

Oorganiskt aluminium – möjlig stödparameter i kalkningsverksamheten

Av Cecilia Andréén

Inlägg på Svensk-Norsk Kalkningsseminar.

SAMMANDRAG

Det råder enighet inom nordisk miljöövervakning om analysmetodiken för fraktionering av aluminium; separation genom jonbyte följt av spektrofotometrisk detektion med pyrekatekolviolett. De interkalibreringar som genomförts visar en rimlig överensstämmelse för analys av oorganiskt monomert aluminium mellan Norge, Sverige och Finland. Mätosäkerheten för oorganiskt monomert aluminium vid bearbetning av större datamaterial eller från olika laboratorier uppskattas till 15%. Det finns ett starkt samband mellan aluminium och dess fraktioner med pH och TOC som är grundläggande och endast delvis analysberoende. En sammanställning av studier med öring i huvudsakligen bruna vatten indikerar att toxiska nivåer uppnås vid halter över 100 µg/l av oorganiskt monomert Al i vattnet och 500 µg/g ts på gälarna.

Inorganic aluminium – possible support variable for operational liming programs

Abstract

Cecilia Andréén er ansatt ved Institutet för tillämpad miljöforskning (ITM), Stockholms Universitet

There is a consensus in the Nordic country's environmental monitoring concerning analytical method for speciation of aluminium; separation by ion-exchange followed by spectrophotometrical detection with pyrekatechol violet. The intercalibrations that have been performed indicate a reasonable agreement of the results for inorganic monomeric aluminium for Norway, Sweden and Finland. The measuring uncertainty for inorganic monomeric aluminium when evaluating larger datasets or from different laboratories is estimated to 15%. There is a strong correlation between aluminium and its species with pH and TOC that is inherent and only partly dependent on the analytical method. A compilation of studies with brown trout in mainly humic waters roughly indicates that toxic levels is reached at levels above 100 µg/l of inorganic monomeric Al in the water and 500 µg Al/g dw on the gills.

I detta inlägg undersöks vilka förutsättningar oorganiskt aluminium har att fungera som stödparameter inom kalkningsverksamheten. Analysmetodiken som används för aluminiumfraktionering och dess kvalitet diskuteras samt oorganiskt aluminiums

uppträdande i humösa vatten och en sammanställning av kopplingen till effekter på öring redovisas.

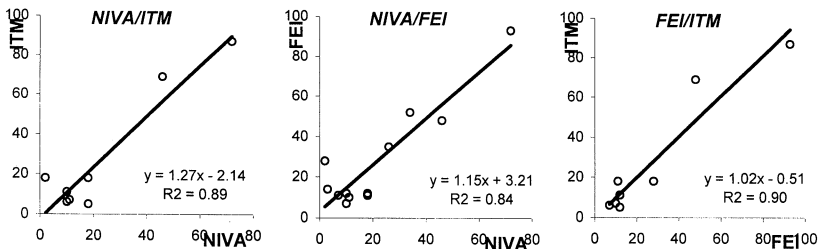
METODIK

Det finns många analysmetoder men ingen nordisk eller internationell standard för aluminiumfraktionering. Den metodik som generellt rekommenderas (Gensemer & Playle, 1999, Bloom & Erich, 1996) är katjonbyte enligt Driscolls metod från 1984. I Sverige analyseras 2500 ytvatten för oorganiskt monomert aluminium i år och i Norge över 5000, varav över 90% fraktioneras med katjonbyte (Driscoll, 1984) följt av spektrofotometrisk bestämning med pyrekatekolviolett (Dougan & Wilson 1974, SS 02 82 10-1 nordisk standard för syralösligt aluminium). Även i

Finland används denna metodkombination som kan ses som en inofficiell standard för aluminiumfraktionering av ytvatten i Norden.

ANALYSKVALITET

Noggranheten säger hur sant ett resultat är (om de träffar mitt i prick). Genom att jämföra mätvärden mot ett sant värde eller andra laboratorier kan skillnader orsakade av systematiska fel identifieras. Endast ett fåtal interkalibreringar men flera metodjämförelser är genomförda (Sullivan et al., 1986, Salbu, 1990, Berden, 1994, Wickström, 2000 för att nämna några nordiska artiklar), men ingen regelbunden provningsjämförelseverksamhet sker av det tjugotal laboratorier som fraktionerar aluminium i ytvatten i Norden.



