

Norsk institutt for vannforskning

RAPPORT

Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

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

Østlandsavdelingen

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

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5008 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-NIVA A/S

9015 Tromsø
Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 77 68 05 09

Tittel Faktorer som påvirker aluminiumskjemien og dermed vannkvalitetsmålet for laks i Tovdal- og Mandalsvassdraget <i>Reetableringsprosjektet, rapport 2-2000</i>	Løpenr. (for bestilling) 4229-2000	Dato 31.12.00
	Prosjektnr. Undernr. O-971572	Sider Pris 82
Forfatter(e) Atle Hindar, <i>Hans-Christian Teien (IKB-LAK-NLH)</i> , Brit Salbu (<i>IKB-LAK-NLH</i>), Syverin Lierhagen (<i>NINA</i>) og Eivind Oug.	Fagområde Forsuring og kalking	Distribusjon
	Geografisk område Agder	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Direktoratet for naturforvaltning	Oppdragsreferanse 99040030
---	-------------------------------

<p>Sammendrag</p> <p>Kalking av lakseelver skjer etter økologiske og økonomiske prinsipper. Det skal kalkes tilstrekkelig for å oppnå biologiske mål, men heller ikke mer for å gjøre tiltakene så optimale som mulig. Ved reetablering av laks etter kalking er det viktig å finne fram til riktige vannkvalitetsmål. I denne rapporten er det undersøkt hvordan generell vannkvalitet, hydrologi og temperatur påvirker aluminiumskjemien i Tovdals- og Mandalsvassdraget og dermed vannkvalitetsmålet. Vannprøver er tatt på faste steder i vassdragene og under ulike forhold. De er analysert ved tre laboratorier og i tillegg er det gjennomført <i>in situ</i> fraksjonering av Al etter molekylvekt og ladning. Resultatene viser at det er grunnlag for å differensiere vannkvalitetsmålet over året og mellom vassdrag. Høy temperatur (sommer) og høy konsentrasjon av løst organisk stoff (høst) er assosiert med lave konsentrasjoner av giftig Al. Det er viktigere å oppnå tilstrekkelig høy pH på lakseførende strekninger enn det er å kalke høyt oppe i vassdraget. Vannføring hadde svært lav forklaringsgrad for variasjoner i Al-kjemi, men dette skyldes en ikke-lineær sammenheng. Laboratoriemålinger reflekterer ikke nødvendigvis Al-kjemien i vassdraget fordi vannkjemien endres etter prøvetaking.</p>
--

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Forsuring 2. Vassdragskalking 3. Vannkvalitet 4. Aluminium 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Acidification 2. Liming 3. Water quality 4. Aluminium
---	--

Atle Hindar
Prosjektleder

Brit Lisa Skjelkvåle
Forskningsleder
ISBN 82-577-3851-4

Nils Roar Sælthun
Forskningsjef

Reetableringsprosjektet

**Faktorer som påvirker aluminiumskjemien og
dermed vannkvalitetsmålet for laks
i Tovdal- og Mandalsvassdraget**

Forord

Prosjektet "Reetablering av laks i Tovdalsvassdraget og Mandalsvassdraget" ble satt igang våren 1997. På et møte den 3.4.97 ble NIVA bedt om å utarbeide prosjektforslag for prosjekter som kunne gi svar på hvilke vannkvalitetsmål en skulle ha for kalkingen av disse to vassdragene. Forslag ble levert Direktoratet for naturforvaltning den 24.4.97 og det foreliggende prosjektet ble etablert ved brev fra Fylkesmannen i Vest-Agder den 20.8.97.

Gjennomføringen er gjort i samarbeid med Institutt for kjemi og bioteknologi (IKB) - LAK ved NLH og Norsk institutt for naturforskning (NINA). Hans Christian Teien har sammen med William Standring og Lene Sørlie (LAK) samlet vannprøver, foretatt *in situ* fraksjonering og levert parallelle prøver for aluminiumsanalyse til LAK, NINA og NIVA. Brit Salbu har hatt ansvaret for kvalitetsikringen ved LAK. Syverin Lierhagen har hatt ansvaret for analysene i NINA.

Eivind Oug ved NIVA har utført de multivariate analysene. NIVA har hatt ansvaret for prosjektgjennomføring og rapportering. Alle deltakere takkes for samarbeidet.

Grimstad, 31. desember 2000

Atle Hindar

Innhold

Sammendrag	5
1. Innledning	8
2. Materiale og metoder	11
2.1 Stasjonsvalg og prøvetaking	11
2.2 Analysemetodikk	14
2.2.1 I felt	14
2.2.2 På laboratoriet	14
2.3 Databearbeiding	17
3. Generell vannkvalitet (overvåkingsdata)	19
4. Karakteristisk vannkvalitet i denne undersøkelsen	24
4.1 Hydrologi og temperatur ved prøvetaking	24
4.2 Vannkjemi med vekt på aluminiumsfraksjoner	26
4.2.1 Mandalsvassdraget	26
4.2.2 Tovdalsvassdraget	32
5. Vurdering av metoder benyttet ved de tre laboratoriene	39
5.1 pH i felt og på lab	39
5.2 Aluminium i felt og på lab	40
5.3 Hovedforskjeller mellom laboratoriene	43
5.4 Konklusjon metoder	46
6. Fysiske og kjemiske variable som påvirker pH og Al-konsentrasjoner	47
6.1 pH	47
6.2 Forholdet mellom Al-fraksjoner	47
6.3 Al-fraksjoner og andre variable (multiple regresjoner)	48
7. Hovedmønster i datasettet (PCA- og RDA-analyse)	52
7.1 Analyse basert på flest mulige stasjoner og prøvetakingstidspunkt	53
7.2 Analyse basert på flest mulig variable	57
7.3 Analyse med forklaringsvariable	58
8. Oppsummering	62
9. Konklusjon og tilrådinger	64
10. Referanser	65
11. Vedlegg	66

Sammendrag

Både konsentrasjonsnivå og fordeling av ulike Al-forbindelser er viktig for vannkvalitetsmålet for laks og dermed for kalkdosering i vassdrag. Begge disse forholdene kan endres over året fordi pH og konsentrasjon av ligander, særlig løst organisk stoff, endres. Vannkvalitetsmålet kan derfor i teorien variere dynamisk gjennom året. Denne dynamikken forsterkes ved at laksens sensitivitet også endres over året, med smoltstadiet om våren som det mest sensitive.

Det foreliggende prosjektet ble etablert for å undersøke om og i tilfellet hvordan:

- vassdragenes generelle vannkvalitet, hydrologi og temperatur kan bidra til å endre pH-målet for kalking gjennom året ved å påvirke Al-kjemien
- kalking høyt oppe i vassdraget kan påvirke vannkvalitetsmålet (pH) på anadrom strekning ved at Al-kjemien stabiliseres

I denne undersøkelsen er det samlet vannprøver fra 7 og 8 stasjoner i hhv. Mandals- og Tovdalsvassdragene i Agderfylkene under ulike forhold. De er analysert på en rekke variable, spesielt Al-fraksjoner. Tre laboratorier (ved NIVA, NINA og LAK) har benyttet ulike metoder for standard Al-bestemmelse. Ett laboratorium (LAK) har i tillegg benyttet fraksjonering *in situ* mht molekylstørrelse og ladning for å fange opp eventuelle endringer i Al-kjemien fra felt til laboratorium.

Fordi tre ulike laboratorier har analysert "de samme" operasjonelt definerte Al-fraksjonene og ett av dem har inkludert *in situ* fraksjonering og andre fraksjoneringsteknikker, kan informasjon av flere typer framkomme:

- endring i pH og fordelingen mellom Al-fraksjoner over tid fra prøvetaking til laboratorium,
- forskjeller i fordeling mellom Al-forbindelser mellom de tre laboratoriene pga noe ulike betingelser knyttet til analysemetodene
- forskjeller i sammenhengen mellom de målte Al-fraksjonene og generell vannkjemi mellom laboratoriene

Mens de to første punktene har størst interesse for dette prosjektet, er de to siste punktene viktige både for dette prosjektet og som grunnlag for standardisering av Al-analyser. Det vil si at datasettet i seg selv også er egnet til bearbeiding utover de målsettinger som er nevnt over. Det er gjort av Teien et al. (2000).

Prosjektet har vist at:

- 1) vannkvaliteten i de to vassdragene trolig ikke gir tilfredsstillende livsbetingelser for laks uten kalking. Det er fortsatt høye konsentrasjoner av uorganisk monomert aluminium på referansestasjonene. Denne Al-fraksjonen er svært godt korrelert med pH.
- 2) pH er en svært viktig forklaringsvariabel for uorganisk monomert Al og også for de høy- og lavmolekylære fraksjonene. Det viser at det er viktigere å holde pH høy nok enn det er å kalke høyt oppe i vassdraget. Det vil si at kalking høyt oppe i vassdraget bør ha en tilleggsbegrunnelse, for eksempel å ta vare på forsuringsfølsomme organismesamfunn i øvre deler eller å fordele risiko for driftsproblemer på flere kalkdoserere. Unntak fra dette vil være sure og Al-rike tilførsler direkte til anadrom strekning.
- 3) TOC kommer ut som en viktig forklaringsvariabel, og påvirker fordelingen mellom uorganisk og organisk monomert Al i begge vassdrag. I tillegg gir temperatur ved prøvetaking et viktig bidrag til å forklare variasjonen i aluminium. Det vil si at årstidsvariasjonene påvirker aluminiumskjemien. Ved høy temperatur er det forholdsvis lave konsentrasjoner av både uorganisk og organisk monomert Al. Fordi både TOC og temperatur er viktige forklaringsvariable, er det grunnlag for å sette et relativt lavt pH-mål for kalking i sommerperioden og om høsten.

- 4) vannføring bare unntaksvis ga et signifikant bidrag til å forklare variasjonen. Det kan forklares med at vannkjemien kan være helt forskjellig ved oppadgående og nedadgående vannføring. Problemet er at den nåværende modellen med lineær sammenheng mellom vannføring og de variable vi mener den påvirker ikke er egnet.
- 5) TOC-variasjonen vil imidlertid delvis representere de ulike forholdene som råder under varierende vannføringsforhold. I tilfeller med høy vannføring er høy TOC - og Al-konsentrasjon assosiert først og fremst med høymolekylære, organiske Al-former. Det vil si at økende flom ikke krever spesielt høy pH selv om den totale Al-konsentrasjonen øker. Dette viser også at total Al ikke er tilstrekkelig for å forklare vannets giftighet.
- 6) avstanden fra kysten til prøvetaksstedet er viktig både for den generelle vannkjemien og for Al-kjemien. Ukalkede referansestasjoner ligger øverst i vassdraget og vannkvaliteten i vassdragene blir bedre jo nærmere kysten man kommer. Kalking gir høyere pH og mindre uorganisk monomert Al. Men det er også fordi sulfatkonsentrasjon og sjøsaltbidrag er størst nær kysten.
- 7) det skjer en endring fra lavmolekylært uorganisk monomert Al mot lavmolekylært organisk monomert Al ved transport fra felt til laboratorium. Dette er vesentlig. Det tyder på at noe av det uorganisk monomere Al som finnes i elva ikke måles som uorganisk monomert Al i tradisjonelle undersøkelser slik som overvåkingsundersøkelser.
- 8) prøver som har ligget lenge før analyse er så godt stabilisert at sammenhengen mellom Al-fraksjoner og mellom Al-fraksjoner og andre variable (pH) øker. Syretilsettingen før analyse endrer også fordelingen mellom Al-fraksjonene i forhold til det den faktisk var i elvevannet. Spesielt under flommer og ved prøvetaking av vann der en antar at Al-kjemien ikke har nådd stabile forhold (pseudolikevekt) bør fraksjonering utføres i felt.

Vi mener vannføringsvariasjoner påvirker vannkvaliteten, men at denne påvirkningen ikke er lineært korrelert til de vannkvalitetsvariable vi har undersøkt i dette prosjektet. Det er derfor viktig at flomepisoder i enkelte utsatte vassdrag følges kjemisk og biologisk, se Hindar et al. (2000), slik at vi øker kunnskapen om flomdynamikk og biologiske responser.

Summary

Title: Factors affecting aluminium chemistry and water quality targets for Atlantic salmon in the rivers Tovdalselva and Mandalselva.

Year: 2000

Author: A. Hindar, H.-C. Teien, B. Salbu, S. Lierhagen and E. Oug

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN 82-577-3851-4

Both concentrations and distribution of aluminium (Al) species are important for water quality targets for Atlantic salmon and thereby for lime dosing in rivers. These species may change during a year due to changes in pH and ligands, especially dissolved organic matter. Water quality targets may therefore in theory vary in a dynamic fashion during the year. This dynamic feature is even more pronounced when taking the sensitivity of different life stages of the fish into consideration.

This project was established to examine

- how the general water chemistry, hydrology and temperature contribute to change the target pH for liming during the year by affecting Al-chemistry and
- if liming of the upper sections of the watercourse would affect target-pH of the anadromous part of the rivers by stabilising Al-chemistry.

The project has shown that:

- the water quality of the two rivers probably not gives satisfactory living conditions for Atlantic salmon without liming due to high concentrations of inorganic monomeric Al. This Al-fraction is highly correlated to pH.
- The very strong relation between inorganic monomeric Al (representing the most toxic Al-species) and pH suggests that it is more important to use adequate calcite doses to reach target pH than it is to spread the limestone material in the upper parts of the watercourse. The anticipated advantage of stabilising Al-chemistry by this strategy (limedosing in upper parts) is probably less important.
- TOC is an important explanatory variabel by affecting the distribution between inorganic and organic Al-species. Also, temperature gives important contributions to the variation of these species, suggesting that time of the year is important for Al-chemistry. This finding strengthens the basis for lower target-pH during summer and autumn.
- Discharge had a low and in few cases a significant contribution to the variations in water quality. We think this is due to the non-linear relationship between this explanatory variabel and water chemistry. Another representation of discharge in the analyses would probably improve the contribution. However, higher Al during flow seems to mainly be correlated to an increase in organic Al-species, making this increase less harmful for fish.
- Distance from the coast is an important explanatory variabel for Al-chemistry and in general for several water chemistry parameters due to the gradient in acid/limed water, but also due to gradients in sea salt influence.
- Low-molecular weight inorganic monomeric Al changes over time towards organic monomeric species due to a storage effect. This time-dependant change is important when interpreting Al-data from laboratory analysis. The pseudo-equilibrium that is achieved after storing improves the relation between laboratory data, but this may be of minor relevance.

In spite of analyses that indicate the contrary, our opinion is that changes in water chemistry, especially related to concentration and distribution of Al-species, is triggered by changes in water flow. We suggest investigations on how flow dynamics affect water chemistry and biological responses.

1. Innledning

Forsuring har ført til omfattende skader på fiskebestander i norske laksevassdrag (Hesthagen og Hansen 1991), og forsøk med kalking av større vassdrag er utført fra 1985. Audna i Vest-Agder var det første kalkede forsøksvassdraget, med igangsetting av to større doseringsanlegg i november 1985 (Hindar et al. 1987). I Vikedalselva ble ett kalkingsanlegg igangsatt mars 1987 (Hindar et al. 1989; Hindar og Henriksen 1992). Fra midten av 1990-tallet ble det mulig med kalking av større vassdrag innenfor den ordinære kalkingsvirksomheten pga økning i kalkingstilskuddene. I år 2000 kaltes omlag 20 lakseførende eller tidligere lakseførende vassdrag.

Kalkingen av hele Tovdalsvassdraget startet i oktober 1996, mens kalkingen av Mandalsvassdraget startet sommeren 1997. Siden begge vassdragene hadde mistet sin laksebestand og erfaringen med å bygge opp en ny stamme i slike vassdrag var liten, ble det såkalte Reetableringsprosjektet¹ igangsatt. Innenfor rammen av dette prosjektet gjennomføres forskning, utredning og kultiveringstiltak.

Fullkalking av store vassdrag trekker betydelige ressurser, og det er viktig å finne fram til økologisk og økonomisk optimal vannkvalitet. Vannkvalitetsmålet sammen med driftskontroll av kalkdoseringsanlegg skal sikre god nok vannkvalitet (være økologisk begrunnet) samtidig med at en unngår å bruke mer kalk enn nødvendig (være økonomisk begrunnet). pH brukes som vannkvalitetsmål fordi pH-verdien kan være et godt mål på vannets giftighet og fordi pH samtidig varierer systematisk med kalktilsetningen. Det er derfor også mulig å styre kalkdoseringen etter pH (Hindar og Henriksen 1992).

Siden det er uorganiske aluminiumsformer som gir den primære giftvirkningen hos fisk i surt vann, er det viktig at pH-målet knyttes så nært opp til Al-konsentrasjon og fordelingen av Al-forbindelser som mulig. I klart vann er konsentrasjonen av den antatt giftigste Al-fraksjonen hovedsakelig en funksjon av pH, men mange faktorer påvirker konsentrasjon og fordeling av Al-forbindelser i vassdrag, og disse faktorene endres over tid. Kunnskap om denne dynamikken og forskjeller i toleranse hos de ulike livsstadier hos laks overfor surt, Al-holdig vann kan gi bedre grunnlag for å komme fram til riktig vannkvalitet.

Det er vist at vannkvalitetsmålene for laks bør være spesielt strenge når laksen omstilles til et liv i sjøvann, dvs. under smoltifiseringsperioden om våren (Staurnes et al. 1996). I denne perioden skjer det store fysiologiske endringer og selv lave konsentrasjoner av uorganisk aluminium kan være problematiske. Lave konsentrasjoner kan gi fysiologiske effekter som ikke nødvendigvis har dødelig utgang i elva, men sjøvannstoleransen kan reduseres. Dette kan føre til lavere overlevelse i sjøen, redusert tilbakevandring av laks og dermed en svekket bestand. Disse siste leddene i virkningskjeden er imidlertid dårlig dokumentert.

Aluminium (Al) kan opptre i en rekke tilstandsformer i vann. Al kan foreligge som enkle lavmolekylære kationer, være kompleksbundet med uorganiske og organiske ligander, foreligge som polymere, kolloider eller partikler. De treverdige kationene (Al^{3+}), som gjerne dominerer i klart vann ved pH-verdier under 5.0, hydratiseres (endres gradvis mot lavere positiv ladning) etterhvert som pH stiger. Ved pH høyere enn 7 foreligger Al som aluminat, et negativt ladd Al-ion. De ulike Al-tilstandsformene har forskjellig løselighet som varierer med temperatur og pH, og ved pH ca. 6.5 er løseligheten av Al minst. Ved å endre pH i vannet fra lav pH til pH 6.5 vil Al polymerisere og danne større kjeder med økende molekylvektstørrelse og avtakende ladning. Den begynnende polymeriseringen kan gi spesielt stor giftvirkning for fisk ved at overgangsproduktene (Al-polymere) som dannes er svært reaktive overfor fiskegjellene.

¹ Reetableringsprosjektet ble startet våren 1997 med en styringsgruppe, et kultiveringsutvalg og en FoU-gruppe. Direktoratet for naturforvaltning finansierer undersøkelser og kultiveringstiltak.

I sure, stabile vannforekomster avsettes Al-kationer på fiskegjeller, men fisken kan kvitte seg med Al gjennom slimutsondring. I ustabile blandsoner avsettes reaktive Al-polymere raskt slik at avslimingen ikke blir effektiv (Kroglund et al. 1998). Giftvirkningen til Al er derfor bestemt av hvilke Al-tilstandsformer som foreligger i vannet og om det skjer polymerisering (Rosseland et al. 1992).

Analyseteknikkene blir avgjørende for karakterisering av vannets giftighet. For det første bør de skille mellom ulike Al-fraksjoner og det er viktig at metodikken fanger opp ustabile former slik at giftvirkningen ved polymerisering kan påvises. Dette forutsetter at fraksjonering utføres *in situ*, dvs. på stedet der vannprøvene tas. De analyseteknikker som finnes i dag er basert på fraksjonering mhp. molekylvektstørrelse og reaktivitet og er operasjonelt definert, dvs. at det vi måler er avhengig av separasjonsteknikkene. Ved å kombinere disse teknikkene, slik det gjøres i dette arbeidet, kan en komme nærmere en forståelse av hvilke Al-former som finnes i vannet, både før og etter kalking. Bestemmelse av molekylstørrelse og reaktivitet står sentralt, se metodekapittelet.

Både konsentrasjonsnivå og fordeling av ulike Al-forbindelser vil være viktig for vannkvalitetsmålet, og begge disse forholdene kan endres over året fordi pH og konsentrasjon av ligander, særlig løst organisk stoff, endres. Det er derfor klart at vannkvalitetsmålet i teorien kan variere dynamisk gjennom året. Denne dynamikken forsterkes ved at laksens sensitivitet også endres over året, med smoltstadiet om våren som det mest sensitive.

Det er problematisk å styre et kalkdoseringsanlegg etter en slik variasjon i vannkvalitetsmål fordi det er ressurskrevende å måle endringene kontinuerlig. Bakgrunnen for denne undersøkelsen har derfor blant annet vært å undersøke om toksisitet og dermed vannkvalitetsmål endres systematisk med lett målbare miljøvariable, f.eks. i et sesongmønster. Det er kjent at temperatur og tid er avgjørende for kjemiske reaksjoner, også for Al-kjemien. Ved lave temperaturer reduseres reaksjonshastigheten i vann slik at reaktive Al-polymere har lengere levetid før vannet avgiftes. Økt reaksjonstid kan kompenseres ved høyere pH, som påskynder reaksjonene, slik som vist for vann fra Suldalslågen (Kroglund et al. 1998; Teien et al. 2000).

Hydrologi antas å være svært viktig for giftighet av Al fordi tilrenningen av f.eks. organisk bundet Al kan variere med vannføring. Høy vannføring kan gi økt tilførsel og konsentrasjon, men også føre til fortykning av ionene i vann og på den måten redusere giftigheten av vannet. Det er likeledes grunn til å tro at vannkvaliteten endres sterkt i løpet av en flomepisode. Lett tilgjengelige basekationer og organiske stoffer vaskes ut av jordsmonnet først og tilrenningsvannet kan etter hvert bli mer preget av hydrogen- og Al-ioner. Tidlige vårflokker kan trolig inneholde større konsentrasjoner av giftige Al-tilstandsformer enn det enn finner under høstflokker.

Det antas at avsyring med kalk høyt oppe i vassdraget (langt fra anadrom strekning) kan være med å stabilisere Al-kjemien, i den forstand at de kjemiske prosesser Al deltar i vil nå en pseudolikevekt (er avgiftet) før vannet når lakseførende strekning. Nye tilførsler langt nede i vassdraget kan imidlertid være tilstrekkelig til å gjøre vannkvaliteten uakseptabel for laks i perioder, særlig hvis den sure tilrenningen fra sidefelt er dominerende på anadrom strekning. Det kan i perioder være tilfellet i både naturlige (Kaste, Lygna,) og regulerte vassdrag (Hindar 1999; Hindar et al. 1999; Kroglund et al. 1998; Vosso).

Elvenes generelle vannkvalitet og variasjonen i vannkvaliteten setter grenser for hvor stor effekt miljøvariable har på toksisitet og vannkvalitetsmål. Variasjonen i løst organisk materiale vil påvirke kompleksbindingen med Al, og et klarvannsvassdrag vil kunne være langt mer toksisk enn et humøst vassdrag med samme pH og total Al-konsentrasjon. Vi vil derfor også legge vekt på å beskrive vassdragenes generelle vannkvalitet og endringen i denne de siste 15 årene. Den generelle reduksjonen i nedfallet av forsurende forbindelser (SFT 1999) vil være viktig fordi mobiliseringen av Al kan være redusert og lading- og dermed bindingsforhold i jord endret.

Det foreliggende prosjektet er etablert for å undersøke om og i tilfellet hvordan:

- vassdragenes generelle vannkvalitet, hydrologi og temperatur kan bidra til å endre pH-målet for kalking gjennom året ved å påvirke Al-kjemien
- kalking høyt oppe i vassdraget kan påvirke vannkvalitetsmålet (pH) på anadrom strekning ved at Al-kjemien stabiliseres

I denne undersøkelsen er det samlet vannprøver i vassdragene under ulike forhold og det er analysert på en rekke variable, spesielt Al-fraksjoner. De tre involverte laboratoriene har benyttet ulike metoder for standard Al-bestemmelse. Ett laboratorium har i tillegg benyttet fraksjonering *in situ* mht molekylstørrelse og ladning for å fange opp eventuelle endringer i Al-kjemien fra felt til laboratorium. Resultater som oppnås ved de ulike metodene er sammenliknet for å komme fram til en anbefalt analytisk strategi (Teien et al. 2000). Metodevurderingene fra dette arbeidet er også anvendt i denne rapporten.

2. Materiale og metoder

2.1 Stasjonsvalg og prøvetaking

Tovdals- og Mandalsvassdraget er begge store sørlandsvassdrag med nedbørfeltarealer på hhv. 1885 og 1809 km². Spesifikk avrenning er hhv. 34.5 og 47.6 l/s/km², som vil si at Mandalsvassdraget er det mest vannrike av de to. Middelvannføringen er hhv. 65 og 85.5 m³/s. Mens Mandalsvassdraget er sterkt regulert, særlig i øvre del, er dette i mindre grad tilfelle i Tovdalsvassdraget.

I begge vassdrag gjennomføres vannkjemisk overvåking som del av statlig program for forurensningsovervåking (SFT 1999). Data fra dette programmet er brukt i denne rapporten for å karakterisere status og endringer i vannkjemien.

Kalkingsstrategien i begge vassdrag er hovedsakelig basert på store kalkdoseringsanlegg, se DN's årsrapporter fra kalkingsvirksomheten (DN 2000). Flere av disse er plassert relativt høyt oppe i vassdraget (se **Figur 1** og **Figur 2**). For å teste hvordan de ulike tilstandsformer av Al endres nedover i vassdragene under ulike forhold, er det tatt vannprøver på en rekke steder (**Tabell 1**) og på ulike tidspunkt (**Tabell 2**). Det er valgt referansestasjoner i begge vassdrag og stasjoner som representerer vannkvaliteten i de ulike vassdragsavsnitt. Prøvetakingen har skjedd i perioder med ulik temperatur og ulike hydrologiske forhold, se **Tabell 2** og **Tabell 3**.

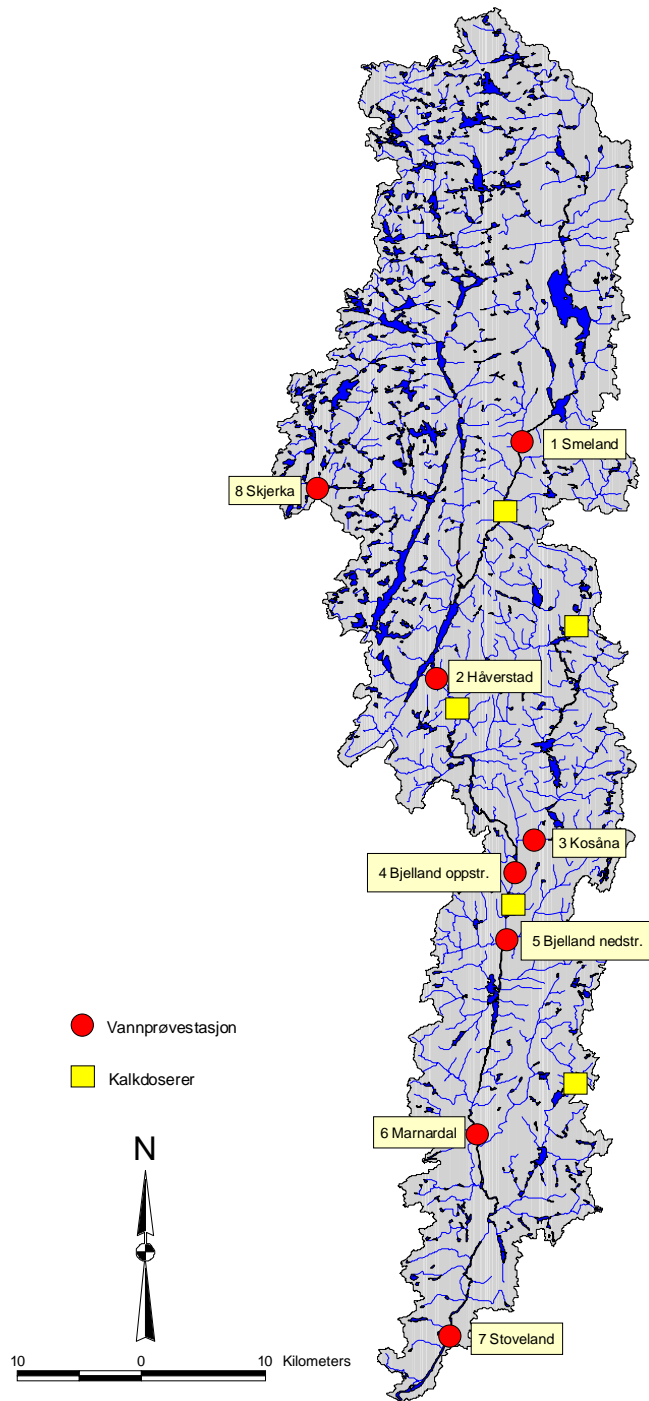
I prøvetaksperioden har en hatt som mål å produsere en generelt god vannkvalitet for forsureningsfølsomme organismer og de fiskestadier som har vært representert i vassdragene (etter utsetting). Det ble satt ut lakseunger i begge vassdrag i undersøkelsesperioden (Johnsen 1998), men en antar at det ikke ble produsert smolt. Derfor var vannkvalitetsmålet ikke høyere enn pH 6.0.

Stasjon 3 i Mandalsvassdraget representerer et stort sidevassdrag (Kosåna; 220 km²), som ved enkelte tidspunkt har betydelig avvikende målinger fra de andre stasjonene. Med utgangspunkt i den prøvetaksstrategien som er fulgt er det ingen referanser fra før kalking, dvs. det er ikke gjort en tilsvarende prøvetaking før kalking.

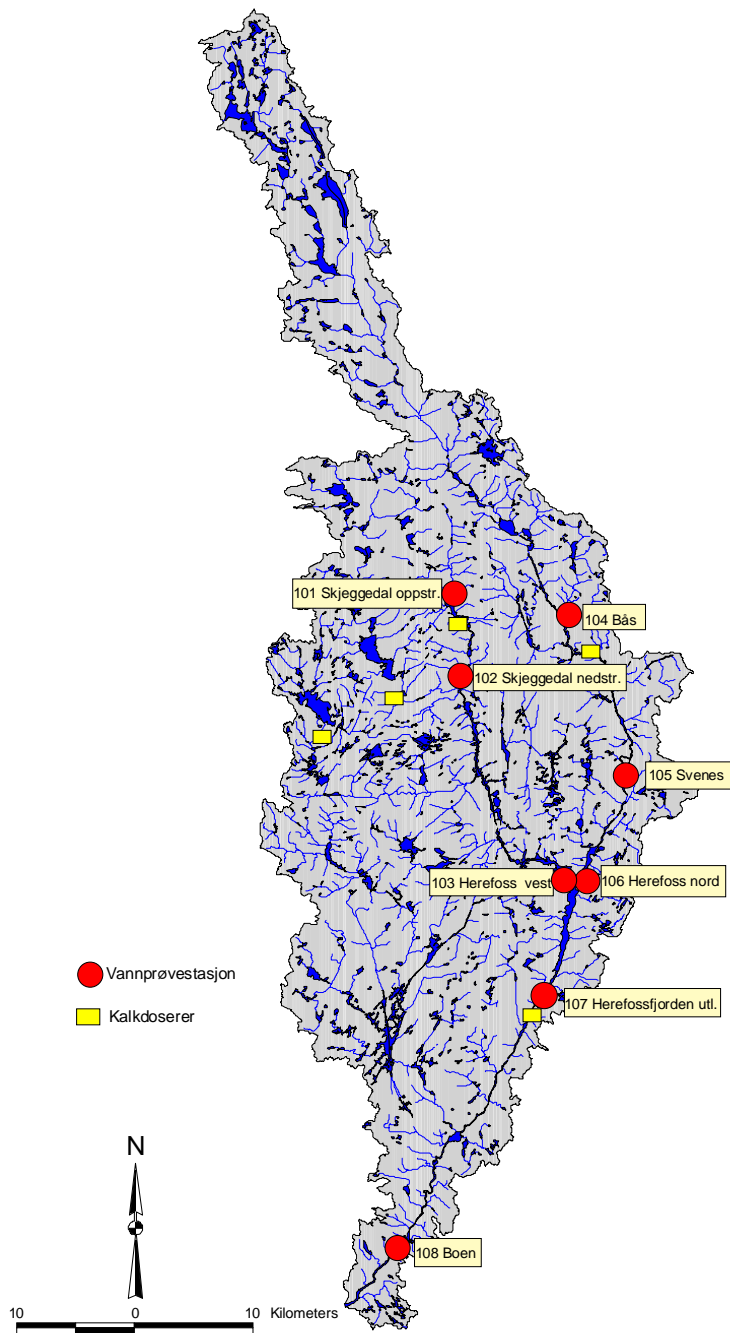
Tabell 1. Lokalteter for prøvetaking med stasjonsnummer og UTM-koordinater. Stasjonene er karakterisert i forhold til om de er plassert i hoved(H)- eller bi(B)elv.

St. nr.	Mandalsvassdraget	Hoved(H)- eller bi(B)-elv	UTM ØV NS
1	Smeland, oppstrøms kalkdoserer (REF)	H	4104 65038
2	Håverstad, oppstrøms kalkdoserer	H	4080 64860
3	Kosåna (tilløp)	B	4145 64780
4	Bjelland, oppstrøms kalkdoserer	H	4139 64728
5	Bjelland, nedstrøms kalkdoserer	H	4139 64718
6	Marnardal, klekkeriet	H	4135 64536
7	Stoveland	H	4136 64434
St. nr.	Tovdalsvassdraget*		
101	Skjeggedal, oppstrøms kalkdoserer (REF)	B	4472 65139
102	Skjeggedal, nedstrøms Kalkdoserer	B	4513 65052
103	Herefoss innløp fra vest (utløp kraftverk)	B	4613 64878
104	Bås (REF)	H	4589 65097
105	Svenes	H	4649 64978
106	Herefoss, innløp fra nord	H	4616 64879
107	Herefossfjorden, utløp (før kalkdoserer)	H	4607 64797
108	Boenfossen	H	4496 64566

* Stasjon 101-103 i Uldalsgreina er her betraktet som bielv og Tovdalsgreina i øvre del som hovedelv.



Figur 1. Mandalsvassdragets nedbørfelt med prøvetakingsstasjoner. Kalkdoseringsanlegg er indikert med firkanter.



Figur 2. Tovdalsvassdragets nedbørfelt med prøvetakingsstasjoner. Kalkdoseringsanlegg er indikert med firkanter.

2.2 Analysemetodikk

2.2.1 I felt

I felt er pH målt med PHM80 Portable pH meter med radiometer elektrode PHC2005. Konduktivitet (ledningsevne) og temperatur er målt med Conductivity meter LF 323. Referansetemperatur for konduktivitet var satt til 25°C.

For å få informasjon om molekylvektfordeling er det benyttet hul-fiber ultrafiltrering, mens ekstraksjon og ionebytting er benyttet for å gi informasjon om reaktivitet. Ved *in situ* (på stedet, dvs. ved elvebredden) fraksjonering av vann ble ulike fraksjoneringsteknikker benyttet; hul-fiber ultrafiltrering, ekstraksjon og kationbytterkromatografi. En utdypende metodeforklaring er gitt under laboratoriebeskrivelsene til LAK.

Det ble samlet vannprøver fra flest mulig forskjellige situasjoner gjennom året, noe som medførte problemer med *in situ* fraksjonering. Ved enkelte prøveinnsamlinger var det svært kaldt og utstyr og kjemikalier for feltfraksjonering frøs. Datasettet er derfor noe mangelfullt. Fra de ulike feltstasjonene ble det også samlet vann på 0.5 L og 2 L plastflasker. Disse ble sendt til Norsk institutt for vannforskning (NIVA), Norsk institutt for naturforskning (NINA) og Laboratorium for analytisk kjemi (LAK).

2.2.2 På laboratoriet

På laboratoriene ble vannprøvene spesielt analysert mhp ulike aluminiumtilstandsformer og pH. Ved NIVA ble det også analysert mhp. generelle vannkvalitetsparametere.

Prinsipp for Al-bestemmelse ved NIVA:

Prøvene som ble sendt inn til laboratoriet ble analysert mhp:

pH, konduktivitet, alkalitet, Ca, Mg, Na, K, SO₄, Cl, NO₃, TOC (totalt organisk karbon), Al-a (total Al), RAl (reaktivt Al), ILAl (ikkelabilt Al), Si, Fe og Mn. LAl (labilt Al) er beregnet som differansen mellom RAl-ILAl. Kolloidalt Al (Al/c) er beregnet som differansen mellom Al-a og RAl. pH ble målt innen ett døgn etter ankomst av prøvene.

