

Ladning på naturlig organisk materiale

Av Per Jørgensen og Ivan Digernes

Per Jørgensen og Ivan Digernes er ansatt som henholdsvis professor (can) og avdelingsingeniør ved Institutt for jord- og vannfag, Norges Landbrukshøgskole.

Sammendrag

To vannprøver med et relativt høyt innhold av naturlig organisk materiale (NOM) ble undersøkt. Det organiske materialet består av kolloider og makromolekyler som var mindre enn 0,025 μm . Omtrent halvparten av ionene i vannet ble balansert av det organiske materialets negative ladning, som var 7,2 og 5,3 μmol ladning per mg C hvis vi bare bruker "Kationer-Anioner" fra vannanalysene i beregningene. Når vi tar med utbyttable protoner (pH=8) i beregningene øker ladningene til 16,9 og 12,6 μmol ladning per mg C. I en prøve fra elva Simoa var 66 % av syrenøytraliseringskapasiteten (ANC) knyttet til NOM mens for humusvann var det omtrent 90 %. Med økende grad av omvandling øker ladningen til NOM mens C/N avtar.

Summary in English

Two water samples with high contents of natural organic matter (NOM) were studied. The organic material is composed of colloids and macromolecules smaller than 0.025 μm . About half of the cationic charge was balanced by the negative charge carried by NOM.

This charge is 7.2 and 5.3 μmol charge per mg C when we use "Cations-Anions" from the water analyses alone. When we included exchangeable protons (pH=8) in the calculations the charge increased to 16.9 and 12.9 mmol charge per mg C. In a sample from the river Simoa 66% of the acid neutralizing capacity was associated with NOM while the value was 90% for humic water. The charge of NOM is increasing with increasing maturity while the C/N ratio is decreasing.

Innledning

Summen av ladninger for de viktigste ionene i norsk overflatevann er gitt ved: $\sum KAT_L = \sum_{L, \text{ladning}} H^+ + Na^+ + K^+ + Ca^2 + Mg^{2+} + NH_4^+ + \sum met_L$ hvor $\sum met_L$ er ladningen til andre kationer som aluminium og jern. Vi kan sammenfatte dette til $\sum KAT_L = \sum kat_L + \sum met_L$. For anionene har vi: $\sum AN_L = \sum_{L, \text{ladning}} SO_4^2 + Cl^- + NO_3^- + HCO_3^- + \sum nom_L$ hvor $\sum nom_L$ er summen av det organiske materialets ladning. Vi sammenfatter dette til $\sum AN_L = \sum an_L + \sum nom_L$.

I prøver uten organisk materiale krever ionebalansen at: $\sum KAT_L = \sum an_L$. I prøver med organisk materiale er

$\sum KAT_L > \sum an_L$ og overskuddet av positive ladninger er balansert av det naturlige organiske materialets (NOM) negative ladning.

Kationer balansert av NOM kan være fast bundet i det organiske materialet f.eks. i cellevegger, være kompleksbundet eller sitte på utbyttable posisjoner. Med atomabsorpsjon eller ICP er det ikke mulig å skille mellom disse tre tilstandsformene. Binding av metalliske kationer til NOM er bl. a. undersøkt av Riise (1999) og Gjessing m.fl. (2001). Som påpekt av Lydersen m. fl. (2001), så er NOM et viktig pH-buffersystem med betydning for vannets syrenøytraliseringskapasitet (ANC). Denne nøytraliseringskapasiteten skyldes det organiske materialets ionebyttingskapasitet. Ønsker man å fjerne det organiske materialet ved filtrering, er det viktig å kjenne partikkelstørrelsen (Thorsen 2000).

Vi valgte to prøver med et relativt høyt innhold av NOM i vårt forsøk på å bestemme noen egenskaper ved det organiske materialet.

Prøvelokaliteter

Det ble tatt en vannprøve ved snøsmelting på Slimeåsen i Østmarka. Vannet perkolerte et humuslag og rant noen meter på kontakten mellom fjell og humuslag. Denne prøven betegnes **humusvann**. Den andre vannprøven er fra elva Simoa i Buskerud. Prøven ble tatt i fossen ved samløpet med Drammenselva. Denne prøven betegnes **elvevann**. Begge prøvene hadde en markert gulbrun farge.