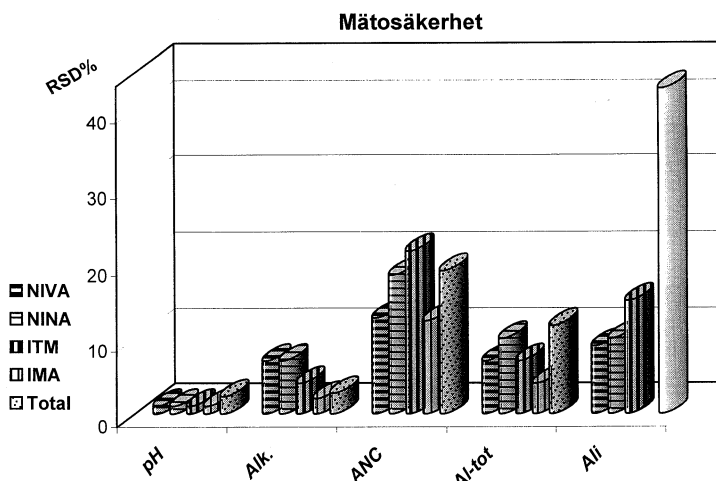
Figur 1. Oorganiskt aluminium (g/l) i ICP-Waters intercomparisons nr 9509-0115, resultat för NIVA, ITM och FEI (Finnish Environment Institute).

I figur 1 visas resultaten från NIVAs provningsjämförelser (på uppdrag av ICP-Waters, Hovind, 1995-2001) för tre centrallaboratorier i Norge, Sverige och Finland. Av de deltagande laboratorierna från Europa och Nordamerika lämnar mellan 5-10 laboratorier resultat för aluminiumfraktionering varje år. De ovannämnda nordiska laboratorier-

na använder likvärdiga automatiserade system med jonbyte och pyrekatekolviolett och jämförelsen ger korrelationskoefficienter runt 0.8-0.9 och riktningskoefficienter runt 1-1.2. Då halterna huvudsakligen är låga och proverna få kan man endast säga att de indikerar en rimlig överensstämmelse mellan de tre nordiska laboratorierna.

Precisionen beskriver spridningen (hur spridda resultaten är alldeles oavsett om de är mitt i prick eller ej), vilken vanligen uttrycks som standardavvikelse och påverkas speciellt av tillfälliga fel. Baserat på ett laboratoriums analyser av internkontrollprover brukar den *interna* mätosäkerheten anges som relativ standardavvikelse (RSD%). Denna varierar beroende på halt, provmatrix, instrumentdrift m.m. På uppdrag av ackrediteringsmyndigheten SWEDAC har ITM tagit fram *totala* mätosäkerheter som alltså skall täcka osäkerheten mellan olika laboratorier baserat på resultat från provningsjämförelserna i Sverige (<http://enviropro.itm.su.se>).

Den interna och totala mätosäkerheten har för några vanliga kalkningsparametrar satts samman för fyra laboratorier (figur 2), inklusive den beräknade parametern ANC – där osäkerheterna enligt felfortplantnings-principen kvadrerats, och adderats varefter kvadratroten tagits fram. Den totala mätosäkerheten för oorganiskt aluminium grundar sig på ICPWaters resultat - vilka utgör ett dåligt underlag (för få resultat per metod, med för litet haltintervall) varför den stapeln har getts avvikande mönster samt betraktas som en kraftig överskattning av osäkerheten.



Figur 2. Total och intern mätosäkerhet från fyra nordiska laboratorier; NIVA i Oslo, NINA i Trondheim, ITM i Stockholm och IMA (SLU) i Uppsala för några vanliga kalkningsparametrar.

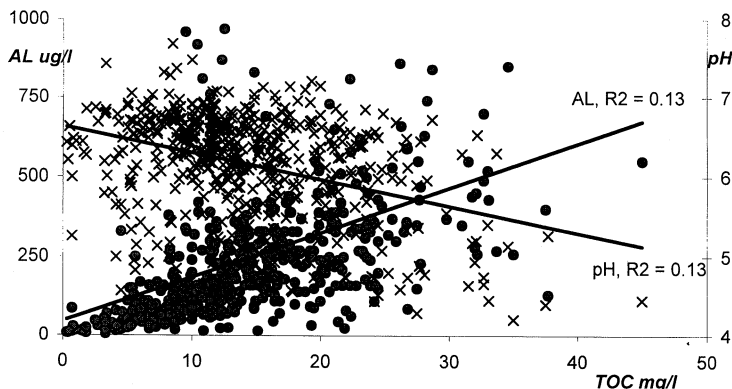
Syftet är dock inte att jämföra de enskilda laboratoriernas resultat då skillnaderna lika gärna kan bero bland annat på lösningarnas halt, matrix samt instrumentering. Mer intressant är det att titta generellt per parameter; de grupperar sig ganska väl och med stöd