Al-a (Al/A; NS 4799; NIVA-metode E 3-1)

Fotometrisk bestemmelse av aluminium med pyrokatekolfiolett på Skalar Autoanalysator.

Denne metoden gjelder for bestemmelse av aluminium i naturlig og forurenset ferskvann. Nedre bestemmelsesgrense er 5 µg/l. Den maksimale aluminiumkonsentrasjon som kan bestemmes uten fortykning er 500 µg/l Al.

Prøvevolumet tilsettes en del til hundre deler av 4 M svovelsyre og lagres ved romtemperatur slik at de fleste Al-forbindelser omgjøres til reaktivt Al. Al som sitter på leirpartikler eller andre tungt løselige forbindelser av Al kommer ikke med i analysen. Det gjør derimot syreløselig kompleksert Al. Al bestemmes deretter som for RAl og ILAl.

RAl og ILAl (AL/R og AL/IL; NIVA-metode E 3-2)

Fotometrisk bestemmelse av reaktivt og ikke-labilt aluminium med Skalar Autoanalysator.

Metoden gjelder for bestemmelse av de to operasjonelt definerte aluminiumsfraksjonene reaktivt og ikke-labilt aluminium i naturlig ferskvann. Reaktivt aluminium (heretter benevnt RAl) gir et tilnærmet mål på totalt monomert aluminium. Ikkelabilt aluminium (heretter benevnt ILAl) gir et tilnærmet mål på organisk monomert aluminium. Differansen RAl-ILAl, kalt labilt aluminium (LAl), gir et tilnærmet mål på uorganisk monomert aluminium. Nedre bestemmelsesgrense er 5 µg/l. Den maksimale aluminiumkonsentrasjon som kan bestemmes uten fortykning er 500 µg/l Al.

Reaktivt aluminium bestemmes direkte i ukonserverte prøver. Ikke-labilt aluminium bestemmes på samme måte etter at prøven har passert en Amberlite kationbytter. Ionebytteren holder tilbake enkle Al-ioner, såkalt uorganisk monomert aluminium eller labilt aluminium, slik at det som slipper gjennom kolonnen er den ikke-labile fraksjon.

Aluminium reagerer med pyrokatekolfiolett ved pH 6.0 - 6.2 under dannelse av et blåfarget kompleks. Absorbansen måles ved 580 nm. Selve bestemmelsen utføres med auto-analysator; Skalar San Plus Autoanalysator, med Skalar Autosampler San System 1070, Skalar Module holder/pump San System 4000, Skalar Matrix photometric detector SA 6250-02, Skalar Controller San System 8600, Sdkalar Autodiluter SA 1091-02, Skalar 16 channel data processing package type 8600.

Før kompleksdannelsen, og som første trinn i autoanalysatoren, tilsettes 2 M saltsyre til prøven. Ved at prøven pumpes ved 2 ml/min og syren ved 0.1 ml/min får prøven en molaritet på 0.1 M, som tilsvarer pH 1.0. Av en totaltid i autoanalysatoren (fram til detektoren) på 3 min. anslås at prøven har denne pH-verdien i 1 min.

Prinsipp for Al-bestemmelse ved NINA:

Prøvene som ble sendt inn til laboratoriet ble analysert mhp. følgende: pH, TrAl (total Al), TmAl (tot. kompleksreaktivt Al), OmAl (tot. negativt ladd/nøytralt Al). pH ble målt samtidig med Al-analysene, dvs. opptil flere uker etter prøvetaking. UmAl (tot. positivt ladd Al) er beregnet som differansen mellom TmAl og OmAl. PkAl (totalt partikulært/kolloidalt Al) er beregnet som differansen mellom TrAl og TmAl.

TrAl (NS 4799; NINA-metode i23Al.doc)

Spektrofotometrisk bestemmelse av aluminium med pyrokatekolfiolett på Alpkem Superflow 3590, kombinert FIA og autoanalysator. Denne metoden gjelder for bestemmelse av aluminium i naturlig og forurenset ferskvann. Nedre bestemmelsesgrense er 6 µg/l. Den maksimale aluminiumkonsentrasjon som kan bestemmes uten fortyning er 500 µg/l Al.

Prøvevolumet tilsettes en del til 11 deler av 1.1 M saltsyre og lagres ved romtemperatur (i minimum 48 timer), slik at de fleste Al-forbindelser (også organiske komplekser) omgjøres til monomert Al/reaktivt Al. Al som sitter på leirpartikler eller andre tungt løselige forbindelser av Al kommer ikke med i analysen. Interne parallellanalyser med atomabsorpsjon har vist at for de vannprøvene som omfattes av denne rapporten kan TrAl betraktes som en total analyse av Al.

Aluminium reagerer med pyrokatekolfiolett ved pH 6.0 - 6.2 under dannelse av et blåfarget kompleks (om syretilsetting, se under). Absorbansen måles ved 580 nm. Selve bestemmelsen utføres med Alpkem superflow 3590.

TmAl og OmAl (NINA-metode i22FAL.doc)

Spektrofotometrisk bestemmelse av TmAl og OmAl med Alpkem Superflow 3590. Metoden gjelder for bestemmelse av de to operasjonelt definerte aluminiumsfraksjonene totalt monomert (TmAl) og organisk monomert aluminium (OmAl) i naturlig ferskvann. Differansen TmAl – OmAl er kalt uorganisk monomert aluminium (UmAl). Nedre bestemmelsesgrense er 6 µg/l. Den maksimale aluminiumkonsentrasjon som kan bestemmes uten fortyning er 500 µg/l Al.

Disse fraksjonene bestemmes direkte i ukonserverte prøver. Organisk monomert aluminium bestemmes på samme måte etter at prøven har passert en Amberlite kationbytter. Ionebytteren holder tilbake enkle Al-ioner, såkalt uorganisk monomert aluminium eller labilt aluminium, slik at det som slipper gjennom kolonnen er den organisk monomere fraksjon. Aluminium analyseres i hovedsak som for TrAl.

Tidligere, før midten av 1993, tilsatte NINA syre til prøven før kompleksdannelsen. Samme syre, syrestyrke og innblanding (til pH 1.0 i prøven) som ved NIVA ble brukt, men reaksjonstiden var bare 10 sekunder (og ikke ett minutt, som ved NIVA). Etter 1993, og dermed også i dette prosjektet, tilsettes ikke syre før kompleksdannelsen ved NINA. Dette er en vesentlig forskjell mellom NINA og NIVAs laboratorier.

Prinsipp for Al-fraksjonering og bestemmelse ved LAK:

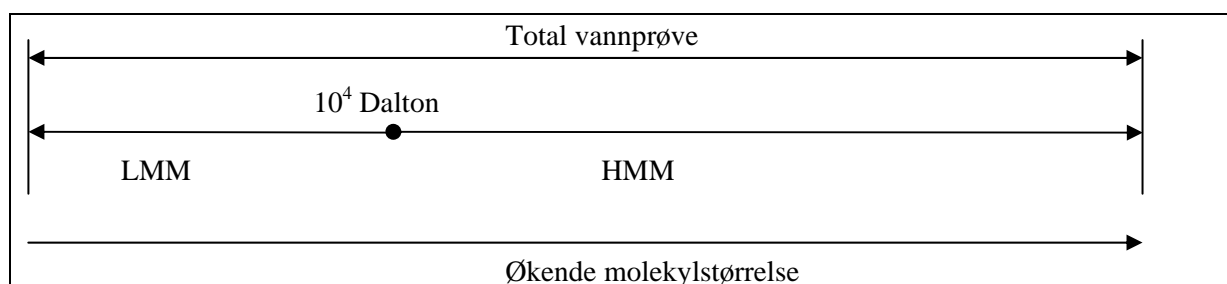
LAK utførte *in situ* fraksjonering av Al i felt og tok med 2 l prøver for fraksjonering i laboratoriet. Plastflasker som ble benyttet til innsamling av vannprøvene var syrevasket med 1.5 M HNO₃ og skylt med milliQ-vann.

Analysene omfattet pH (målt i felt og på lab), konduktivitet, Al_T og Al_r (total Al ved hhv. ICP eller ekstraksjon), Al_c (totalt partikulært/kolloidalt Al), Al_a (tot. kompleksreaktivt Al), Al_o (tot. negativt ladd/nøytralt Al), Al_i (tot. positivt ladd Al). De ulike Al-tilstandsformene er også fraksjonert med hensyn til størrelse i lav- (LMM) og høy (HMM) molekylære former vha hulfiber ultrafiltrering. En mer detaljert framstilling av analysemetodikken ved LAK er gjengitt under.

Størrelsesfraksjonering

Hulfibersystemet ble plassert ved den enkelte stasjon, og ved hjelp av en peristaltisk pumpe ble vannet pumpet direkte fra ca. 0.5 meters dyp i elva til molekylvektdiskriminatoren (*in situ* prøvetaking og fraksjonering). I dette arbeidet ble fibre med nominell molekylvektgrense på 10000 Dalton benyttet for å skille lavmolekylært (LMM; low molecular mass) fra høymolekylært (HMM) aluminium (**Figur 3**). Fiberens filtreringshastighet uten trykk var 300-400 ml/min. Minst 0.5 l ultrafiltrat ble benyttet til å kondisjonere systemet før uttak av prøve til analyse.

For å skille mellom ulike Al-former mhp molekylvektstørrelser og reaktivitet samtidig ble en kationbytter (Amberlit, se nedenfor) direkt koplet til ultrafiltratslangen. Systemet fungerer derfor som *in situ* prøvetaking med direkte fraksjonering av molekylvektklasser med positive eller nøytrale/negative ladninger.



Figur 3. Prinsipp for inndeling i molekylvektklasser.

Følgende totalkonsentrasjoner av Al i forhold til molekylvekt er bestemt:

1. Total syrereaktivt konsentrasjon av Al: Al_T.
Vannprøven er surgjort til pH 1 med HNO₃ og lagret minst 2 dager før Al er bestemt vha ICP (induktivt koplet plasmaemisjonsspektroskopi).
 2. LMM (low molecular mass) Al_T
Vannprøven er ultrafiltrert (MM < 10⁴ Dalton) og den lavmolekylære Al-fraksjonen er surgjort og bestemt vha ICP.
 3. HMM Al_T = Al_T - LMM Al_T
- ICP hadde en deteksjonsgrense på ca. 15 µg/L.

Fraksjonering mhp reaktivitet:

Ekstraksjon og ionebytterkromatografi benyttes for å fraksjonere ulike aluminiumsformer mhp reaktivitet. Konsentrasjonen av Al i de ulike fraksjonene bestemmes fotometrisk.

Reaktivt Al, Ala, kompleksbindes med Hydroksyquinoline og komplekset ekstraheres med Metylisobutylketon. Al i den organiske fasen måles vha. spektrofotometer (Shimadzu UV-1601). Absorbansen måles ved 395 nm og det korrigeres for jern ved å måle absorbansen også ved 600 nm. Metoden har en deteksjonsgrense på 5 µg/L.

Positivt ladde Al-tilstandsformer (Ali) bestemmes vha kationbytterkromatografi hvor disse tilstandsformene holdes igjen på ionebytteren. Ved hjelp av en peristaltisk pumpe ble vannet pumpet til en ionebytterkolonne med Amberlite IR på Na-form. Eluatet fra kationbytterkolonnen ble ekstrahert og nøytralt eller negativt ladd Al, Alo, ble bestemt spektrofotometrisk. Hastigheten gjennom kolonnen var 3.8 ml/min og ionebyttermassen var pH-justert slik at den ikke varierte mer enn ±0.5 pH-enheter i forhold til vannprøven.

Differansen mellom Ala og Alo angir konsentrasjonen av positivt ladd aluminium (Ali).

Fraksjoneringsmetoden gir følgende fraksjoner (**Figur 4**):

Al_r = total syreaktivt Al

Ala = totalt ekstraherbart reaktivt Al

Alc = kolloidalt Al (Al_r -Ala), blir reaktivt ved syretilsetning

Alo = ekstraherbart Al i ionebyttet vann, nøytralt eller negativt ladd Al

Ali = ekstraherbart positivt ladd Al (Ali = Ala - Alo), tilbakeholdt på kationbytteren

Al _r totalt aluminium		
Ala totalt reaktivt aluminium		Alc partikulært/ kolloidalt aluminium
Alo uladd og negativt ladd aluminium	Ali positivt ladd aluminium	

Figur 4. Oversikt over Al i ulike ekstraksjons-og ionebytterfraksjoner, analysert ved LAK.

Ved å kombinere hul-fiber ultrafiltrering, ekstraksjon og ionebytting får vi informasjon om molekylvektfordeling og ladningsforhold både i en total prøve og i et ultrafiltrat. Ultrafiltrert vann ble transportert direkte fra hul-fiber til kationbytter via en peristaltisk pumpe, slik at Al ble fraksjonert mhp. størrelse og ladning samtidig, både i felt og på laboratoriet. På denne måten kan størrelsesfraksjonert Al, total Al, LMM Al og HMM Al knyttes direkte til reaktivitet (Al_r, Alc, Ala, Alo, Ali).

2.3 Databearbeiding

Relasjoner mellom enkeltvariable, slik som aluminiumsfraksjoner og pH, er vist ved enkle eller multiple regresjons- og korrelasjonsanalyser. Sammenliknende analyser er gjort ved variansanalyser, ANOVA. Signifikansnivået for disse analysene er satt til 1%, dvs. p<0.01, hvis ikke annet er oppgitt. Beregningene er utført i statistikkprogrammet Statgraphics Plus 3.1, men også Excel er brukt til framstilling av kurver og regresjoner. For å illustrere hvordan verdiene for enkeltvariable har variert på målestasjonene i undersøkelsesperioden, er det brukt såkalte Box-and-Whisker Plot.

For å karakterisere hovedtrender og vise relasjoner mellom grupper av parametre ble flervariabel-analyser ('multivariate metoder') dvs. prinsipal komponent-analyse (PCA) og 'redundansanalyse' (RDA) benyttet. Prinsipal komponent-analyse er en teknikk hvor variable og prøver behandles under ett slik at relasjoner mellom prøver og variable kan illustreres samtidig. Videre kan det beregnes hvor betydningsfulle de enkelte mønstrene er. I denne undersøkelsen har vi benyttet PCA til å belyse hvordan de ulike aluminiumsfraksjonene forholder seg til hverandre og til andre vannkvalitetsparametre, og til å sammenligne stasjoner og prøver. RDA er en beslektet teknikk hvor variablene sammenholdes med et eget datasett som representerer faktorer som kan 'forklare' mønstrene. Vi har her benyttet RDA for å avgjøre i hvilken grad faktorer som vannføring, temperatur og organisk materiale har betydning for aluminiumsfraksjonene. I begge analysene presenteres resultatene i plott av koordinatsystemer. Nærmere om tolkningen av plottene er gitt sammen med presentasjonen av analyseresultatene.

3. Generell vannkvalitet (overvåkingsdata)

I dette kapittelet karakteriseres vannkvaliteten i vassdragene ved hjelp av data fra statlig program for forurensningsovervåking for de siste 15 årene. Alle data her er analysert ved NIVAs laboratorium.

Som bakgrunn for de data som er samlet i dette prosjektet har vi valgt å bruke data fra overvåkingsstasjonene nederst i vassdraget (Marnardal i Mandalsvassdraget og Boenfossen i Tovdalsvassdraget). Vi gir en karakteristikk av vannkvaliteten og den endringen som har skjedd de siste årene. For Mandalsvassdraget eksisterer det data helt tilbake fra 1964 og i Tovdal fra 1967, men bare pH ble målt helt fram til det statlige overvåkingsprogrammet startet i 1980. Da ble alle hovedioner inkludert. Fra 1984 er det målt Al-fraksjoner og fra 1985 TOC ved disse stasjonene.

Vannkvaliteten i begge vassdragene var gjennom hele 1980-tallet svært dårlig for laks, men har gradvis endret karakter fra ca. 1990 og fram til kalkstart i 1996/97. Måleseriene er derfor splittet i tre; perioden 1984/85-1989; 1990-1996/97 og 1996/97-1998/99.

Endringene over tid i reaktivt (RAI) og labilt (LAI) Al fra 1984 til 1998/99 og forholdet mellom LAI og pH er vist i **Figur 5** og **Figur 6**. I **Figur 7** er forholdet mellom pH og hhv. labilt Al og TOC sammenliknet for de to vassdragene. Flere forhold er av interesse i dette materialet, men først skal vi karakterisere vannkvaliteten.

Mandalsvassdraget fram til kalking hadde middel-pH på 4.8 i perioden 1985-1989, og pH var signifikant ($p < 0.01$), men svakt økende til 4.9 i perioden fram til kalkingsstart sommeren 1997. Labilt Al var svært variabel, med middel- og medianverdier på 120 $\mu\text{g/L}$ i den første delen av perioden før kalking, signifikant avtakende til 100 $\mu\text{g/L}$ i den andre perioden. Verdier på opp mot 200 $\mu\text{g/L}$ ble registrert i hele perioden før kalking.

Tovdalsvassdraget fram til kalking hadde middel-pH på 4.9 i perioden 1985-1989, men signifikant økende til 5.2 i perioden 1990 og fram til kalkingsstart høsten 1996. Labilt Al var svært variabel, med middel- og medianverdier på 140-150 $\mu\text{g/L}$ i den første delen av perioden før kalking, dvs. signifikant ($p < 0.05$) høyere enn i Mandalsvassdraget. Middelkonsentrasjonen for LAI var signifikant ($p < 0.05$) avtakende til noe under 100 $\mu\text{g/L}$ i den andre perioden, ikke signifikant forskjellig fra Mandalsvassdraget. Verdier på opp mot 200 $\mu\text{g/L}$ ble også i dette vassdraget registrert i denne perioden.

I Mandalselva var variasjonen i RAI og LAI langt mindre enn i Tovdalselva, men Tovdalselva hadde gjennomgående høyere konsentrasjoner enn Mandalselva. Fra 1990 har det vært en markert nedadgående tendens for LAI i Mandalselva, noe senere i Tovdalselva, og i begge elver ga sjøsaltepisoden i januar 1993 (Hindar et al. 1993; 1994) markerte utslag. Kalkingen har trolig, i tillegg til redusert forsurening, vært med å redusere konsentrasjonen av RAI i begge vassdrag, og LAI er redusert til svært lave nivåer, spesielt pga kalking.

Forholdet mellom LAI og pH kan brukes til å undersøke om det har vært en endring i mobilisering og/eller spesiering av de giftige, uorganiske Al-forbindelsene fra den ene til den andre perioden. Mens data fra hele perioden fordeler seg jevnt langs en nesten sammenhengende eksponensiell kurve i Tovdalselva, er det en signifikant reduksjon i LAI-konsentrasjonene ved samme pH i Mandalselva i perioden 1990-1996. Dette kan forklares ved at syretrykket er blitt mindre og at mindre Al mobiliseres fra terrenget. Siden analyse av total Al ikke foreligger innenfor overvåkings-undersøkelsene kan en imidlertid ikke med sikkerhet si om det har vært en generell reduksjon i Al-tilførslene.

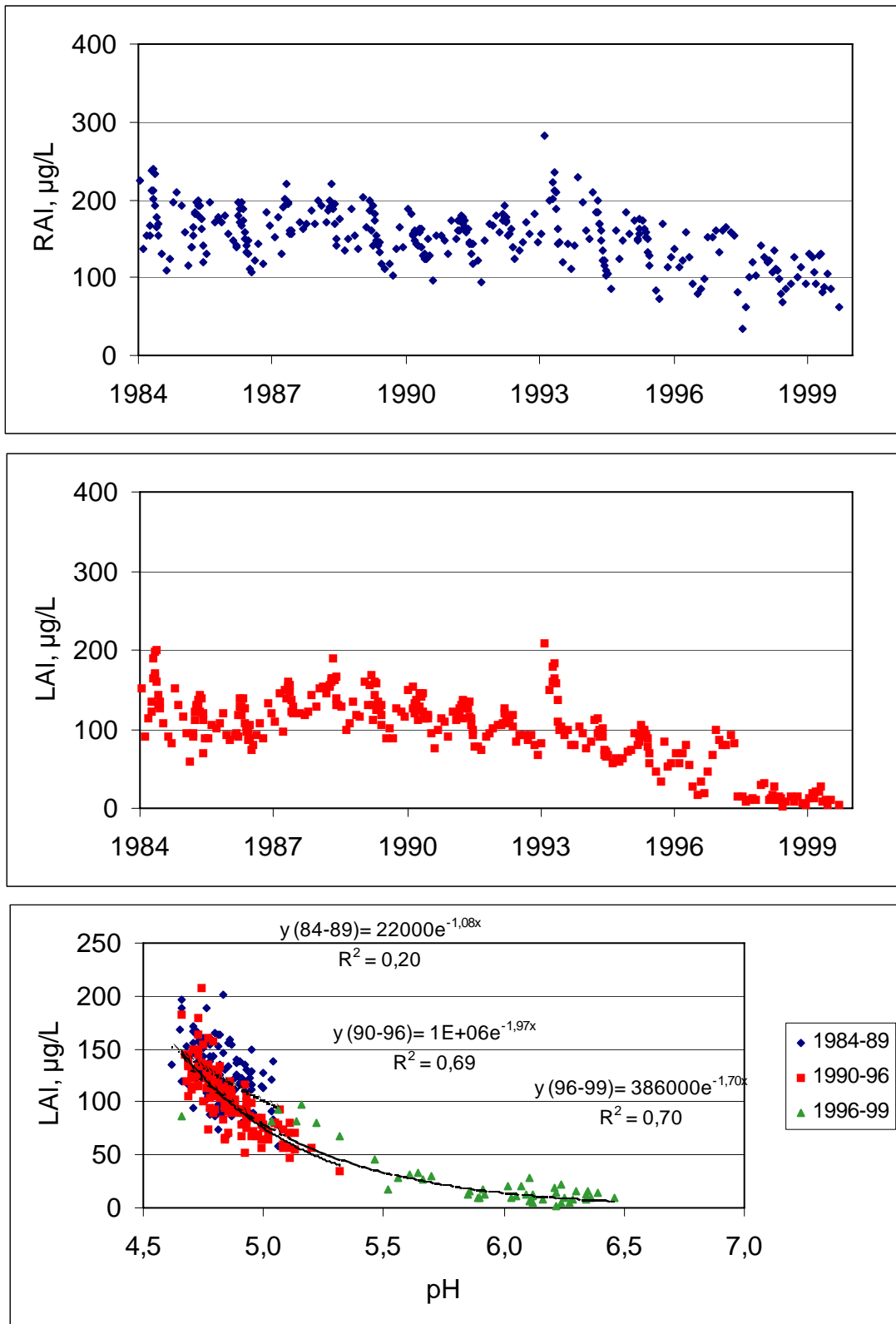
Lavere LAI kan også generelt forklares ved at pH er økt samtidig med økning i TOC fra ca. 1990. Det kan medføre at Al i sterkere grad bindes til organisk materiale. En kombinasjon av mindre forsuring, mer TOC og generelle vannkvalitetsendringer har utover i 1990-årene medvirket til lavere konsentrasjon av LAI fram til kalking.

Konsentrasjonen av LAI var klart høyere ($p < 0.05$) i Tovdalselva enn i Mandalselva ved samme pH når pH var lavere enn 5.5 i perioden 1984-1999 (**Figur 7**). Ved høyere pH og etter kalking var det ikke signifikante forskjeller, men før kalking økte forskjellen med avtakende pH. Ved å sette pH-grensen lavere enn 5.3 var det ikke lenger signifikante forskjeller mellom stigningskoeffisientene, men skjæringspunktet med y-aksen var hele tiden forskjellig. Det var også en signifikant forskjell mellom medianene for LAI-konsentrasjoner ved pH lavere enn 5.5. Dette viser at det var en nivåforskjell i konsentrasjonen av labilt Al før kalking i de to vassdragene.

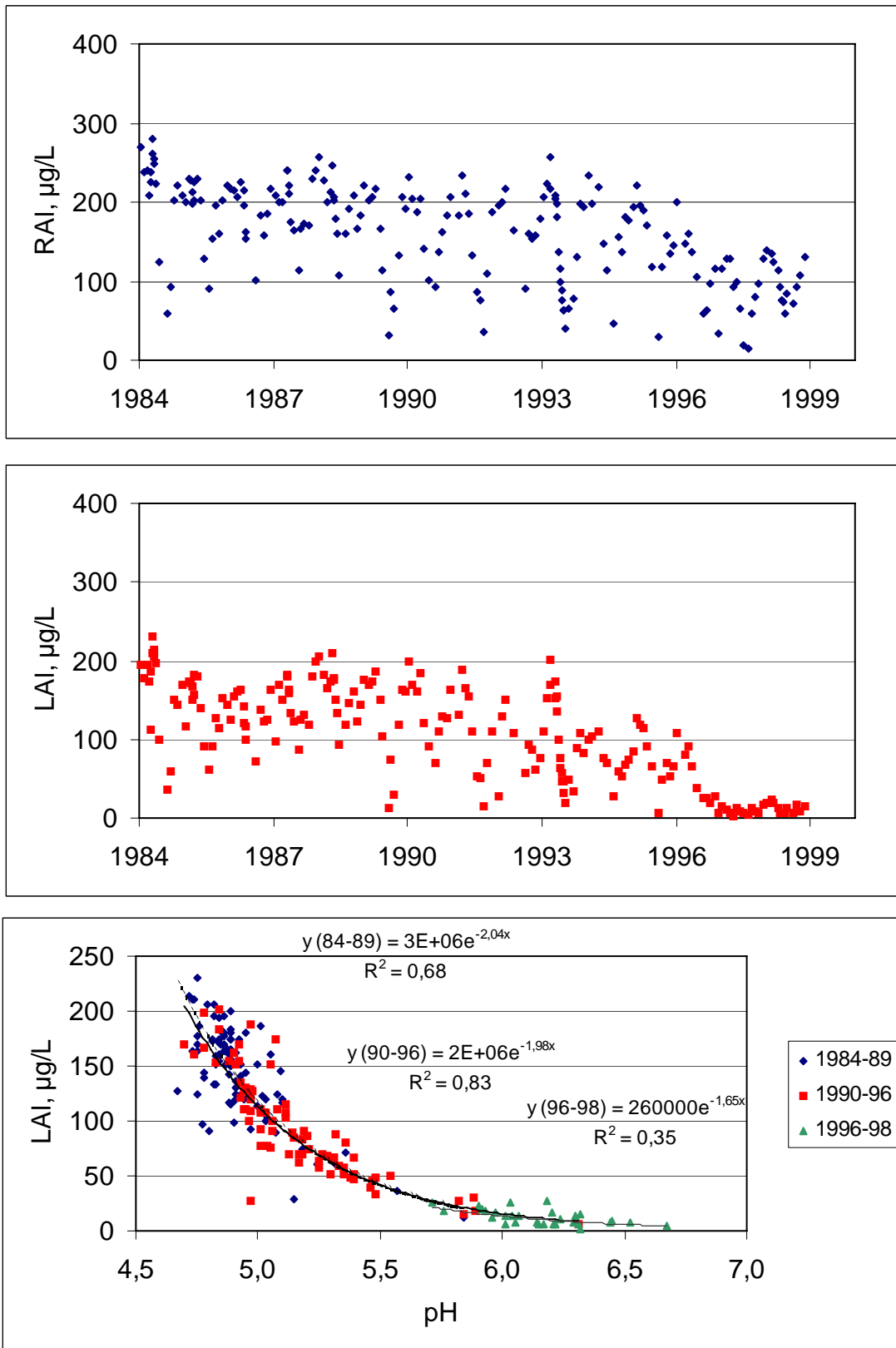
Det var også en signifikant ($p < 0.01$) forskjell mellom TOC-konsentrasjonene i de to vassdragene før kalking (ved $pH < 5.5$). Middelkonsentrasjonen i Mandalsvassdraget var 2.8 mg/L, mens den var 3.4 mg/L i Tovdalsvassdraget. Etter kalking var middelkonsentrasjonene høyere i begge vassdragene, men ikke lenger signifikant forskjellige, og lå på hhv. 3.5 og 3.7 mg/L. Dette kan se ut som en kalkingseffekt, men en slik trend er funnet for hele regionen, og kan henge sammen med den generelle endringen i klimatiske forhold (SFT 1999). Siden det var en tendens til TOC-reduksjon i begge vassdrag fra perioden 1985-1989 til perioden 1990-1996/97, parallelt med redusert forsuring, tyder mye på at det er klimatiske årsaker til TOC-økningen. En kalkingseffekt kan imidlertid ikke utelukkes.

Det er verdt å merke seg at før kalking var konsentrasjonen av både uorganisk monomere Al-forbindelser (LAI) og TOC høyere i Tovdalselva enn i Mandalselva. Samtidig var middel-pH i Mandalselva lavere (4.85) enn i Tovdalselva (4.99) Dette indikerer at TOC holder Al i løsnings (forhøyet konsentrasjon) og at Al assosiert til organiske forbindelser holdes tilbake i ionebytteren, slik at uorganisk monomert Al (LAI) overestimeres. Dette er tidligere vist for humøse vannkvaliteter (Salbu, 1987).

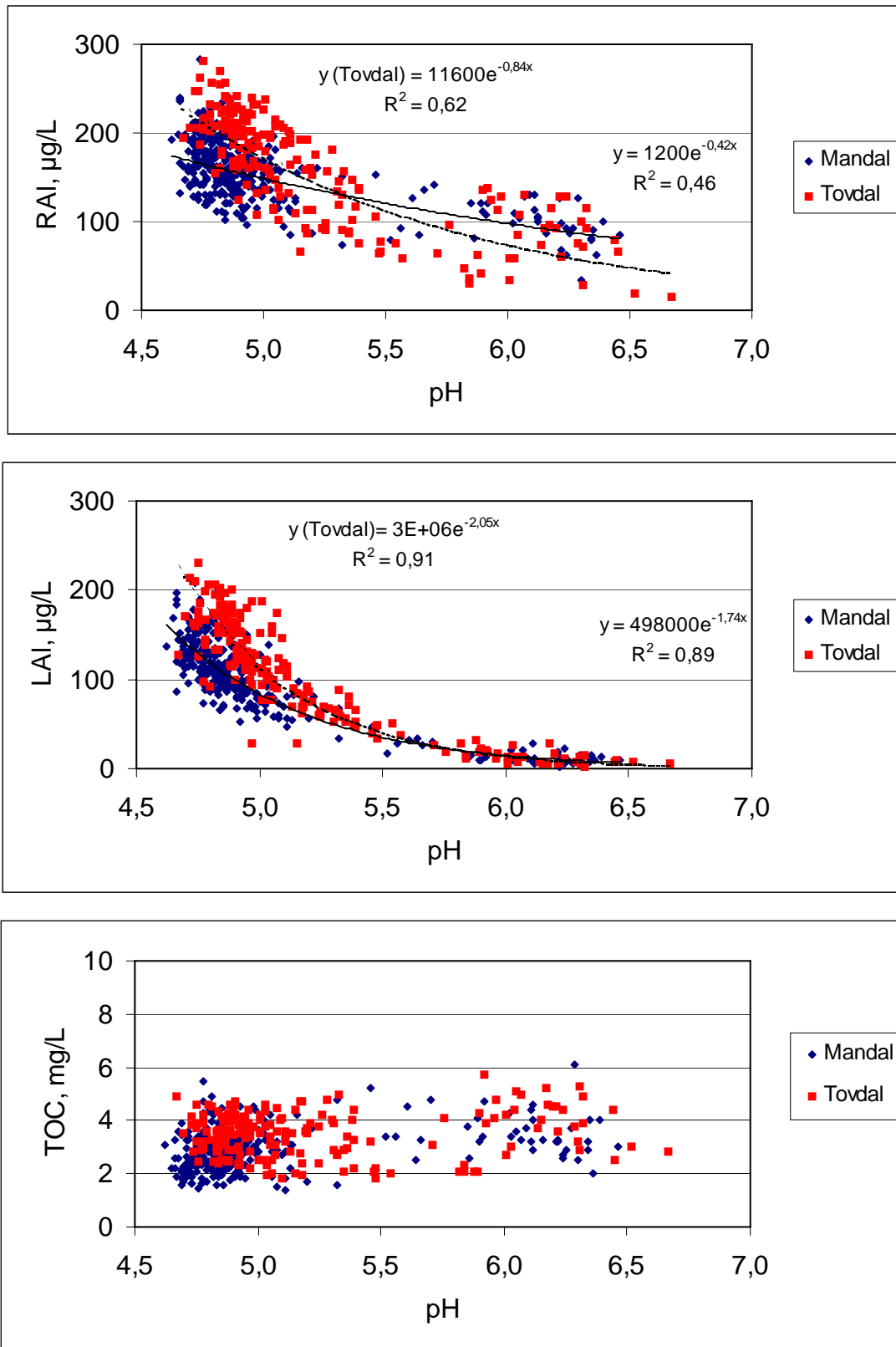
I tillegg er syre-”trykket”, målt som sulfatkonsentrasjon i vassdragene, markert større i Tovdalselva enn i Mandalselva. I 1985 var den ikkemarine sulfatkonsentrasjonen i Tovdalselva og Mandalselva hhv. 3.8 og 2.8 mg SO_4/L , mens den i 1998 var redusert til hhv. 2.3 og 1.5 mg SO_4/L . Reduksjonen er 1.48 mg/L i Tovdalselva og 1.27 mg/L i Mandalselva, som tilsvarer hhv. 49 og 45 % reduksjon. Forskjellen i konsentrasjoner mellom elvene kan tilskrives forskjellen i midlere spesifikk avrenning. Den er 33.9 L/s* km^2 i Tovdalselva (NVE-st. 531 Flaksvatn) og 47.6 L/s* km^2 i Mandalselva (NVE-st. 548 Kjølemo). Svoveldeposisjonen er omlag den samme (SFT 1999), men konsentrasjonen blir mindre i Mandalselva pga fortynning. Det medfører også at det er lavere konsentrasjoner av giftig aluminium (LAI) i Mandalselva enn i Tovdalselva. Årsaken til at variasjonen i Al er større i Tovdalselva er trolig at vannføringen er mer naturlig på grunn av liten regulering og at det i perioder med lavvannføring om sommeren transporteres lite Al ut i vassdraget.



Figur 5. Endring i reaktivt Al (RAI) og labilt Al (LAI) over tid i Mandalselva, samt forholdet mellom pH og labilt Al for tre ulike perioder.



Figur 6. Endring i reaktivt Al (RAI) og labilt Al (LAI) over tid i Tovdalselva, samt forholdet mellom pH og labilt Al for tre ulike perioder.



Figur 7. Forholdet mellom pH og hhv. labilt Al og TOC i Mandals- og Tovdalselva for hele perioden 1984-1999.

4. Karakteristisk vannkvalitet i denne undersøkelsen

Her sammenlikner vi analysedata som er samlet inn i denne undersøkelsen med den generelle vannkvaliteten fra overvåingsundersøkelsene. Først redegjøres det imidlertid for vannførings- og temperaturforhold i vassdragene ved prøvetaking.

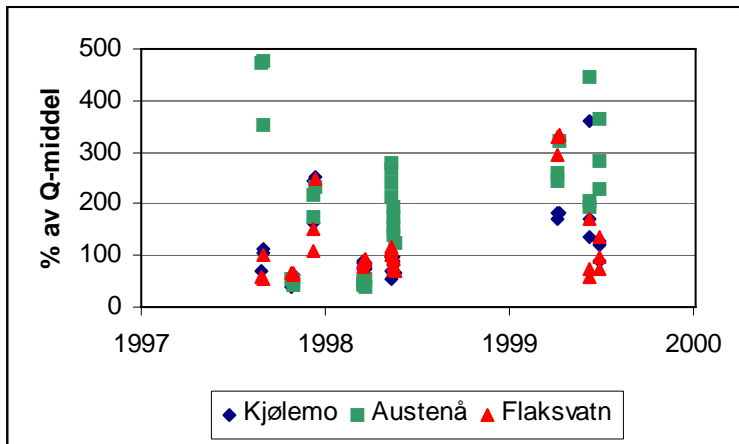
4.1 Hydrologi og temperatur ved prøvetaking

Prøvetakingene ble utført under svært forskjellig temperatur og hydrologiske forhold (**Tabell 2**); flom i desember-97, april 1999 og primo juni-99 og fint vær med liten vannføring i oktober-97 og våren-98. I **Figur 8** er vannføringen ved de tre hydrologiske stasjonene beregnet i prosent av Q-middel. Store avvik skyldes ulik hydrologisk respons ved de tre stasjonene. Figuren viser at det ved prøvetaking nr. 1, 5, 7 og 8 har kommet mye nedbør som har gitt raskere respons ved uregulerte Austenå høyt oppe i Tovdalsvassdraget enn ved Flaksvatn nede i vassdraget. Liknende forhold har trolig gjort seg gjeldende i Mandalsvassdraget.