Filtrering og analyser

Vannprøvene ble samlet i 5 l syrevaskede plastflasker. Prøvene ble oppbevart en natt på kjølelager før de ble filtrert. Hver filtrering startet med ny prøve og filtre med følgende porestørrelser ble benyttet: 1,3-0,45-0,22-0,1-0,05 og 0,025 μm .

Etter måling av pH og ledningsevne ble prøvene analysert på totalt innhold av organisk karbon (TOC) og uorganisk karbon (IC) på en karbonanalytator (Shimadzu TOC-5000).

Kationer ble bestemt med flammefotometri (Na^+ og K^+) atomabsorpsjon (Ca^{2+} , Mg^{2+} og Fe^{3+}) (Perkin-Elmer 2380) og kolorimetrisk (NH_4^+ og Al^{3+}), mens anioner (Cl^- , NO_3^- og SO_4^{2-}) ble analysert med ionekromatografi (Zlachat IC5000). Innholdet av aluminium ble også målt med ICP. ICP-verdiene og de kolorimetrisk bestemte verdiene var de samme. Innholdet av bikarbonationer ble beregnet. Vi antar at uorganisk karbon: $IC = C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}}$ hvor de tre leddene til høyre er innholdet av karbon i karbonsyre, bikarbonationer og karbonationer. Innholdet av karbonationer er, ved de målte pH-verdiene, helt ubetydelig, mens forholdet mellom karbonsyre og bikarbonationer i vannet er bestemt av:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-6,4}.$$

Vi beregner derfor innholdet av såvel bikarbonationer som oppløst karbonsyre (Tabell 1).

	IC	H_2CO_3	HCO_3^-	TOC	TN	TON	C/N (mol)
Elvevann	0,32	12,3	14,1	6,45	0,235	0,162	46
Humusvann	0,21	16,0	1,78	10,2	0,465	0,282	42

TN: Totalt N TON: Totalt organisk nitrogen

Tabell 1. Innhold av IC, TOC, TN, TON ($mg\ l^{-1}$), beregnede verdier for H_2CO_3 og HCO_3^- ($\mu mol\ l^{-1}$) og C/N (mol).

I begge prøvene har det organiske materialet et høyt C/N forhold. I humusvannet er organisk materiale løst ut fra et tynt humuslag, og denne typen organisk materiale har, som vist senere i dette arbeidet, vanligvis et høyt C/N forhold. Det høye C/N-forholdet for det organiske materialet i Simoa viser at dette vannet troligvis inneholder mye organisk materiale fra humuslag og lite organisk materiale fra dyrket mark eller nydannet materiale.

Effekt av filtrering

Fig. 1 viser totalt innhold av organisk

karbon (TOC) i de ulike filtratene. Vannet som passerte de fineste filtrere har like høyt innhold av TOC som vannet gjennom de groveste filtrere. Det må bety at nesten alt NOM har en størrelse mindre enn $0,025\ \mu m$. Dette er helt i samsvar med resultatene til Koottatep (1979). Det var ingen endring i andre komponenter med varierende porestørrelse så vi har valgt å betrakte de 6 filtratene som 6 parallelle prøver. Mer detaljerte kunnskaper om NOM krever filtreringsmetoder hvor man kan dele det som er finere enn $0,025\ \mu m$ i flere fraksjoner, slik som vist av Riise (1999).

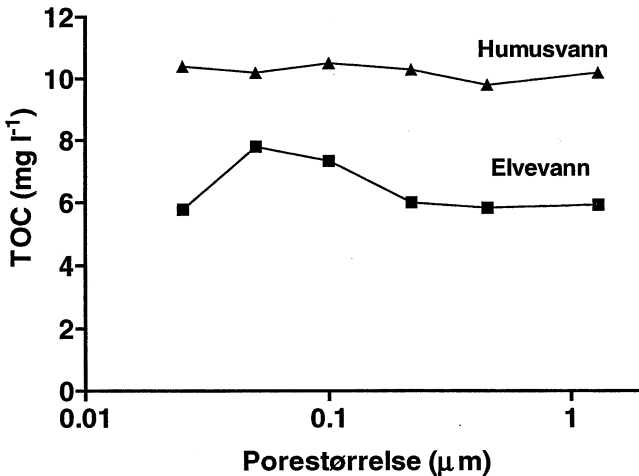


Fig. 1. Innhold av TOC i de ulike filtratene.

