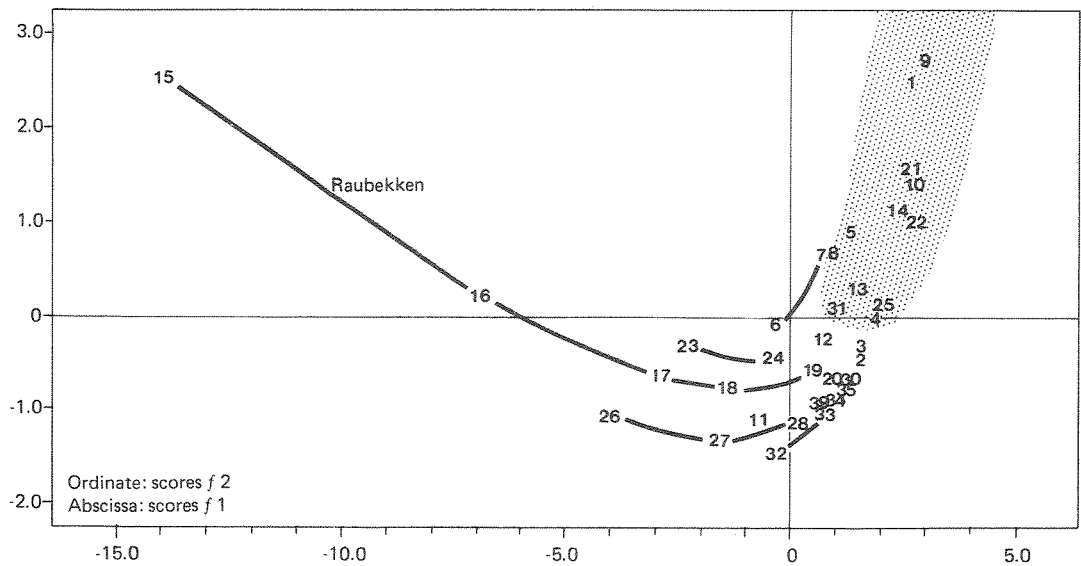
9 av de 35 undersøkte vannprøvene blir ikke tilfredsstillende beskrevet av den ovennevnte første-approximasjons modell (todimensjonal). Det er mulig å forbedre denne "treff-statistikken" signifikant ved å anvende mer enn to dimensjoner. Det er også på det rene at det aktuelle utvalg av vann typer til dels ikke utspenner variasjonsområdene for de inngående variabelers samvariasjon på en fullt tilfredsstillende homogen måte.

Hovedformålet med denne mulivariate analysen har vært å peke på den som en lovende mulighet for konstruksjon av en kumulativ kvalitetsindex, som baserer seg på den samvarierende natur av alle beskrivende variable.

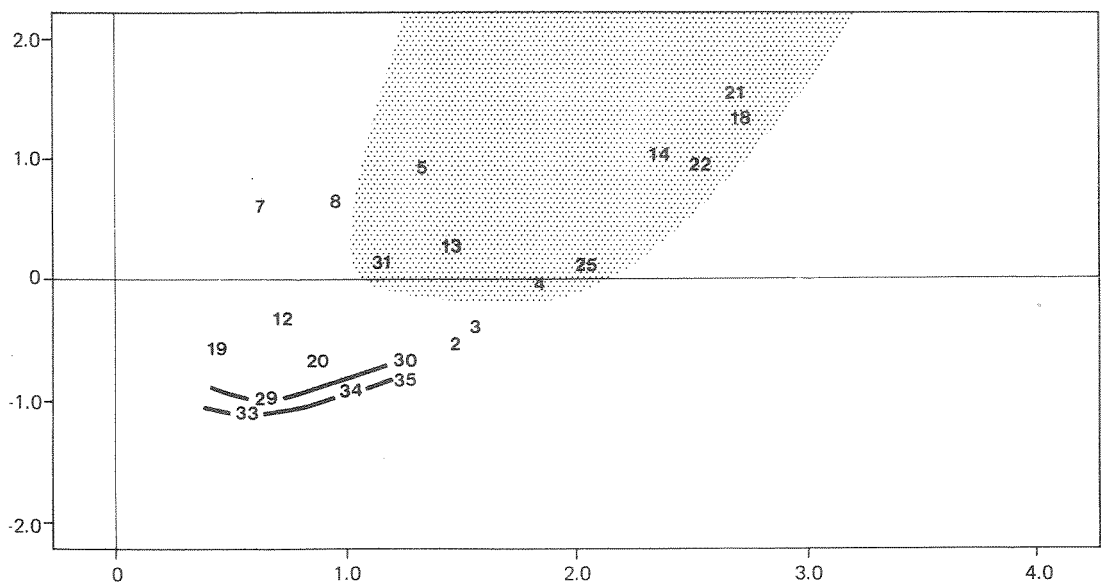
4. KONKLUSJON

Selv om arbeidet som er utført har ikke gitt noe entydig svar på hvordan samspillet mellom de enkelte kjemiske variable innvirker på overlevelsestid for fisk, har det gitt interessante resultater av stor betydning for videre undersøkelser av tungmetallers virkninger i norske vassdrag. Dialyse ved de enkle metodene som er benyttet her, gir ikke tilleggsinformasjon som forbedrer beregning av akutt giftighet av tungmetallholdig vann. Vi kan derfor ikke anbefale denne dialysemetoden som tilleggsundersøkelse ved slike problemstillinger.