Tabell 2. Tidspunkt, hydrologi (m^3/s) og temperatur ved de åtte prøvetakingene i Tovdalsvassdraget og Mandalsvassdraget. Vannføringsdata er fra NVE-stasjoner; 22.4.0/548 Kjølemo, 20.2.0/530 Austenå og 20.3.0/531 Flaksvatn, se **Figur 1** og **Figur 2** for stasjonsplassering. Middelvannføring (Q-middel) er også gitt. Pil indikerer vannføringsvariasjon under prøvetaking.

Felt-runde nr.	Tidspunkt, prøvetaking	Vanntemp., Mandal, °C	Vanntemp., Tovdal, °C	Vannføring, Mandal (Kjølemo)	Vannføring, Tovdal (Austenå)	Vannføring, Tovdal (Flaksvann)
1.	29.-31.08.97	15,6-17,8	16,1-20,4	58→ 94	51→ 38	36→ 60
2.	27.-29.10.97	1,2-6,5	2,9-6,1	32→ 53	6→ 5	39→ 37
3.	09.-11.12.97	1,8-2,8	0,4-2,7	135→ 210	19→ 26	66→ 151
4.	17.-21.03.98	0,7-2,0	0,2-2,1	70→ 61	5	53
5.	10.-18.05.98	4-12,5	7,6-10,6	44→ 56	14	70→ 43
6.	07.-09.04.99	1,1-3,3	0,7-2,8	150	30	180→ 200
7.	07.-09.06.99	8,2-12,0	13,5-15,4	110→ 300	22→ 49	35→ 103
8.	28.-30.06.99	9,6-14,7	14,0-15,8	70→ 100	25→ 31	44→ 82
	Q-middel			82.8	11.0	60.9

Ved å kategorisere prøvetakingsforholdene kan en se hvordan de mulige kombinasjoner av temperatur og hydrologi er dekket (**Tabell 3**). Noen av prøvetakingsdatoene faller innenfor samme kategori. Det viser at vi med enda bedre planlegging kunne ha dekket flere situasjoner.



Figur 8. Vannføring i prosent av middelvannføring ved Kjølemo i Mandalsvassdraget og de to stasjonene i Tovdalsvassdraget (Austenå høyt oppe i vassdraget og Flaksvatn lengere nede) ved de ulike prøvetakingstidspunktene. Flere punkter (og stor variasjon) for samme stasjon ved samme prøvetakingsrunde betyr at vannføringen endret seg i løpet av den tiden prøvetakingen strakk seg over. Store avvik mellom punktene tyder på ulik hydrologisk respons ved de tre stasjonene, mens liten spredning betyr stabile hydrologiske forhold.

Tabell 3. Kategorisering av prøvetakingstidspunkt i forhold til temperatur ($<5^{\circ}\text{C}$ er lav; $5\text{-}15^{\circ}\text{C}$ er middels; $>15^{\circ}\text{C}$ er høy) og hydrologi ved Kjølemo og Flaksvatn ($<0.67*Q\text{-middels}$ er lav; $0.67\text{-}1.5*Q\text{-middels}$ er middels; $>1.5*Q\text{-middels}$ er høy). Nummer* refererer til prøvetakingstidspunkt, se **Tabell 2**.

Temp.	Mandal; vannføring			Tovdal; vannføring		
	lav	middels	høy	lav	middels	høy
lav	2	4	3,6	2	3,4	3,6
middels	2,5	7	7	2,7	5,7,8	7
høy		1,8			1,8	

*Prøvetaking nr. 7 er plassert i hhv. to og tre kategorier pga svært variabel vannføring (økende i perioden).

Prøvetaking nr. 8 skjedde ved både middels og høy temperatur i Tovdal, mens nr. 2 skjedde ved både lav og middels temperatur i begge vassdrag.

I begge vassdrag ble sommertemperaturer ved lav og høy vannføring ikke dekket og kombinasjonen av middeltemperatur og høy vannføring ble dekket relativt dårlig. Prøvetakingen i begynnelsen av juni-99 (nr.7) foregikk ved middels og høy vannføring i Mandalselva og ved alle vannføringskategorier i Tovdalsvassdraget. Halvparten av prøvetakingene foregikk ved lave temperaturer.

Variable vannføringsforhold under prøvetakingen forekom ved flere prøvetakinger. Særlig tydelig var dette i oktober-97 (nr.1) og i slutten av juni 1999 (nr.8). Da var vannføringen i øvre Tovdal svært stor, men under eller nær middelvannføring i nedre del (**Figur 8**). Denne nyansen framkommer ikke i **Tabell 3**, men tas hensyn til i dataanalysen fordi vannføringsvariabelen i øvre del av Tovdal (stasjon 101-106) regnes som prosent av Q-middel ved Austenå og ikke ved Flaksvatn.

4.2 Vannkjemi med vekt på aluminiumsfraksjoner

I det følgende refereres ofte til prøvetakingsnummer (1-8), som finnes i tabeller i metodekapittelet. I undersøkelsesperioden har det ikke vært spesielle sjøsaltepisoder. For alle prøver gjelder at $Cl < 3.2$ mg/L og $Na^+ > 3.4$ μ ekv/L. Sjøsaltepisoder i disse vassdragene kjennetegnes ved at kloridkonsentrasjonen er over 3-4 mg/L og at ikke-marin natrium (Na^+) samtidig er lavere enn ca. -10 μ ekv/L.

4.2.1 Mandalsvassdraget

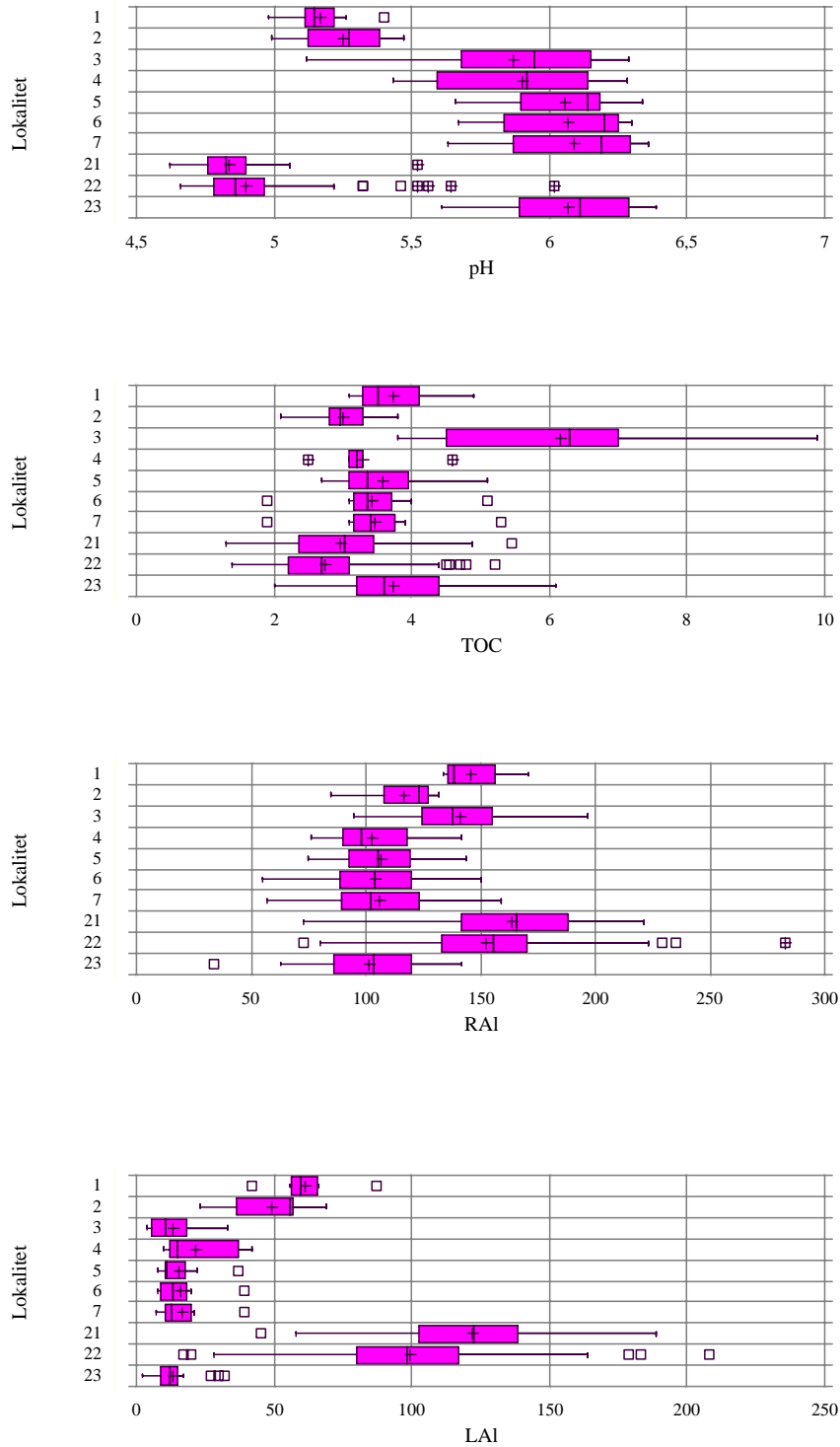
Data for pH, Al-former og TOC fra Mandalselva som omfattes av denne undersøkelsen er vist i **Figur 9-Figur 12**. I box-and-whiskers figurene er data fra overvåkingen trukket inn for sammenlikningens skyld.

pH varierte fra 4.6 til 6.4 i Mandalsvassdraget. Kalkingeffekten var svært liten på stasjonen oppstrøms Håverstad (st.2). Det var ikke signifikante forskjeller i pH, mens middelverdiene for LAI og RAl var signifikant lavere oppstrøms Håverstad enn på referansestasjonen (Smeland, st.1). Heller ikke oppstrøms Bjellanddosereren (st.4) var vannkvaliteten etter kalking fullgod, men på stasjonene videre nedover i hovedvassdraget lå middelverdier for pH over 6.0. Selv om pH kunne være ned mot 5.6 i nedre del, var LAI-konsentrasjonene lave.

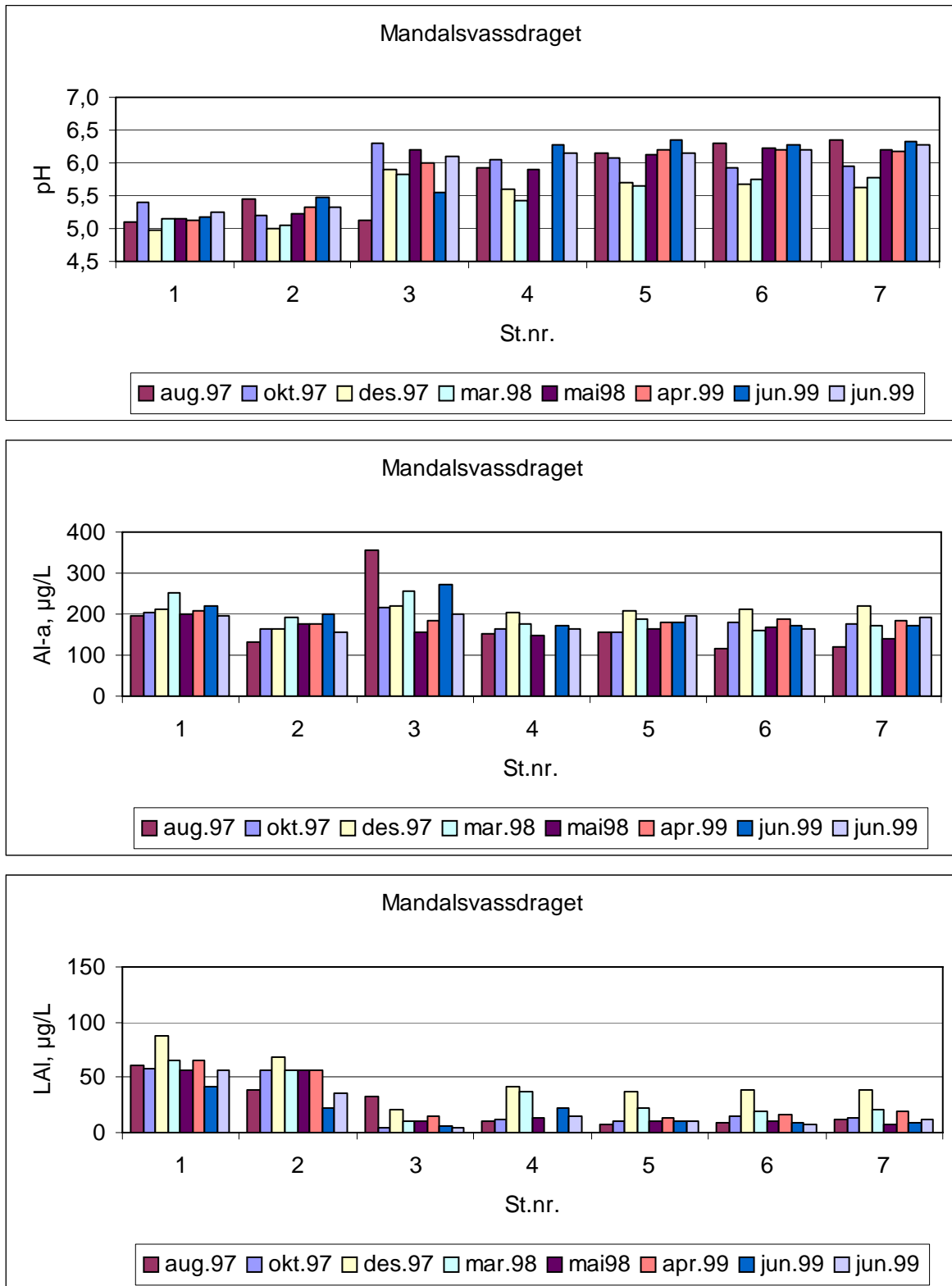
TOC-nivået varierte fra 1.8 til 10 mg/L. Kosåna (st.3) var i en særstilling, med de desidert høyeste TOC-konsentrasjonene (middel var ca. 6 mg/L). Middelkonsentrasjonen av TOC var nær 4 mg/L på referansestasjonen, noe lavere oppstrøms Håverstad, deretter stabil på omlag 3.5 mg/L nedover i vassdraget. Nederst i vassdraget varierte TOC fra 1.8 til 5.5 mg/L. Under flomeepisoden i desember 1997 var det høyere TOC-konsentrasjon nedover i vassdraget, men i august var det høyest konsentrasjon øverst (**Figur 11**). Det ble målt høyere TOC-konsentrasjoner om høsten (oktober og desember) enn om våren og sommeren.

De høyeste totale Al-konsentrasjonene ble målt på referansestasjonen og i Kosåna. Dette henger sammen med lav pH og en relativt høy konsentrasjon av uorganisk Al på referansestasjonen. I Kosåna medfører den høye konsentrasjonen av TOC at Al er bundet til organiske kolloider (humus) selv ved noe lavere pH. De høyeste konsentrasjonene av positivt ladd Al (50-90 μ g/L som Ali, LAI og UmAl) ble målt ved stasjon 1 og 2 (**Figur 12**).

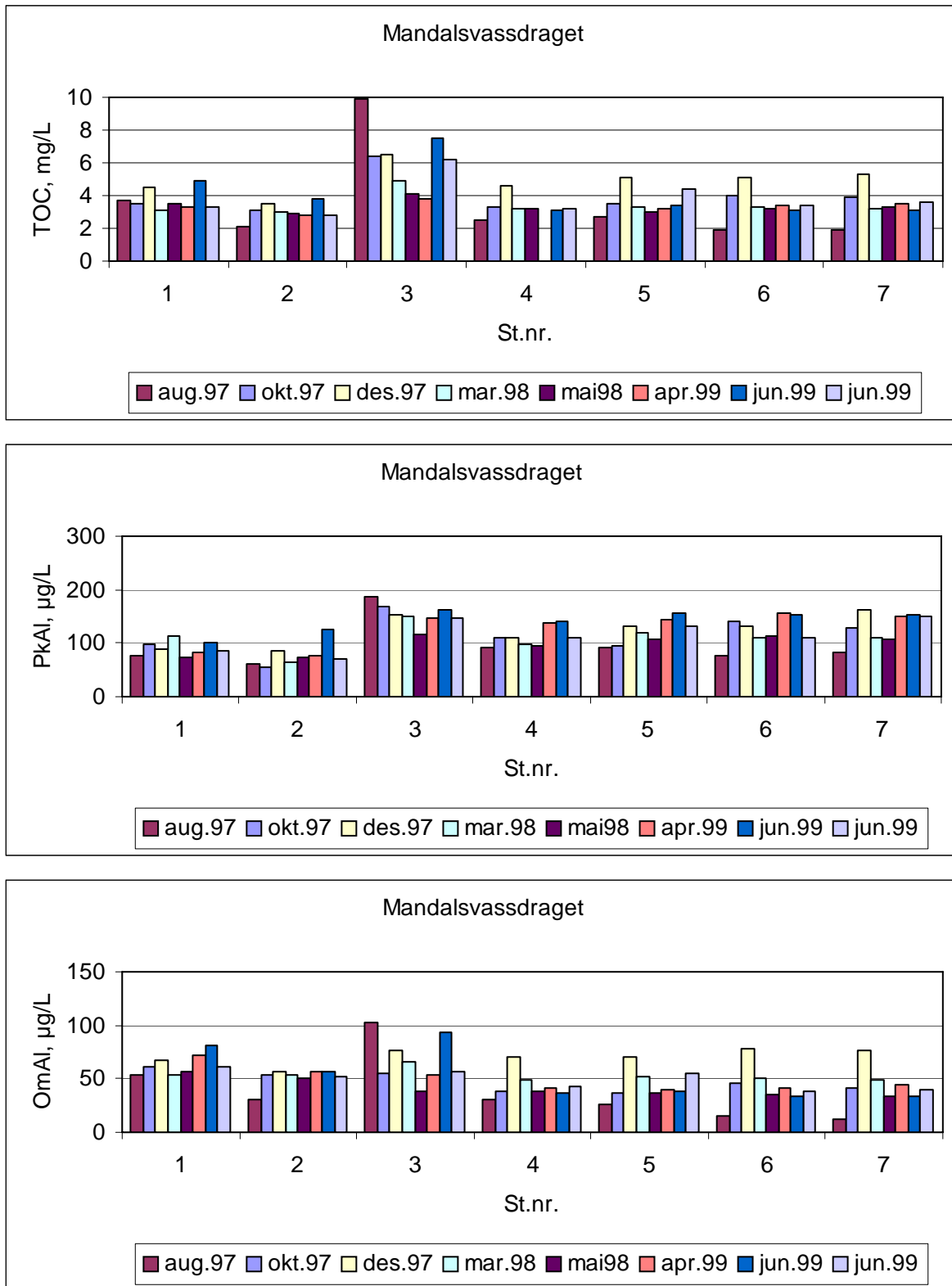
Mandalsvassdraget



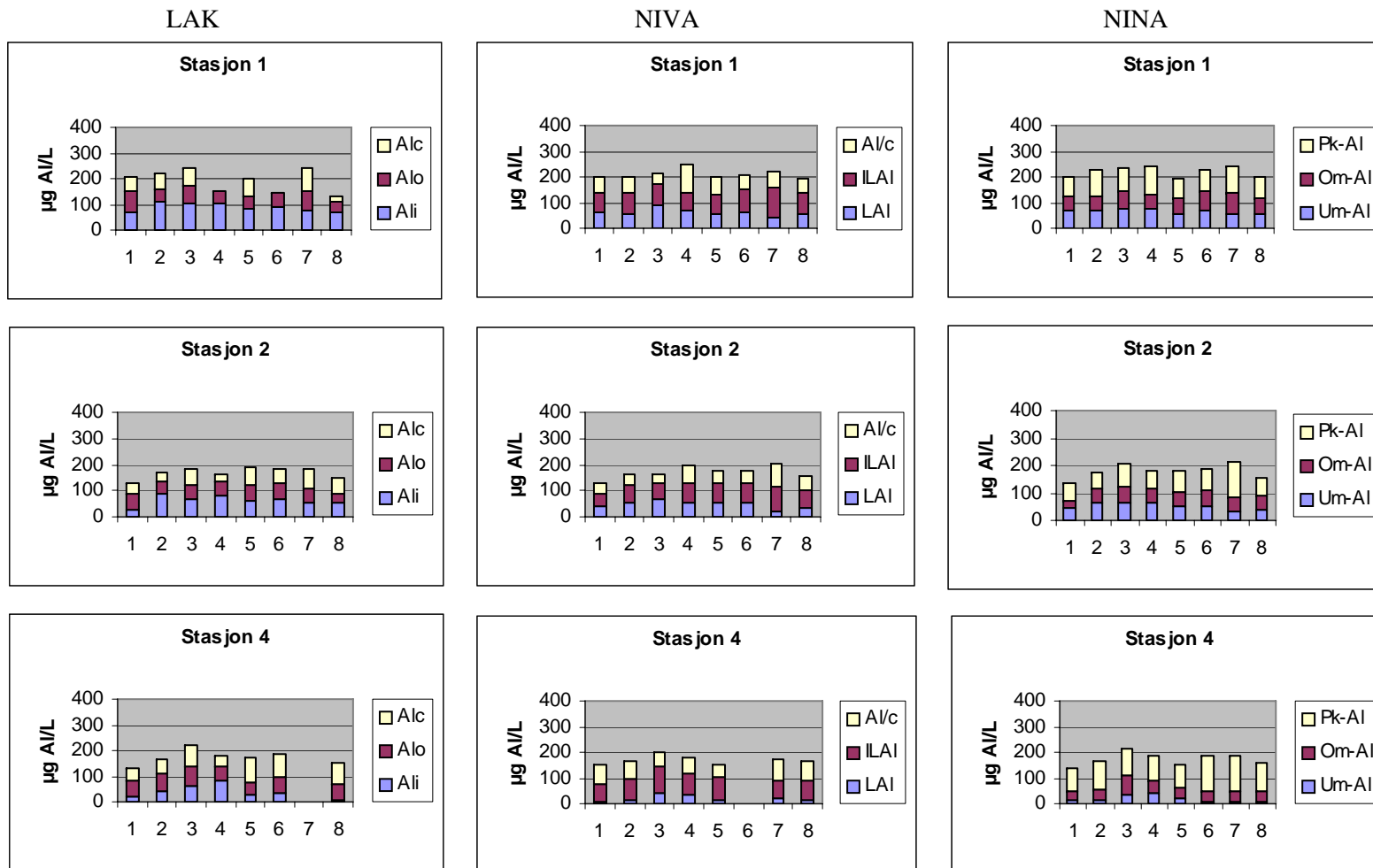
Figur 9. pH (NIVAs lab), TOC, reaktivt Al (RAI) og labilt Al (LAI) på stasjoner i Mandalsvassdraget. Lokalitet 1-7 er prøvetatt innenfor dette prosjektet (**Tabell 1**), mens lokalitet 21-23 er overvåkingsstasjonen Marnardal inndelt i tre ulike perioder, hvorav 21 og 22 er før kalking, se metodebeskrivelsen.



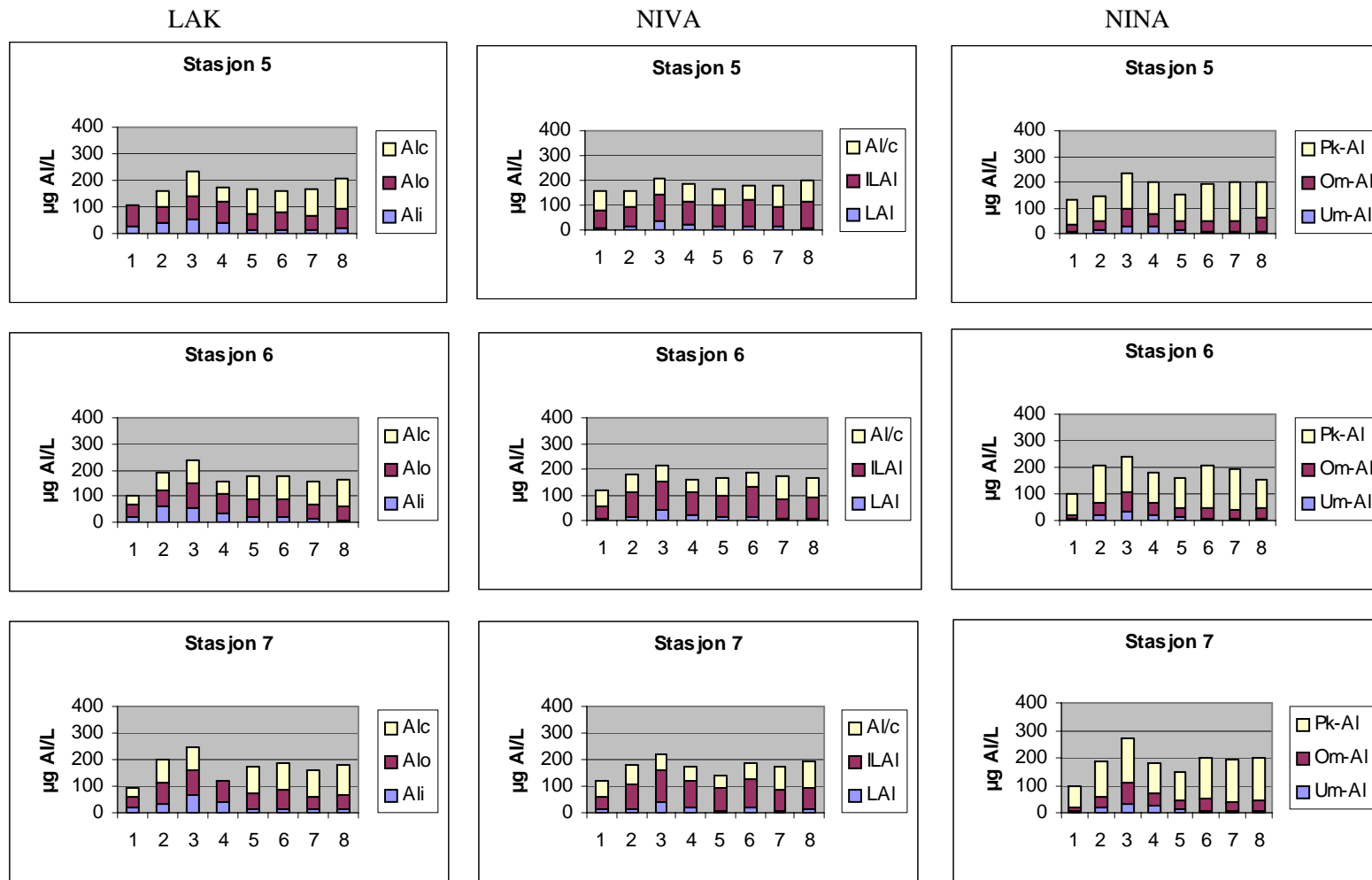
Figur 10. pH målt på lab (NIVA), Al-a og LAI (NIVA-data) i Mandalsvassdraget. Stasjonene er nummerert slik at 1 er øverst i vassdraget og 7 er nederst, men stasjon 3 er sidevassdraget Kosåna, se **Tabell 1**.



Figur 11. TOC (NIVA-data), PkAl og OMAI (NINA-data) i Mandalsvassdraget. Stasjonene er nummerert slik at 1 er øverst i vassdraget og 7 er nederst, men stasjon 3 er sidevassdraget Kosåna, se **Tabell 1**.



Figur 12. Aluminiumsfraksjoner i Mandalsvassdraget på de ulike stasjoner (**Tabell 1**) og prøvetakingsdatoer (**Tabell 2**). Data i kolonner fra venstre mot høyre er fra hhv. LAK (ufiltrert-labdata), NIVA og NINA.



Figur 12, forts.

4.2.2 Tovdalsvassdraget

Data for pH, Al-forbindelser og TOC fra Tovdalselva er vist i **Figur 13 - Figur 16**. I box-and-whiskers figurene er data fra overvåkingen (Kap. 3) trukket inn for sammenlikningens skyld.

Det var relativt stor variasjon i pH, RAl og LAI, men liten i TOC i vassdraget gjennom feltperioden. Middel-pH på referansestasjonen i Skjeggedal (st.101) var 4.9, ikke signifikant forskjellig fra middelverdien for vassdraget i perioden på 1980-tallet, mens LAI var signifikant lavere. For referansestasjonen ved Bås (st.104) var middel-pH 5.3, markert høyere enn både Skjeggedal og generelt for vassdraget før kalking. Ved Bås var LAI-konsentrasjonen klart lavere enn i Skjeggedal. Dette bekrefter inntrykket fra overvåkingen (Hindar 1999) og andre undersøkelser (Hindar og Henriksen 1995) om at Skjeggedal er et klart mer forsuret område enn den østre Tovdalsgreina.

pH var lav og labilt Al relativt høy nedstrøms kalkdosereren i Skjeggedal, noe som tyder på ustabil drift av dosereren. Dette er også påpekt i årsrapporter fra overvåkingsundersøkelsene, se f.eks. Hindar (1999). Ved innløpet til Herefossfjorden fra denne vassdragsgreina var pH fortsatt relativt lav (5.8), mens labilt Al ikke var signifikant høyere enn videre nedover i vassdraget. Om man bedømmer vannkvaliteten utfra pH, vil dette si at kalkingseffekten ikke var fullgod i denne greina, selv om labilt Al var relativt lav. Lave LAI-konsentrasjoner kan skyldes Al-transformasjoner i innsjømagasinene ned til Herefossfjorden, noe som i tilfellet er positivt for vannkvaliteten i vassdraget. Unntaket er april-99, da LAI var ca. 70 µg/L.

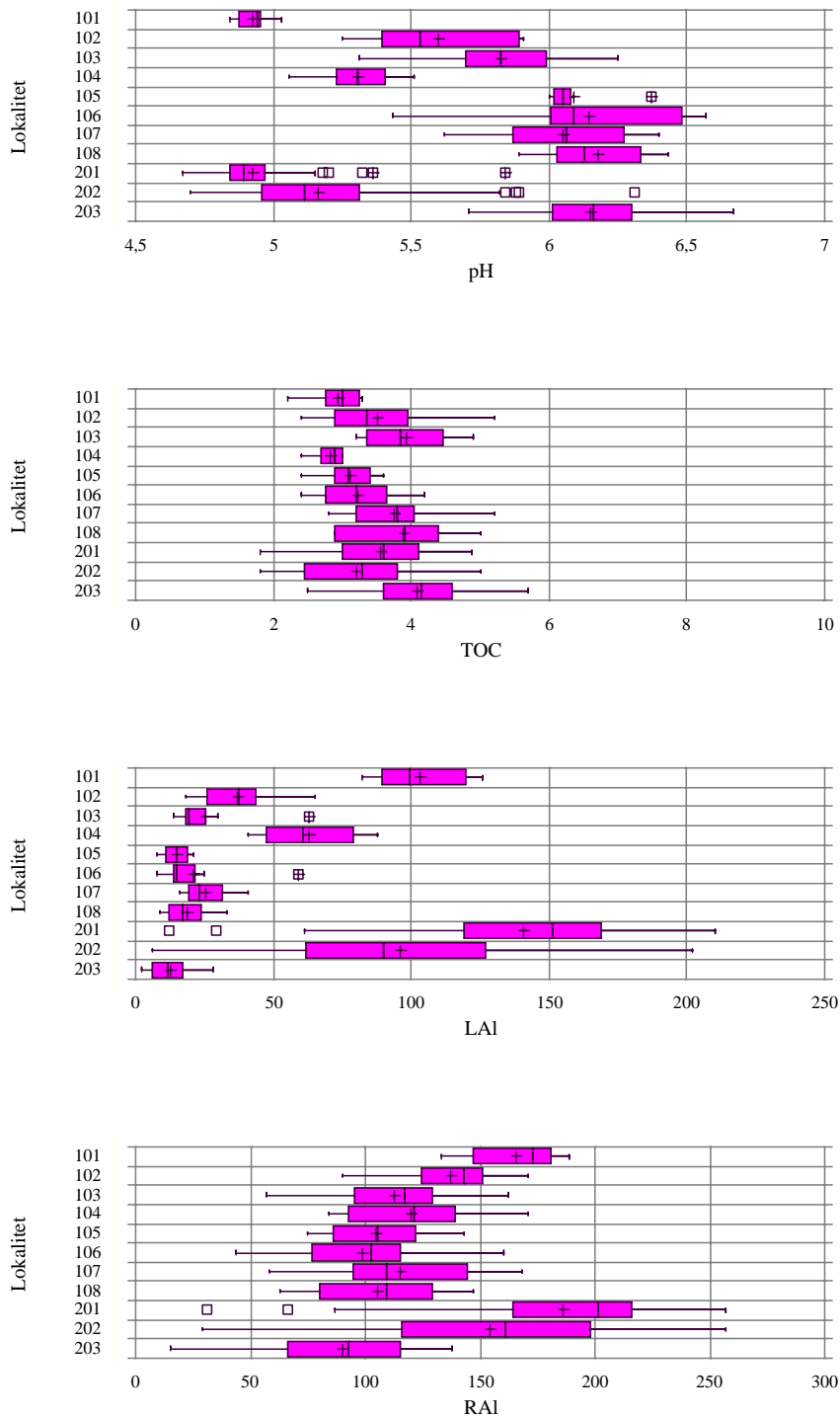
Den relativt gode vannkvaliteten ut av Herefossfjorden førte til svært lav eller ingen kalkdosering fra dosereren i utløpet i undersøkelseperioden. De laveste pH-verdiene ble målt under flomeepisodene, og ved Boenfossen var pH mindre enn 6.0 i mars-98.

Det var signifikant høyere konsentrasjon av RAl i Skjeggedal enn i Tovdalsgreina og videre nedover i vassdraget. Det var imidlertid ikke signifikante forskjeller mellom de andre stasjonene, og det skjer derfor lite med konsentrasjonen av RAl fra innløp Herefossfjorden og ned til Boenfossen. Eventuell retensjon av Al i innsjøene i vassdragets øvre og mellomste parti motvirkes ved ytterligere tilførsler fra de sure vassdragsavsnittene lengere nede.

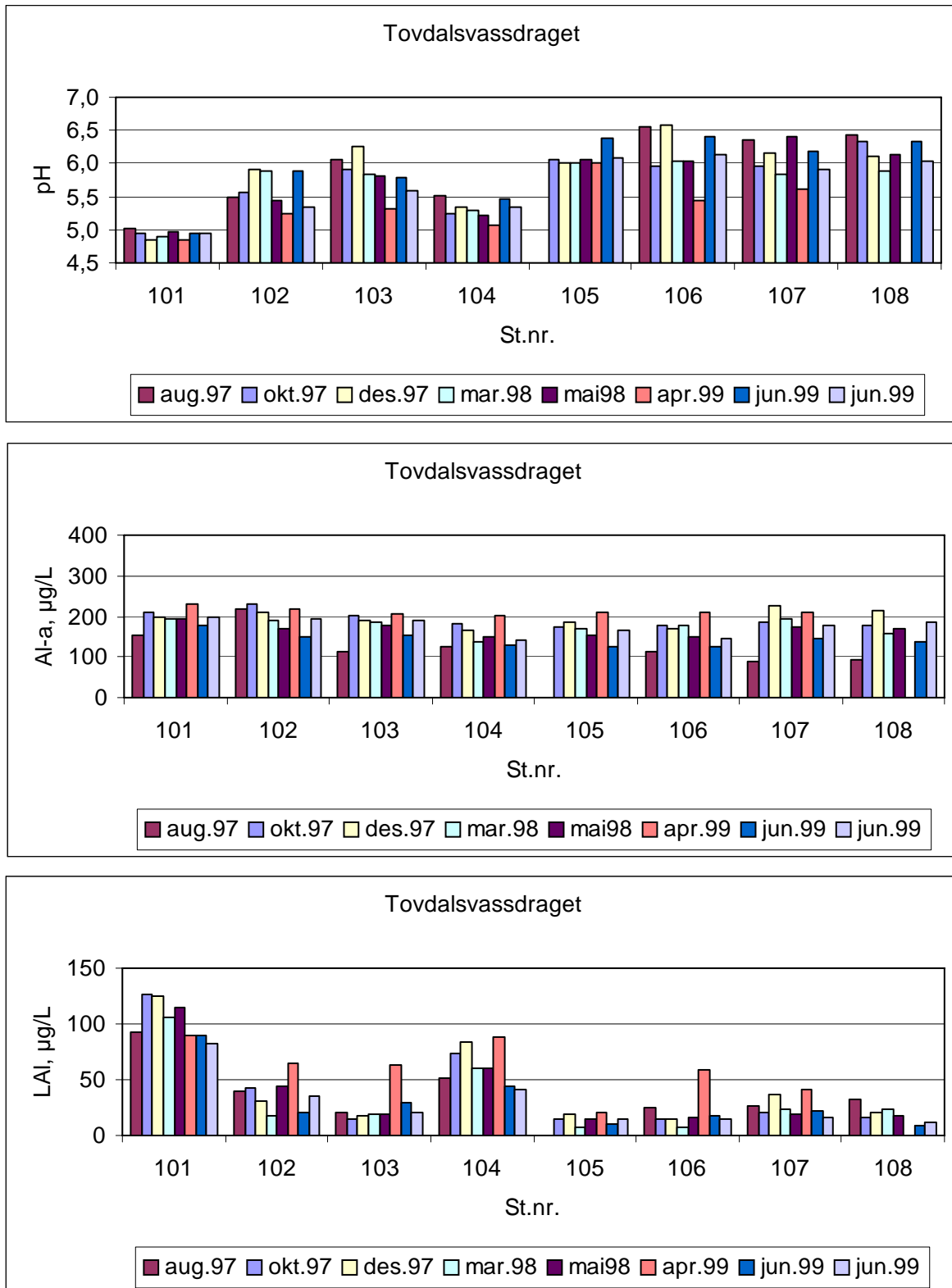
Middelkonsentrasjonen av TOC (totalt organisk karbon) økte signifikant fra Skjeggedal og ned til Herefossfjorden, noe som trolig skyldes bidrag av humusstoffer fra myrområdene i lavereliggende områder. Ved prøvetakingen i desember 1997 var det klart økende TOC-konsentrasjon nedover i Tovdalsvassdraget. Dette gjorde seg gjeldende ved de fleste andre prøvetakingene også, men var tydeligst under denne flomsituasjonen. I juni 1999 ble det prøvetatt to ganger, og det var en klar økning i TOC-konsentrasjonen fra første til andre prøvetaking.