av dessa data kan osäkerheten, då man jämför resultat mellan laboratorier eller bearbetar större datamaterial från en längre tidsperiod, uppskattas till 3% för pH, 5% för alkalinitet, 15% för ANC, 10% för syralösligt Al och ungefär 15% oorganiskt monomert Al.

BRUNA VATTEN

I humösa vatten finns det klara relationer mellan halten organiskt material (TOC), aluminium och pH-värdet – dessa samband är starkare och mer renodlade i rinnande vatten än i sjöar. Data från riksinventeringen 2000 (figur 3, <http://www.ma.slu.se>) visar

det underliggande sambandet mellan ökande halt totalt aluminium i allt brunare vatten och sjunkande pH-värde. Detta inverkar även på aluminiumfraktionerna – både oorganiskt och organiskt monomert aluminium ökar med sjunkande pH men även med ökande TOC-halt.



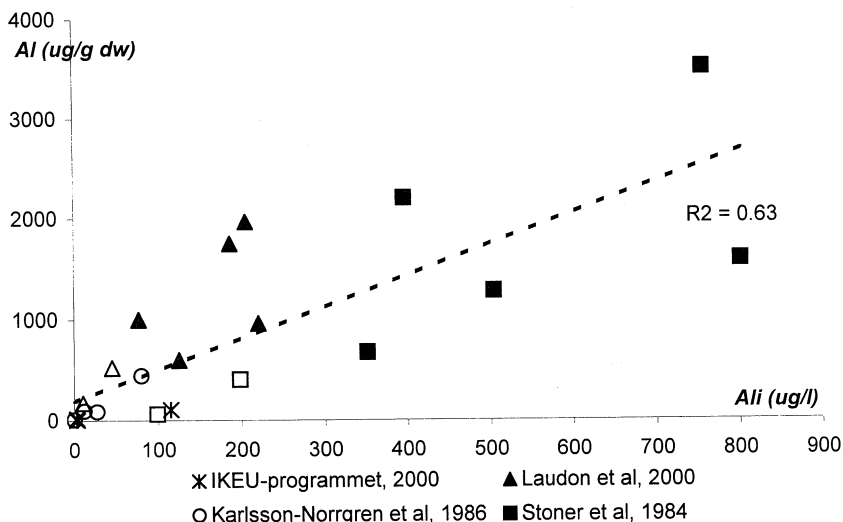
Figur 3. pH (x) och syralösligt aluminium (o) avsatt mot TOC-halt i 300 sjöar och 200 rinnande vatten från riksinventeringen 2000.

Om själva analysmetodiken därutöver överskattar halten oorganiskt monomert aluminium är svårt att särskilja från andra faktorer. En jämförelse (LaZerte et al., 1988) mellan dialyserbart aluminium och jonbytt oorganiskt monomert aluminium har visat en god överensstämmelse mellan dem ($R^2=0.99$, $b= 1.06$, pH 4.2-6.9, TOC 1-28 mg/l, oorganiskt monomert aluminium 0-600 $\mu\text{g/l}$). Då aluminium, pH och TOC samverkar och påverkar varandra är det svårt att särskilja vad som är orsak och verkan eller att avgöra hur

mycket denna operativt definierade aluminiumfraktionering störs av ökande humushalt. Det kan vara svårt att belägga och att kvantifiera för olika sorts humösa vatten utan istället bör man inrikta arbetet på att klarlägga effektnivåer för olika organismgrupper i dessa vatten.

BIOLOGISKA EFFEKTER

Ett vanligt sätt att binda ihop biotillgängligt aluminium i vatten med toxiska effekter på fisk (Rosseland et al., 1990) är att mäta halten aluminium på gälar.



Figur 4. Aluminium på gälar från öring avsatt mot oorganiskt aluminium i vatten, fyllda symboler indikerar en mortalitet över 50%.

