

Bruk av flytende silikat-lut som alternativ til kalking

Av Åse Åtland¹, Frode Koglund² og Hans Christian Teien³

¹Forsker ved NIVA-Vestlandsavdelingen

²Forsker ved NIVA-Sørlandsavdelingen

³Stipendiat ved Laboratorium for Analytisk kjemi, Norges Landbrukshøgskole

Innlegg på Svensk-Norsk Kalkingsseminar.

Sammendrag

Bruk av silikat som metode for å avgifte aluminium for fisk ble for første gang rapportert i "Nature" i 1989. NIVA startet sin forskningsvirksomhet på bruk av silikatlut ved Syrtveit Fiskeanlegg i Aust-Agder fylke i 1995. Resultatene viste klare fordeler med bruk av silikatlut i forhold til lut, spesielt ved korte oppholdstider etter vannbehandling. Det var gjennomgående mye høyere konsentrasjoner av aluminium på gjellene til fisk som gikk i kar behandlet med lut i forhold til silikat-lut ved samme pH. Senere har det også blitt gjort forsøk hvor en har sammenlignet effekten av silikatlut med kalk, både de kjemiske mekanismene og effektene på parr og smolt av laks. Resultatene viser tydelig at avgiftning av aluminium ved dosering av silikatlut oppnås både hurtigere og ved lavere pH enn ved bruk av kalk. I Tangedalselva i Hordaland fylke har metoden blitt utprøvd i felt, både i korttids- og i langtidsforsøk.

Resultatene er svært lovende, og vi tror at silikatbehandling kan være et reellt alternativ til kalking spesielt på kritiske elvestrekninger hvor det er av stor betydning at avgiftningen skjer raskt.

Summary

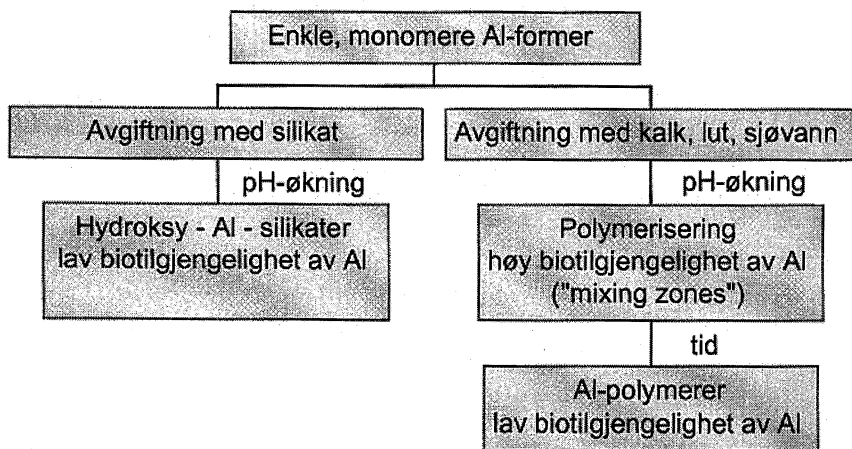
Detoxification of Al is a relatively slow process, and several studies have shown increased Al-toxicity shortly after lime-treatment – toxic mixing zones. Detoxification of Al by basic silicate ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$) is related to the ability of silica to rapidly form stable, non-toxic complexes with aluminium (hydroxy-aluminium-silicates) with a very low bioavailability to the gill-membrane. Dosing of basic silicate to ameliorate aluminium toxicity to Atlantic salmon has been compared with sodium hydroxide-treatment and liming both in field and in experimental studies. The results showed clear advantages by use of basic silicate, especially at short retention times after dosing. Fish in aluminium-rich water treated with basic silicate generally had much lower concen-

trations of aluminium on the gill-surface than fish in limed water, or water treated with sodium-hydroxide.