Det var en tydelig reduksjon av positivt ladd Al (Ali, LAI og UmAl) nedstrøms kalkdosererne (**Figur 16**). De høyeste konsentrasjonene av positivt ladd Al (Ali, LAI, og UmAl) ble målt ved referansestasjonene 101 og 104 (40-130 µg/L).

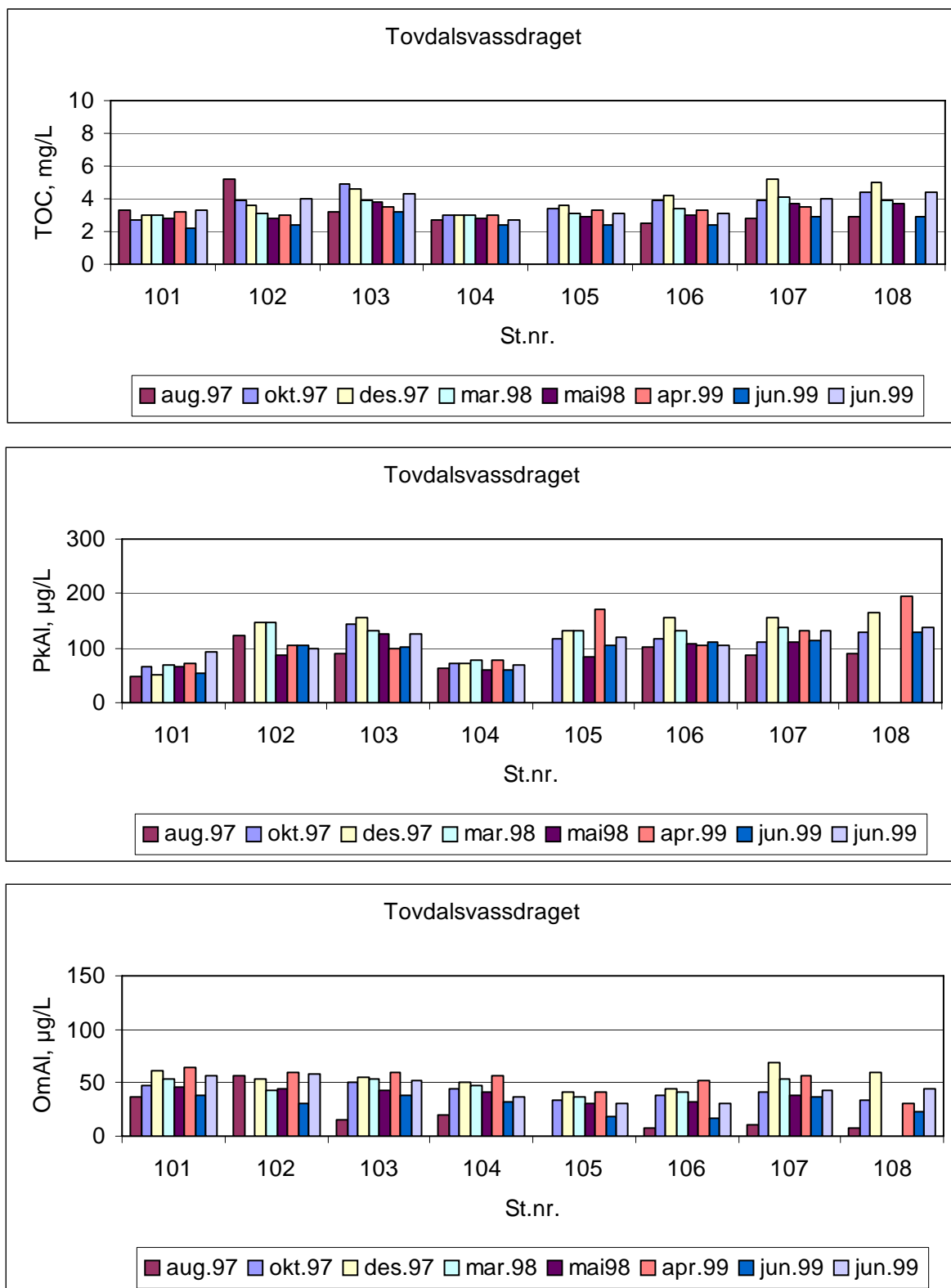
Tovdalsvassdraget



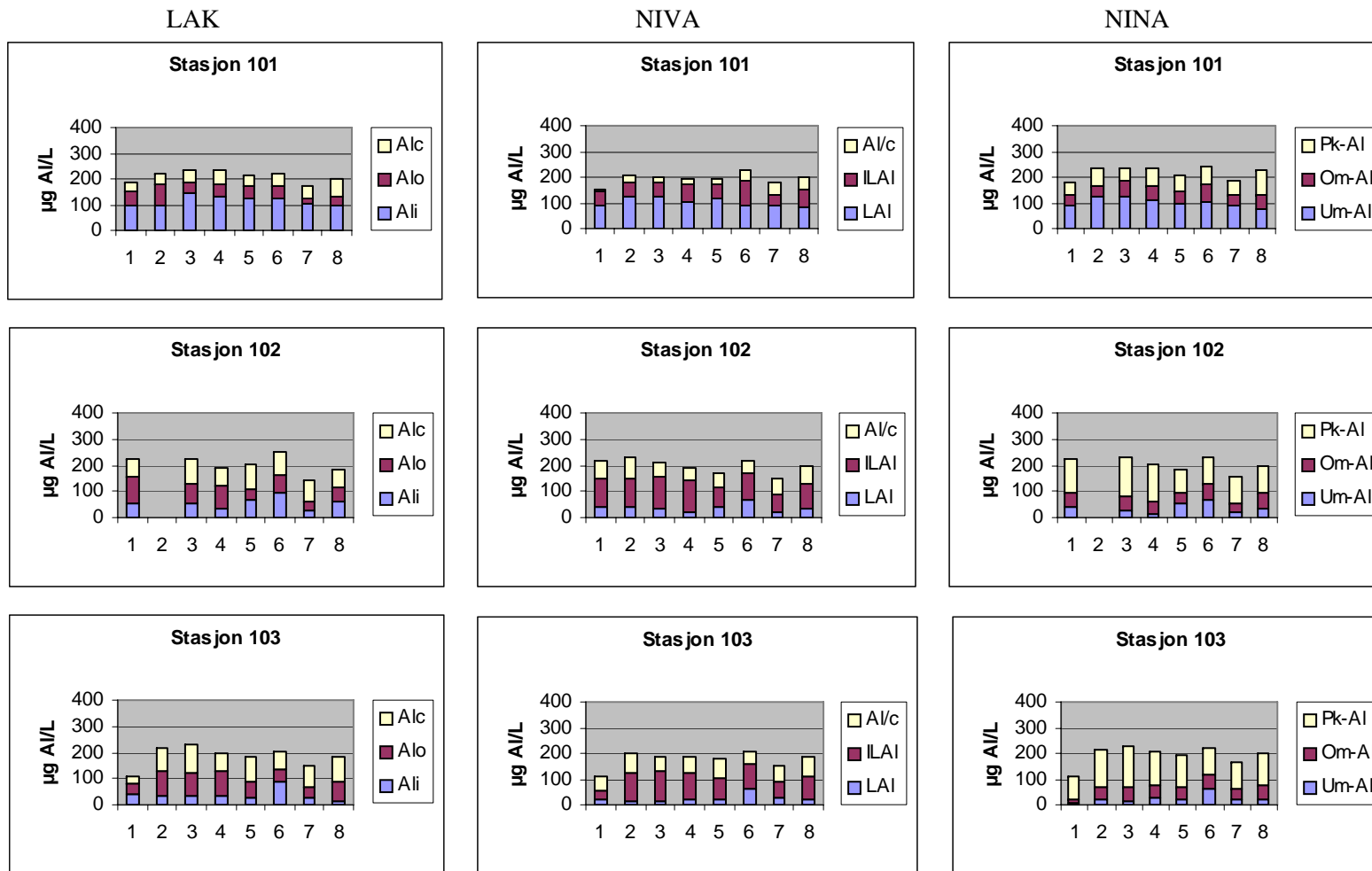
Figur 13. pH (NIVA), reaktivt Al (RAI), labilt Al (LAI) og TOC på stasjoner i Tovdalsvassdraget. Lokalitet 101-108 er prøvetatt innenfor dette prosjektet, se **Tabell 1**, mens lokalitet 201-203 er overvåkingsstasjonen Boenfossen inndelt i tre ulike perioder, hvorav 201 og 202 er før kalking, se kap. 3.



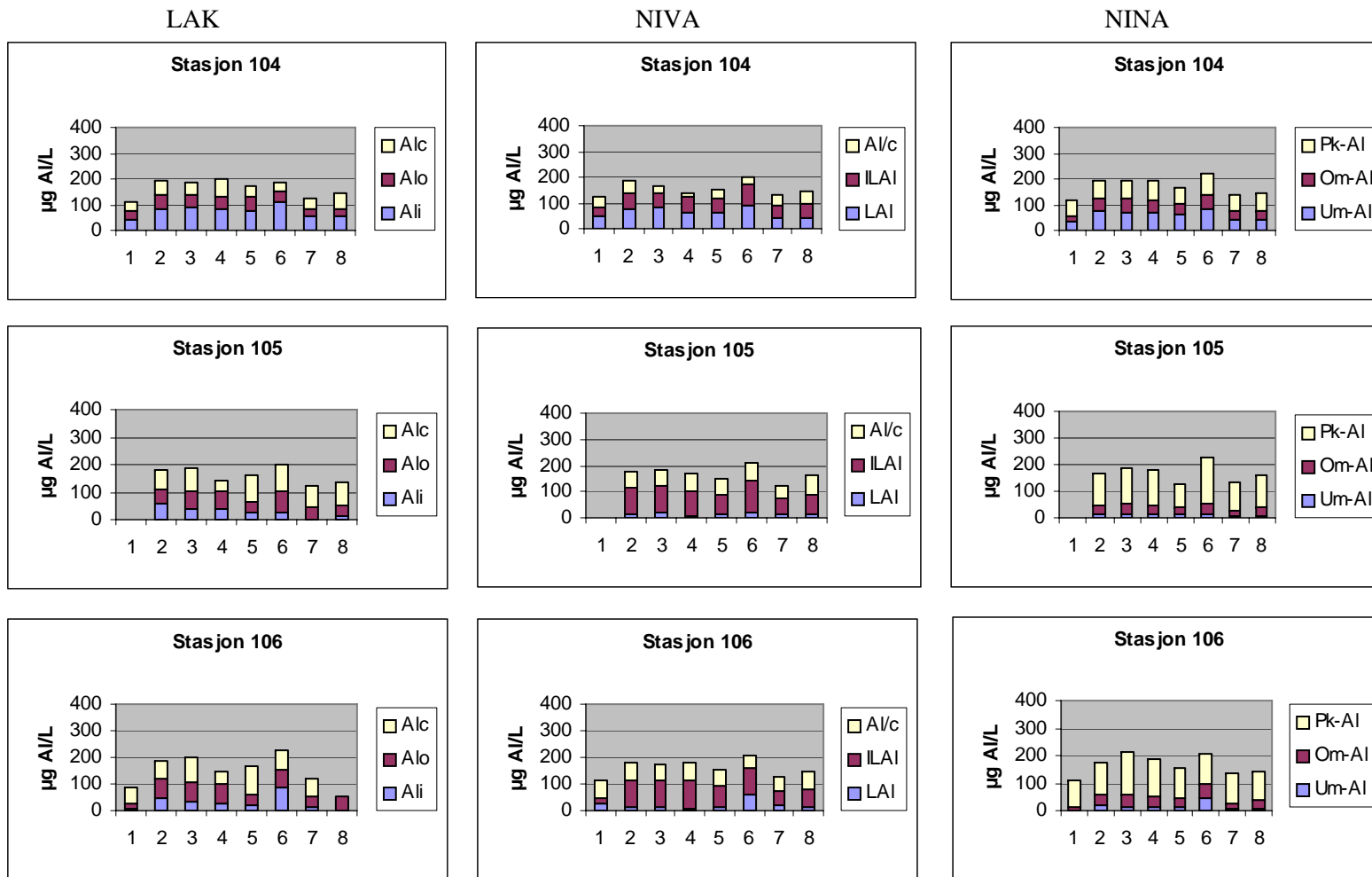
Figur 14. pH, Al-a og LAI (NIVA-data) i Tovdalsvassdraget. Se **Tabell 1** for stasjonsnummere; 101-103 er Uldalsgreina, 104-106 er Tovdalsgreina, mens 107 og 108 er hhv. utløp Herefossfjorden og Boenfossen.



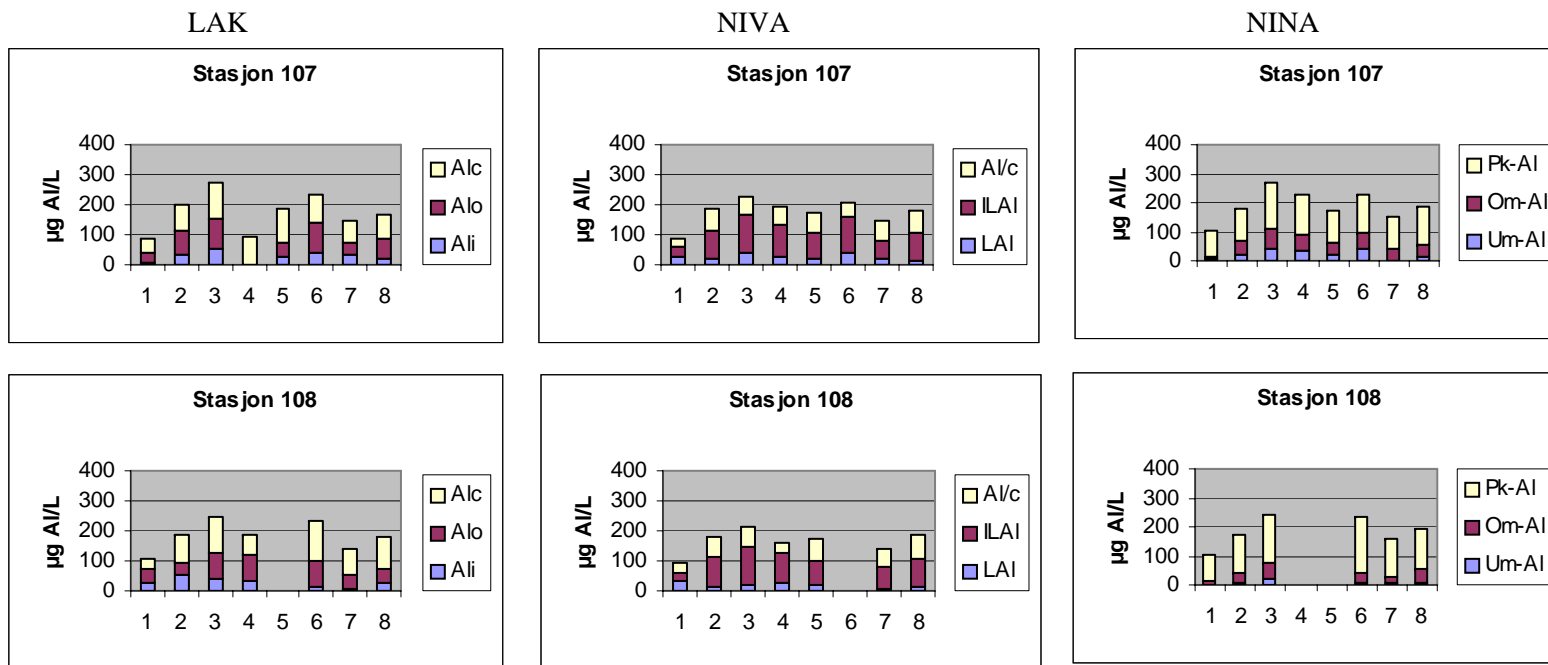
Figur 15. TOC (NIVA-data), PkAl og OMAI (NINA-data) i Tovdalsvassdraget. Se **Tabell 1** for stasjonsnummere; 101-103 er Uldalsgreina, 104-106 er Tovdalsgreina, mens 107 og 108 er hhv. utløp Herefossfjorden og Boenfossen.



Figur 16. Aluminiumsfraksjoner i Tovdalsvassdraget på stasjoner i Uldalsgreina (se **Tabell 1**) og ved prøvetakingsdatoer nummerert fra 1 til 8 , se **Tabell 2**. Data fra venstre mot høyre er fra hhv. LAK (ufiltrert labdata), NIVA og NINA.



Figur 16, forts.; stasjoner i Tovdalsgreina (se Tabell 1).



Figur 16, forts.; stasjoner i utløp Herefossfjorden (107) og Boenfossen (108).

5. Vurdering av metoder benyttet ved de tre laboratoriene

Dette prosjektet er delvis basert på at de tre involverte laboratoriene benytter ulike metoder til å analysere aluminium. I dette kapittelet redegjør vi for forskjeller mellom laboratoriene og endringer i vannkjemi fra prøvetaking i felt til analyse på laboratorium.

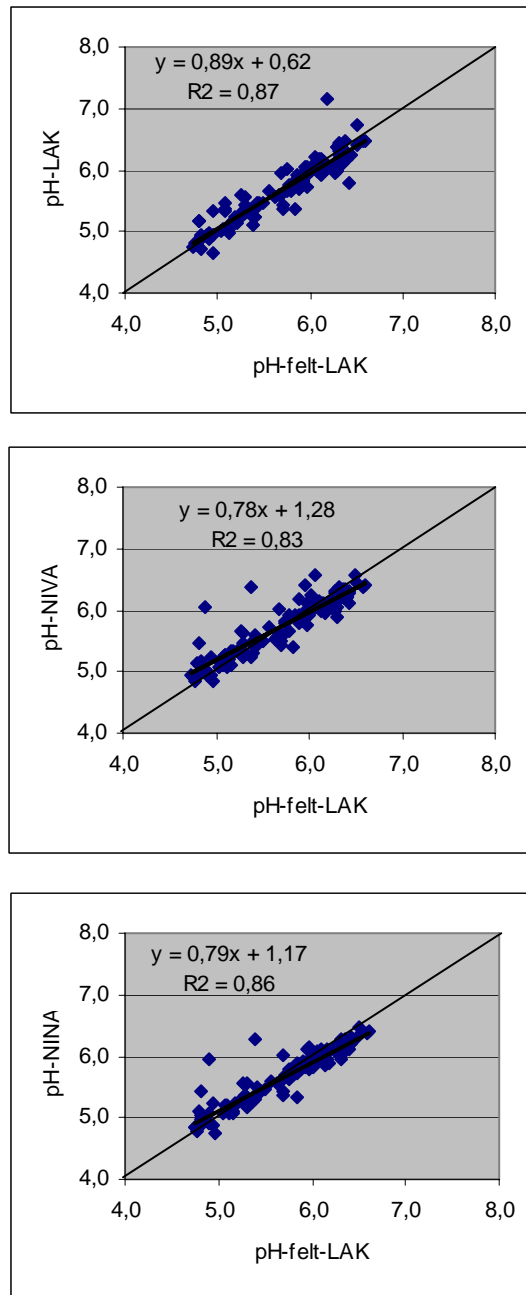
5.1 pH i felt og på lab

Tilstandsformer av aluminium endrer seg hvis vannkvaliteten er ustabil, spesielt hvis pH endres under lagring og hvis temperaturen øker fra felt til lab. Hvis laboratoriedataene skal gjenspeile forholdene i vassdraget er det viktig å fastslå om pH-endringer har inntrådt under lagring. Videre er det viktig å fastslå om de ulike metodene innvirker på analyseresultatene. Hvis en skal se på sammenhengen mellom pH og ulike aluminiumstilstandsformer er det trolig best overensstemmelse når disse parametere måles samtidig.

pH er målt i felt og på laboratoriene. NIVA måler pH innen ett døgn etter at prøvene er mottatt, ca. 2-3 dager etter prøvetaking, mens analysene av Al-formene ble utført etter noen uker. NINA måler pH i forbindelse med Al-analyse, dvs. opptil flere uker eller måneder etter at prøvene er mottatt. LAK måler pH i felt umiddelbart etter prøvetaking og i laboratoriet 1-2 uker etter prøvetaking i forbindelse med fraksjonering og analyse av Al-former.

Ved enkelte prøvetakingstidspunkt i denne undersøkelsen var det en stor variasjon mellom pH målt i felt og senere på LAK-laboratoriet. De fleste pH-målingene lå innenfor et avvik på 0.3 pH-enheter, men 10 % av målingene har avvik på mer enn 0.3 pH-enheter. Ved lave pH-nivåer er pH i lab noe høyere. Ved høye pH-nivåer, spesielt større enn pH 5.5, måles lavere pH-nivåer ved alle laboratorier (**Figur 17**). For Mandalsvassdraget var det signifikant lavere pH i laboratoriet med økende pH i felt. Ingen slik trend ble funnet for målinger i Tovdalsvassdraget.

For alle prøvene sett under ett måles det signifikant ($p < 0.05$) lavere pH på laboratoriet til LAK og NINA enn hva som måles i felt, mens det ikke er signifikant forskjell mellom pH målt i felt og på laboratoriet til NIVA. Forskjellene i pH målt i felt og på laboratoriet er et resultat av lagring (Teien m.fl. 2000). For å måle relevante pH-verdier for vassdraget bør pH ideelt sett måles kort tid etter innsamling av prøve.



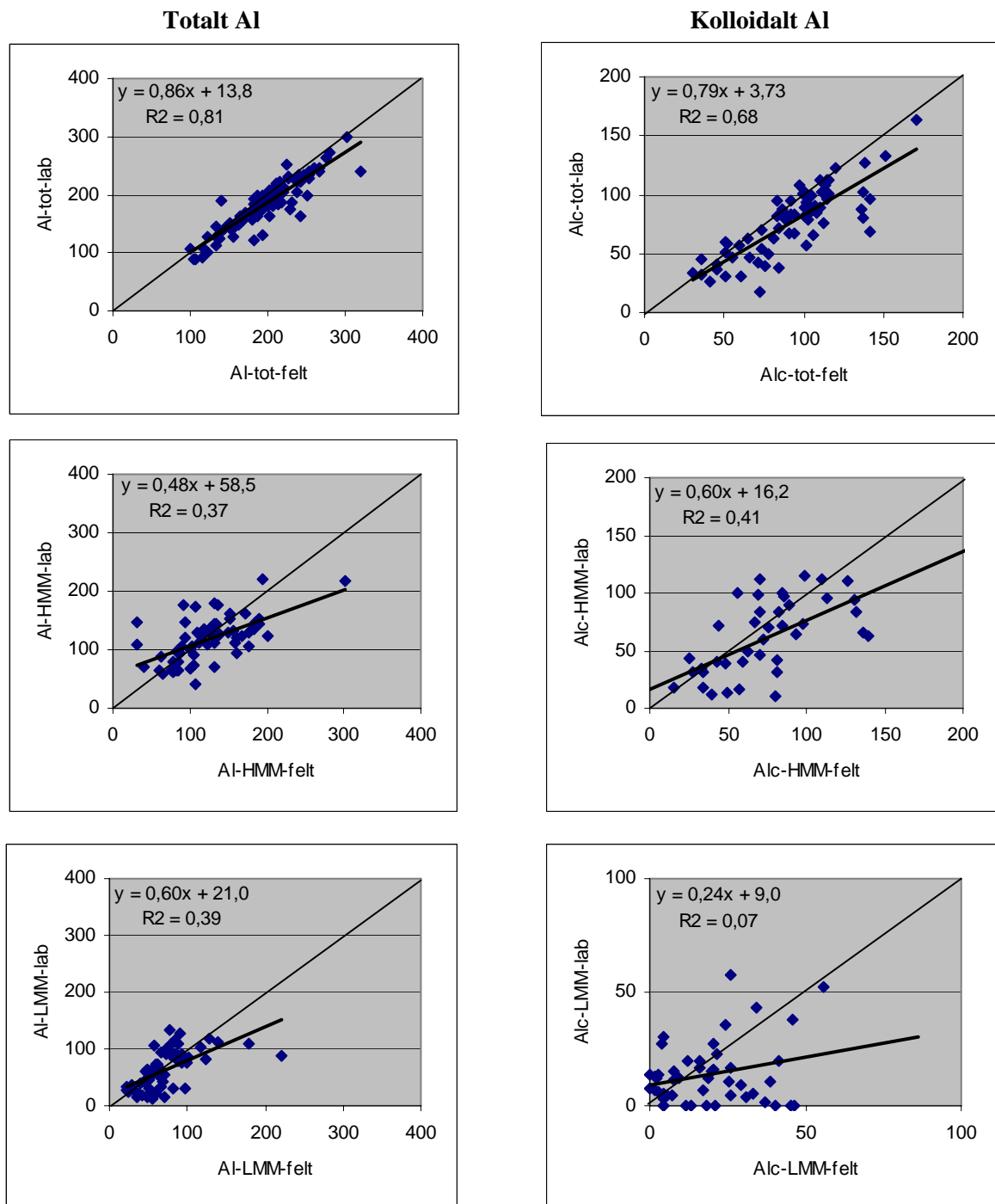
Figur 17. pH analysert i felt (av LAK) og ved de tre laboratoriene.

5.2 Aluminium i felt og på lab

For å kunne si noe om lagringseffekter for aluminium tar vi utgangspunkt i resultatene fra LAK, hvor det er benyttet samme metode til å fraksjonere Al i felt og på laboratoriet.

Total og kolloidalt Al

Resultater av analyse av total Al i felt og laboratorium viste god sammenheng (**Figur 18**), men ved størrelsesfraksjonering før total Al-analyse ble den redusert. Teien et al. (2000) har vist at konsentrasjonen av total Al ofte er høyere i felt enn i laboratorium pga sedimenteringseffekter og veggeffekter i lagrede prøveflasker.

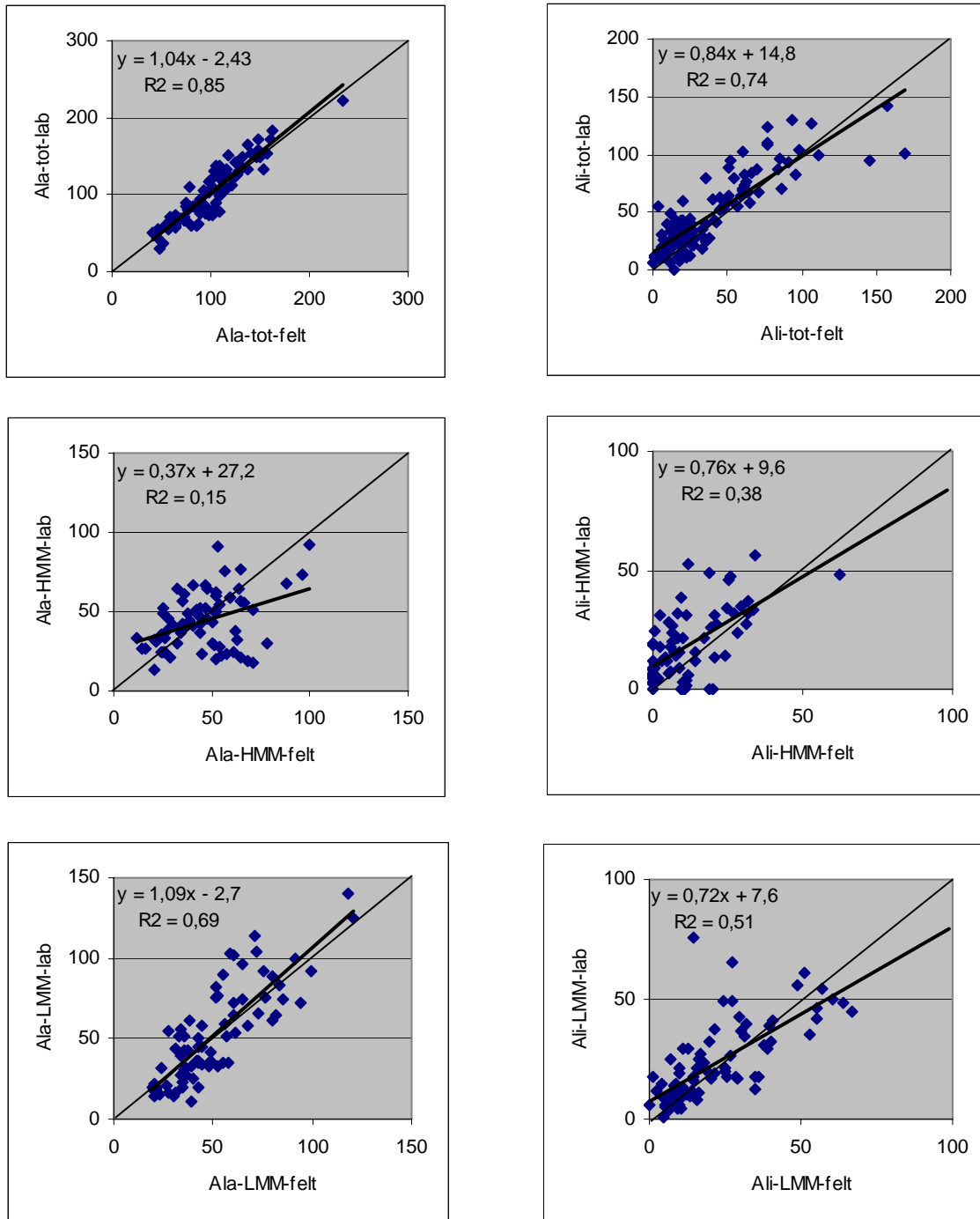


Figur 18. Forholdet mellom totale (venstre del) og kolloidale (høyre del) fraksjoner av Al fraksjonert i felt og på lab. Totale (øverst), høymolekylære (midten) og lavmolekylære fraksjoner er vist.

For kolloidalt Al var sammenhengen mellom felt- og laboratorieanalyser relativt god (**Figur 18**), men lagringseffekter påvirker bestemmelsene av kolloidalt Al, særlig etter størrelsesfraksjonering. Det kan forventes ved pH- endringer og ved varierende TOC-innhold (Teien m.fl., 2000).

Reaktivt og positivt ladet Al

Total Ala (reaktivt) viste generelt god overensstemmelse mellom felt-fraksjonering og fraksjonering utført etter lagring (lab). For prøver hvor pH ble endret signifikant som følge av lagring, ble også fordelingen mellom høymolekylære og lavmolekylære reaktive former av Al endret (Figur 19; Teien m. fl., 2000).



Figur 19. Forholdet mellom reaktive (venstre del) og positivt ladete (høyre del) fraksjoner av Al fraksjonert i felt og på lab. Totale (øverst), høymolekylære (midten) og lavmolekylære fraksjoner er vist.

Total Ali viser en mindre god overensstemmelse (**Figur 19**) mellom feltfraksjonering og fraksjonering utført etter lagring på laboratoriet. pH-endring under lagring av prøver påvirker i økende grad fordeling mellom høymolekylære og lavmolekylære former av Ali. Generelt måles det en signifikant ($p < 0.05$) høyere konsentrasjon av total Ali i prøver hvor fraksjoneringen er utført etter lagring på laboratoriet enn i prøver fraksjonert i felt, noe som kan forventes i prøver hvor pH reduseres under lagring. Det måles imidlertid ingen signifikant endring i LMM Ali mellom felt og lab, men en signifikant høyere konsentrasjon av HMM Ali i prøver hvor fraksjoneringen er utført etter lagring på laboratoriet (Teien m.fl. 2000).

5.3 Hovedforskjeller mellom laboratoriene

Det var ikke signifikante forskjeller mellom totalkonsentrasjoner av Al mellom laboratoriene (**Tabell 4**), men mellom de ulike fraksjonene var det tildels betydelig avvik.

Den største forskjellen mellom laboratoriene er signifikante forskjeller både for den organisk monomere og den kolloidale fraksjonen, se (**Tabell 4**). NINAs organiske fraksjon var klart lavest, mens den kolloidale var klart høyest. Det skyldes at det ikke tilsettes syre før analyse på NINA-laboratoriet. Både ved NIVA og LAK trekkes noe av den kolloidale fraksjonen over i den organisk monomere ved syretilsetting, men åpenbart i noe ulik grad, trolig basert på nyanser i syretilsettingsrutinen. LAK-verdiene ligger signifikant mellom verdiene fra NINA og NIVA.

For den uorganisk monomere fraksjonen var det signifikant forskjell mellom LAK (lab) og de to andre laboratoriene om en ser på det største datautvalget (**Tabell 4**; øvre del), mens dette ikke var tilfellet for det mindre utvalget. Det vil si at syretilsetting ikke påvirker den uorganisk monomere fraksjonen vesentlig, og det er rimelig siden denne er en differanse mellom to fraksjoner som håndteres likt på laboratoriet.

Tabell 4. Middelkonsentrasjoner og standardavvik for fraksjoner av Al for 44 fulle datasett fra Mandalsvassdraget (ikke Kosåna) og 57 datasett fra Tovdalsvassdraget (øverst) og hhv. 31 og 36 fulle datasett (nederst). Reduksjon til 31 og 36 ble gjort for å kunne trekke inn forskjellen mellom felt- og labanalyse. Tall med uthevet skrift (bold) er signifikant forskjellig fra de andre i sin gruppe.

Vassdrag og laboratorium	Total Al	Kolloidalt Al	Organisk monomert Al	Uorganisk monomert Al	Totalt monomert Al
Mandal-NIVA	179±27	65±16	84±18	30±22	113±27
Mandal-NINA	186±37	108±29	48±15	30±24	77±35
Mandal-LAK (lab)	176±35	69±27	63±14	45±30	108±32
Tovdal-NIVA	174±33	53±17	80±28	41±32	121±35
Tovdal-NINA	186±40	106±32	42±15	38±34*	80±43
Tovdal-LAK (lab)	181±42	72±24	56±22	53±35*	109±40

*Sign. forskjellig fra hverandre.