Kationer og anioner

Totalt gjennomsnittlig innhold av forskjellige ioner er gitt i tabell 2.

	Elvevann	Humusvann		Elvevann	Humusvann
H^+	1,21	8,00	Cl^-	23,8	47,9
Na^+	27,5	41,7	SO_4^{2-}	30,6	20,6
K^+	3,45	4,88	HCO_3^-	14,1	1,78
Ca^{2+}	64,7	32,7	NO_3^-	4,64	0,78
Mg^{2+}	18,4	10,0			
NH_4^+	0,57	12,3			
$\sum kat_L$	115,8	109,6	$\sum an_L$	73,1	71,1

Tabell 2. Vannprøvenes innhold av ioner (μmol ladning per liter).

Ledningsevne var: Elvevann: 16,8
Humusvann: 18,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$.
Innhold av Si var: Elvevann: 0,82
Humusvann: 0,95 mg l^{-1} .

Tabellen viser at $\sum kat_L > \sum an_L$. En del av disse kationene må derfor være balansert av det organiske materialets negative ladning. Disse kationene er enten tilstede som utbyttbare ioner

eller bundet i det organiske materialet. Ca^{2+} , Mg^{2+} og K^+ er viktige ved dannelsen av alt plantemateriale og noe bevares i den delen av det organiske materialet som er lite nedbrutt. Målte verdier av jern og aluminium er gitt i tabell 3. Vi antar at jern ved de målte pH-verdier er kompleksbundet i det organiske materialet.

	Elvevann	Humusvann
Jern	0,7	2,1
Aluminium	3,5	8,3

Tabell 3. Innhold av jern og aluminium i $\mu\text{mol } l^{-1}$.

I tabell 4 er vist fordelingen av aluminium på ulike spesies ved målte pH-verdier. Dominerende spesies er $Al(OH)_2^+$ og $Al(OH)_3^0$. Gjennomsnittlig ladning for aluminium blir da 0,39 for

elvevann og 1,11 for humusvann. Vi har beregnet likevektskonsentrasjonen med amorf $Al(OH)_3$ (Lindsay 1979) og finner at den er langt høyere enn våre målte verdier.

	pH	Maksimal Al-mengde	% andel av Al-spesies				Ladning
			Al^{3+}	$Al(OH)^{2+}$	$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_3^0$	
Elvevann	5,91	7,6	0,1	0,9	37,1	61,6	0,39
Humusvann	5,09	28,6	8,6	10,1	65,0	16,3	1,11

Tabell 4. Fordeling av aluminium i vann på ulike spesies ved gitte pH-verdier og maksimal mengde løst aluminium i likevekt med amorf $Al(OH)_3$.

Vi antar at ladningsfordelingen på adsorberte spesies er den samme som for spesies i vann. Den delen av aluminiums ladning som ikke er balansert av (OH)-grupper blir da: 1,4 og 9,1 μmol ladning per liter for elvevann og humusvann. Når vi summerer ladningsbidraget fra jern og aluminium med $\sum kat_L$ får vi at $\sum KAT_L$ blir: 119,3 og 125,1 og $\sum KAT_L - \sum an_L = \sum nom_L$ blir 46,2 og 54,0 μmol ladning per liter for elvevann og humusvann. Ladningen på det organiske materialet er beregnet med følgende formel: $L1_{\text{NOM}} = \sum nom_L / \text{TOC}$ og gir følgende verdier: Elvevann: $L1 = 7,2$ Humusvann: $L1 = 5,3$ μmol ladning per mg C.

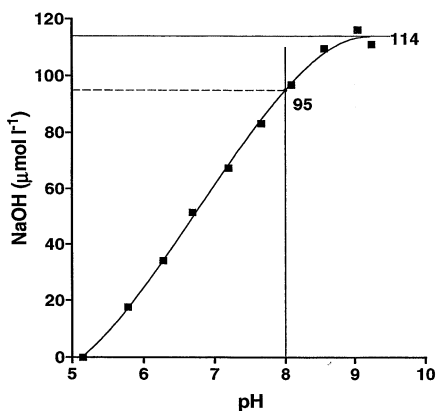


Fig. 2. Titreringskurve for humusvann. På figuren er angitt de mengder NaOH som hevet pH til 8,0 og til endepunktet.