Innledning

Allerede for mer enn 10 år siden rapporterte britiske forskere i "Nature" at silisium hadde evne til å avgifte aluminium i vann slik at metallet ikke avsettes på fiskens gjeller og gir opphav til fiskedød (Birchall m.fl. 1989). Forsøkene viste at tilsetning av silisium reduserte dødelighet og gjelleskader hos lakseyngel forårsaket av aluminium i surt vann. Senere studier har vist at avgiftningsmekanismen har sammenheng med dannelsen av hydroksey-aluminiumsilikater (Exley m. fl. 1997).

Vannbehandling i form av kalking, luting eller tilsetning av sjøvann medfører at vannes pH øker (surheten avtar). Dette medfører at enkle (lavmolekylære) aluminiumsformer hydrolyserer og danner større Al-polymerer (store Al-forbindelser) som kan avsettes på fiskegjeller (Figur 1). Mens prosessen (polymerisering) pågår, er vannkvaliteten ustabil, og ofte omtalt som giftig blandsoneskjemi. Denne ustabile vannkvaliteten er svært giftig for fisken (Rosseland m.fl. 1992, Lydersen m.fl. 1994). Med tiden oppnås ny likevekt, og vannet er avgiftet. Vannbehandling med silikat medfører også pH-økning og polymerisering av aluminium, men dannelsen av hydroksey-aluminiumsilikater er rask, og disse avsettes i liten grad på fiskens gjeller (Figur 1).

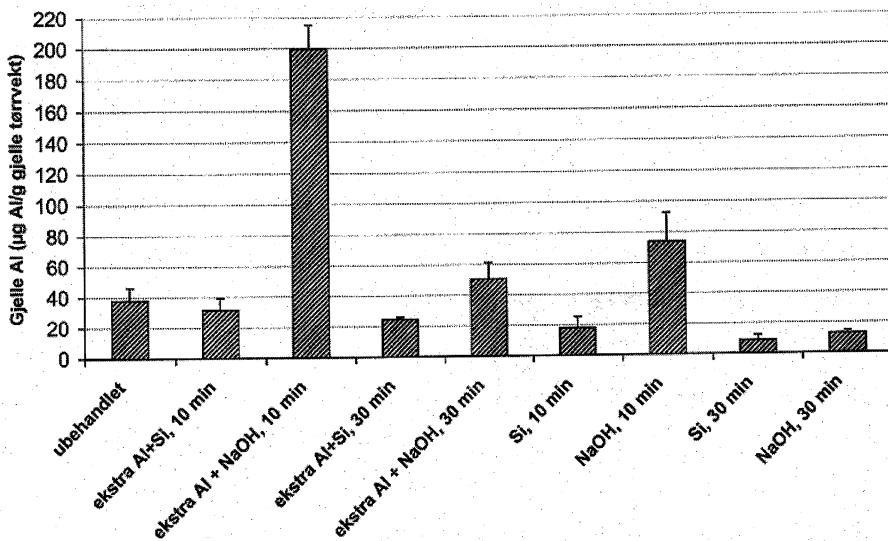


Figur 1. Skjematisk framstilling av virkningsmekanismen for avgiftning av aluminium ved bruk av flytende silikatlut sammenlignet med bruk av kalk, lut eller sjøvann.

Resultater og diskusjon

De første forsøkene i Norge ble gjort av NIVA ved Bygland fiskeanlegg i 1995 (Rosseland m. fl. 1996). Dette innledende forsøket ble fulgt opp i 1996 med et mer omfattende eksperiment der silikatlut som vannbehandlingsmetode ble sammenlignet med effekten av lut ved ulike aluminiumkonsentrasjoner og ulike oppholds-

tider etter dosering (10, 20, 25 og 30 min.) (Åtland m. fl. 1997a). I kar hvor en tilsatte 50 µg/L ekstra Al (total-Al) ved 10 minutters oppholdstid hadde fisk i kar behandlet med lut hele 6 ganger mer Al på gjellene, mens i tilsvarende kar uten ekstra Al tilsetning var konsentrasjonen 4 ganger høyere hos fisk i kar med lut i forhold til silikat (Figur 2).