Mandal-NIVA	175±30	68±17	86±23**	22±18	108±26**
Mandal-NINA	180±37	113±32	45±13**	22±22	66±32**
Mandal-LAK (lab)	173±39*	82±31	62±17	30±24	91±27
Mandal-LAK (felt)	193±38*	99±29	68±17	26±22	94±24
Tovdal-NIVA	165±37	54±17	72±26	40±29	111±37
Tovdal-NINA	172±40	100±28	38±16*	35±31	73±43
Tovdal-LAK (lab)	167±41	71±25	47±18	49±36	96±41
Tovdal-LAK (felt)	179±42	88±28	55±18*	40±30	95±36

*Sign. forskjellig fra hverandre

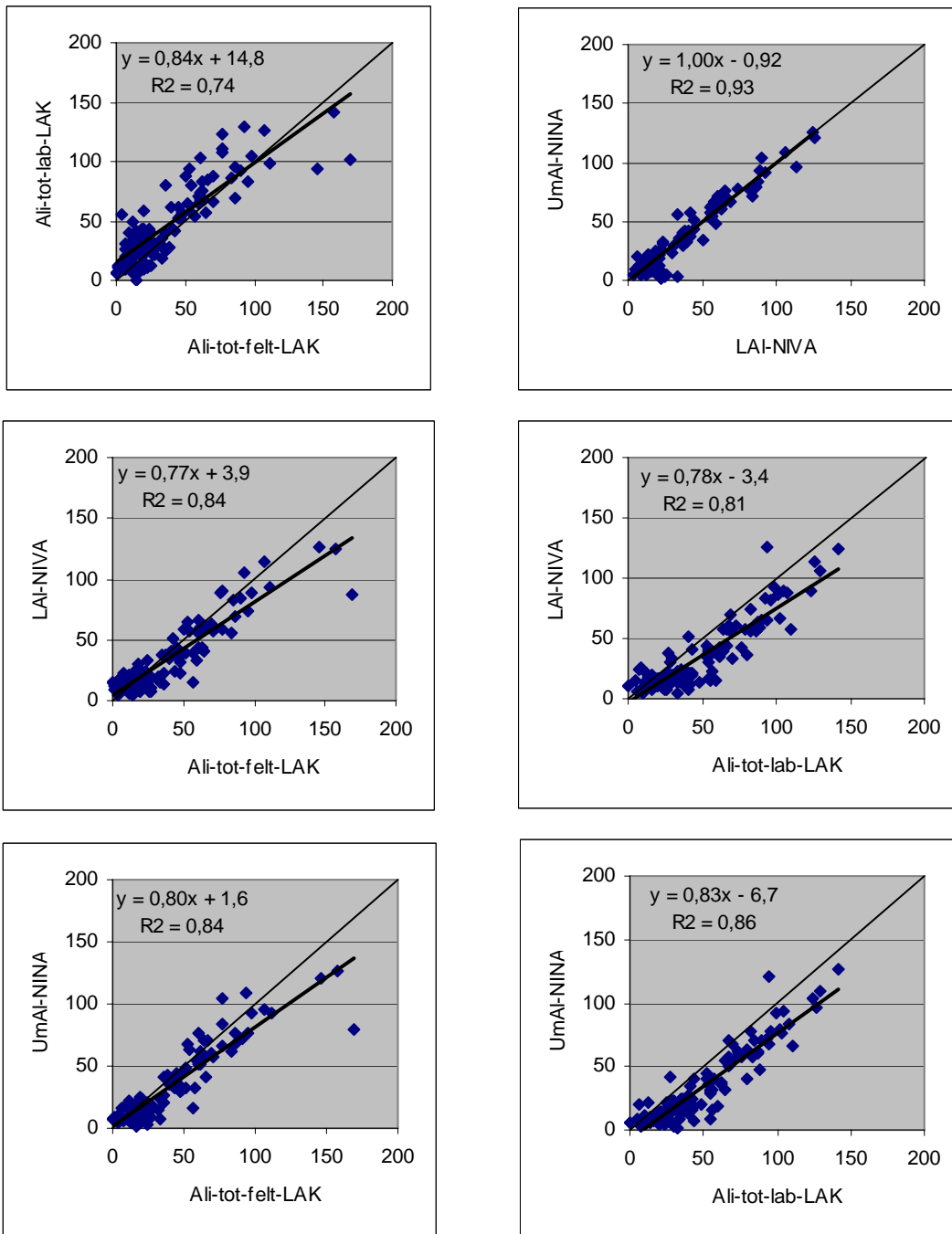
**Sign. forskjellig fra hverandre og de to andre i gruppa

Forskjellen mellom felt- og lab-fraksjonering (**Tabell 4**; nedre del) gjorde seg gjeldende for totale konsentrasjoner i Mandalsvassdraget og kolloidale fraksjoner i begge vassdragene. Lab-verdiene var lavere. Den samme tendensen (ikke signifikant) gjorde seg gjeldende for den organisk monomere fraksjonen i Tovdalsvassdraget. For uorganisk monomert og totalt monomert Al var det ingen signifikant forskjell.

Generelt vil vannprøver tilsatt syre gi høyere verdier for Al ved bruk av ICP enn ved bruk av kompleksdanner og spektrofotometriske metoder, dersom Al foreligger som ikke-reaktive kolloider og partikler. Siden det ikke var forskjeller mellom laboratoriene, tyder det på at vannet var lite påvirket av kolloider og partikler med hardt bundet Al. Al i prøvene var syreløselig og reaktivt.

Fjernes partikler og kolloider vha *in situ* ultrafiltrering (LMM Al) var konsentrasjonen av Al signifikant lavere enn totalt Al bestemt i ufiltrert prøve på LAK, NINA og NIVA. Det vil si at alle metodene inkluderer en viss fraksjon av Al assosiert til partikler eller kolloider (Teien m. fl. 2000).

Konsentrasjonen av uorganisk monomert Al (**Figur 20**) målt ved NIVA og NINA var godt korrelert og lå godt samlet rundt 1:1-linja i figuren, noe som reflekterer at NIVA og NINA benytter samme kompleksmiddel og samme spektrofotometriske bestemmelse av Al. Den gode korrelasjonen mellom NIVAs og NINAs analyser av uorganisk monomert Al skyldes særlig konsentrasjoner høyere enn 30 µg/L. Ved å analysere sammenhengen for konsentrasjoner under 30 µg/L, blir sammenhengen dårlig ($r^2=0.08$).



Figur 20. Forholdet mellom positivt ladd aluminium (Ali ved LAK, LAI ved NIVA og UmAl ved NINA) målt ved de ulike laboratoriene og i felt.

LAK-verdiene for total Ali målt på lab hadde en litt dårligere korrelasjon med NINAs og NIVAs analyser av uorganisk monomert Al og var signifikant ($p < 0,05$) høyere, noe som bl.a. reflekterer forskjell i kompleksmiddel og bruk av ekstraksjon før analyse.

Partikler og kolloider i vannet som inneholder Al kan påvirke analyseresultatene. Ved hullfiber fraksjonering fjernes partikler og kolloider fra vannprøven og ekskluderer partikkel-effekten. Sammenlignes resultatene for monomert uorganisk Al bestemt ved NIVA, NINA og LAK med *in situ* ultrafiltrert monomert Ali (LMM Ali målt ved LAK), viser laboratorieresultatene høyere verdier, noe

som indikerer at kompleksreaktivt Al som polymere, kolloider eller partikler holdes tilbake i ionebytteren slik at den monomere uorganiske Al-fraksjonen overestimeres (Teien et al. 2000).

Generelt vil konsentrasjonen av totalt monomert aluminium (Ali) i felt være lavere enn verdiene målt i laboratoriet hvis pH i vannprøvene avtar ved lagring (Teien et al. 2000). I denne undersøkelsen ble det funnet en slik forskjell mellom felt- og labanalyser på LAK (**Figur 20**). I stabile, ikketurbide vannkvaliteter vil det være liten forskjell i resultater basert på fraksjonerte prøver i felt (LAK) og verdier basert på NIVA og NINA-metodene. Men i denne undersøkelsen var det en tendens til at uorganisk monomert Al ved NIVA og NINA var lavere enn målt av LAK i felt, noe som også tyder på endring underveis til lab.

I ustabile vannkvaliteter og TOC-holdige vannforekomster vil LMM Ali være den mest relevante variable for vurdering av effekter på fisk. Samtidig vil informasjon om HMM Ali indikere hydrolysepotensialet og muligheter for avsetning på fiskegjeller (Teien m. fl., 2000).

5.4 Konklusjon metoder

På bakgrunn av våre undersøkelser har vi kommet fram til følgende konklusjoner:

- pH i vannprøver kan endres under lagring. Ofte vil pH være lavere på laboratoriet enn i felt
- Endring i pH påvirker fordeling av Al-former. I ustabile vannkvaliteter er det derfor særlig viktig å fraksjonere Al i felt eller så kort tid etter prøvetaking som mulig
- pH-måling og Al-fraksjonering må gjøres samtidig. Hvis pH i lab endres i forhold til pH i felt vil Al-fraksjoneringsdataene ikke være særlig relevant for vassdragssituasjonen.
- Metoder som er basert på surgjorte vannprøver og kompleksering av Al (ikke ICP) gir ikke total Al i prøven hvis det finnes Al som er fast bundet til kolloider og partikler. Hvis vannet ikke inneholder kolloidalt eller partikulært Al kan ICP-metoden (LAK) vise samme nivå som spektrofotometriske metoder (NIVA, NINA), slik som i denne undersøkelsen.
- Valg av syre, syrestyrke og lagringstid med syre har betydning for analytiske data og bør standardiseres.
- Dersom vannprøven inneholder kolloider, spesielt ved høye nivåer av TOC, kan kolloidalt Al holdes tilbake i ionebytteren og medføre at monomert uorganisk Al overestimeres. Denne effekten reduseres om kolloider fjernes fra vannprøven (*in situ* ultrafiltrering) før ionebytting. Informasjonen om endringer i konsentrasjon av lavmolekylære og høymolekylære Al-former er viktig for forståelse av prosesser i ustabile vannkvaliteter, spesielt for vassdrag under flom.

6. Fysiske og kjemiske variable som påvirker pH og Al-konsentrasjoner

I dette avsnittet har vi sett på hvilke variable som påvirker variasjonen i pH og Al-konsentrasjon. Data fra alle stasjoner (ikke Kosåna i Mandalsvassdraget) og alle prøvetakingstidspunktet i de respektive vassdrag er slått sammen. Først har vi undersøkt hva som i hovedsak styrer pH, deretter sammenhengen mellom Al-fraksjonene og til slutt hvordan ulike kjemiske, fysiske og hydrologiske forhold påvirker Al-fraksjonene.

6.1 pH

Vi har her valgt å bruke pH målt i felt som utgangspunkt for analysene, idet vi mener denne verdien er mest relevant for situasjonen i elva på prøvetakingstidspunktet. pH-variasjonen i Mandals- og Tovdalselva kan forklares meget godt med kun Ca:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{felt}} &= 4.22 + 1.37\text{Ca}, r^2 = 0.84 \text{ (Mandal)} \\ \text{pH}_{\text{felt}} &= 4.72 + 0.98\text{Ca}, r^2 = 0.65 \text{ (Tovdal)} \end{aligned}$$

Men følgende sammenhenger, der sulfatkonsentrasjonen også er trukket inn og der begge variable gir signifikante bidrag, gir den beste forklaringsgraden om vi bare holder oss til kjemiske variable:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{felt}} &= 4.78 + 1.43\text{Ca} - 0.36\text{SO}_4, r^2 = 0.88 \text{ (Mandal)} \\ \text{pH}_{\text{felt}} &= 5.81 + 1.31\text{Ca} - 0.70\text{SO}_4, r^2 = 0.81 \text{ (Tovdal)} \end{aligned}$$

Dette innebærer at variasjonen i pH er bestemt både av en kalk-og forvittringskomponent (kalsium; viktigst) og en forsuringskomponent (sulfat). Vanntemperaturen målt ved prøvetaking hadde i begge tilfeller et signifikant bidrag til sammenhengen hvis vi brukte NIVAs pH målt i lab, men ikke ved å bruke pH målt i felt.

6.2 Forholdet mellom Al-fraksjoner

Total aluminium

Total Al ble målt både i felt og på lab av LAK. Feltemålte verdier var best korrelert med organisk monomert Al målt i felt ($r^2=0.46$ i Mandal og 0.59 i Tovdal), dernest med kolloidalt Al.

Laboratoriemålte verdier for total Al var dårligere korrelert mot labmålte verdier av organisk monomert Al ($r^2=0.38-0.43$) eller kolloidalt Al.

Variasjonen i total Al på NINA (TrAl) gjenspeiles i hovedsak i variasjonen i organisk bundet Al, særlig den monomere delen (OmAl):

$$\begin{aligned} \text{TrAl} &= 90.7 + 2.01\text{OmAl}, r^2 = 0.72 \text{ (Mandal)} \\ \text{TrAl} &= 81.6 + 2.53\text{OmAl}, r^2 = 0.82 \text{ (Tovdal)}, \end{aligned}$$

og i mindre grad av kolloidalt Al (PkAl; $r^2=0.18$ og 0.11). Disse prøvene er lagret lenge før analyse slik at systemet har nådd i hvert fall en pseudolikevekt. Variasjonen i TrAl hadde også en signifikant sammenheng med uorganisk monomert Al (UmAl), men den var svak (r^2 hhv. 0.22 og 0.23). Det vil si at økningen i total Al i hovedsak er bestemt av organisk bundet Al. Under episoder med økt organisk stoff og aluminium i vannet, er Al hovedsakelig organisk bundet og har liten biologisk relevans.

Variasjoner i total Al vil derfor være mindre relevant for vannets giftighet enn hvis det var de uorganisk monomere forbindelsene som var viktigste forklaringsvariabel.

Variasjonen i total Al på NIVA (Al-a) gjenspeiles også i hovedsak av variasjonen i organisk bundet Al:

$$Al-a=109+0.84ILAl, r^2=0.32 \text{ (Mandal)}$$

$$Al-a=100+0.92ILAl, r^2=0.56 \text{ (Tovdal),}$$

mens Al/c ga svak (Mandal) eller ikke signifikant (Tovdal) forklaring. Som for NINA-dataene hadde variasjonen i total aluminium en signifikant sammenheng med uorganisk monomert Al (LAl), men forklaringsgraden var lav.

Kompleksreaktivt (totalt monomert) aluminium

Variasjonen i totalt monomert Al målt i felt (Ala-LAK) var best korrelert til den uorganisk monomere fraksjonen i begge vassdrag, men sammenhengen var svak ($r^2=0.65$ i Mandal og 0.62 i Tovdal).

Basert på laboratorie målte konsentrasjoner, var sammenhengen betydelig bedre:

$$Ala=63.8+0.98Ali, r^2=0.81 \text{ (Mandal)}$$

$$Ala=60.7+0.93Ali, r^2=0.69 \text{ (Tovdal)}$$

Det viser at vannprøvene er stabilisert før analyse på laboratoriet, og at konsentrasjonen av uorganisk monomert Al vil være svært pH avhengig for ustabile vannkvaliteter.

Det var signifikante sammenhenger mellom Ala og Alo (organisk monomert Al) i begge vassdrag og med Alc (kolloidalt Al) i Tovdal. Det skulle en forvente ut fra variasjoner i TOC, men forklaringsgradene var lave ($r^2<0.22$).

Variasjonen i totalt monomert Al målt på NINA (TmAl) var nærmest knyttet til variasjonen i uorganisk monomert Al (UmAl) i begge vassdrag:

$$TmAl=33.1+1.23UmAl, r^2=0.92 \text{ (Mandal)}$$

$$TmAl=35.2+1.42UmAl, r^2=0.90 \text{ (Tovdal),}$$

mens organisk monomert Al også ga en god, men likevel noe svakere sammenheng, med $r^2=0.75$ i Mandalsvassdraget og $r^2=0.56$ i Tovdalsvassdraget. Det var ingen signifikant sammenheng mellom kolloidalt Al og organisk monomert Al. Dette er uventet hvis begge påvirkes av tilførsel av TOC.

Variasjonen i reaktivt monomert Al (RAI-NIVA) var også nærmest knyttet til variasjonen i den uorganiske delen av monomert Al (LAl-NIVA) i begge vassdrag:

$$RAI=86.6+0.90LAl, r^2=0.55 \text{ (Mandal)}$$

$$RAI=91.9+0.73LAl, r^2=0.44 \text{ (Tovdal),}$$

mens organisk monomert Al (ILAl) også her ga en dårligere sammenheng. Det var ingen signifikant sammenheng mellom kolloidalt Al og organisk monomert Al i Mandal og en signifikant ($p<0.05$), men dårlig sammenheng i Tovdal.

6.3 Al-fraksjoner og andre variable (multiple regresjoner)

Ulike kjemiske og fysiske variable (pH, TOC, temperatur og vannføring) er testet mot ulike Al-former for å kunne si noe om hvor stor betydning de enkelte variablene har for Al-tilstandsformer i vannet.

Det er et gjennomgående trekk at analyser basert på lab-fraksjonerte Al-prøver og pH målt på lab har bedre sammenheng enn om vi bruker pH målt i felt. Det er fordi prøvene stabiliseres ved lagring, og både pH og fordelingen mellom Al-fraksjonene kan dermed endres ved at det dannes pseudolikevekter. Dette skjer også fordi temperaturen i vannprøvene øker før analyse. Gode sammenhenger mellom lab-analysene kan derfor gi et utilstrekkelig bilde av forholdet i elva på prøvetakingstidspunktet. Dette er det redegjort for tidligere, men det er særlig viktig å være klar over det ved gjennomgangen av dette avsnittet. En skal også være klar over at forholdene for å gjennomføre gode analyser i felt er dårligere enn på laboratoriet på grunn av skiftende temperatur og fuktighet.

Det kan synes irrelevant å teste effekt og betydning av vanntemperatur målt i felt på lab-fraksjonerte Al-tilstandsformer. Men siden vanntemperaturen kan være korrelert til de vær- og hydrologiforhold som ga opphav til vannet det måles på, kan dette likevel forsvares.

Total aluminium

Om vi trekker inn andre kjemiske variable for å forklare variasjonen i total Al, finner vi at TrAl (totalt Al målt på NINA) kan forklares med en kombinasjon av TOC (viktigst i Mandal), felttemperatur (viktigst i Tovdal) og pH målt i felt:

$$\begin{aligned} \text{TrAl (Mandal)} &= 161 + 30.9\text{TOC} - 11.4 \text{pH}_{\text{felt}} - 2.19 \text{Temp}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.76 \\ \text{TrAl (Tovdal)} &= 299 + 24.6\text{TOC} - 29.8\text{pH}_{\text{felt}} - 3.18\text{Temp}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.78 \end{aligned}$$

Felttemperatur og TOC ga de viktigste bidragene til forklaringsgraden, og det vil si at årstiden har stor betydning for variasjonen i totalkonsentrasjonen av Al.

Samme situasjon gjør seg gjeldende for total Al på NIVA (Al-a), TOC, pH i felt og felttemperatur har alle signifikante bidrag:

$$\begin{aligned} \text{Al-a (Mandal)} &= 184 + 20.1\text{TOC} - 11.7\text{pH}_{\text{felt}} - 1.21\text{Temp}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.63 \\ \text{Al-a (Tovdal)} &= 246 + 21.5\text{TOC} - 22.0\text{pH}_{\text{felt}} - 2.38\text{Temp}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.68 \end{aligned}$$

Totalt Al (lab) målt ved LAK var signifikant korrelert kun med felttemperatur i begge vassdrag, men forklaringsgraden var relativt høy ($r^2=0.44$ og 0.45 i hhv. Mandalsvassdraget og Tovdalsvassdraget).

Positivt ladd aluminium

Uorganisk monomert Al (Ali) målt ved LAK var svært godt korrelert med pH. Her har vi korrelert Ali målt både på lab og i felt mot pH målt i felt:

$$\begin{aligned} \text{Ali}_{\text{felt}} \text{ (Mandal)} &= 287 - 43.8\text{pH}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.63 \\ \text{Ali}_{\text{felt}} \text{ (Tovdal)} &= 1125 - 329\text{pH}_{\text{felt}} + 24.3\text{pH}_{\text{felt}}^2, & r^2 &= 0.72 \\ \text{Ali}_{\text{lab}} \text{ (Mandal)} &= 282 - 44.5 \text{pH}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.65 \\ \text{Ali}_{\text{lab}} \text{ (Tovdal)} &= 1008 - 284\text{pH}_{\text{felt}} + 20.2\text{pH}_{\text{felt}}^2, & r^2 &= 0.75 \end{aligned}$$

Sammenhengen blir altså svakt bedret ved å bruke lab-data for Ali. Eksponentleddet (pH^2) ga en betydelig tilleggsforklaring fordi sammenhengen mellom Ali og pH er eksponensiell, se f.eks. **Figur 6**.

Uorganisk monomert Al målt på NINA (UmAl) er meget godt forklart med pH i felt:

$$\begin{aligned} \text{UmAl (Mandal)} &= 236 - 36.1\text{pH}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.75 \\ \text{UmAl (Tovdal)} &= 345 - 53.8\text{pH}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.76 \end{aligned}$$

På grunn av den omtalte lagringseffekten øker denne forklaringsgraden sterkt ved å korrelere mot pH målt på NINAs lab ($r^2 \approx 0.9$).

På samme måte er labilt Al på NIVA (LAl) også meget godt forklart med felt-pH, enten pH alene (Mandal) eller også med eksponentleddet (Tovdal):

$$\begin{aligned} \text{LAl (Mandal)} &= 214 - 32.3 \text{pH}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.71 \\ \text{LAl (Tovdal)} &= 1325 - 407\text{pH}_{\text{felt}} + 36.7\text{pH}_{\text{felt}}^2, & r^2 &= 0.78 \end{aligned}$$

For de lavmolekylære fraksjonene av Ali var alltid pH i felt viktig forklaringsvariabel. For de felt-målte verdiene i Mandal ga i tillegg både TOC og vannføring signifikante bidrag, mens dette ikke var tilfellet i Tovdal. For de lab-målte verdiene ga både pH og temperatur målt i felt signifikante bidrag, og forklaringsgraden var høy og høyere enn for de feltmålte verdiene:

$$\begin{aligned} \text{LMM Ali}_{\text{felt}} \text{ (Mandal)} &= 157 - 26.0\text{pH}_{\text{felt}} + 7.8\text{TOC} - 0.093 \text{Q}, & r^2 &= 0.68 \\ \text{LMM Ali}_{\text{felt}} \text{ (Tovdal)} &= 212 - 32.1\text{pH}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.59 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LMM Ali}_{\text{lab}} \text{ (Mandal)} &= 141 - 19.8 \text{pH}_{\text{felt}} - 0.98\text{Temp}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.83 \\ \text{LMM Ali}_{\text{lab}} \text{ (Tovdal)} &= 227 - 33.1\text{pH}_{\text{felt}} - 0.98\text{Temp}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.74 \end{aligned}$$

For de høymolekylære fraksjonene av Ali var alltid pH i felt viktig forklaringsvariabel. For de felt-målte verdiene i Mandal ga i tillegg vannføring et signifikant bidrag, mens dette ikke var tilfellet i Tovdal. For de lab-målte verdiene ga temperatur målt i felt signifikant bidrag i Tovdal, og forklaringsgraden var også her høyere enn for de feltmålte verdiene:

$$\begin{aligned} \text{HMM Ali}_{\text{felt}} \text{ (Mandal)} &= 95 - 15.4\text{pH}_{\text{felt}} + 0.060 \text{Q}, & r^2 &= 0.44 \\ \text{HMM Ali}_{\text{felt}} \text{ (Tovdal)} &= 115 - 17.7\text{pH}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.41 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HMM Ali}_{\text{lab}} \text{ (Mandal)} &= 111 - 15.9\text{pH}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.51 \\ \text{HMM Ali}_{\text{lab}} \text{ (Tovdal)} &= 270 - 25.0\text{pH}_{\text{felt}} - 0.66\text{Temp}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.64 \end{aligned}$$

Kompleksreaktivt aluminium

Variasjonen i totalt monomert Al fraksjonert i felt (Ala -LAK) var svært godt korrelert med temperatur (kun Tovdal), pH målt i felt, TOC og vannføring ($r^2 = 0.65$ i Mandal og 0.81 i Tovdal).

Totalt monomert Al målt på lab (Ala-LAK) var også svært godt korrelert med temperatur, pH målt i felt og TOC ($r^2 = 0.75$ i Mandal og 0.82 i Tovdal). Men ved å bringe inn vannføring (Q) økte forklaringsgraden (r^2) til 0.82 også i Mandalsvassdraget:

$$\begin{aligned} \text{Ala (Mandal)} &= 276 - 38.3\text{pH}_{\text{felt}} - 1.56\text{Temp}_{\text{felt}} + 23\text{TOC} - 0.14 \text{Q}, & r^2 &= 0.82 \\ \text{Ala (Tovdal)} &= 369 - 49.0\text{pH}_{\text{felt}} - 2.9\text{Temp}_{\text{felt}} + 13\text{TOC}, & r^2 &= 0.82 \end{aligned}$$

Totalt monomert Al (TmAl) målt på NINA og tilsvarende reaktivt Al (RAI) målt på NIVA var også svært godt forklart med kombinasjonen av pH og felttemperatur. TOC hadde i tillegg signifikante bidrag til forklaringen av RAl-variasjonen:

$$\begin{aligned} \text{TmAl (Mandal)} &= 369 - 48.5\text{pH}_{\text{felt}} - 2.17\text{Temp}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.80 \\ \text{TmAl (Tovdal)} &= 459 - 63.4\text{pH}_{\text{felt}} - 2.11\text{Temp}_{\text{felt}}, & r^2 &= 0.83 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{RAI (Mandal)} &= 180 - 19.7\text{pH}_{\text{felt}} - 1.94\text{Temp}_{\text{felt}} + 17\text{TOC}, & r^2 &= 0.85 \\ \text{RAI (Tovdal)} &= 322 - 33.6\text{pH}_{\text{felt}} - 2.8\text{Temp}_{\text{felt}} + 10.6\text{TOC}, & r^2 &= 0.79 \end{aligned}$$

Dette gjenspeiler at NIVAs RAl og LAKs Ala inneholder mer organiske Al-komplekser enn NINAs TmAl.

Siden den uorganiske fraksjonen av Al er svært godt korrelert med pH alene og totalt monomert Al også er korrelert med TOC, er det naturlig å undersøke i hvilken grad den organisk monomere fraksjonen er korrelert med TOC og om pH eller eventuelt andre variable kan gi et bidrag også her.

For Alo målt i lab og felt ved LAK var TOC alene (Mandal) eller temperatur og TOC (Tovdal) signifikante bidragsyttere til variasjonen. Forklaringsgraden var best for Tovdal ($r^2=0.82$ for feltfraksjonert og 0.64 for labfraksjonert) og relativt lav for Mandalsvassdraget, med r^2 på hhv. 0.39 (lab) og 0.33 (felt).

Variasjonen i NIVAs ikke-labile Al (ILAl) kunne også forklares meget godt med TOC og felttemperatur for Tovdal, mens pH målt i felt også ga et signifikant bidrag for Mandalsvassdraget:

$$\begin{aligned} \text{ILAl (Mandal)} &= -31 + 10.7\text{pH}_{\text{felt}} - 0.98\text{Temp}_{\text{felt}} + 17\text{TOC}, & r^2 &= 0.77 \\ \text{ILAl (Tovdal)} &= 24.8 + 9.5\text{pH}_{\text{felt}} - 2.24\text{Temp}_{\text{felt}} + 20.5\text{TOC}, & r^2 &= 0.78 \end{aligned}$$

En vesentlig del av variasjonen kan imidlertid forklares ved hjelp av TOC og temperatur (r^2 hhv. 0.66 og 0.75).

Variasjonen i organisk monomert Al målt ved NINA (OmAl) var svært godt forklart med pH, vanntemperatur målt i felt og TOC:

$$\begin{aligned} \text{OmAl (Mandal)} &= 81 - 12.4\text{pH}_{\text{felt}} - 0.69\text{Temp}_{\text{felt}} + 12\text{TOC}, & r^2 &= 0.89 \\ \text{OmAl (Tovdal)} &= 94 - 13.4\text{pH}_{\text{felt}} - 0.97\text{Temp}_{\text{felt}} + 9.8\text{TOC}, & r^2 &= 0.80 \end{aligned}$$

Organisk monomert aluminium har en relasjon til TOC i alle analyser. Det kan medføre usikkerhet knyttet til bestemmelse av uorganisk og organisk monomert aluminium pga filtreringseffekten i ionebytterkolonna. Både filtreringseffekt og eventuell positiv ladning på den organiske komponenten kan føre til at organisk Al holdes tilbake i ionebytterkolonnen. Dette kan gi for høy konsentrasjon av uorganisk monomert Al siden det kun er denne som skal måles som en differanse.

Kolloidalt Al

Kolloidalt Al (felt) målt ved LAK var korrelert med temperatur, TOC og pH i felt (begge vassdrag) og vannføring (Mandal). Forklaringsgraden var svært god for Mandal ($r^2=0.88$), noe lavere ($r^2=0.56$) i Tovdal. For kolloidalt Al målt på lab var korrelasjonene noe svakere enn dette og felttemperatur var ikke lenger signifikant bidragsyter.

Kolloidalt Al målt ved NINA var godt forklart med TOC, vannføring (Mandal), temperatur (Tovdal) og pH i felt:

$$\begin{aligned} \text{PkAl (Mandal)} &= -178 + 39\text{pH}_{\text{felt}} + 13\text{TOC} + 0.15\text{Q}, & r^2 &= 0.74 \\ \text{PkAl (Tovdal)} &= -153 + 34\text{pH}_{\text{felt}} - 1.14\text{Temp}_{\text{felt}} + 22\text{TOC}, & r^2 &= 0.77 \end{aligned}$$

Kolloidalt Al målt ved NIVA var korrelert med pH i felt og TOC (kun Tovdal), med $r^2=0.1$ (signifikant, men svak forklaring) i Mandal og $r^2=0.46$ i Tovdal. For NIVAs kolloidale fraksjon var det derfor vanskelig å finne parametre i Mandalselva som ga god forklaring på variasjonen.

7. Hovedmønster i datasettet (PCA- og RDA-analyse)

Datamaterialet er analysert med de multivariate teknikkene PCA- og RDA-analyse for å beskrive og sammenfatte hovedmønstrene i datamaterialet.

Datasettet i dette prosjektet består av åtte prøvesett fra 15 stasjoner, som til sammen gir 119 prøvesett (stasjon 5 i Mandalsvassdraget mangler en innsamling). Innsamlingen har skjedd under ulike hydrologiske forhold på ulike tidspunkt av året og har vært fordelt over tre år. Det finnes data for 66 variable, hvorav 40 er fraksjoner av Al. Av årsaker det er redegjort for i metodekapittelet ble datasettet fra LAK relativt ufullstendig mhp *in situ* fraksjonering av Al, men de data som foreligger er benyttet. Det er registrert data for vannføring og temperatur for hver stasjon ved hvert prøvetidspunkt.

PCA er en multivariat analysemetode som viser hvordan variable og prøver fra ulike steder og tidspunkt forholder seg innbyrdes og til hverandre. Matematisk vil analysen arrangere variable og prøver langs akser etter grad av innbyrdes likhet. Aksene 'trekkes ut' fra datamaterialet en etter en og på en slik måte at den første akse vil representere den sterkeste trenden i datamaterialet, den neste akse den nest sterkeste trenden, osv. Resultatene illustreres i plott av to og to akser mot hverandre i rettvinklede koordinatsystemer med variable og prøver plassert med hensyn til deres innbyrdes relasjoner. Prøvene plottes som punkter og slik at avstanden mellom prøvepunktene er et mål for grad av likhet. Like prøver plottes nær hverandre, mens ulike prøver vil bli plottet langt fra hverandre. Variablene plottes etter et korrelasjonsmål ('loading') slik at plottepunktene retning i forhold til aksenes sentrum (origo) angir retning for økende verdier. Variabelpunkter som ligger nær hverandre indikerer variable som er innbyrdes korrelerte, mens motsatt rettede variabelpunkter indikerer variable som er omvendt korrelerte.

RDA er en metode som er beslektet med PCA, men hvor det foretas en samtidig analyse av et datasett for vannparametre og et separat datasett for miljøforhold. Målet med analysen er å identifisere faktorer (forklaringsvariable) som kan relateres til vannparametrene og angi hvor betydningsfulle relasjonene er. I analysen plottes variable på samme måte som i PCA, mens forklaringsvariablene illustreres ved vektorer. Vektorene peker i retning for økende verdier. Sterke faktorer vil illustreres ved lange vektorer. Variable som ligger i retning for vektorene, eller motsatt, kan relateres til faktorene, mens variable som ligger i rett vinkel-posisjon, er ukorrelerte.

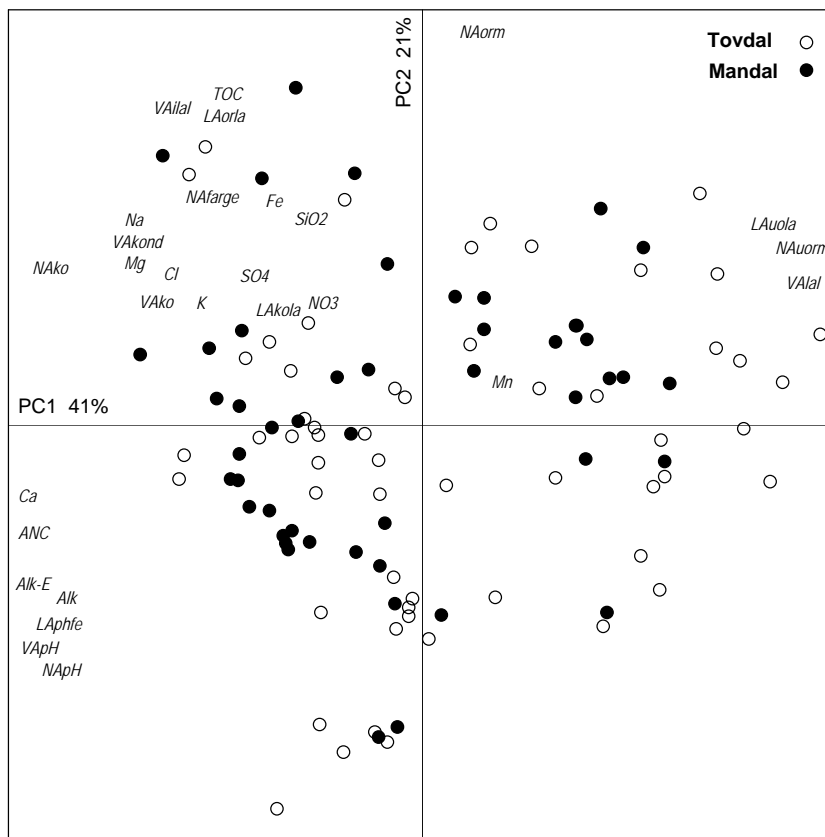
Det ble foretatt to PCA- og en RDA-analyse på forskjellig utvalg av variable og prøver fordi datamaterialet er ufullstendig og analysene må begrenses til komplette dataserier. I den ene PCA-analysen er flest mulig prøver tatt med, mens variable hvor det mangler målinger er utelatt, mens i den andre PCA-analysen er flest mulig variable tatt med på bekostning av antall prøver. I RDA-analysen sammenholdes datamaterialet fra den første PCA-analysen (flest mulig prøver) med bakgrunnsdata som vannføring og temperatur. I analysene er år tatt inn som kovariabel. Ved å definere år som kovariabel, kan forskjeller mellom årene subtraheres ut i analysene og derved ikke bidra til mønstrene som fremstilles.

For å holde de ulike Al-fraksjonene fra hverandre i plottene, innførte vi et eget system for benevnning, som er som følger: a) først kommer laboratoriebeteignelsen, som er VA, NA og LA for hhv. NIVA, NINA og LAK og b) deretter kommer betegnelse på fraksjonen, f.eks. "ko" for kolloidalt. c) For analyser fra LAK kommer deretter en H eller L hvis det er høy- eller lavmolekylær fraksjon og d) til slutt en betegnelse for om analysen er utført i felt (fe) eller på lab (la). Også en del av de andre variablene er betegnet med laboratorienavn først. Det er brukt betegnelsen organisk (or) og uorganisk (uo) som fellesbetegnelse for organisk og uorganisk monomere fraksjoner. Alle betegnelser skal etter dette systemet være entydige i figurene.