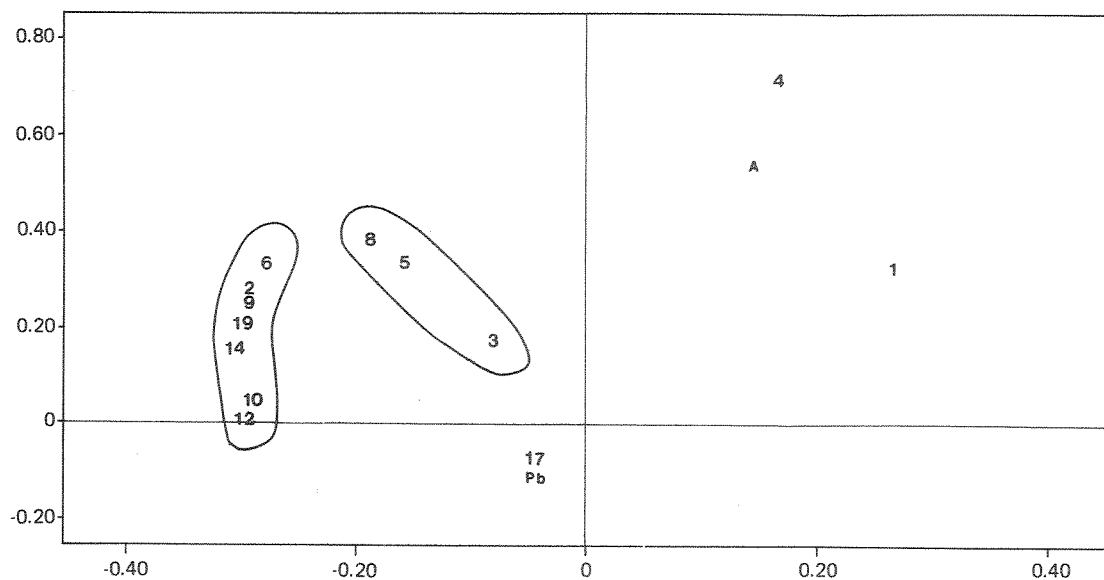
Det har imidlertid stor interesse å videreføre arbeidet med en mere presis analyse av tungmetaller for å vurdere biologiske virkninger. Arbeidet som er rapportert her tyder på at forholdet mellom totalt metall og biologisk aktivt metall er tilnærmet konstant i norske vassdrag som er forurenset av gruvetilsig. En videre oppfølging av dette resultatet er også nødvendig i tiden fremover.



Figur 9
Vannkvalitetsfordeling i forhold til levetid (se side 23).
Enheter på aksene er relative verdier, som beskriver
egenskaper i datamaterialet.

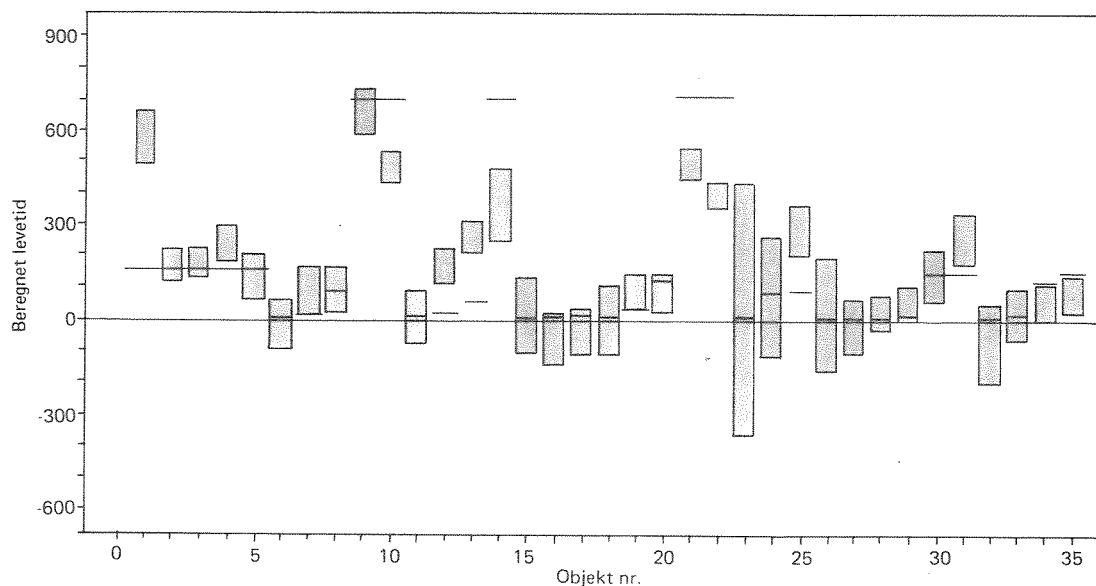


Figur 10
Utsnitt av figur 9.