Når $\text{pH}=8$ er endepunkt for titreringsene får vi følgende verdier for $H_E^+(pH8)$: Elvevann: 63 Humusvann: 74 ($\mu\text{mol l}^{-1}$). Vi kan nå beregne det organiske materialets ladning med følgende formel: $L2_{\text{NOM}} = (\sum nom_L + H_E^+(pH8)) / \text{TOC}$ og får følgende verdier: Elvevann: $L2 = 16,9$ Humusvann: $L2 = 12,6$ μmol ladning per mg C.

Forskjellen mellom $L1_{\text{NOM}}$ og $L2_{\text{NOM}}$ forklarer hvorfor det organiske materi-

Protoner bundet til organisk materiale

For å bestemme mengden protoner som er bundet til det organiske materialet ble prøvene titrert med lut (NaOH). Figur 2 viser en titreringskurve (Humusvann) hvor vi har titrert til $\text{pH}=8$. Forbruket av NaOH skyldes: Hevning av vannets pH: $H^+ + OH^- = H_2O$, omdannelse av karbonsyre: $H_2CO_3 + OH^- = HCO_3^- + H_2O$ og reaksjon med protoner på utbyttable posisjoner (H_E^+): $H_E^+ + Na^+ + OH^- = Na^+ + H_2O$. Forbruket av NaOH korrigert for den mengde som gikk med til heving av vannets pH og den mengde som gikk med til omdannelse av karbonsyre skyldes utbyttable protoner ($H_E^+(pH8)$) på NOM.

alets ladning tilsynelatende øker med økende pH. Årsaken er deprotonering av hovedsakelig karboksyliske og fenoliske funksjonelle grupper (Christl & Kretzschmar 2001).

Syrenøytraliseringskapasitet (ANC)

Prøvene ble titrert til $\text{pH}=4,5$ med 0,01 N HCl under sterk omrøring. Mengde protoner tilført, korrigert for senkning

av pH i sluttvolumet, betegner vi ANC. Den består av to ledd: Karbonatalkalitet: $HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O$ og "NOM-alkalitet": $Ca_E^{2+} + 2H^+ = 2H_E^+$ + Ca^{2+} hvor Ca_E^{2+} er et av de utbyttbare kationene som frigis ved tilsetning av syre. Innholdet av bikarbonat er kjent (Tabell 1) slik at karbonatalkaliteten kan beregnes. For elvevannet er karbonatalkaliteten 14 og NOM-alkaliteten 28 mens for humusvannet er verdiene 1,78 og 16 μmol ladning per liter. For elvevann og humusvann utgjør NOM-alkaliteten 66 og 90 % av ANC.

Ladning og kationbyttekapasitet

Vekten av organisk materiale (TOM) kan beregnes med formelen $TOM = TOC \times 2$. Ved beregning av: $(L2_{NOM}/2) \times 100$ får vi verdier som kan sammenlignes med kationbyttekapasiteter (KBK). Beregnede verdier for KBK blir: Elvevann: 845 Humusvann: 630 (mmol ladning per 100 gram organisk materiale). Verdiene er høye, men det er ventet for organisk materiale som består av kolloider og makromolekyler.

Resultater fra andre undersøkelser

Bare i noen få tilfeller finner man analyser hvor $H_E^+(pH8)$ er bestemt. Fra tidligere publiserte data kan man kun beregne $L1_{NOM}$. Innholdet av organisk materiale bør være høyt, slik at nevner i ligningen: $L1_{NOM} = \sum nom_L / TOC$ har en stor verdi og liten relativ usikkerhet. Det er få vannanalyser som tilfredsstillende disse kravene. Dessuten er bestemmelse av bikarbonat meget vanskelig for vann med et høyt innhold av NOM. Vi har forsøkt å unngå disse problemene ved å benytte jordvannsanalyser til beregning av $L1_{NOM}$. Prøvene har et høyt innhold av organisk materiale. De dataene vi har benyttet er for prøver samlet i øverste del av jordprofilene hvor P_{CO2} er det samme som i luft og pH er mindre enn 5,2, slik at innholdet av bikarbonat-ioner er ubetydelig. Vi har valgt prøver hvor innholdet av organisk nitrogen er større enn 0,5 mg l^{-1} for å beregne C/N (mol). Resultatene er samlet i figur 3.