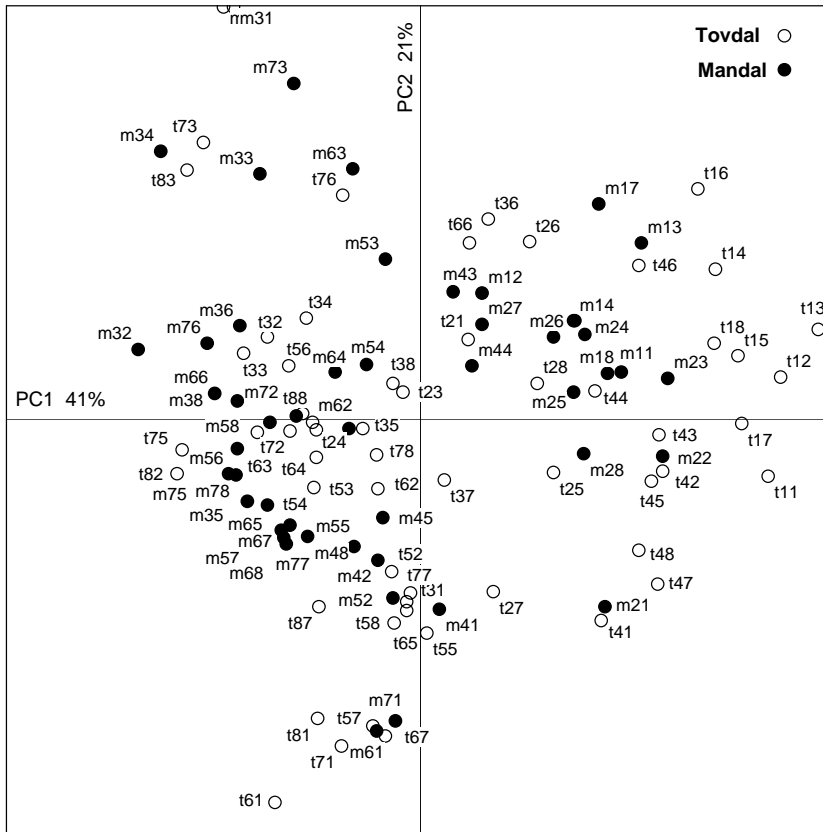
7.1 Analyse basert på flest mulige stasjoner og prøvetakingstidspunkt

I denne analysen ble de fleste variable fra NIVA og NINA tatt med. Analysen omfatter derfor både aluminiumsfraksjoner og vannkjemiske parametre. I tillegg ble lab-dataene fra LAK (ikke størrelsesfraksjonert) tatt med. Variable som gir sumverdier for aluminiumsfraksjoner (total-Al, totalt monomert Al) ble utelatt fordi disse dupliserer informasjonen i variablene for fraksjoner. Analysen omfatter i alt 108 prøver (11 utelatt) og 28 variable (38 utelatt). Analysen er utført som 'standardisert PCA' fordi variablene er målt i forskjellige enheter.

På et sent stadium i prosjektet viste det seg at Total Al (lab) fra prøvetaking nr. 4 (mars 1998) målt ved LAK var representert med sin doble verdi (oppkonsentrerte prøver) i datasettet. Derfor foreligger i denne analysen (korrigert i alle andre analyser) for høye konsentrasjoner for flere av kolloidalt Al-verdiene. Analysen er beholdt, men det er tatt hensyn til det i tolkningen av dataene.



Figur 21. PCA-plott for analyse av flest mulig prøver – akse 1 og akse 2. For oversiktighet er prøvene bare vist ved symbol, se **Figur 22** for nærmere identifisering av prøvene. Figuren representerer 62 % av variansen i datamaterialet.



Figur 22. PCA-plott for analyse av flest mulig prøver – plott av prøver på akse 1 og akse 2. I plottet er prøvene identifisert ved en bokstav og to tall; bokstaven representerer vassdraget (m for Mandal og t for Tovdal), første tall representerer stasjonsnummeret (se **Tabell 1**) og andre tall representerer prøvetakingstidspunktet (1-8, se **Tabell 2**).

Resultatet fra den første analysen viser at hovedgradienten i materialet (akse 1 = PC1) er representert med pH, ANC, Ca, alkalitet på den ene enden og uorganisk monomert Al på den andre enden. 41% av variansen kan forklares av denne hovedtrenden (**Figur 21**). Vi kan oppfatte dette som en kalkgradient, som plasserer prøver av kalket vann til venstre i diagrammet og prøver med lav pH og høy konsentrasjon av uorganisk monomert Al i den høyre delen av diagrammet. Også variable som representerer en saltgradient (konduktivitet, Cl, Na, Mg, K) og forsuringsgradient (SO_4 og NO_3) ligger langs denne aksene, men noe mindre markert (variabelpunktene er plassert nærmere aksesentrum i plottet). Aksene kan dermed også oppfattes som en avstandsgradient fra kysten fordi sjøsaltkonsentrasjonen og nedfallet av sur nedbør-komponenter er større nærmere kysten enn inne i landet.

Langs akse 2 (PC2) ligger variable som representerer en gradient i organisk stoff, som TOC og fargetall. Også de organisk monomere Al-forbindelsene synes å bidra betydelig til denne aksene. Aksene i PCA representerer uavhengige forhold, og dette indikerer at organisk stoff og organiske, monomere Al-forbindelser i hovedsak er uavhengig av kalkgradienten i vassdragene. Aksene forklarer 21% av variansen i datamaterialet. Til sammen representerer de to første aksene 62% av variansen i datamaterialet, som er forholdsvis mye på to akser. Dette viser at hovedmønstrene, som kan relateres til forsuring/kalking og organisk materiale, har betydning for mange av variablene i datamaterialet.

I hovedtrekkene var det god overensstemmelse mellom aluminiumsbestemmelsene ved de tre laboratoriene, men det var noe variasjon mellom fraksjonene, slik som vist tidligere. Variablene for

uorganisk monomert Al ble alle plassert svært nær hverandre i plottet (til høyre) og var høyt korrelerte. Det var større forskjeller for organisk monomert Al, hvor NINA (NAorm) ble plassert relativt langt mot høyre i forhold til tilsvarende målt på NIVA og LAK, og kan derfor synes å gi høyere verdier med lavere pH.

Det var også en viss spredning på den kolloidale fraksjonen, og NINAs PkAl lå lengst ute til venstre i diagrammet. Det vises til innledningen på dette avsnittet og til avsnitt 6.2 og 6.3. for en nærmere analyse av de kolloidale fraksjonene.

Plasseringen av prøvene i plottet gir grunnlag for å studere og forklare de ulike bevegelser mellom stasjoner og prøvetakingstidspunkt (**Figur 22**). Et gjennomgående trekk for alle seriene er at referansestasjonene øverst i vassdragene ligger ute til høyre i diagrammet. Disse stasjonene er særlig karakterisert ved lav pH og høye konsentrasjoner av uorganisk monomert aluminium.

I Mandalsvassdraget er stasjon 1 plassert noe oppe i diagrammet, stasjonene lenger nedover ligger nede i diagrammet og de nederste stasjonene kommer høyere igjen. Dette avspeiler en gradient i løst organisk materiale og trolig også saltholdighet; øverste stasjon er relativt humøs, dette avtar nedover, men kan øke mot de nederste stasjonene igjen. I tillegg er det en generell økning i saltholdigheten jo nærmere kysten en kommer pga sjøsaltnedfall.

Avvikende forhold er av interesse; ved prøvetaking nr. 1 lå de nederste stasjonene langt nede i diagrammet, slik at det var en jevn endring mot mindre humus og høyere pH ved de normale vannføringsforholdene og den høye temperaturen i august 1997. Ved prøvetaking under tilsvarende vannføringsforhold eller høyere, men svært lav temperatur i mars 1998 (nr. 4) og april 1999 (nr. 6), var startpunktet det samme, men ingen eller liten bevegelse nedover i diagrammet. Det tyder på at det ikke var noen endring i humuskonsentrasjon nedover i vassdraget i det kalde været.

Prøvetakingen i desember 1997 (nr. 3) skilte seg ut ved at stasjonene fra nr.2 og helt ned til utløpet ligger på en linje skrått oppover til venstre i diagrammet. Det er trolig fordi humuskonsentrasjonen var høy nedover i vassdraget og at saltgradienten var stor. Også organisk monomert Al målt ved LAK og NIVA var høy i disse prøvene. Vannføringen på dette tidspunktet var høy og vannet kaldt. En kombinasjon av humusmobilisering pga mye vann (økende vannføring) og noe sjøsalter i nedbøren kan ha forårsaket denne bevegelsen i diagrammet. Høye totale konsentrasjoner av aluminium skyldes en økning i organisk monomert Al. Det var de høymolekylære forbindelsene av organisk monomert Al som dominerte.

I Tovdalsvassdraget var det generelle mønsteret at de tre stasjonene i den øvre (østre) Tovdalsgreina ligger lavere i diagrammet enn de tre i Uldalsgreina. De to nederste (etter samtløp) blir liggende lenger til venstre (bedre kalket) og i hovedsak i en mellomposisjon langs akse 2. Dette skyldes at den østre Tovdalsgreina er mindre humøs (har signifikant lavere TOC-konsentrasjon; $p < 0.05$) og har signifikant lavere konsentrasjon av salter (klorid) enn Uldalsgreina og at dette midles etter samtløp.

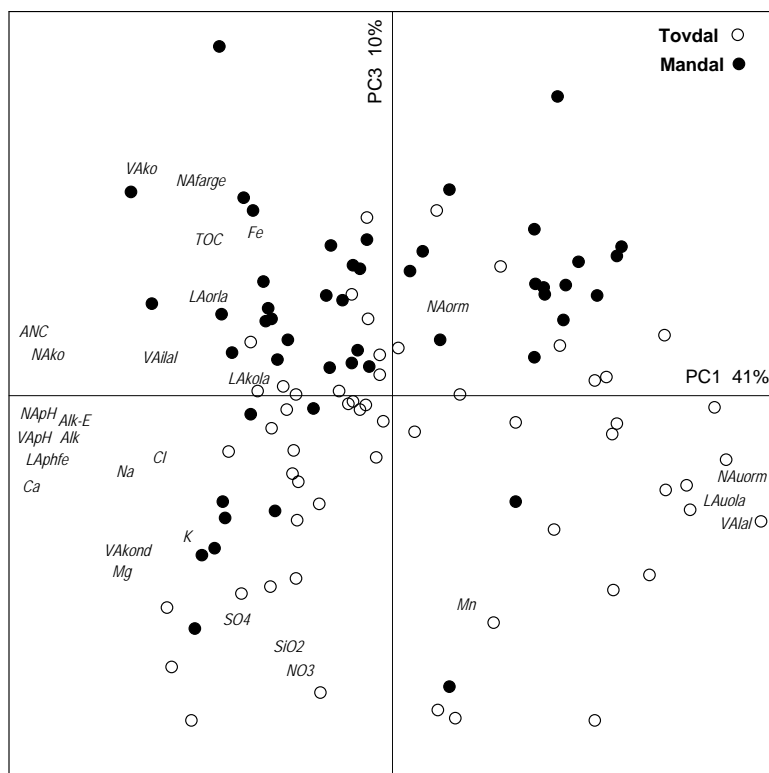
Også i Tovdalsvassdraget var det slik at stasjonene ved første prøvetaking ble liggende svært langt nede i diagrammet. Det skyldes lav konsentrasjon av TOC og lav konsentrasjon av organisk monomert Al. Unntaket var stasjon 102 (markert høyere i diagrammet), som hadde høy TOC (5.2 mg/L) og 101 $\mu\text{g/L}$ og 107 $\mu\text{g/L}$ av hhv. Alo (LAK) og ILAl (NIVA). Ved prøvetaking nr. 6 (april 1999) lå stasjonene svært samlet i forhold til akse 2. Det skyldes liten forskjell i konsentrasjon av TOC og organisk monomert Al, samt at konsentrasjonene var høyere enn middelnivået. Høy vannføring i hele vassdraget (tre ganger middelvannføring) har trolig bidratt til utjevning av vannkvalitetsforskjellene mellom stasjonene.

Ved prøvetaking nr. 3 var forholdene i øvre del den typiske, mens stasjonene i nederste del (st. 107 og 108) lå markert høyere i diagrammet. Ved denne prøvetakingen var det kaldt (desember) og

middelvannføring i nedre del. I øvre del var vannføringen det dobbelte av middelvannføringen. Årsaken til at stasjon 107 og 108 lå høyt i diagrammet var trolig at TOC-konsentrasjonen var 5-5.2 mg/L og at også organisk monomert Al var høy. I tillegg til dette var pH bare så vidt over 6.0 nederst i vassdraget (6.12-6.17), men 6.25 og 6.57 ved utløpet av hhv. Uldalsgreina (st.103) og Tovdalsgreina (st.106).

Det er også verdt å merke seg at uorganisk monomert Al var lavere ved st. 103 og st. 106 enn ved st. 107 og st. 108 i denne vintersituasjonen (desember 1997). På anadrom strekning var konsentrasjonen av både LAI (NIVA) og UmAl (NINA) mellom 40 µg/L (utløp Herefossfjorden) og 20 µg/L (Boenfossen), men NINAs pH-verdier lå 0.2-0.3 pH-enheter lavere enn NIVAs. Dette Al-nivået kan gi skader på individnivå av smolt og presmolt. I det kalde vannet er også giftigheten større enn i varmt vann fordi mer av uorganisk monomert Al foreligger på toksiske former (Lydersen 1991). I 1997 var det imidlertid ikke et mål å produsere bedre vannkvalitet enn dette siden smoltproduksjonen ikke var forventet å komme igang før to år etter. Tallene viser imidlertid at pH 6.1-6.2 sannsynligvis kan gi en problematisk vannkvalitet for laks.

Langs den tredje akse i analysen ser det ut til at forsuringsparametrene SO_4 og NO_3 dominerer (**Figur 23**). 10% av variansen i datamaterialet er forklart ved denne gradienten, og til sammen er 72% forklart ved de tre første aksene. Også SiO_2 ligger her. Nærmere analyse viste at SO_4 er viktigste forklaringsvariabel for SiO_2 , men at også temperatur (Tovdalsvassdraget) og Cl (Mandalsvassdraget) bidrar sterkt. At mangan (Mn) også ligger langs denne akse kan skyldes at 55% av variansen i Mn i Mandalsvassdraget kan forklares med SO_4 . Mn så ut til å være upåvirket av gradientene langs akse 1 og 2. I plottet av akse 1 og akse 3 er prøvene fra vassdragene grovt sett adskilt i to hovedgrupper med

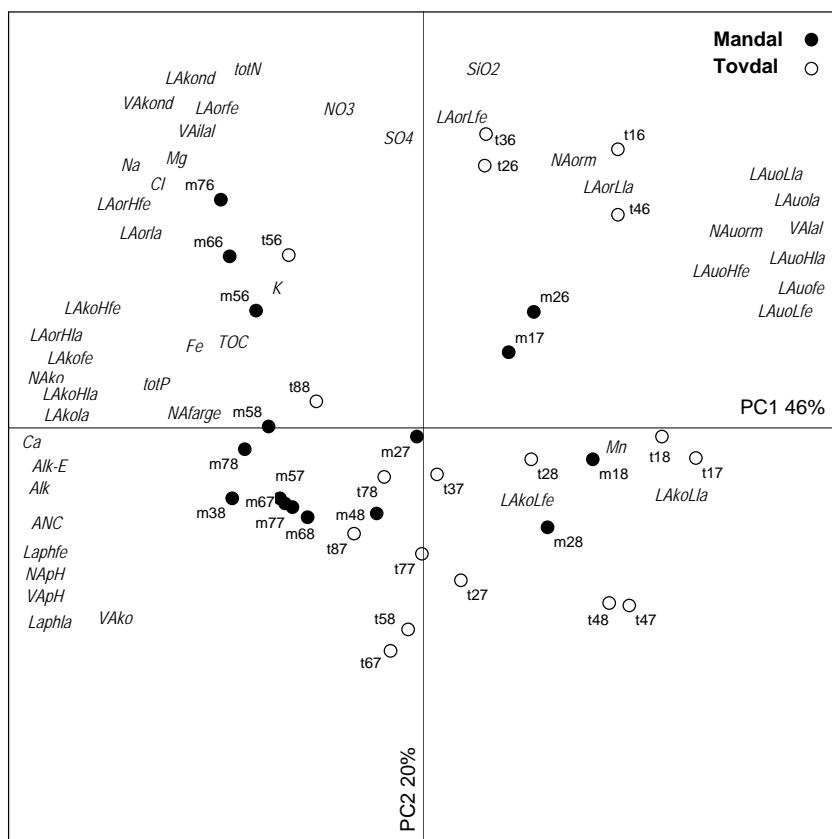


Figur 23. PCA-plott for analyse av flest mulig prøver – akse 1 og akse 3. For oversiktighet er prøvene bare vist ved symbol. Figuren representerer 51 % av variansen i datamaterialet og tilsammen representerer de tre første aksene i analysen 72%.

Mandalsprøvene i øvre venstre del av diagrammet og Tovdalsprøvene i nedre høyre del. Dette illustrerer at Mandalsvassdraget generelt har noe mer organisk materiale og høyere organisk Al, mens Tovdalselva har høyere NO_3 , SiO_2 , Mn og uorganisk Al. I Mandalsvassdraget ligger prøvene fra stasjon 3 (Kosåna) øverst mot venstre, som markerer særlig høyt organisk innhold (ikke identifisert i plottet). I Tovdalsvassdraget er prøvene fra april 1999 (serie 6) for hele vassdraget plassert nede i diagrammet. Dette indikerer høye konsentrasjoner av NO_3 og SiO_2 i denne prøveserien, noe som også ble målt.

7.2 Analyse basert på flest mulig variable

I den andre PCA-analysen ble det lagt vekt på å inkludere så mange variable som mulig. Særlig var det av interesse å se hvordan størrelsesfraksjoneringen ved LAK slo ut og hvordan Al-fraksjonene målt ved LAK endret seg fra felt til laboratorium. På grunn av ufullstendinge data for mange variable måtte en rekke prøveserier tas ut. Alle prøveserier som ble beholdt var fra 1999. Variable som gir sumverdier for aluminiumsfraksjoner ble utelatt slik som i den første analysen. Totalt omfatter denne analysen 34 prøver (85 utelatt) og 44 variable (22 utelatt). Analysen er utført som 'standardisert PCA' fordi variablene er målt i forskjellige enheter.



Figur 24. PCA-plott for analyse av flest mulig variable – akse 1 og akse 2. Figuren representerer 66 % av variansen i datamaterialet.

Denne analysen viser de samme hovedmønstre som i den første analysen. De 'nye' variablene fletter seg derfor inn i hovedmønstrene og bidrar ikke med noe som avviker fra det mer begrensede variabelutvalget. Første akse forklarer en betydelig del av variansen og må tolkes som en kalkgradient, med pH, alkalitet, Ca og ANC til venstre og uorganisk monomert Al til høyre i diagrammet. I tillegg

synes kolloidalt og høymolekylært organisk monomert Al å bidra betydelig til aksene. Fordi disse Al-formene sammenfalt med høy pH, dvs. kalket vann, tyder det på at kalkingen bidrar sterkt til å endre tilstandsformen til aluminium mot høymolekylære og kolloidale forbindelser. Dette er også vist i renneforsøk (Kroglund et al. 1998). I noen grad bidrar også organisk stoff til første akse. I denne analysen ligger forsøringsparametrene SO_4 og NO_3 langs akse 2 og bidrar trolig sterkt til at 20% av variansen kan forklares ved denne aksene. Men også organisk monomert Al ligger høyt oppe på aksene.

De uorganiske monomere Al-fraksjonene ble splittet i en høy- og en lavmolekylær fraksjon og begge ble målt hhv. i felt og på laboratoriet. Analysen indikerer at det er små endringer fra feltanalyse til labanalyse for den høymolekylære fraksjonen (LAouHfe og LAouHla plottes nær hverandre). Det er større forskjeller for den lavmolekylære fraksjonen, hvor lab-målingene er plottet høyere i diagrammet, mer assosiert med lavmolekylært organisk monomert Al målt på lab. Det vil si at feltfraksjonering ser ut til å kunne fange opp mer lavmolekylært uorganisk monomert Al enn hvis analysen utføres etter transport til laboratorium.

På samme måte er det en bevegelse av høymolekylært organisk monomert Al nedover i diagrammet og mot kolloidalt Al. Det vil si at tendensen er at det dannes kolloidalt Al ved lagring. Både totalt organisk monomert og totalt kolloidalt Al beveger seg i samme retning. Samtidig var det en bevegelse mot høyre av lavmolekylært organisk monomert Al og lavmolekylært kolloidalt Al fra felt til lab, noe som tyder på at det måles relativt høyere verdier i lab ved lav pH.

Siden denne analysen er basert på et begrenset prøvetall (kun fra de tre prøvetakingene i 1999), er det også et begrenset grunnlag til å se på hvordan variasjonen var mellom stasjoner og prøvetakingstidspunkt. Men det er helt klart et mønster at de to prøvetakingene i juni 1999 (nr. 7 og 8) i Tovdal ligger nede i diagrammet mens prøvetakingen i april (nr. 6) er plassert oppe i diagrammet. Samme tendens, men mindre tydelig, gjør seg gjeldende for Mandalsvassdraget. Dette viser, slik som i den første analysen, at prøvetakingen i april er karakterisert ved høye verdier for NO_3 og SiO_2 . Alle bevegelser langs akse 1 er imidlertid i hovedsak den samme.

7.3 Analyse med forklaringsvariable

I RDA-analysen er det studert i hvilken grad aluminiumskjemien og øvrig vannkjemi kan relateres til vannføring, temperatur og organisk materiale (TOC). I analysen beregnes det hvor mye av den samlede variansen som kan korreleres ('forklares') med disse faktorene. Analysen illustrerer også hvilke variable som best kan relateres til faktorene. I analysen er det også tatt med et mål for avstand som forklaringsvariabel for å karakterisere omfanget av avstandsgradienter i vassdragene. 'Avstand' er beregnet som avstand (luftlinje) fra vassdragets utløp i sjøen og til prøvetakingsstasjonen. I tillegg er prøvene klassifisert i henhold til vassdrag, Tovdal og Mandal. Datasettet tilsvarer det som ble brukt til den første PCA-analysen, men TOC er trukket ut og brukt som forklaringsvariabel. Også i denne analysen er år benyttet som kovariabel for å fjerne mønstre som kan relateres til forskjeller mellom årene.

I **Tabell 5** er det vist hvor mye av den totale variasjonen i datamaterialet som kan relateres til forklaringsvariablene og hvor mye hver av disse kan beskrive, enten enkeltvis eller i kombinasjon. Kombinasjonen finnes ved regneprinsippet 'forward selection' som er integrert i RDA-analysen. Resultatene viser at halvparten av datamaterialets variasjon (52%) kan relateres til forklaringsvariablene. Nokså lite fjernes ved kovariablene, noe som viser at det ikke er vesentlige forskjeller mellom årene. Den viktigste faktoren er 'avstand' som fanger opp nesten en firedel av variasjonen. Dette viser, som forsåvidt PCA-analysene har indikert, at svært mange variable endrer seg nedover vassdragene og at dette utgjør et hovedmønster. Den nest viktigste faktoren er TOC. TOC er nesten ukorrelert med avstandsgradienten, og tilsammen kan disse to faktorene forklare 40% av variasjonen i datamaterialet. De andre faktorene står for mindre bidrag, men det er signifikante

relasjoner til felttemperatur og signifikant forskjell mellom vassdragene. Vannføringen har liten betydning og gir ikke signifikant bidrag ($p=0.12$) til å forklare variansen i datasettet.

Tabell 5. RDA-analyse av aluminiumsfraksjoner og vannparametre i Tovdalselva og Mandalsvassdraget. Analysen omfatter 108 prøver og 27 variable. I tabellens øvre del er vist hvor mye av datasettets varians, som beregnes i PCA, som kan beskrives ved de gitte faktorene og hvor mye som er fjernet ved kovariablene. I nedre del er vist hvor mye som kan relateres til faktorene enkeltvis og i kombinasjon ('bidrag i utvalg'). Utvalget er foretatt i en 'forward selection' prosedyre hvor det også utføres en test for statistisk signifikans for faktorene.

Varians på akser (%)	Akse 1	Akse 2	Akse 3	Akse 4	Totalt
PCA (totalvarians)	41	21	10	5	77
RDA ('forklart varians')	29	14	7	2	52
Fjernet ved kovariabel (år)					9
Varians på faktorer (%)	Enkelt-vis	Utvalg nr	p-verdi	Bidrag i utvalg	
Avstand	23	1	<0.01	23	
TOC	18	2	<0.01	17	
Temperatur	8	3	<0.01	7	
Mandal/Tovdal (klasser)	7	4	<0.01	5	
Vannføring	3	-	0.12	-	

I plottet fra analysen illustreres det at 'avstand' og TOC er de viktigste forklaringsvariablene og har størst betydning for de to første aksene (**Figur 25**). De uorganiske aluminiumsfraksjonene er klart korrelert med avstand, dvs har høyest konsentrasjon lengst fra vassdragets utløp. Motsatt (omvendt korrelert) er pH, alkalitet, ANC, Ca og tildels Na, Cl og Mg, som altså tiltar nedover i vassdragene. Tilsvarende er organiske aluminiumsfraksjoner relatert til TOC, spesielt organisk monomert aluminium ved NIVA og NINA (VAilal og NAorm). Plottet indikerer også at forskjellene mellom Tovdals- og Mandalsvassdraget er knyttet til organisk materiale og organiske aluminiumsfraksjoner.

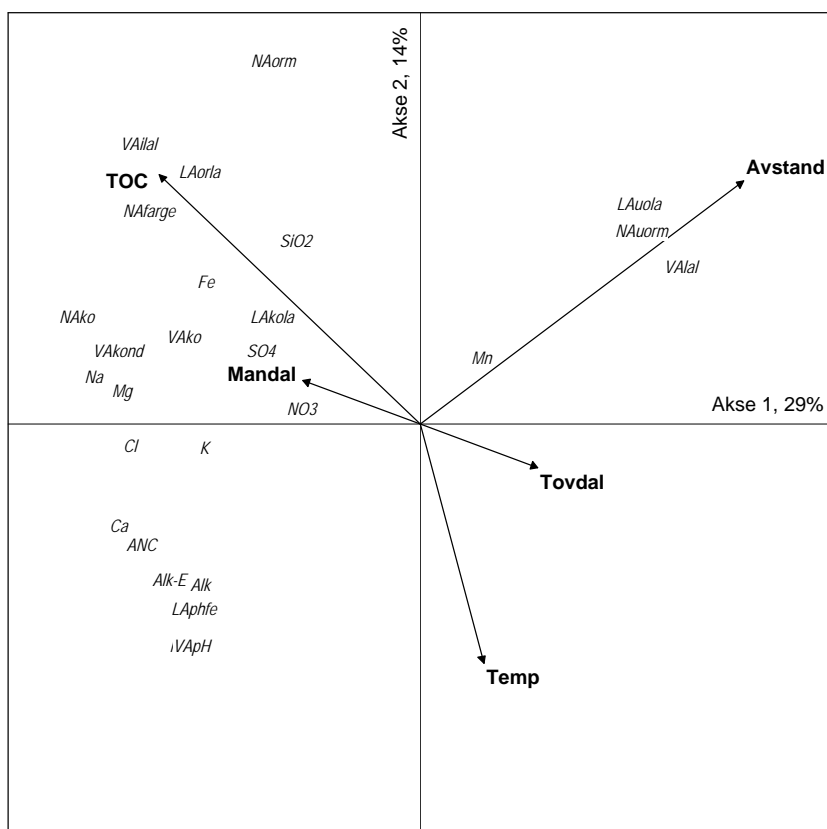
Forskjellene mellom vassdragene kommer tydeligere fram på akse 3, hvor Mandalsvassdraget skiller fra Tovdalsvassdraget (ikke vist). De variablene som skiller best mellom vassdragene synes å være fargetall, jern (Fe) og kolloidalt aluminium (VAko; kolloidal Al målt ved NIVA) for Mandalsvassdraget, og Mn og SiO₂ for Tovdalselva.

Den beste forklaringsvariabelen av de utvalgte var "avstand". At "avstand" kan relateres til en betydelig andel av totalvariansen er ikke overraskende, basert på de første analysene. Det er fordi den fanger opp både kalkingsgradienten og saltgradienten, som begge går i samme retning, dvs. forsterkes mot kysten. Felttemperatur er også åpenbart viktig for vannkvalitet og aluminiumskjemi. Mens avstandsvariabelen fanger opp variasjonen i konsentrasjon av de uorganiske monomere Al-forbindelsene, er lav temperatur assosiert med høy konsentrasjon av organisk monomert aluminium. Samtidig er disse assosiert med høy konsentrasjon av TOC. Her ligger en klar årstidsvariasjon.

Forskjellen i TOC mellom årstider gjelder også for overvåkingsdataene i begge vassdrag. I Mandalselva (hovedstasjonen) var middel-TOC (n=193) for januar-juni i perioden 1985-1998 lik 2.75 (± 0.59) mg/L, signifikant forskjellig fra middel-TOC (n=83) for prøver fra juli til desember i samme periode, som var 3.55 (± 0.79) mg/L. Samme gjaldt for Tovdalselva (hovedstasjonen; $p < 0.05$), og middelkonsentrasjonene for de to periodene var hhv. 3.37 (± 0.74) mg/L og 3.65 (± 0.95) mg/L. Ved

høy temperatur vil vannet være relativt klart og konsentrasjonen av organisk monomert aluminium vil være lav. Også de kolloidale former av aluminium vil være lavere ved høy temperatur, men det ser ikke ut til at dette er en svært framtreddende trend.

Vannføringen gir ikke signifikante bidrag til forklaring av vannkjemien i vassdragene. Dette ble også indikert ved bruk av de multiple regresjonsanalysene, men at den skulle komme så svakt ut er likevel overraskende. Det er viktig å være klar over at et slikt resultat ikke nødvendigvis betyr at vannføringen er uten betydning, men kan skyldes at variabelen for vannføring ikke beskriver den påvirkningen vi ønsker at den skal representere. Vannføringen varierer neppe lineært med de variable vi mener den påvirker, og det kan til og med være at den ikke varierer i takt med de variablene den påvirker.



Figur 25. RDA-analyse for vannkjemi og forklaringsvariable – plott av akse 1 og akse 2. Alle forklaringsvariablene er statistisk signifikante, dvs. at de representerer forhold av betydning for vannkjemien. Plottet representerer 43 % av variansen i datamaterialet og 82 % av variansen som kan forklares ved de gitte faktorene.

Generelt varierer vannføringen mye og må betraktes som en drivende kraft i vassdragene. En flomepisode er karakterisert ved at vannføringen kan øke raskt, særlig hvis det ikke har kommet nedbør i tiden forut. Det er fordi jorda er hard og ikke suger opp fuktigheten før etter en tid. Også ved tele i bakken kan dette forekomme. Særlig i vassdragsavsnitt uten innsjømagasiner vil dette gjøre seg gjeldende. For Tovdals- og Mandalsvassdraget kommer i tillegg det forhold at terrenget i de områdene hvor de to vassdragene ligger er preget av tynt jorddekke, at vannoppsamlingskapasiteten derfor er liten og at avrenningen derfor responderer raskt på nedbør. I denne fasen vil avrenningen lett være preget av humusstoffer som føres ut fra den aller øverste del av jordprofilen. Også lett mobiliserbare forvitningsprodukter kan føres raskt ut med det første flomvannet. Aluminium vil gjerne foreligge på

høymolekylære og organiske former fordi pH og TOC-konsentrasjonen er relativt høy og fordi transformasjoner kan ha foregått over relativt lang tid. Når vannføringen øker ytterligere eller er vedvarende høy, vil mye av disse stoffene allerede være transportert ut, og i tillegg kommer at vannet fortynner de stoffene som det får tak i på sin vei mot vassdragene. Ved avtakende flom kan vannet være ionefattig, ha lav TOC-konsentrasjon og kan være surt og aluminiumsrikt. Dette finnes imidlertid lite systematiske data for å belegge dette sannsynlige forløpet.

Flommer tidlig på våren og på sen vinteren vil karakteriseres ved at det er lite organisk materiale som blir ført med vannmassene, og vannet er generelt klarere. Det vil si at samme vannføring kan være assosiert med vidt forskjellig vannkjemisammensetning, avhengig av årstid og flomforløpet.

Dette forholdet har vi ikke fanget opp med den prøvetakingsfrekvens og det variabelsett vi har benyttet. Det vil igjen si at prosjektet ikke direkte kan svare på hvilken betydning vannføring har for aluminiumskjemien. Siden vi imidlertid har en viss forståelse av forholdene nevnt over, kan vi indirekte antyde dette. Forklaringsvariabelen TOC vil fange opp en del av denne variasjonen ved at vi mener den påvirkes sterkt av vannføringsvariasjonen og at den er høy ved oppadgående vannføring og lav ved nedadgående vannføring under flom. Hvis vannføring var representert annerledes, f.eks. ved å karakterisere den som oppadgående eller nedadgående, i tillegg til høy-lav og årstid, ville vi også hatt større muligheter for å finne fram til hvilken direkte betydning den har.

I analysen er ca. 40 % av variansen ikke forklart. Mye av dette er nok såkalt 'støy', dvs. mer eller mindre tilfeldig variasjon som ikke kan forklares og som det ofte ikke vil være meningsfullt å forsøke å forklare. Men det kan også være viktige faktorer i dette som ikke fanges opp i de forklaringsvariablene som er benyttet i denne analysen. Ett eksempel er vannføring som diskutert ovenfor, som kanskje i noen grad fanges opp av TOC, men som kan ha en betydelig tilleggskomponent. Andre forhold av betydning kan man bare spekulere over, men det kan være viktig ved framtidige undersøkelser å registrere flere faktorer selv om de i utgangspunktet ikke regnes som viktige.

8. Oppsummering

Dette prosjektet har hatt som målsetting å finne fram til hvordan temperatur, vannføring og kalkingsstrategi påvirker aluminiumskjemien i Mandals- og Tovdalsvassdraget. Mer kunnskap om dette vil kunne bidra til å optimalisere kalkingsstrategien.

Ved at tre ulike laboratorier har analysert ”de samme” operasjonelt definerte Al-fraksjonene og ved at ett av dem har inkludert *in situ* fraksjonering og andre fraksjoneringsteknikker, kan informasjon av flere typer framkomme:

- endring i pH og fordelingen mellom Al-fraksjoner over tid fra prøvetaking til laboratorium,
- forskjeller i fordeling mellom Al-forbindelser mellom de tre laboratoriene pga noe ulike betingelser under analyse og
- forskjeller i sammenhengen mellom de målte Al-fraksjonene og generell vannkjemi mellom laboratoriene

Mens de to første punktene har størst interesse for dette prosjektet, er de to siste punktene viktige både for dette prosjektet og som grunnlag for standardisering av Al-analyser. Det vil si at datasettet i seg selv også er egnet til bearbeiding utover de målsettinger som er nevnt over. Det er delvis gjort her, men også av Teien et al. (2000).

De svakhetene ved datasettet som er nevnt i rapporten kan oppsummeres som følger:

- prøvetakingen dekker kun et utvalg av tenkelige kombinasjoner av temperatur, vannføring og pH-nivåer
- referanser til vassdragene med hensyn til kalkingsstrategi er ikke med
- kalkingen har ikke vært optimal i forhold til plan på grunn av driftsproblemer i enkelte av de perioder prøvetakingen har funnet sted. Vannkvaliteten kan derfor ikke sies å ha vært helt representativ for ordinær drift av kalkdoseringsanleggene
- datasettet for feltfraksjonert aluminium fra LAK er ufullstendig på grunn av problemer med frost.

Med disse begrensninger har en likevel kommet fram til at:

- vannkvaliteten i de to vassdragene trolig ikke gir tilfredsstillende livsbetingelser for laks uten kalking. Det er fortsatt høye konsentrasjoner av uorganisk monomert aluminium på referansestasjonene. Denne Al-fraksjonen er svært godt korrelert med pH.
- pH er en svært viktig forklaringsvariabel for uorganisk monomert Al og også for de høy- og lavmolekylære fraksjonene. Det viser at det er viktigere å holde pH høy nok enn det er å kalke høyt oppe i vassdraget. Det vil si at kalking høyt oppe i vassdraget bør ha en tilleggsbegrunnelse, for eksempel å ta vare på forsuringfølsomme organismesamfunn i øvre deler eller å fordele risiko for driftsproblemer på flere kalkdoserere.
- TOC kommer ut som en viktig forklaringsvariabel, og påvirker fordelingen mellom uorganisk og organisk monomert Al i begge vassdrag. I tillegg gir temperatur ved prøvetaking et viktig bidrag til å forklare variasjonen i aluminium. Det vil si at årstidsvariasjonene påvirker aluminiumskjemien. Ved høy temperatur er det forholdsvis lave konsentrasjoner av både uorganisk og organisk monomert Al. Fordi både TOC og temperatur er viktige forklaringsvariable er det grunnlag for å sette et relativt lavt pH-mål for kalking i sommerperioden og om høsten. Høy TOC er mest assosiert med sommer- og høstvannkjemi, mens det som regel er mindre humøst vann i vinter- og vårperioden.
- vannføring bare unntaksvis ga et signifikant bidrag til å forklare variasjonen i Al-fraksjoner. Denne forklaringsvariabelen hadde ikke et signifikant bidrag i RDA-analysen for hele datasettet, og dermed ikke et direkte bidrag til hovedtrendene. Det kan forklares med at vannkjemien kan være helt forskjellig ved oppadgående og nedadgående vannføring. Betydningen dette har for

prosjektets målsetting er uklart fordi vi mener vannkjemien likevel kan styres av vannføringsvariasjoner. Problemet er at den nåværende modellen med lineær sammenheng mellom vannføring og de variable vi mener den påvirker ikke er egnet. Vannføring bør dermed representeres på andre måter, men det er ikke tilstrekkelig data gjennom flomforløp til å kunne gjøre dette.