Figur 11

Variabelkorrelasjoner - Vannkvalitet vs. levetid (A)
Se side 23. Tallene refererer til analysevariabelnr.



Figur 12

Beregnet levetid. Horizontal strek angir observert levetid. Feltenes vertikale utstrekning angir usikkerhet i beregnet verdi. Objekt nr. svarer til prøvens nummer.

Prøve	1 pH	2 Kond	3 TOC mgC/l	4 Alk	5 Na mg/l	6 Ca mg/l	7 Mg mg/l	8 Cl mg/l	9 SO ₄ mg/l	10 Cu µg/l	11 Cu-Di µg/l	12 Zn µg/l	13 Zn-Di µg/l	14 Cd µg/l	15 Cd-Di µg/l	16 Al µg/l	17 Pb µg/l	18 Fe µg/l	(A) Levet. timer
Gaula																			
1	7,26	8,49	3,4	0,48	1,3	9,2	1,7	2,4	10,0	31	21,5	130	120	0,41	0,42	37	0,55	89	150
2	6,45	3,5	2,0	0,05	0,83	3,6	0,89	1,2	10,1	130	120	10	10	0,05	0,05	30	0,5	280	150
3	6,67	2,2	2,4	0,07	0,81	2,7	0,46	1,2	5,1	60	50	160	150	0,48	0,40	53	0,5	230	150
4	7,02	2,5	2,7	0,11	0,81	3,3	0,54	1,2	4,9	41	35	140	135	0,38	0,30	49	0,5	154	150
4	6,86	7,37	4,5	0,31	4,3	7,3	1,04	6,7	6,0	37	15	80	64	0,20	0,21	32	0,25	150	150
6	6,39	10,3	3,8	0,14	4,0	10,4	1,7	5,5	27,0	350	217	650	600	1,7	1,7	138	0,25	500	17
7	6,62	8,8	4,1	0,26	4,2	8,9	1,4	6,1	16,5	190	55	360	325	0,97	0,91	85	0,25	325	19
8	6,74	8,1	4,3	0,27	4,2	8,1	2,2	6,4	11,3	100	34	215	195	0,58	0,53	59	0,25	120	96
Orkla																			
9	7,35	7,43	2,0	0,48	1,3	11,1	0,94	1,5	23,0	24,5	9	40	29	0,23	0,17	40	0,85	350	700
14	6,98	4,38	4,7	0,30	1,2	5,9	0,61	1,1	3,7	6,1	6	10	10	0,05	0,05	41	0,3	93	700
Glomma																			
10	7,34	3,87	1,5	0,28	0,78	4,9	0,66	1,2	21,0	7,8	6	5	5	0,06	0,05	5	0,25	10	700
11	5,09	9,15	1,5	0,027	1,09	7,5	2,2	1,3	34,0	230	199	1240	1160	1,6	1,5	740	1,45	1010	8
12	5,5	6,51	2,0	0,153	0,94	6,2	1,4	1,3	27,5	120	45	625	558	0,75	0,73	370	0,8	510	17
13	5,19	5,19	2,5	0,22	1,05	5,6	1,05	1,2	24,3	58	20	325	278	0,47	0,41	185	0,5	260	54
Raubekken																			
15	2,98	112	5,0	0,0	5,0	63,7	9,7	10,0	398	2190	2110	3700	3540	13,8	12,7	9900	0,3	19500	5
Løkken																			
16	3,4	58,2	4,0	0,0	3,0	34,4	5,4	5,6	202	1100	1070	1910	1855	6,8	6,5	4971	1,0	9800	7
17	4,3	31,3	3,5	0,0	2,0	20,3	2,9	3,3	100	552	500	933	900	3,5	3,4	2506	0,5	4950	14
18	4,8	17,8	3,0	0,04	1,5	12,3	4,6	2,2	54,1	290	270	520	500	1,7	1,8	1273	0,3	2520	22
19	6,0	11,1	3,0	0,04	1,5	8,7	1,5	1,7	29,6	140	25	260	210	0,86	0,77	657	0,3	1300	28
20	6,3	7,61	3,0	0,03	1,5	6,8	1,3	1,4	16,8	70	21	140	110	0,44	0,40	337	0,3	675	96
Huddings-																			
21	7,39	5,73	1,5	0,3	1,3	7,9	0,41	1,3	14,0	7,8	3	20	13,5	0,17	0,15	27	0,3	64	700
22	7,2	4,91	2,2	0,25	1,2	3,2	0,28	1,4	4,3	8,8	3,1	9	7,8	0,05	0,11	30	0,3	32	700
Lille																			
23	6,71	22,5	1,1	0,078	2,5	26,7	3,8	1,5	87	39	18	2260	2030	4,7	4,5	50	37	560	26
24	6,5	12,9	2,0	0,07	1,8	15,2	2,1	1,4	45,5	20,5	11	1133	1050	2,5	2,3	40	18,6	295	96
Sulitjelma																			
25	6,85	3,34	0,83	0,124	0,96	3,5	0,49	1,5	6,0	33,5	14	40	37	0,14	0,13	47	0,3	150	96
26	4,03	18,5	0,54	0,0	0,85	8,3	4,3	1,4	83,0	1520	1500	1950	1900	3,6	3,4	2020	0,3	4550	10
27	4,5	10,9	1,8	0,0	1,0	6,0	2,3	1,4	43,5	761	740	978	950	2,0	1,7	1065	0,3	2290	16
28	4,9	7,03	2,4	0,04	1,0	4,9	1,4	1,3	23,7	382	360	491	470	1,13	1,0	588	0,3	1160	20
29	5,4	5,11	2,7	0,05	4,3	0,89	1,3	1,3	13,9	192	110	248	220	0,71	0,70	349	0,3	595	31
30	5,9	4,12	0,98	0,05	0,90	4,0	0,64	1,3	8,7	93	25	121	95	0,50	0,40	225	0,3	149	150
Skorovatn																			
31	6,74	9,39	1,25	0,085	0,96	12,9	0,89	1,3	34,0	38	17,5	480	420	1,03	0,99	74	0,3	180	150
elva																			
32	5,32	4,44	4,8	0,008	1,03	3,7	0,53	1,1	16,0	340	290	690	640	1,5	1,38	259	0,3	1240	12
33	5,7	3,82	3,9	0,04	1,1	3,7	0,47	1,2	10,0	171	160	348	335	0,9	0,8	185	0,3	635	21
34	5,9	3,51	3,5	0,05	1,1	3,7	0,44	1,2	7,0	86,5	75	176	163	0,6	0,5	147	0,3	333	96
35	6,1	3,55	3,2	0,05	1,1	3,7	0,43	1,1	5,5	44,3	30	91	70	0,45	0,4	129	0,3	181	150