Några studier på öring där man mätt både oorganiskt aluminium i vatten samt halten aluminium på gälarna har satts samman (figur 4). Resultaten kommer från fyra olika studier från ett nästan 20-årigt tidsspänn, med olika analysmetodik vilket ger ett mycket grovt hopsatt diagram som endast kan ge en indikation att ett dos-respons-samband existerar. Stoner et al. (1984) undersökte låg TOC-vatten (2-6 mg/l) i Wales medans övriga resultat i diagrammet huvudsakligen kommer från svenska vatten med medelhög TOC-halt (motsvarande 15 mg/l). En mortalitet över 50% verkar inträffa när man har en halt på gälarna över 500 µg Al/g ts vilket grovt motsvarar 100 µg/l oorganiskt monomert aluminium i vattnet.

SAMMANFATTNING

Oorganiskt aluminium kan vara en

viktig stödparameter i kalkningsverksamheten, den är operationellt definierad och kopplad till pH och TOC. Den har en osäkerhet runt 15% men har en stor fördel genom den direkta kopplingen till biologiska effekter.

REFERENSER

- Berdén, M., Clarke, N., Danielsson, L-G. & Sparén, A.:1994, *Water Air Soil Pollut.* **72**, 231.
- Bloom, P.R. and Erich, M.S.: 1996, 'The Quantitation of Aqueous Aluminium' in G. Sposito (ed), *The Environmental Chemistry of Aluminium*, Boca Raton, Fla, Lewis Publ. 1.
- Driscoll, C.T.: 1984, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **16**, 267.
- Dougan, W.K. & Wilson, A.L.: 1974, *Analyst* **99**, 413.
- Gensemer, R.W. & Playle, R.C.: 1999, *Crit. Rev. Env. Sci. Tech.* **29**, 315.

Hovind, H. Intercomparisons 9509 (1995), 9610 (1996), 9711 (1997), 9812 (1998), 9913 (1999), 0014 (2000) och 0115 (2001) of the International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Acidification of Rivers and Lakes, framtagna på programcentrum NIVA.

Karlsson-Norrgrén, L., Dickson, W., Ljungberg, O., and Runn, P.: 1986, *Journal of Fish Diseases* **9**, 1.

Laudon, H., Westling, O., Poléo A.B.S. & Vøllestad, L.A. 2001. Naturligt sura och försurade vatten i Norrland. Naturvårdsverket rapport 5144.

LaZerte, B.D., Chun, C. & Evans, D.: 1988, *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1106.

Rosseland, B.O., Eldhuset, T.D., & Staurnes, M.: 1990, *Environmental Geochemistry and health* **12**, 17.

Salbu, B., Riise, G., Bjørnstad, H.E. & Lydersen, E.: 1990, 'Intercomparison study on the determination of total aluminium and aluminium species in natural fresh waters' in Mason, B.J. (ed.), *Surface Waters Acidification Programme*, Cambridge University Press, 251.

Stoner, J.H., Gee, A.S. & Wade, K.R.: 1984, *Env. Poll.* **35**, 125.

Sullivan, T.J., Seip, H.M. & Muniz, I.P.: 1986, *Intern. J. Anal. Chem.* **26**, 61.

SS 02 82 10-1, Svensk standardmetod för Syralösligt Aluminium.

Wickstrøm, T., Clarke, N., Derome, K., Derome, J., & Røgeberg, E.: 2000, *J. Environ. Monit.* **2**, 171.

InterConsult Group ASA er et av Norges ledende flerfaglige rådgivende ingeniørselskap. Det har mer enn 700 medarbeidere fordelt på kontorer i Norge og utlandet. Det internasjonale engasjementet kanaliseres gjennom det heleide datterselskapet Interconsult International AS. Selskapet utøver sin kjerneaktivitet innen sektorene tekniske installasjoner og bygg, infrastruktur og samfunn, samt energi og miljø.

Rent drikkevann er en av verdens største utfordringer. ICG er ledende rådgivere innen det nasjonale og internasjonale vann- og avløpsmiljøet. Kompetanseutviklingen skjer via nærhet til marked og kunde, prosjektutvikling og i egen FoU-avdeling.

InterConsult Group ASA

Postboks 6412 Etterstad

0605 Oslo

Telefon 22 63 59 00

Telefaks 22 63 59 90



Rådgivende Ingeniører MRIF