- TOC-variasjonen delvis vil representere de ulike forholdene som råder under varierende vannføringsforhold. I tilfeller med høy vannføring er høy TOC - og Al-konsentrasjon assosiert først og fremst med høymolekylære, organiske Al-former. Det kan bety at økende flom ikke krever spesielt høy pH selv om den totale Al-konsentrasjonen øker, men dette bør belyses nærmere. Dette viser også at total Al ikke er tilstrekkelig for å forklare vannets giftighet.
- en klar trend i datamaterialet er at avstanden fra kysten til prøvetakingsstedet er viktig både for den generelle vannkjemien og for Al-kjemien. Ukalkede referansestasjoner ligger øverst i vassdraget og vannkvaliteten i vassdragene blir bedre jo nærmere kysten man kommer. Kalking gir høyere pH og mindre uorganisk monomert Al. Men det er også fordi sulfatkonsentrasjon og sjøsaltbidrag er størst nær kysten.
- det skjer en endring fra lavmolekylært uorganisk monomert Al mot lavmolekylært organisk monomert Al ved transport fra felt til laboratorium. Dette er vesentlig. Det tyder på at noe av det uorganisk monomere Al som finnes i elva ikke måles som uorganisk monomert Al i tradisjonelle undersøkelser slik som overvåkingsundersøkelser. Al som allerede forelå som høymolekylært organisk monomert Al beveget seg mot kolloidalt Al. Dette skjer når det ikke er stabile forhold i vannprøven, for eksempel ved at pH endres.
- prøver som har ligget lenge før analyse er så godt stabilisert at sammenhengen mellom Al-fraksjoner og mellom Al-fraksjoner og andre variable (særlig pH) øker. Syretilsettingen før analyse endrer også fordelingen mellom Al-fraksjonene i forhold til det den faktisk var i elvevannet. Spesielt under flommer og ved prøvetaking av vann der en antar at Al-kjemien ikke har nådd stabile forhold (pseudolikevekt) bør fraksjonering utføres i felt.

9. Konklusjon og tilrådinger

Resultatene fra prosjektet styrker grunnlaget for å sette differensierte vannkvalitetsmål, både på grunnlag av årstid og på grunnlag av generell vannkvalitet. Det vil si at vannkvalitetsmålene kan være vassdragsspesifikke. Vassdrag med relativt høy konsentrasjon av organisk stoff kan ha lavere pH-mål enn klarvannsvassdrag og pH-målet kan være lavere sommer og høst enn senvinter og vår. I tillegg kommer laksesmoltens spesielle vannkvaliteskrav, som forsvarer et forholdsvis høyt pH-mål i perioden april-juni.

Siden uorganisk monomert Al er så godt korrelert med pH, kan det se ut til at pH-nivået er mer avgjørende for toksisiteten enn om kalktilsetningen skjer høyt oppe i vassdraget. Andre har dessuten vist at avgiftingshastigheten for Al er pH-avhengig (Kroglund et al. 1998). Unntak må gjøres for sure og Al-rike sidebekker som renner ut på anadrom (laks- og sjøaureførende) strekning. Her vil det være viktig med rask eller tidlig avgiftning, for eksempel ved terrengkalking (Hindar og Kroglund 2000), for å unngå ustabil aluminiumskjemi.

Vi mener vannføringsvariasjoner påvirker vannkvaliteten, se også Ormerod and Jenkins (1994), men at denne påvirkningen ikke er lineært korrelert til de vannkvalitetsvariable vi har undersøkt i dette prosjektet. For å fange opp denne påvirkningen må vannprøver tas regelmessig gjennom flere flomepisoder. Ulike måter å karakterisere stadier i flommen på bør trolig innarbeides i den statistiske analysen. Det vises også til rapporten om flomundersøkelser i Sogn og Fjordane (Hindar et al. 2000), der viktigheten av mer kunnskap om flomdynamikk påpekes. Et slikt prosjekt vil blant annet kunne øke forståelsen av om det er viktig å holde samme mål-pH under hele flommen. Et redusert pH-mål kan tenkes i de første faser av en flom på grunn av høy TOC-konsentrasjon, særlig om høsten. Men det er uklart hvordan pH-målet ved de høyeste vannføringene kan settes, og dermed om en differensiering er mulig, særlig om våren. Økt kunnskap om disse forholdene vil blant annet være viktig for å avgjøre kapasiteten på kalkdoseringsanlegg – om det er viktig med full avsyring ved maksimal flom.

10. Referanser

- DN 2000. Kalking i vann og vassdrag. Overvåking av større prosjekter 1999. Direktoratet for naturforvaltning, DN-notat 2000-2. 536 s.
- Hindar, A. 1999. Tovdalsvassdraget. 2 Vannkjemi, s. 83-87. I: Kalking i vann og vassdrag. Overvåking av større prosjekter 1998. DN-notat 1999-4.
- Hindar, A., Haraldstad, Ø., Kleiven, E. og Raddum, G. 1987. Audna, Vest-Agder, s. 13-34. I: Kalkingsvirksomheten i perioden 1984-1986. Rapport 2-1987. Direktoratet for naturforvaltning.
- Hindar, A. og Henriksen, A. 1992. Acidification trends, liming strategy and effects of liming for Vikedalselva, a Norwegian salmon river. *Vatten* 48: 54-58.
- Hindar, A. og Henriksen, A. 1995. Kalkingsstrategier for Tovdalsvassdraget basert på nåværende og framtidige overskridelser av naturens tålegrenser for sterk syre. O-93128, NIVA. 42 s.
- Hindar, A. og Kroglund, F. 2000. Forsuringssituasjonen for laks i Vosso og vurdering av behov for ytterligere kalkingstiltak. NIVA-rapport 4255-2000. 41 s.
- Hindar, A., Larsen, B.M., Hesthagen, T., Fjellheim, A. og Raddum, G. 1989. Vikedalselva, Rogaland, s. 31-46. I: Kleiven, E. (red.). Kalkingsvirksomheten i 1987. DN-rapport nr. 6-1989. Direktoratet for naturforvaltning.
- Hindar, A., Åtland, Å., Teien, H.-C., Salbu, B., Johansen, M.-B., Raddum, G.G., Bjerknes, V. og Skancke, L.B. 2000. Vannkjemiske og biologiske undersøkelser for å studere mulige forurensningsproblemer i vassdrag i Sogn og Fjordane under flomepisoder i 1999. NIVA-rapport 4256-2000. 88 s.
- Johnsen, B.O. 1998. Prosjekt: Reetablering av laks i forbindelse med kalking-reetablering av laks i Tovdalselva og Mandalselva. Årsrapport 1998.
- Norsk Standard, NS 4799. Vannundersøkelse. Bestemmelse av syreløselig aluminium i vann. Fotometrisk metode. 1. Utg. 1993.
- Ormerod, S.J. og Jenkins, A. 1994. The biological effects of acid episodes, pp. 259-272. In: Steinberg, C.E.W. and Wright, R.F. (eds.). *Acidification of Freshwater Ecosystems. Implications for the Future*.
- Røgeberg, E.J.S. og Henriksen, A. 1985. An automatic method for fractionation and determination of aluminium species in fresh water. *Vatten* 41: 48-53.
- Salbu, B. Aluminium Speciation in Natural Waters Using "IN SITU" Hollow Fibre Fractionation. Proc. SWAP Conf. Bergen, June 1987.
- SFT 1991. Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør. Årsrapport 1990. SFT-rapport 466/91. 320 s.
- SFT 1999. Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør. Årsrapport – Effekter 199. SFT-rapport 781/99. 240 s.
- Staurnes, M., Hansen, L.P., Fugelli, K. og Haraldstad, Ø. 1996. Short-time acid water exposure impairs osmoregulation, seawater tolerance and subsequent marine survival of released smolts of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 53: 685-694.
- Teien, H.-C., Salbu, B., Kroglund, F., Hindar, A. og Sørli, L. (2000). Kritiske tilstandsformer av Al og sårbarhet i dynamiske systemer. DN-rapport. (Under utarbeidelse).

11. Vedlegg

Vannføring på prøvetakingsdagene

Dato	Mandal Kjølemo	Tovdal Austenå	Tovdal Flaksvatn
29.08.1997	57,68	51,90	35,54
30.08.1997	86,64	52,49	32,85
31.08.1997	94,19	38,62	60,91
27.10.1997	32,01	6,09	39,26
28.10.1997	52,51	5,59	38,99
29.10.1997	52,82	4,63	37,13
09.12.1997	135,42	19,18	65,80
10.12.1997	201,88	23,90	90,93
11.12.1997	210,12	25,79	151,64
17.03.1998	62,22	4,96	47,62
18.03.1998	69,64	4,67	52,91
19.03.1998	74,08	5,47	53,20
20.03.1998	70,15	5,92	55,66
21.03.1998	61,09	4,28	54,38
10.05.1998	44,31	30,57	70,14
11.05.1998	56,57	29,62	68,58
12.05.1998	79,96	26,36	67,19
13.05.1998	81,36	23,60	61,62
14.05.1998	80,07	21,19	58,70
15.05.1998	73,21	19,02	56,52
16.05.1998	65,85	17,18	50,52
17.05.1998	54,87	15,48	44,71
18.05.1998	55,70	13,60	43,40
07.04.1999	142,09	27,00	180,37
08.04.1999	151,85	28,72	199,95
09.04.1999	150,50	35,34	202,32
07.06.1999	112,97	22,39	35,23
08.06.1999	139,84	21,12	45,07
09.06.1999	298,56	49,19	103,05
28.06.1999	73,85	25,36	44,34
29.06.1999	100,65	40,24	59,61
30.06.1999	106,16	31,03	82,66

Vannkjemiske primærdata fra NIVA

Vassdr.	St.nu	Dato	pH	Ca mg/l	Alk-E µekv/l	RAI µg/l	ILAI µg/l	LAI µg/l	AI/A µg/l	TOC mg/l	Kond mS/m	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO3 µg/l	Tot µg/l	NTot µg/l	P µg/l	ANC1 µekv/l	SiO2 mg/l	Fe µg/l	Mn µg/l
mandal	1	30/08/97	5,11	0,58	3	136	75	61	198	3,7	1,57	0,16	1,01	0,12	1,8	1,8	80				-5	1,5	150	7,4
mandal	1	27/10/97	5,40	1,05	12	141	83	58	203	3,5	2,02	0,24	1,45	0,23	2,3	2,6	180	315			9	2	94	16,9
mandal	1	10/12/97	4,98	0,55	-2	171	84	87	214	4,5	1,61	0,17	1,09	0,12	1,6	2,0	76	280	6		0	2,1	177	7,6
mandal	1	18/03/98	5,14	0,54	2	136	70	66	251	3,1	1,35	0,16	1,03	0,10	1,4	1,7	102	235	5		5	1,7	139	6,1
mandal	1	11/05/98	5,15	0,63	3	134	78	56	199	3,5	1,43	0,17	1,00	0,11	1,4	1,9	127	275	4		4	1,6	162	5,7
mandal	1	09/04/99	5,12	0,44	-5	152	87	65	210	3,3	1,70	0,16	1,12	0,12	1,8	1,7	85	230	6		-5	1,5	190	5,8
mandal	1	09/06/99	5,18	0,40	-4	161	119	42	219	4,9	1,32	0,11	0,90	0,10	1,1	1,5	53	215	7		5	1,4	137	4,1
mandal	1	30/06/99	5,26	0,53	-1	136	79	57	196	3,3	1,24	0,13	0,83	0,20	1,1	1,4	89	220	4		14	1,3	109	5,2
mandal	2	29/08/97	5,45	0,61	10	85	47	38	132	2,1	1,47	0,15	1,09	0,10	2,1	1,5	117				-6	0,93	82	6,3
mandal	2	27/10/97	5,19	0,55	4	121	65	56	163	3,1	1,50	0,15	1,07	0,08	1,9	1,5	100	265			-4	1	137	7,1
mandal	2	10/12/97	4,99	0,47	-3	128	59	69	165	3,5	1,57	0,16	1,08	0,09	1,8	1,6	110	290	8		-6	1,1	166	6,6
mandal	2	18/03/98	5,06	0,64	-3	126	69	57	194	3,0	1,49	0,16	1,08	0,10	1,7	1,6	148	285	3		3	1,3	115	6,1
mandal	2	11/05/98	5,22	0,68	4	126	69	57	175	2,9	1,43	0,17	1,06	0,09	1,6	1,8	160	300	4		2	1,3	92	6,7
mandal	2	09/04/99	5,32	0,79	3	132	76	56	175	2,8	1,66	0,18	1,18	0,13	1,9	1,7	170	320	3		8	1,4	109	6,9
mandal	2	09/06/99	5,47	0,80	8	114	91	23	202	3,8	1,35	0,15	1,02	0,14	1,5	1,5	106	280	8		19	1,2	207	6
mandal	2	30/06/99	5,32	0,59	0	102	67	35	157	2,8	1,24	0,13	0,89	0,19	1,3	1,2	120	250	3		16	1	92	4,3
mandal	3	29/08/97	5,12	1,40	10	197	164	33	358	9,9	2,49	0,29	1,75	0,18	3,0	2,9	77				24	1,5	0,54	16
mandal	3	27/10/97	6,29	2,14	50	134	129	5	216	6,4	2,25	0,22	1,60	0,12	2,9	2,3	56	295			64	1,6	185	4,9
mandal	3	10/12/97	5,89	1,51	27	151	130	21	220	6,5	2,03	0,22	1,57	0,12	2,4	2,5	94	325	5		38	2	219	5,6
mandal	3	18/03/98	5,82	1,56	23	141	130	11	255	4,9	1,99	0,25	1,80	0,17	2,7	2,4	132	295	3		45	2	120	4,4
mandal	3	11/05/98	6,20	1,59	31	95	85	10	156	4,1	1,84	0,21	1,50	0,12	2,2	2,2	139	390	3		47	1,2	89	2,9
mandal	3	09/04/99	6,00	1,52	25	133	118	15	186	3,8	2,07	0,23	1,52	0,19	2,4	2,0	170	350	4		44	1,5	107	6,8
mandal	3	08/06/99	5,54	1,26	16	159	153	6	271	7,5	1,69	0,20	1,35	0,20	1,9	1,7	96	430	12		47	1,1	323	5,7
mandal	3	30/06/99	6,10	1,56	29	116	112	4	199	6,2	1,49	0,16	1,04	0,19	1,3	1,5	38	265	5		73	0,6	147	2,6
mandal	4	30/08/97	5,92	1,00	21	76	66	10	154	2,5	1,57	0,18	1,22	0,11	2,1	1,6	118				20	1	147	6,7
mandal	4	27/10/97	6,06	1,30	32	98	86	12	165	3,3	1,67	0,17	1,23	0,11	2,1	1,7	110	280			33	1,2	153	8

Vassdr.	St.n	Dato	pH	Ca mg/l	Alk-E µekv/l	RAI µg/l	ILAI µg/l	LAI µg/l	Al/A µg/l	TOCK mg/l	Kond mS/m	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO3 µg/l	Tot µg/l	NTot µg/l	P µg/l	ANC1 µekv/l	SiO2 mg/l	Fe µg/l	Mn µg/l
mandal	4	10/12/97	5,59	0,96	15	142	100	42	203	4,6	1,68	0,19	1,29	0,14	2,1	1,9	113	305	6	16	1,7	212	7,9	
mandal	4	19/03/98	5,43	0,89	10	118	81	37	177	3,2	1,47	0,18	1,21	0,12	1,9	1,8	148	285	3	13	1,4	105	6,5	
mandal	4	11/05/98	5,91	1,16	24	101	88	13	149	3,2	1,47	0,18	1,12	0,10	1,7	1,8	160	295	3	27	1,4	96	6,6	
mandal	4	09/04/99																						
mandal	4	08/06/99	6,28	1,42	35	90	68	22	172	3,1	1,54	0,15	1,08	0,14	1,9	1,4	134	285	4	41	1,1	172	5,7	
mandal	4	29/06/99	6,14	1,26	24	92	77	15	163	3,2	1,35	0,14	0,93	0,19	1,4	1,2	120	260	4	47	1	102	4,7	
mandal	5	29/08/97	6,16	1,28	32	75	67	8	158	2,7	1,73	0,19	1,30	0,12	2,2	1,6	123			35	1	143	7,5	
mandal	5	28/10/97	6,08	1,28	34	94	83	11	156	3,5	1,63	0,16	1,19	0,09	2,0	1,6	105	265		34	1,1	145	7,8	
mandal	5	10/12/97	5,71	1,14	19	144	107	37	208	5,1	1,78	0,21	1,40	0,14	2,3	2,1	117	310	5	22	1,8	212	7,6	
mandal	5	19/03/98	5,66	1,09	16	113	91	22	187	3,3	1,53	0,19	1,26	0,13	1,9	1,8	150	295	3	26	1,5	118	6,8	
mandal	5	11/05/98	6,12	1,39	32	97	86	11	166	3,0	1,54	0,19	1,16	0,11	1,7	1,9	165	300	4	39	1,4	100	6,1	
mandal	5	09/04/99	6,21	1,62	36	123	110	13	180	3,2	1,95	0,21	1,33	0,16	2,1	1,8	170	325	4	51	1,5	111	7,1	
mandal	5	08/06/99	6,34	1,45	34	92	81	11	181	3,4	1,58	0,15	1,04	0,15	1,7	1,5	134	300	7	45	1,1	151	5,6	
mandal	5	29/06/99	6,16	1,42	30	116	106	10	197	4,4	1,51	0,17	1,06	0,22	1,4	1,3	113	295	5	62	1,1	134	4,9	
mandal	6	29/08/97	6,30	1,34	34	55	46	9	115	1,9	1,72	0,19	1,31	0,12	2,2	1,6	128			38	0,94	153	6,7	
mandal	6	28/10/97	5,93	1,35	26	112	97	15	182	4,0	1,87	0,20	1,43	0,13	2,6	1,9	105	285		29	1,4	204	7,8	
mandal	6	11/12/97	5,67	1,17	18	150	111	39	212	5,1	2,01	0,24	1,67	0,18	2,6	2,3	145	350	6	24	1,9	229	8,8	
mandal	6	20/03/98	5,74	1,16	19	112	92	20	161	3,3	1,67	0,20	1,42	0,17	2,2	2,0	160	300	3	25	1,6	107	6,9	
mandal	6	10/05/98	6,22	1,51	35	96	85	11	167	3,2	1,83	0,20	1,29	0,12	2,4	2,1	165	305	3	28	1,5	102	6	
mandal	6	09/04/99	6,20	1,64	34	128	112	16	187	3,4	2,08	0,23	1,49	0,19	2,4	2,0	170	335	4	49	1,6	113	7	
mandal	6	08/06/99	6,28	1,36	30	84	75	9	172	3,1	1,62	0,16	1,12	0,17	1,8	1,5	138	300	7	42	1,1	147	6,3	
mandal	6	29/06/99	6,20	1,51	30	93	85	8	163	3,4	1,53	0,17	1,07	0,23	1,6	1,4	115	265	5	59	1	108	4,7	
mandal	7	29/08/97	6,36	1,29	35	57	45	12	121	1,9	1,74	0,19	1,29	0,12	2,3	1,6	135			31	0,94	139	5,9	
mandal	7	28/10/97	5,96	1,42	31	108	95	13	178	3,9	2,03	0,22	1,58	0,15	2,8	2,0	123	305		32	1,5	198	9,3	
mandal	7	11/12/97	5,63	1,26	16	159	120	39	220	5,3	2,30	0,30	1,94	0,21	3,2	2,5	170	370	6	23	2,1	231	9,6	
mandal	7	21/03/98	5,78	1,35	19	118	97	21	172	3,2	2,09	0,26	1,82	0,20	2,8	2,3	195	345	4	32	1,8	119	8,3	
mandal	7	10/05/98	6,21	1,59	34	94	87	7	139	3,3	2,01	0,24	1,52	0,17	2,5	2,2	200	340	3	39	1,6	101	6,6	
mandal	7	09/04/99	6,17	1,55	30	129	110	19	185	3,5	2,19	0,26	1,64	0,21	2,7	2,1	185	350	4	42	1,7	107	7,8	
mandal	7	08/06/99	6,32	1,41	30	85	76	9	174	3,1	1,64	0,17	1,15	0,14	1,8	1,5	143	300	5	46	1,1	152	5,9	
mandal	7	29/06/99	6,27	1,50	30	96	84	12	191	3,6	1,67	0,19	1,23	0,24	1,8	1,6	124	280	6	59	1,1	142	5,2	

Vassdr.	St.n	Dato	pH	Ca mg/l	Alk-E µekv/l	RAI µg/l	ILAI µg/l	LAI µg/l	Al/A µg/l	TOCK mg/l	Kond mS/m	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO3 µg/l	Tot µg/l	NTot µg/l	P µekv/l	ANC1 µekv/l	SiO2 mg/l	Fe µg/l	Mn µg/l
tovdal	101	31/08/97	5,03	0,37	-4	143	50	93	152	3,3	1,51	0,16	0,94	0,08	1,3	2,1	68			-11	0,94	83	14	
tovdal	101	29/10/97	4,95	0,33	-6	181	55	126	209	2,7	1,59	0,14	0,93	0,09	1,6	2,1	91	230		-25	1,5	81	13,7	
tovdal	101	10/12/97	4,85	0,34	-9	181	56	125	199	3,0	1,68	0,15	0,93	0,08	1,4	2,1	131	280	2	-21	1,7	102	12,7	
tovdal	101	18/03/98	4,90	0,40	-8	174	68	106	194	3,0	1,50	0,14	0,97	0,08	1,2	2,1	133	265	2	-11	1,9	127	11,9	
tovdal	101	18/05/98	4,96	0,31	-6	172	58	114	194	2,8	1,43	0,14	0,93	0,07	1,4	2,1	142	280	2	-24	1,6	100	9,2	
tovdal	101	08/04/99	4,84	0,38	-15	189	99	90	231	3,2	1,86	0,16	1,01	0,15	1,3	2,0	160	305	3	-10	1,8	104	6,9	
tovdal	101	07/06/99	4,94	0,37	-11	133	44	89	179	2,2	1,39	0,13	0,82	0,20	1,2	1,7	115	245	2	-8	1,1	74	8,6	
tovdal	101	28/06/99	4,94	0,33	-12	151	69	82	199	3,3	1,34	0,12	0,72	0,17	0,9	1,6	84	245	2	-3	1	105	7,5	
tovdal	102	31/08/97	5,49	1,03	16	147	107	40	218	5,2	1,55	0,18	1,00	0,12	1,4	2,3	68			21	1,5	0,2	10,7	
tovdal	102	29/10/97	5,57	1,11	15	146	103	43	232	3,9	1,60	0,17	1,09	0,13	1,7	2,3	92	250		18	2	109	11,5	
tovdal	102	10/12/97	5,91	1,28	21	155	124	31	212	3,6	1,63	0,19	1,10	0,13	1,6	2,4	150	300	2	25	2,3	125	11	
tovdal	102	18/03/98	5,89	1,36	25	140	122	18	188	3,1	1,50	0,17	1,04	0,11	1,3	2,3	138	265	2	35	2,1	106	7,7	
tovdal	102	18/05/98	5,45	0,79	9	118	74	44	170	2,8	1,32	0,15	0,89	0,09	1,2	2,2	150	265	2	2	1,7	57	7,7	
tovdal	102	08/04/99	5,25	0,86	4	171	106	65	219	3,0	1,68	0,19	1,10	0,17	1,6	2,2	185	340	2	7	2	84	8,5	
tovdal	102	07/06/99	5,89	0,89	11	90	69	21	149	2,4	1,28	0,14	0,88	0,13	1,2	1,8	108	235	3	18	1,2	64	6,2	
tovdal	102	28/06/99	5,34	0,80	3	131	96	35	194	4,0	1,23	0,14	0,77	0,19	0,9	1,7	75	245	3	24	1,2	69	6,3	
tovdal	103	30/08/97	6,06	1,31	31	57	37	20	113	3,2	1,88	0,23	1,37	0,14	2,1	2,5	45			33	0,96	0,26	10,7	
tovdal	103	28/10/97	5,92	1,64	31	123	109	14	203	4,9	2,04	0,23	1,41	0,17	2,4	2,6	86	285		38	1,9	199	8,9	
tovdal	103	09/12/97	6,25	1,74	34	131	114	17	188	4,6	2,05	0,25	1,42	0,15	2,1	2,7	122	325	4	49	2,3	163	9,2	
tovdal	103	17/03/98	5,83	1,38	19	127	108	19	185	3,9	1,67	0,20	1,31	0,15	1,8	2,6	129	295	3	32	2	137	7,6	
tovdal	103	18/05/98	5,82	1,19	19	103	84	19	177	3,8	1,54	0,20	1,16	0,13	1,6	2,4	141	285	3	24	1,8	100	7,8	
tovdal	103	08/04/99	5,31	0,97	4	162	99	63	206	3,5	1,83	0,23	1,21	0,23	1,8	2,4	185	360	4	12	2,2	116	12,5	
tovdal	103	08/06/99	5,79	0,97	11	88	58	30	155	3,2	1,55	0,18	1,13	0,20	1,6	2,1	101	265	4	21	1,1	100	7,5	
tovdal	103	29/06/99	5,60	1,11	13	112	91	21	189	4,3	1,47	0,19	1,05	0,14	1,3	1,9	66	250	4	37	1	142	6,8	
tovdal	104	30/08/97	5,51	0,67	10	84	33	51	127	2,7	1,33	0,17	0,90	0,13	1,3	2,0	86			5	0,83	0,2	20	
tovdal	104	28/10/97	5,24	0,69	6	138	64	74	183	3,0	1,41	0,15	0,87	0,11	1,4	2,0	92	235		0	1,7	103	16,8	
tovdal	104	09/12/97	5,33	0,71	5	140	56	84	167	3,0	1,49	0,19	0,96	0,12	1,4	2,2	141	310	3	1	2,1	91	19,5	
tovdal	104	17/03/98	5,28	0,74	5	127	66	61	139	3,0	1,33	0,16	0,89	0,12	1,2	2,0	134	250	2	7	2	79	18,1	
tovdal	104	18/05/98	5,22	0,57	2	116	56	60	151	2,8	1,17	0,14	0,73	0,08	1,0	1,9	121	255	3	-3	1,5	62	12,3	
tovdal	104	08/04/99	5,06	0,64	-4	171	83	88	203	3,0	1,65	0,19	0,98	0,17	1,4	2,1	185	340	3	-2	2,1	90	17	

Vassdr.	St.n	Dato	pH	Ca mg/l	Alk-E µekv/l	RAI µg/l	ILAI µg/l	LAI µg/l	Al/A µg/l	TOCK mg/l	Kond mS/m	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	Cl mg/l	SO4 mg/l	NO3 µg/l	Tot µg/l	NTot µg/l	P µg/l	ANC1 µekv/l	SiO2 mg/l	Fe µg/l	Mn µg/l
tovdal	104	07/06/99	5,47	0,57	0	90	46	44	130	2,4	1,09	0,12	0,69	0,11	1,0	1,5	96	215	2	5	1,1	63	18,6	
tovdal	104	28/06/99	5,34	0,62	-1	95	54	41	142	2,7	1,09	0,14	0,70	0,11	0,8	1,5	80	210	2	16	1	62	19	
tovdal	105	28/10/97	6,07	1,39	34	112	97	15	175	3,4	1,58	0,17	0,98	0,13	1,6	2,2	92	250		32	1,9	124	15,5	
tovdal	105	09/12/97	8,00	1,55	36	122	103	19	184	3,6	1,80	0,23	1,16	0,15	1,7	2,5	160	310	2	39	2,7	125	17,7	
tovdal	105	18/03/98	6,02	1,37	29	105	97	8	169	3,1	1,53	0,18	1,00	0,14	1,3	2,2	140	255	2	38	2,3	96	12,5	
tovdal	105	18/05/98	6,05	1,14	24	89	74	15	152	2,9	1,26	0,15	0,77	0,09	1,0	1,9	126	265	2	28	1,6	65	12,1	
tovdal	105	08/04/99	6,02	1,47	28	143	122	21	212	3,3	1,75	0,21	1,05	0,20	1,5	2,2	180	355	5	40	2,1	124	13,2	
tovdal	105	07/06/99	6,37	1,36	34	75	64	11	124	2,4	1,32	0,13	0,75	0,13	1,1	1,6	95	215	2	43	1,2	66	14,4	
tovdal	105	28/06/99	6,08	1,26	22	86	72	14	164	3,1	1,28	0,16	0,79	0,12	0,9	1,6	72	205	3	50	1,2	101	15	
tovdal	106	30/08/97	6,56	1,78	59	44	19	25	113	2,5	1,86	0,22	1,10	0,17	1,7	2,3	73			58	1	0,2	10,4	
tovdal	106	28/10/97	5,97	1,38	27	116	102	14	178	3,9	1,70	0,19	1,10	0,15	1,8	2,3	86	265		31	2	139	13,9	
tovdal	106	09/12/97	6,57	1,58	38	114	100	14	171	4,2	1,96	0,26	1,30	0,17	1,9	2,6	150	325	3	43	2,6	133	16,9	
tovdal	106	17/03/98	6,04	1,34	26	113	105	8	179	3,4	1,55	0,20	1,10	0,15	1,4	2,3	129	300	3	38	2,4	116	11,4	
tovdal	106	18/05/98	6,04	1,15	23	92	76	16	151	3,0	1,31	0,16	0,82	0,10	1,1	2,0	131	270	2	27	1,6	72	11,3	
tovdal	106	08/04/99	5,43	0,95	5	160	101	59	210	3,3	1,75	0,23	1,15	0,22	1,7	2,4	180	360	4	11	2,3	122	13,7	
tovdal	106	08/06/99	6,40	1,30	32	73	55	18	127	2,4	1,32	0,13	0,75	0,14	1,1	1,6	96	215	3	41	1,2	85	11,4	
tovdal	106	29/06/99	6,14	1,21	21	80	66	14	144	3,1	1,30	0,17	0,82	0,13	1,0	1,7	74	220	3	42	1,2	88	12,5	
tovdal	107	30/08/97	6,36	1,65	39	58	32	26	90	2,8	1,93	0,23	1,27	0,17	2,0	2,7	68			43	1,1	117	7,3	
tovdal	107	28/10/97	5,95	1,67	31	112	92	20	185	3,9	2,08	0,22	1,36	0,17	2,3	2,8	105	285		34	2	168	11,5	
tovdal	107	09/12/97	6,17	1,91	31	168	131	37	227	5,2	2,39	0,29	1,61	0,24	2,4	3,2	235	445	4	44	3	170	10,9	
tovdal	107	17/03/98	5,84	1,61	24	132	108	24	193	4,1	1,92	0,23	1,37	0,18	1,8	2,9	170	330	3	40	2,4	130	9	
tovdal	107	18/05/98	6,40	2,25	46	106	87	19	175	3,7	2,18	0,25	1,23	0,19	1,7	3,6	175	325	3	56	2,2	96	8,4	
tovdal	107	08/04/99	5,62	1,28	13	157	116	41	209	3,5	2,01	0,26	1,40	0,21	2,1	2,5	195	400	4	26	2,2	138	11,8	
tovdal	107	08/06/99	6,18	1,20	21	83	61	22	144	2,9	1,40	0,15	0,90	0,16	1,3	1,9	101	230	3	32	1,3	92	9,3	
tovdal	107	29/06/99	5,90	1,20	16	106	90	16	178	4,0	1,43	0,18	0,98	0,15	1,2	1,9	77	245	4	42	1,3	108	9	
tovdal	108	31/08/97	6,43	1,61	42	63	30	33	94	2,9	1,97	0,24	1,36	0,20	2,2	2,5	77			45	1,2	137	6,2	
tovdal	108	29/10/97	6,33	2,10	57	112	96	16	178	4,4	2,32	0,25	1,57	0,19	2,6	2,7	119	310		60	2,8	171	10,3	
tovdal	108	09/12/97	6,12	1,78	27	147	127	20	213	5,0	2,44	0,32	1,84	0,22	2,9	3,0	185	405	5	43	2,7	183	37,6	
tovdal	108	17/03/98	5,89	1,35	21	129	105	24	159	3,9	1,88	0,25	1,53	0,20	2,2	2,8	165	315	3	27	2,5	130	9,9	
tovdal	108	18/05/98	6,13	1,46	27	97	80	17	171	3,7	1,81	0,22	1,29	0,18	1,8	2,6	165	295	3	35	1,9	93	9,3	

Vassdr.	St.nu	Dato	pH	Ca	Alk-E	RAI	ILAI	LAI	Al/A	TOC	Kond	Mg	Na	K	Cl	SO4	NO3	Tot	NTot	PANC1	SiO2	Fe	Mn
				mg/l	µekv/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mS/m	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µekv/l	mg/l	µg/l	µg/l
tovdal	108	07/04/99																					
tovdal	108	08/06/99	6,32	1,36	29	80	71	9	138	2,9	1,61	0,18	1,06	0,19	1,6	2,0	119	260	3	38	1,3	78	6,4
tovdal	108	29/06/99	6,03	1,34	21	109	97	12	184	4,4	1,66	0,22	1,19	0,18	1,7	2,2	103	295	4	40	1,3	123	8,2

Vannkjemiske primærdata fra NINA

Lok-1	Lok-2	Dato	Farge mg Pt/l	pH	Tr-Al µg/l	Tm-Al µg/l	Om-Al µg/l	Um-Al µg/l	Pk-Al µg/l	Lok-1	Lok-2	Dato	Farge mg Pt/l	pH	Tr-Al µg/l	Tm-Al µg/l	Om-Al µg/l	Um-Al µg/l	Pk-Al µg/l
mandal	1	30.08.97	20	5,11	200	124	53	71	76	mandal	5	29.08.97	17	6,10	128	35	26	9	93
mandal	1	27.10.97	20	5,34	225	127	61	66	98	mandal	5	28.10.97	23	5,95	145	50	36	14	95
mandal	1	10.12.97	33	5,07	237	147	68	79	90	mandal	5	10.12.97	38	5,58	231	99	70	29	132
mandal	1	18.03.98	21	5,09	241	129	53	76	112	mandal	5	19.03.98	28	5,70	199	79	52	27	120
mandal	1	11.05.98	28	5,09	190	115	57	58	75	mandal	5	11.05.98	25	6,08	155	49	37	12	106
mandal	1	09.04.99	28	4,89	226	143	72	71	83	mandal	5	09.04.99	27	6,17	192	48	40	8	144
mandal	1	09.06.99	46	4,94	240	139	81	58	101	mandal	5	08.06.99	31	6,29	203	47	39	8	156
mandal	1	30.06.99	29	5,13	203	118	61	57	85	mandal	5	29.06.99	44	6,13	197	64	55	9	133
mandal	2	29.08.97	11	5,38	132	72	30	42	60	mandal	6	29.08.97	13	6,22	99	21	16	5	78
mandal	2	27.10.97	23	5,07	172	116	54	62	56	mandal	6	28.10.97	26	5,85	206	65	46	19	141
mandal	2	10.12.97	30	4,98	209	124	57	67	85	mandal	6	11.12.97	38	5,56	241	110	78	32	131
mandal	2	18.03.98	25	5,06	182	117	54	63	65	mandal	6	20.03.98	28	5,80	179	69	50	19	110
mandal	2	11.05.98	22	5,22	178	104	50	54	74	mandal	6	10.05.98	21	6,11	159	46	35	11	113
mandal	2	09.04.99	23	5,25	185	108	56	52	77	mandal	6	09.04.99	28	6,13	204	49	42	7	155
mandal	2	09.06.99	37	5,44	214	87	56	31	127	mandal	6	08.06.99	30	6,18	195	43	34	9	152
mandal	2	30.06.99	31	5,27	157	88	52	36	69	mandal	6	29.06.99	36	6,30	155	45	39	6	110
mandal	3	29.08.97	42	5,12	346	158	102	56	188	mandal	7	29.08.97	13	6,27	100	18	13	5	82
mandal	3	27.10.97	42	6,14	234	64	55	9	170	mandal	7	28.10.97	26	5,87	187	59	42	17	128
mandal	3	10.12.97	50	5,78	250	96	77	19	154	mandal	7	11.12.97	34	5,55	269	108	76	32	161
mandal	3	18.03.98	37	5,88	233	82	66	16	151	mandal	7	21.03.98	28	5,78	183	73	49	24	110
mandal	3	11.05.98	28	6,10	165	48	38	10	117	mandal	7	10.05.98	24	6,19	151	43	33	10	108
mandal	3	09.04.99	32	6,01	208	61	53	8	147	mandal	7	09.04.99	27	6,08	201	51	44	7	150
mandal	3	08.06.99	66	5,56	276	114	94	20	162	mandal	7	08.06.99	29	6,22	193	40	33	7	153
mandal	3	30.06.99	58	6,22	207	61	57	4	146	mandal	7	29.06.99	36	6,29	198	47	40	7	151
mandal	4	30.08.97	14	5,86	137	45	31	14	92										
mandal	4	27.10.97	24	5,99	163	54	38	16	109										
mandal	4	10.12.97	37	5,48	217	107	70	37	110										
mandal	4	19.03.98	27	5,43	187	90	49	41	97										
mandal	4	11.05.98	24	5,90	155	59	38	21	96										
mandal	4	09.04.99	26	6,07	189	51	42	9	138										
mandal	4	08.06.99	29	6,27	186	45	37	8	141										
mandal	4	29.06.99	35	6,14	162	51	43	8	111										