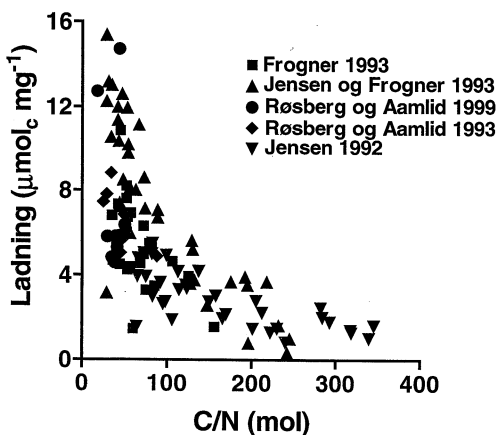


Fig. 3. C/N og ladning ($L1_{NOM}$) for organisk materiale i vann fra jordprofiler.

Ladningen ($L_{1\text{NOM}}$) til det organiske materialet i prøver fra forskjellige felt med forskjellige jordtyper og vegetasjon varierer fra nesten 0 til 15 μmol ladning per mg TOC. De høyeste C/N verdiene er av samme størrelse som for uomvandlet organisk materiale. De prøvene som har et høyt C/N forhold har samtidig lav ladning, slik man ville vente for uomvandlet materiale. Med økende nedbrytning avtar størrelsen og ladningen øker. Som vist av Vestgarden (2000) vil C/N forholdet samtidig avta.

Referanser

Berg, I. A. (1994): Program for terrestrisk naturovervåking. Overvåking av jord og jordvann 1993. Rapport fra skogforsk 17/94, 1-19.

Christl, I. & Kretschmar, R. (2001): Relating Ion Binding by Fulvic and Humic Acids to Chemical Composition and Molecular Size. 1. Proton Binding. Environ. Sci. Technol., 35, 2505-2511.

Frogner, T. (1993): Jordvann i skog. Kjemisk sammensetning av jordvann på intensivt overvåkede forskningsflater. Status og tidsutvikling. Rapport fra skogforsk, 3/93, 1-22.

Gjessing, E., Pedersen, M. A., Steiro, C., Røyset, O. & Liltved, H. (2001): Fjerning av NOM-hva skjer med sporelementene. Vann, 1/2000, 6-15.

Jensen, A. (1992): Terrestrisk naturovervåking: Overvåking av jord og jordvann 1991. Rapport fra Skogforsk. 9/92, 1-25.

Jensen, A. & Frogner, T. (1993): Program for terrestrisk naturovervå-

king. Overvåking av jord og jordvann 1992. Rapport fra skogforsk 12/93, 1-24.

Koottatep, S. (1979): Removal of humic substances from natural waters by reverse osmosis. Dr.ing.-avh., NTH, Trondheim.

Lindsay, W. L. (1979): Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, 1-449.

Lydersen, E., Larssen, T. & Fjeld, E. (2001): TOC sin innvirkning på ANC. Skal vi inkorporere dette i framtidige ANC-beregninger ?. Vann 4B/2001, 390-400.

Riise, G. (1999): Transport of NOM and trace metals through macropores in the lake Skjervatjern catchment. Environment International, Vol. 25, No. 2/3, 325-334.

Røsberg, I. & Aamlid, D. (1999): Program for terrestrisk naturovervåking. Overvåking av jordvann-Årsrapport 1998. Rapport fra skogforskningen, 9/99, 1-26.

Røsberg, I. & Aamlid, D. (2000): Program for terrestrisk naturovervåking. Overvåking av jordvann-Årsrapport 1999. Rapport fra skogforskningen, 12/00, 1-31.

Thorsen, T. (2000): En alternativ humuskarakterisering er ønskelig for membranfiltrering av drikkevann. Vann, 2/2000, 120-132.

Vestgarden, L. S. (2000): Carbon and nitrogen turnover in the early stage of Scotts pine (*Pinus sylvestris* L.) needle litter decomposition: effects of internal and external nitrogen. Soil Biology & Biochemistry, 33, 465-474.