Figur 2. Konsentrasjon av gjelle-aluminium (µg/g gjelle tørrvekt) for fisk i de ulike gruppene.

To eksperimentelle forsøk har blitt gjennomført for å sammenligne bruk av flytende silikat med kalk, ett med lakseparr i vann fra Mandalsvassdraget i Vest-Agder fylke (Kroglund m. fl. 1999) og ett med laksesmolt i vann fra Suldalsvassdraget i Rogaland (Kroglund m. fl. 1998). De to vassdragene ble valgt ut for å representere høyt og lavt organisk innhold (henholdsvis 4-6 og 1 mg TOC).

I Mandal ble fiskens respons (gjellealuminium, blodverdier og døde-

lighet) undersøkt ved ulike oppholdstider fra 1 til 90 minutter etter tilsetning av kalk/silikat ved ulike pH-nivåer. Ved pH 6,0 (tilsvarende 2,4 mg SiO₂) var det tydelig raskere avgiftning ved bruk av silikatlut enn ved kalk. Fisken hadde normale blodverdier etter 4 min. oppholdstid ved silikatlut sammenlignet med 30-60 min. ved bruk av kalk. Ved pH 6,4 (tilsvarende 4,3 mg SiO₂) var det små forskjeller i blodverdier, men fortsatt lavere Al-konsentrasjoner på fiskens gjeller ved silikatbehandling sammenliknet med bruk av kalk.

Forsøkene i Suldal viste mange av de samme resultatene. Silikat avgiftet vannet raskere enn kalk ved de samme pH-nivåene basert på redusert dødelighet, høyere plasmaCl, høyere hematokritt, lavere glukose og lavere gjelle-Al (>100µg i forskjell mellom gruppene).

Samme biologiske mål ble oppnådd ved lavere pH ved bruk av silikat i forhold til kalk.

Restitueringsgraden av gjellelev for fisk som i utgangspunktet hadde fått en gjelleskade syntes imidlertid å være best når vannet ble avsyret med kalk. Dette bør undersøkes nærmere

Feltforsøk med dosering av flytende silikat direkte i en elv har blitt gjennomført i Tangedalselva i Hordaland fylke i 1996, 1997 og 2001 (Åtland m. fl. 1997b, Åtland m. fl. 1998). Tangedalselva er en sur, aluminiumsrik sideelv til det kalkede Frøysetvassdraget: pH 4,7 - 5,7, LAI 11-97, TOC 1,8 - 6,4 for perioden 1996-98. Ved det første forsøket ble det dosert 2 mg SiO₂, og dette tilsvarte en pH-økning fra 4,8 til 5,6. Doseringen pågikk i en uke, og en studerte effekter på høstmolt av laks eksponert i bur oppstrøms og like nedstrøms (10 min. oppholdstid) samt dosering ved samløpet med kalket elv ca. 2 km. nedstrøms. Dødeligheten i det ubehandlede råvannet ble eliminert, og konsentrasjonen av gjelle-Al redusert til 1/5 etter 10 min. oppholdstid. *In situ* registreringer av de ulike tilstandsformene av aluminium viste halvering av konsentrasjonen av uorganisk monomert Al (32 til 15 µg/L) allerede etter 10 min. oppholdstid (Åtland m. fl. 1997b).

Under forsøkene i 1997 ble ulike doser silikat testet (0,2, 0,6 og 2 mg SiO₂) i løpet av en måned (Åtland m. fl. 1998). En studerte vannkjemiske effekter, det ble tatt prøver av villfisk av aure (blod og gjelleprøver), påvekstager ble undersøkt og det ble tatt prøver av bunndyrsamfunnet. Den laveste dosen på 0,2 mg SiO₂ pr. liter gav ikke effekter på Ali, ved 0,6 og 2 mg SiO₂ pr. liter ble det registrert redusert Ali etter dosering. I løpet av forsøksperioden ble det ikke registrert endringer i tettheten av aure eller bunndyr, men det var en tendens til økt forekomst av kiselalger.