Vannkjemiske primærdata fra NINA

Lok-1	Lok-2	Dato	Farge mg Pt/l	pH	Tr-Al µg/l	Tm-Al µg/l	Om-Al µg/l	Um-Al µg/l	Pk-Al µg/l	Lok-1	Lok-2	Dato	Farge mg Pt/l	pH	Tr-Al µg/l	Tm-Al µg/l	Om-Al µg/l	Um-Al µg/l	Pk-Al µg/l
tovdal	101	31.08.97	15	4,91	177	128	36	92	49	tovdal	105	28.10.97	17	6,01	167	49	33	16	118
tovdal	101	29.10.97	12	4,87	234	168	47	121	66	tovdal	105	09.12.97	22	6,10	187	55	41	14	132
tovdal	101	10.12.97	17	4,78	238	187	61	126	51	tovdal	105	18.03.98	20	6,13	182	50	37	13	132
tovdal	101	18.03.98	15	4,83	232	163	54	109	69	tovdal	105	18.05.98	18	5,94	126	43	30	13	83
tovdal	101	18.05.98	14	5,03	209	142	46	96	67	tovdal	105	08.04.99	22	6,03	225	55	42	13	170
tovdal	101	08.04.99	19	4,75	241	169	65	104	72	tovdal	105	07.06.99	20	6,37	131	25	19	6	106
tovdal	101	07.06.99	14	4,90	185	131	38	93	54	tovdal	105	28.06.99	21	6,17	160	40	30	10	120
tovdal	101	28.06.99	24	4,86	225	133	56	77	92	tovdal	106	30.08.97	20	6,47	111	10	7	3	101
tovdal	102	31.08.97	23	5,45	222	98	57	41	124	tovdal	106	28.10.97	19	5,86	175	59	39	20	116
tovdal	102	29.10.97								tovdal	106	09.12.97	23	6,05	213	58	44	14	155
tovdal	102	10.12.97	21	5,78	232	84	54	30	148	tovdal	106	17.03.98	23	5,95	186	54	41	13	132
tovdal	102	18.03.98	20	6,01	204	58	43	15	146	tovdal	106	18.05.98	14	5,98	155	46	32	14	109
tovdal	102	18.05.98	15	5,41	183	95	44	51	88	tovdal	106	08.04.99	21	5,37	206	100	52	48	106
tovdal	102	08.04.99	20	5,26	233	127	60	67	106	tovdal	106	08.06.99	14	6,40	133	23	17	6	110
tovdal	102	07.06.99	14	5,71	158	52	30	22	106	tovdal	106	29.06.99	21	6,25	144	39	31	8	105
tovdal	102	28.06.99	31	5,36	194	94	58	36	100	tovdal	107	30.08.97	11	6,24	102	15	10	5	87
tovdal	103	30.08.97	15	5,96	112	23	16	7	89	tovdal	107	28.10.97	21	5,84	177	66	42	24	111
tovdal	103	28.10.97	28	5,83	216	71	50	21	145	tovdal	107	09.12.97	33	5,84	267	110	69	41	157
tovdal	103	09.12.97	30	6,02	226	71	55	16	155	tovdal	107	17.03.98	26	5,89	225	87	54	33	138
tovdal	103	17.03.98	21	5,81	210	78	53	25	132	tovdal	107	18.05.98	22	6,15	170	59	38	21	111
tovdal	103	18.05.98	21	5,79	191	66	43	23	125	tovdal	107	08.04.99	23	5,58	228	96	56	40	132
tovdal	103	08.04.99	24	5,31	218	120	60	60	98	tovdal	107	08.06.99	15	6,07	154	39	37	2	115
tovdal	103	08.06.99	20	5,61	164	61	38	23	103	tovdal	107	29.06.99	31	5,93	189	58	43	15	131
tovdal	103	29.06.99	35	5,70	198	73	52	21	125	tovdal	108	31.08.97	12	6,35	100	11	8	3	89
tovdal	104	30.08.97	22	5,42	116	54	20	34	62	tovdal	108	29.10.97	23	6,22	171	43	34	9	128
tovdal	104	28.10.97	15	5,17	193	121	44	77	72	tovdal	108	09.12.97	31	5,94	244	78	60	18	166
tovdal	104	09.12.97	16	5,20	194	122	50	72	72	tovdal	108	17.03.98							
tovdal	104	17.03.98	17	5,20	194	117	47	70	77	tovdal	108	18.05.98							
tovdal	104	18.05.98	17	5,20	164	103	41	62	61	tovdal	108	07.04.99	24	6,22	235	39	31	8	196
tovdal	104	08.04.99	19	5,08	219	141	57	84	78	tovdal	108	08.06.99	16	6,25	159	30	23	7	129
tovdal	104	07.06.99	14	5,30	135	76	32	44	59	tovdal	108	29.06.99	33	6,08	192	53	44	9	139
tovdal	104	28.06.99	20	5,32	148	78	36	42	70										

Vannkjemiske primærdata fra LAK (felldata)

Vassdr.	Lok.	LAK Dato	Felldata			Total					LMW					HMW				
			Temp	Kond.	pH	Al (icp)	Alc	Ala	Alo	Ali	Al (icp)	LMW Alc	LMW Ala	LMW Alo	LMW Ali	Al (icp)	HMW Alc	HMW Ala	HMW Alo	HMW Ali
mandal	1	08.30.97	15,6	14,8	5,16	203	52	150	87	64	116	37	79	41	38	86	15	71	45	26
mandal	1	10.27.97	1,2	19,3	5,83	211				77	180				36	31				
mandal	1	12.10.97	2,4	16,0	4,90	321				169	121				71	200				98
mandal	1	03.18.98	1,0	15,5	5,06			118	58	60			65	31	33			54	27	27
mandal	1	05.11.98	5,0	16,0	4,80	210	94	117	55	62	151	60	91	34	57	60	34	26	21	5
mandal	1	04.09.99	1,8	19,0	4,82	215	215		61		98	33	65	38	27	117	117		23	
mandal	1	06.09.99	8,3	13,2	4,83	254	107	147	84	63	78	26	51	22	29	177	81	96	62	33
mandal	1	06.30.99	10,2	13,3	5,10	193	72	121	50	71	86	25	61	22	39	107	48	60	28	32
mandal	2	08.29.97	16,0	13,4	5,29	133	46	87	49	38										
mandal	2	10.27.97	6,5	14,5	5,15	172				84	93				64	78				
mandal	2	12.10.97	2,3	17,7	4,82	194				86	89				55	105				31
mandal	2	03.18.98	0,7	16,1	5,04			109	55	54			68	30	38			41	25	16
mandal	2	05.11.98	4,0	15,0	4,95	192	82	110	51	59	151	52	99	32	67	41	30	11	19	0
mandal	2	04.09.99	1,1	17,0	5,18	186	74	112	52	60	102	41	60	29	31	85	33	52	23	29
mandal	2	06.09.99	8,2	13,1	4,81	214	113	102	53	48	54	19	35	15	20	160	94	66	38	28
mandal	2	06.30.99	9,6	12,9	5,22	152	65	87	40	47	64	22	42	21	22	88	43	44	19	25
mandal	3	08.29.97	16,3	20,1	5,08			235	175	60										
mandal	3	10.27.97	1,2	21,4	6,29	250				14	56				18	194				
mandal	3	12.10.97	1,8	21,0	5,85	274				20	75				36	199				0
mandal	3	03.18.98	0,9	21,8	5,93															
mandal	3	05.11.98	12,5	19,0	6,40	200	120	80	75	4	142	86	55	45	10	59	34	25	30	0
mandal	3	04.09.99	2,6	21,0	6,28	213	105	108	75	33	49	4	44	35	9	164	100	64	40	24
mandal	3	06.08.99	12,0	15,1	5,63	302	171	131	120	12			31	29	2	302	202	100	90	10
mandal	3	06.30.99	14,7	15,2	6,42	213	138	75	71	4	81	39	42	34	8	132	99	33	37	0
mandal	4	08.30.97	16,1	14,0	5,89	155	66	90	62	28	54	18	36	27	9	101	47	54	35	20
mandal	4	10.27.97	4,6	15,7	6,10	180	102	78	63	15	57	20	37	23	15	123	82	41	40	0
mandal	4	12.10.97	2,5	17,5	5,42	243				45	65				13	178				32
mandal	4	03.19.98	0,8	15,8	5,45			105	70	35			65	41	24			40	29	11
mandal	4	05.11.98	5,3	16,0	5,85	192	83	109	73	36	39	1	38	22	16	153	82	71	51	20
mandal	4	04.09.99	1,8	18,0	6,19	219	219		80		67	18	49	39	10	152	152		41	
mandal	4	06.08.99	8,7	14,0	6,32			67	59	8	24	4	20	13	7			46	46	1
mandal	4	06.29.99	10,4	13,8	6,24	163	94	70	71	0	79	34	45	36	9	84	59	25	35	0
mandal	5	08.29.97	16,3	14,4	6,10			92	65	27	52	16	35	25	11			57	41	9

Vannkjemiske primærdata fra LAK (feltdata)

Vassdr.	Lok.	LAK		Feltdata			Total				LMW					HMW				
		Dato	Temp	Kond.	pH	Al (icp)	Alc	Ala	Alo	Ali	Al (icp)	LMW Alc	LMW Ala	LMW Alo	LMW Ali	Al (icp)	HMW Alc	HMW Ala	HMW Alo	HMW Ali
mandal	5	10.28.97	4,9	19,1	6,17	166				14	64				35	102				
mandal	5	12.10.97	2,5	18,6	5,56	254					221					32				
mandal	5	03.19.98	0,9	16,6	5,79			112	76	36			60	35	26			52	41	10
mandal	5	05.11.98	6,0	17,0	6,11	202	101	102	80	22	33	0	34		169	101	68	80		
mandal	5	04.09.99	2,3	19,0	6,36	241	137	104	81	24	40	0	40	28	12	201	137	64	53	11
mandal	5	06.08.99	9,0	14,4	6,36	186	111	75	68	6	53	26	27	11	16	133	86	48	57	0
mandal	5	06.29.99	10,8	15,8	6,30	204	115	89	83	6	98	45	53	48	4	107	70	36	35	2
mandal	6	08.29.97	16,2	15,6	6,29	122	60	62	48	13	23	3	20	12	7	100	57	42	36	6
mandal	6	10.28.97	5,7	17,5	5,95	193					20	60				29	133			
mandal	6	12.11.97	2,6	20,9	5,26	266					57	81				40	185			17
mandal	6	03.20.98	1,8	18,2	5,97			102	75	27			51	33	18			51	42	9
mandal	6	05.10.98	8,1		6,31	192	102	90	77	13	28	1	27	22	5	164	101	63	55	8
mandal	6	04.09.99	2,6	21,0	6,33	229	136	93	86	8	38	5	34	29	5	191	131	59	57	3
mandal	6	06.08.99	9,3	14,8	6,32	168	110	58	57	1	41	21	20	14	6	127	89	38	43	0
mandal	6	06.29.99	11,8	15,2	6,41	165	101	64	59	5	70	31	39	34	4	95	70	25	25	1
mandal	7	08.29.97	17,8	15,6	5,38	114	51	64	45	19	27	6	20	14	6	88	44	43	31	14
mandal	7	10.28.97	5,2	17,2	6,18	193					23	61				25	132			
mandal	7	12.11.97	2,8	25,0	5,30	266					51	84				30	182			21
mandal	7	03.21.98	2,0	22,0	5,89			109	90	19			56	37	19			53	53	0
mandal	7	05.10.98	9,4		6,34	186	92	94	74	20			33	24	9	186	125	61	50	11
mandal	7	04.09.99	3,3	22,0	6,26	232	137	94	84	10	59	11	48	39	9	173	126	47	46	1
mandal	7	06.08.99	9,5	14,6	6,35	180	116	64	48	16	23	3	20	14	6	157	113	44	34	10
tovdal	7	06.29.99	12,4	15,4	6,43	187	114	73	71	2	36	4	31	35	0	151	110	41	36	5
tovdal	101	08.31.97	17,0	14,7	4,89	187	30	156	45	111	112	35	77	22	55	74	0	79	23	56
tovdal	101	10.29.97	3,9	17,8	4,95	215					146	151				64				
tovdal	101	12.10.97	1,2	19,5	4,77	240					157	138				99	101			58
tovdal	101	03.18.98	1,3	18,1	4,75			162	69	93			118	46	72			44	23	21
tovdal	101	05.18.98	7,7	17,0	4,82	220	71	149	42	107	176	55	121		45	16	28	42		
tovdal	101	04.08.99	2,2	20,0	4,96	238	77	160	83	77	79	7	72	57	15	158	70	88	26	62
tovdal	101	06.07.99	14,1	15,2	4,90	182	55	127	29	98	100	21	80	16	64	82	34	48	13	34
tovdal	101	06.28.99	14,1	13,3	4,74	202	74	129	43	86	140	46	94	33	61	62	28	35	9	25
tovdal	102	08.31.97	16,1	14,0	5,50	239	90	148	83	65	114	22	92	36	56	125	68	57	48	10

Vannkjemiske primærdata fra LAK (feltdata)

Vassdr.	LAK		Feltdata				Total			LMW					HMW					
	Lok.	Dato	Temp	Kond.	pH	Al (icp)	Alc Ala	Alo	Ali	Al (icp)	LMW Alc	LMW Ala	LMW Alo	LMW Ali	Al (icp)	HMW Alc	HMW Ala	HMW Alo	HMW Ali	
tovdal	102	10.29.97	3,3	16,7	5,65	226			64	100				68	126					
tovdal	102	12.10.97	1,1	17,2	5,78	254			48	93				28	161				20	
tovdal	102	03.18.98	1,2	16,1	6,30			101	81	20			53	32	21		48	49	0	
tovdal	102	05.18.98	9,7	15,0	5,41	219	103	117	56	61	135	53	82	29	53	85	49	35	27	8
tovdal	102	04.08.99	1,3	17,0	5,37	225	87	138	85	53	89	4	85	44	41	136	83	53	41	12
tovdal	102	06.07.99	14,7	13,0	5,85	145	92	53	42	11	44	8	37	17	20	101	85	16	25	0
tovdal	102	06.28.99	14,0	11,4	5,28	204	106	98	58	40	129	56	73	35	38	75	50	25	23	2
tovdal	103	08.30.97	18,9	16,9	4,89	118	41	77	53	24	32	1	31	16	15	86	39	47	37	10
tovdal	103	10.28.97	3,9	19,3	6,01	212				12	74				35	138				
tovdal	103	12.09.97	1,3	21,5	6,02	226				6	59				14	168				0
tovdal	103	03.17.98	0,8	18,3	5,93			117	97	20			55	40	15			62	57	4
tovdal	103	05.18.98	9,6	16,0	5,75	208	102	106	73	33	85	30	56	27	28	122	72	51	46	5
tovdal	103	04.08.99	1,5	19,0	5,40	238	84	154	85	70	124	40	84	35	49	114	44	71	50	21
tovdal	103	06.08.99	15,4	13,9	5,75	154	88	66	47	19	50	16	34	18	16	104	72	32	30	3
tovdal	103	06.29.99	15,6	13,3	5,71	192	105	87	62	25	81	33	49	34	14	111	73	38	28	10
tovdal	104	08.30.97	17,7	12,2	5,70	134	46	89	46	43	70	12	58	22	36	64	34	31	24	7
tovdal	104	10.28.97	3,6	13,4	5,30	182				95	97				71	86				
tovdal	104	12.09.97	0,6	16,1	5,17	203				91	91				49	112				42
tovdal	104	03.17.98	0,7	14,7	5,09			128	62	66			83	39	45			45	24	21
tovdal	104	05.18.98	7,6	13,0	5,08	180	76	104	42	62	126	50	76	20	55	54	26	28	22	6
tovdal	104	04.08.99	0,7	17,0	5,12	216	84	132	55	77	84	4	80	29	51	132	80	52	26	26
tovdal	104	06.07.99	13,5	11,3	5,37	123	36	87	42	45	63	20	43	24	18	60	15	44	18	27
tovdal	104	06.28.99	14,9	10,2	5,28	133	51	82	35	47	93	26	67	27	40	39	25	14	7	7
tovdal	105	10.28.97	2,9	14,9	6,06	183				56	55				8	128				
tovdal	105	12.09.97	0,4	19,0	5,95	215				33	63				10	152				23
tovdal	105	03.18.98	0,2	16,2	6,15			98	73	25			52	35	18			46	38	8
tovdal	105	05.18.98	10,0	14,0	6,08	187	100	88	65	22	40	4	36	27	8	148	96	52	38	14
tovdal	105	04.08.99	1,0	18,0	5,68	250	141	109	85	24	66	10	56	31	25	184	132	53	54	0
tovdal	105	06.07.99	13,9	12,2	6,58	137	90	47	33	15			22	17	5			26	16	10
tovdal	105	06.28.99	14,7	11,6	6,26	140	84	56	45	11	52	17	35	23	11	88	67	22	22	0
tovdal	106	08.30.97	19,7	17,0	6,50	108	59	48	31	17	24	0	28	12	16	83	63	20	19	16

Vannkjemiske primærdata fra LAK (feltdata)

Vassdr.	LAK		Feltdata				Total				LMW					HMW				
	Lok.	Dato	Temp	Kond.	pH	Al (icp)	Alc	Ala	Alo	Ali	Al (icp)	LMW Alc	LMW Ala	LMW Alo	LMW Ali	Al (icp)	HMW Alc	HMW Ala	HMW Alo	HMW Ali
tovdal	106	10.28.97	4,1	17,6	6,13	182				12	47				10	136				
tovdal	106	12.09.97	1,0	20,0	6,07	212				18	62				9	150				9
tovdal	106	03.17.98	1,5	16,4	6,30		110	91	19			53	35	17			57	55		2
tovdal	106	05.18.98	10,6	14,0	6,12	183	97	86	73	13	66	25	41	28	13	117	72	45	44	0
tovdal	106	04.08.99	1,2	18,0	5,70		141	90	51	84	8	76	44	32			65	46		19
tovdal	106	06.08.99	14,0	11,9	6,60	182	141	41	34	7	23	2	21	10	11	160	140	20	24	0
tovdal	106	06.29.99	15,4	11,8	6,31	139	78	61	39	22	48	13	35	19	16	91	65	26	20	6
tovdal	107	08.30.97	20,1	17,8	6,32	103	51	52	33	19	26	2	23	14	10	78	49	29	19	9
tovdal	107	10.28.97	6,1	21,6	5,99	187				21	59				10	128				
tovdal	107	12.09.97	2,7	25,8	5,89	280				46	91				27	189				19
tovdal	107	03.17.98	1,7	21,3	5,90		137	93	44			59	38	21			78	55		23
tovdal	107	05.18.98	9,4	17,0	5,96	208	110	98	80	18	75	32	43	26	17	133	78	55	54	1
tovdal	107	04.08.99	1,1	20,0	5,67	226	102	124	83	41	117	46	71	43	27	109	56	54	40	14
tovdal	107	06.08.99	13,6	13,4	6,05	161	103	58	41	17	30	5	24	14	10	132	98	34	27	7
tovdal	107	06.29.99	15,8	13,5	5,90	180	100	79	53	26	68	25	43	36	7	112	75	36	17	19
tovdal	108	08.31.97	20,4	18,1	6,51	101	36	65	41	24	47	17	30	15	16	54	20	35	26	9
tovdal	108	10.29.97	5,7	21,4	6,38	189	114	74	70	4	79	40	39	26	13	110	75	35	45	0
tovdal	108	12.09.97	2,7	25,2	5,97	260				9	74				17	186				0
tovdal	108	03.17.98	2,1	20,3	5,92		125	102	23				60	49	11			65	53	12
tovdal	108	05.18.98	9,6	18,0	6,15	205	118	87	82	4	29	1	28	23	5	175	117	58	59	0
tovdal	108	04.07.99	2,8	22,0	6,42	246	151	95	89	5	53	9	45	42	3	193	143	50	48	3
tovdal	108	06.08.99	13,7	14,7	6,44	153	108	46	39	7	59	37	22	11	10	95	71	24	28	0
tovdal	108	06.29.99	15,7	15,2	6,14	187	114	74	67	7	68	29	39	38	1	119	84	35	29	6

Vannkjemiske primærdata fra LAK (labdata)

Vassdr.	Lok.	Felt dato:		Lab-analyser:		Total (lab)				LMW (lab)					HMW (lab)											
		Dato	Dato	kond.	pH	Al (icp)	Alc	Ala	Alo	Ali	Al (icp)	Alc	LMW	Ala	LMW	Alo	Ali	Al (icp)	HMW	Alc	HMW	Ala	HMW	Alo	HMW	Ali
mandal	1	08.30.97	02.09.1997		5,09	207	58	149	82	68																
mandal	1	10.27.97	13.11.1997		5,38	218	60	158	48	110	110							108								
mandal	1	12.10.97	15.12.1997		4,98	239	64	175	74	101																
mandal	1	03.18.98	25.03.1998	14,3	5,03	146	-4	150	47	103																
mandal	1	05.11.98	16.06.1998	19,0	5,17	200	67	133	50	83			100	45	55						33	5	28			
mandal	1	04.09.99	20.05.1999	17,7	4,71		144	54	90	80	5	75	26	49							69	29	41			
mandal	1	06.09.99	11.06.1999	12,8	4,89	239	90	149	73	76	133	58	75	33	43	105	32	73	40	33						
mandal	1	06.30.99	01.07.1999	12,9	5,05	130	18	112	46	67	90	36	54	24	29	40	-18	59	21	37						
mandal	2	08.29.97	02.09.1997		5,42	128	41	87	59	27																
mandal	2	10.27.97	13.11.1997		5,13	170	34	135	49	86	91										79					
mandal	2	12.10.97	15.12.1997		4,93	183	60	123	53	70	109	36	74	32	42	73	24	49	21	28						
mandal	2	03.18.98	25.03.1998	16,1	5,00	165	29	136	57	79																
mandal	2	05.11.98	16.06.1998	16,0	5,33	187	62	125	61	64			92	47	45					34	14	19				
mandal	2	04.09.99	23.04.1999	17,0	5,24	180	54	126	58	69	84	20	65	30	34	96	34	62	27	34						
mandal	2	06.09.99	11.06.1999	13,0	5,17	184	76	108	51	56	64	12	52	19	32	120	64	56	32	24						
mandal	2	06.30.99	01.07.1999	13,0	5,13	151	63	88	35	53	58	22	36	16	19	93	40	53	18	34						
mandal	3	08.29.97	02.09.1997		5,47	227	4	223	152	70																
mandal	3	10.27.97	13.11.1997		6,37	231	114	117	84	33	12										219					
mandal	3	12.10.97	15.12.1997		5,86	264	106	158	115	43																
mandal	3	03.18.98	25.03.1998	21,6	5,89	235	96	139	112	27																
mandal	3	05.11.98	04.06.1998	31,0	6,18	182	123	59	45	14			35	29	6					24	16	8				
mandal	3	04.09.99	20.05.1999	20,9	5,96	184	86	98	80	18	64	30	34	29	4					65	51	14				
mandal	3	06.08.99	11.06.1999	15,6	5,57	299	163	135	130	6	81	37	44	32	12	218	126	92	98	0						
mandal	3	06.30.99	01.07.1999	15,4	6,23	212	127	85	75	10	31	11	20	13	7	181	116	65	62	3						
mandal	4	08.30.97	02.09.1997		5,70	129	47	81	60	22			27	18	9					54	41	13				
mandal	4	10.27.97	13.11.1997		6,12	167	57	109	67	42	57	15	42	25	17	109	42	67	42	25						
mandal	4	12.10.97	15.12.1997		5,45	221	82	139	77	62	93	32	60	31	30	129	50	79	46	32						
mandal	4	03.19.98	25.03.1998	16,1	5,47	179	41	138	58	80	287	190	97	48	49	-108	-150	42	11	31						
mandal	4	05.11.98	16.06.1998	16,0	5,91	173	95	79	54	25			61	36	25					17	17	0				
mandal	4	04.09.99	23.04.1999	19,0	7,15	188	92	95	62	33	35	0	36	24	12	153	94	59	38	21						
mandal	4	06.08.99	11.06.1999	14,2	6,40	174					27	5	22	12	10	148										
mandal	4	06.29.99	29.06.1999	15,1	6,02	153	84	70	64	5	88	43	45	33	12	65	41	24	31	0						
mandal	5	08.29.97	02.09.1997		6,19	160		105	80	25	47	16	30	20	10	113	38	75	60	15						

Vannkjemiske primærdata fra LAK (labdata)

Vassdr.	LAK		Lab-analyser:		Total (lab)					LMW (lab)					HMW (lab)										
	Lok.	Dato	Dato	kond. pH	Al (icp)	Alc	Ala	Alo	Ali	Al (icp)	Alc	LMW	Alc	LMW	Alc	Ali	Al (icp)	IMW	Alc	IMW	Ala	IMW	Alo	HMW	Ali
mandal	5	10.28.97	13.11.1997	6,13	159	58	101	63	39	53	14	39	27	12	106	44	62	36	26						
mandal	5	12.10.97	15.12.1997	5,65	234	91	142	87	55	87	31	56	38	18	147	60	86	50	37						
mandal	5	03.19.98	25.03.1998	16,7 5,67	174	52	122	82	39	280	208	72	54	18	-106	-156	50	28	22						
mandal	5	05.11.98	16.06.1998	17,0 6,18	164	90	74	64	11			56	42	14			19	22	0						
mandal	5	04.09.99	20.05.1999	19,6 6,11	162	80	82	70	12	39	14	25	15	10	123	66	56	55	1						
mandal	5	06.08.99	11.06.1999	14,6 6,35	168	101	67	53	13	25	4	21	13	8	143	97	46	40	6						
mandal	5	06.29.99	01.07.1999	16,0 6,14	205	112	93	74	19	32	0	32	17	15	173	112	61	56	4						
mandal	6	08.29.97	02.09.1997	6,36	102	31	71	47	24	33	14	19	14	6	69	17	52	34	18						
mandal	6	10.28.97	13.11.1997	5,99	191	72	119	60	59	63	13	51	34	17	128	60	68	26	42						
mandal	6	12.11.97	15.12.1997	5,58	239	90	149	95	54	92	24	68	35	33	147	65	82	60	22						
mandal	6	03.20.98	25.03.1998	18,2 5,71	153	42	111	78	33	267	185	82	58	24	-114	-143	29	20	9						
mandal	6	05.10.98	10.05.1998	19,0 6,09	175	89	86	67	19			55	49	5			32	18	14						
mandal	6	04.09.99	20.05.1999	21,0 6,07	174	88	86	65	21	20	0	27	18	9	154	95	59	47	12						
mandal	6	06.08.99	11.06.1999	14,9 6,24	156	90	66	55	11	17	0	17	13	5	139	90	49	42	6						
mandal	6	06.29.99	01.07.1999	15,9 6,27	162	102	60	50	10	15	4	11	10	1	148	98	49	40	9						
mandal	7	08.29.97	02.09.1997	5,12	92	31	61	42	20			14	10	4			47	32	16						
mandal	7	10.28.97	13.11.1997	6,01	199	83	116	83	33	54	4	49	29	20	145	79	67	54	13						
mandal	7	12.11.97	15.12.1997	5,55	246	88	158	94	64	111	34	77	41	37	135	53	81	54	28						
mandal	7	03.21.98	25.03.1998	21,8 5,73			120	78	42																
mandal	7	05.10.98	10.05.1998	6,10	171	95	76	60	16			51	39	12			25	21	4						
mandal	7	04.09.99	20.05.1999	22,2 6,02	188	103	85	69	16	25	0	32	20	12	163	110	53	49	4						
mandal	7	06.08.99	08.06.1999	15,1 6,24	158	101	58	47	11	26	6	21	13	7	132	95	37	34	3						
tovdal	7	06.29.99	29.06.1999	17,1 6,24	178	112	66	53	13	16	0	16	10	6	161	112	50	43	6						
tovdal	101	08.31.97	09.09.1997	4,93	186	34	153	54	99																
tovdal	101	10.29.97	13.11.1997	4,93	222	44	178	84	94																
tovdal	101	12.10.97	15.12.1997	4,77	233	46	187	46	141																
tovdal	101	03.18.98	25.03.1998	17,2 4,80	232	50	182	53	130	376	236	140			-144	-186	42								
tovdal	101	05.18.98	01.07.1998	16,0 4,92	214	43	171	45	126			125	34	91			46	11	35						
tovdal	101	04.08.99	20.05.1999	18,4 4,65	222	50	172	48	124	109	4	104	29	75	113	46	67	19	48						
tovdal	101	06.07.99	11.06.1999	12,8 4,87	173	47	126	22	104	77	16	61	13	48	96	31	65	9	56						
tovdal	101	06.28.99	29.06.1999	14,4 4,75	199	69	130	34	96	111	38	73	23	50	88	31	57	11	46						
tovdal	102	08.31.97	02.09.1997	5,45	226	67	159	101	57																

Vannkjemiske primærdata fra LAK (labdata)

Vassdr.	Lok.	LAK		Lab-analyser:		Total (lab)				LMW (lab)				HMW (lab)												
		Dato	Dato	kond.	pH	Al (icp)	Alc	Ala	Alo	Ali	Al (icp)	Alc	LMW	Alc	LMW	Alc	Ali	Al (icp)	IMW	Alc	IMW	Ala	IMW	Alo	HMW	Ali
tovdal	102	10.29.97																								
tovdal	102	12.10.97	15.12.1997	5,74		227	98	128	74	55																
tovdal	102	03.18.98	25.03.1998	16,0	5,98	189	69	120	86	33																
tovdal	102	05.18.98	04.06.1998	19,0	5,37	203	96	107	39	67			65	29	35							42	10		32	
tovdal	102	04.08.99	23.04.1999	17,0	5,28	253	87	166	72	94	77	3	74	33	41	176	84	91	39	53						
tovdal	102	06.07.99	11.06.1999	11,7	5,85	141	83	58	33	26	43	11	31	15	17	99	72	27	18	9						
tovdal	102	06.28.99	01.07.1999	12,6	5,27	183	66	117	56	62	118	53	65	35	31	66	14	52	21	31						
tovdal	103	08.30.97	02.09.1997			106	26	80	37	44	27	13	14	9	79	13	66	28	38							
tovdal	103	10.28.97	13.11.1997	5,97		217	87	131	97	33	92	32	60	43	18	126	55	71	55	16						
tovdal	103	12.09.97	15.12.1997	6,02		228	108	120	89	31	105	47	58	46	12	123	61	62	43	19						
tovdal	103	03.17.98	25.03.1998	18,2	5,81	197	69	128	93	35	350	260	90	69	21	-153	-191	38	25	14						
tovdal	103	05.18.98	01.07.1998	17,0	6,03	182	94	89	59	29			59	41	18			30	18	12						
tovdal	103	04.08.99	20.05.1999	18,8	5,23	205	72	133	46	87	83	0	83	27	56	123	72	51	19	31						
tovdal	103	06.08.99	11.06.1999	14,5	5,67	150	79	70	41	29	59	19	40	28	11	91	60	30	13	18						
tovdal	103	06.29.99	01.07.1999	15,0	5,62	185	99	86	73	13			42	25	16			44	48	0						
tovdal	104	08.30.97	02.09.1997	5,42		113	37	76	35	41	55	20	35	17	18	58	17	41	17	23						
tovdal	104	10.28.97	13.11.1997	5,30		192	53	139	56	83																
tovdal	104	12.09.97	15.12.1997	5,16		184	45	139	46	93																
tovdal	104	03.17.98	25.03.1998	13,9	5,35	197	67	130	45	85																
tovdal	104	05.18.98	01.07.1998	13,0	5,34	171	40	131	58	73			92	46	46			39	12	27						
tovdal	104	04.08.99	20.05.1999	16,7	4,96	186	37	149	41	108	116	27	89	28	61	70	10	60	13	47						
tovdal	104	06.07.99	11.06.1999	10,1	5,35	127	45	81	29	53	62	27	35	14	21	64	18	46	15	32						
tovdal	104	06.28.99	01.07.1999	11,3	5,33	144	60	84	30	54	74	16	58	19	39	69	43	26	11	15						
tovdal	105	10.28.97	13.11.1997	6,13		181	69	112	56	56																
tovdal	105	12.09.97	15.12.1997	6,04		187	82	104	69	36																
tovdal	105	03.18.98	25.03.1998	16,2	6,08	144	40	104	64	40																
tovdal	105	05.18.98	04.06.1998	20,0	5,99	163	100	63	37	26			42	29	14			21	9	12						
tovdal	105	04.08.99	20.05.1999	17,9	5,94	198	96	102	74	28	63	12	51	30	21	135	84	50	44	6						
tovdal	105	06.07.99	11.06.1999	12,3	6,48	125	81	44	44	0	17	0	20	14	6	109	84	24	30	0						
tovdal	105	06.28.99	01.07.1999	13,2	6,10	136	81	54	39	16	30	7	23	10	14	106	75	31	29	2						
tovdal	106	08.30.97	02.09.1997	6,73		87	58	30	22	8	24	8	16			63	50	14								

Vannkjemiske primærdata fra LAK (feltdata)

Vassdr.	Lok.	LAK		Lab-analyser:		Total (lab)					LMW (lab)					HMW (lab)								
		Dato	Dato	kond.	pH	Al (icp)	Alc	Ala	Alo	Ali	Al (icp)	Alc	LMW	Alc	LMW	Alc	Ali	Al (icp)	IMW	Alc	IMW	Ala	IMW	Alo
tovdal	106	10.28.97	13.11.1997		6,14	184	64	120	72	49	60	10	50	28	21	124	54	71	43	27				
tovdal	106	12.09.97	15.12.1997		6,12	202	93	109	72	36	73	21	52	38	15	129	73	57	35	22				
tovdal	106	03.17.98	25.03.1998	16,6	6,10	150	50	100	75	25	260	183	77			-110	-133	24						
tovdal	106	05.18.98	04.06.1998	20,0	5,92	167	108	59	40	20			36	26	9			24	13	10				
tovdal	106	04.08.99	23.04.1999	19,0	5,36	224	71	153	65	88	91	15	76	36	40	133	56	77	28	49				
tovdal	106	06.08.99	11.06.1999	12,3	6,48	120	69	51	38	14	26	7	19	10	9	94	62	32	28	5				
tovdal	106	06.29.99	01.07.1999	13,5	6,32	191			55		15	0	19	11	8	176			44					
tovdal	107	08.30.97	02.09.1997		6,44	88	51	37	28	9	28	12	16			60	39	21						
tovdal	107	10.28.97	13.11.1997		5,94	198	88	110	74	36	73	19	54	35	19	125	69	56	39	17				
tovdal	107	12.09.97	15.12.1997		5,85	273	119	154	101	53	128	53	75	48	27	145	65	79	53	26				
tovdal	107	03.17.98	25.03.1998	20,2	5,75	229	96	133			353	250	103	65	38	-124	-154	30						
tovdal	107	05.18.98	04.06.1998	27,0	6,06	185	112	73	46	27			51	29	22			22	17	5				
tovdal	107	04.08.99	23.04.1999	20,0	5,60	232	91	142	98	43	104	0	114	48	66	128	100	28	50					
tovdal	107	06.08.99	11.06.1999	12,9	6,21	149	78	71	38	33	37	5	32	19	13	112	73	39	19	20				
tovdal	107	06.29.99	01.07.1999	14,8	5,85	166	81	85	64	21	55	11	45	20	25	111	71	40	44	0				
tovdal	108	08.31.97	02.09.1997		6,40	107	33	74	44	30														
tovdal	108	10.29.97	13.11.1997		6,48	187	96	90	36	55														
tovdal	108	12.09.97	15.12.1997		6,00	245	115	130	91	39	99	34	65	37	28	146	81	65	53	12				
tovdal	108	03.17.98	25.03.1998	20,4	5,82	185	62	123	88	35	301	199	102	72	30	-116	-138	22	16	6				
tovdal	108	05.18.98	04.06.1998	20,0	6,06	198																		
tovdal	108	04.07.99	23.04.1999	34,0	5,78	235	133	102	90	12			58					44						
tovdal	108	06.08.99	11.06.1999	15,3	6,24	140	85	55	45	10	20	2	19	14	4	119	83	36	30	6				
tovdal	108	06.29.99	01.07.1999	17,1	6,09	178	108	70	45	26	42	9	33	15	18	136	99	37	29	8				