Tabell 11. Oversikt over det samlede datamaterialet som inngår i undersøkelsen.

4. LITTERATUR

- Alabaster, J. S. and Lloyd, R. (eds.) 1982 Water quality criteria for freshwater fish. 2 nd ed. Butterworth, London, 361 pp.
- Arnesen R. T., Lauritzen B. 1984
Tungmetallens tilstandsform i vann: Nøcvendig å forbehandle filterne. RefBla (NIVA) Nr. 2/84 (1984): 3 - 5.
- Astrue, M., Lecomte J. and Merricam, P. Evaluation of Methods for Speciation of Heavy Metals in Water. Environmental Technology 2 (1981): 1 - 8.
- Borg, H. 1987 Metal fractionation by dialysis - problems and possibilities. Proc. of an Int. Workshop, Sunne, Oct. 15. - 16. 1986. Speciation of Metals i Water, Sediments and Soil Systems. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 190 pp.
- Florence, T. M. and Bateley, G.E. 1977 Determination of Chemical Forms of Trace Metals in Natural Waters with special Reference to Copper, Lead, Cadmium and Zinc. Talanta 24: 151 - 158.
- Grande, 1967 Effect of Copper and Zinc on Salmonide Fishes. Adv. Wat. Pollut. Res. 3: 97 - 111.
- Grande, M., Arnesen, R.T. and Iversen, E.R 1988 Effects on fish of heavy metals from mining activities. Paper presented at Int. Conf. on Control of Env. Probl. from Metal Mines. Røros 20. - 24. juni 1988
- Hem, J. S. and Skougstad, M. W. 1960 Coprecipitation, effects in Solutions containing ferrous, ferric and cupric Ions. US Geol. Survey, Water Supply Paper 1459-E: 95 - 109, 1960
- Shaw, T. L. and Brown, V. M. 1974 The toxicity of some forms of Copper to Rainbow Trout. Water Research 8: 377 - 382.
- SFT 1988 Vannkvalitetskriterier for ferskvann, Statens forurensningstilsyn, Oslo.
- Sprague, J.B. 1968 Promising anti-pollutant: chelating agent NTA protects fish from copper and zinc. Nature 220: 1345 - 1346.