Våren 2001 ble det satt i gang et forsøk der planen er at det skal doseres silikat i Tangedalselva over en periode på et år. I løpet av denne perioden pågår det et overvåkingsprogram, for å undersøke langtidseffektene på villfisk av aure: tettheter, lengdefordeling, vekst og eggoverlevelse. Bunndyrsamfunnet undersøkes jevnlig for å se på eventuelle endringer i tettheter eller artssammensetning. Påvekstager studeres også, både ved at det tas prøver oppstrøms og nedstrøms doseringsstedet, men også ved utsetting av kunstig substrat. For optimalisering av silikatdose blir det også gjennomført burforsøk med laks ved ulike silikatdoser.

Samlet sett har forsøksvirksomheten vår vist at silikat avgifter aluminium, at denne avgiftningen oppnås hurtigere og ved lavere pH enn ved bruk av kalk (og lut). Vi vurderer silikatbehandling som et reellt alternativ til kalking spesielt på kritiske elvestrekninger hvor det er av stor betydning at avgiftningen av aluminium skjer raskt.

Litteratur

- Birchall, J.D., C. Exley, J.S. Chappel, and M.J. Philips. 1989. Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters. *Nature* 338: 146-148.
- Exley, C., J.K. Pinnegar, and H. Taylor. 1997. Hydroxyaluminium-silicates and acute aluminium toxicity in fish. *J. Theor. Biol.* 189: 133-139.
- Kroglund, F., H.C. Teien, B.O. Rosseland, E. Lucassen, B. Salbu, og Å. Åtland. 1998. Endring i aluminiumsgiftighet i en humus-fattig elv ved bruk av kjemiske tiltak. Forsøk med laksesmolt i Suldalslågen. NIVA rapport nr. 3970.
- Kroglund, F., H.C. Teien, E. Lucassen, J. Håvardstun, B.O. Rosseland, B. Salbu og M.N. Pettersen. 1999. Avgiftingsrater til aluminium i humusrike vannkvaliteter og effekter på fisk. I. Reetableringsprosjektet, årsrapport 1998. Utredning for DN, 1999-7. 40 sider.
- Lydersen, E., Polèo, A.B.S., Nandrup Pettersen, M., Riise, G., Salbu, B., Kroglund, F. and Rosseland, B.O. 1994. The importance of "in situ" measurements to relate toxicity and chemistry in dynamic aluminium freshwater systems. *J. Ecological Chemistry* 3, 357 - 365.
- Rosseland, B.O., Blakar, I., Bulger, A., Kroglund, F., Kvellestad, A., Lydersen, E., Oughton, D.H., Salbu, B., Staurnes, M & Vogt, R. (1992). The mixing zone between limed and acidic river waters: complex aluminium chemistry and extreme toxicity for Salmonids. *Environmental Pollution*, 78: 3-8.
- Rosseland, B.O., E. Lydersen, og F. Kroglund. 1996. Overvåking av vannkvaliteten ved Syrtveit Fiskeanlegg og forsøk med dosering av lut og kisel. NIVA rapport nr. 3446.
- Åtland, Å., H. Hektoen, J. Håvardstun, E. Lydersen, og B.O. Rosseland. 1997a. Forsøk med dosering av silikat-lut ved Syrtveit Fiskeanlegg. NIVA rapport nr. 3625.
- Åtland, Å., V. Bjercknes, H. Hektoen, J. Håvardstun, B. Salbu, og H.C. Teien. 1997b. Feltforsøk med dosering av silikat-lut i Tangedalselva. NIVA rapport nr. 3714.
- Åtland, Å., A. Kvellestad, E.A. Lindstrøm, H.B. Pedersen, G.G. Raddum, B. Salbu, og H.C. Teien. 1998. Bruk av silikat som alternativ til kalking - feltforsøk med flytende og fast silikat i 1997. NIVA-rapport nr. 3896.