

Binding av tungmetaller i sedimenter studert ved sekvensielle ekstraksjoner

Av Eiliv Steinnes

Eiliv Steinnes er professor ved Institutt for Kjemi, NTNU

Innlegg på NTNU Vannseminar i Trondheim 27.-28.09.2004

Innledning

Tungmetaller som slippes ut i vann havner som regel før eller senere i sedimentet, der de gjerne blir værende dersom ikke vannkjemien endres i betydelig grad eller sedimentet blir utsatt for omrøring. Metaller i sedimentet har derfor stort sett redusert betydning for organismer som holder til i vannfasen, men utgjør en desto større risiko for dem som lever i nær kontakt med sedimentet.

Metaller i naturen kan foreligge i en rekke forskjellige kjemiske former, alt fra frie kationer til å være bundet i mineraler. Fordelingen av et metall mellom disse formene, gjerne benevnt spesiering, er avgjørende for i hvilken grad metallet er tilgjengelig for opp-tak i organismer. I vann utgjøres den biotilgjengelige delen av metallet gjerne av det frie kationet samt den andelen som foreligger i komplekser som er kinetisk labile, og summen av disse fraksjonene kan bestemmes f.eks. ved voltammetri. I sedimentet er forholdene mye mer komplekse, og en direkte spesieringsanalyse er derfor vanskelig.

Et hjelpemiddel som brukes mye internasjonalt for å studere bindingsformer av metaller i sedimenter er sekvensielle ekstraksjoner, der prøven utsettes for løsninger med gradvis stigende aggressivitet for å frigjøre former av metallene bundet til forskjellige faser av sedimentet. I denne artikkelen skal vi vise et eksempel på bruk av sekvensielle ekstraksjoner til å karakterisere binding av forskjellige metaller i sedimenter.

Sekvensielle ekstraksjoner

Metaller i et sediment kan foreligge bl.a. i følgende former:

- Oppøst i porevannet
- Elektrostatisk bundet til overflaten av partikler (utbyttbar form)
- Bundet til utfelte karbonater
- Bundet til reduserbare faser (f.eks. oksider av Fe(III) og Mn(IV))
- Bundet til oksiderbare faser (organisk materiale, sulfider)
- Inneholdt i en "restfraksjon" løselig i konsentrert salpetersyre

De tre første gruppene kan betegnes som potensielt mobile former, og den biotilgjengelige andelen av metallet er begrenset til disse formene. De øvrige bindingsformene utgjør den inerte andelen av metallet, og har knapt noen biologisk betydning på kort sikt.

Det første skjemaet for fraksjonering av ulike bindingsformer av metaller i sedimenter ble publisert av Tessier og medarbeidere (1979). Et flertall av de fraksjonerings-skjemaene som senere er publisert, bygger i større eller mindre grad på dette pionerarbeidet. I våre undersøkelser av sedimenter har vi valgt å gå ut fra det opprinnelige arbeidet av Tessier og medarbeidere, og vi har brukt følgende trinn, der restfraksjonen fra det forangående separasjonstrinnet blir behandlet med påfølgende ekstraksjonsmiddel:

1. Ekstraksjon (1 t) med NH_4OAc , pH 7,0, romtemperatur (utbyttbar fraksjon).
2. Utlaking (5 t) med NaOAc , pH 5,0, romtemperatur ("karbonatfraksjon").
3. Ekstraksjon (6 t) med 0,04M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ i 25% HOAc , 85°C (reduserbar fraksjon).
4. Ekstraksjon (2 t) med 30% H_2O_2 i 0,01M HNO_3 , 85°C (oksidert fraksjon).
5. Oppslutning (20 t) med 14M HNO_3 (restfraksjon).

Eksempler fra Prut-prosjektet

Eksemplene er tatt fra en undersøkelse av tungmetallforurensning i

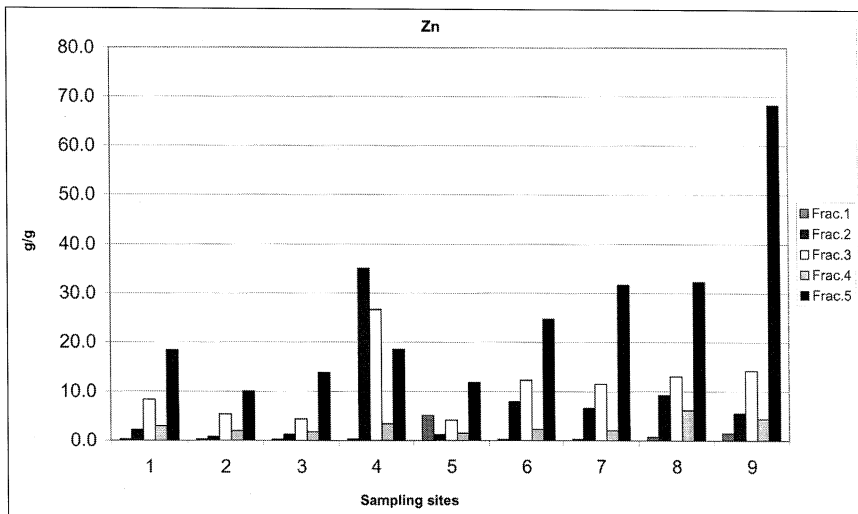
Prut, en elv som utgjør grensen mellom Romania og republikken Moldova og som dessuten har kilder i Ukraina. Arbeidet ble utført i samarbeid med forskere ved "Al. I. Cuza" University, Iasi, Romania og Moldova State University, Chisinau, Moldova, med økonomisk støtte fra programmet "NATO Science for Peace". Prosjektet ble gjennomført i perioden 2000-2003 og omfattet metallene kopper, sink, kadmium og bly. Vannprøver ble tatt en gang i måneden på 9 stasjoner over en strekning på ca. 400 km. Sedimentprøver ble tatt på de samme stasjonene og fraksjonert som angitt i teksten ovenfor. En artikkel med fullstendig beskrivelse av fraksjoneringsforsøkene er utarbeidet (Donisa et al., 2004). Her skal vi som et eksempel vise resultater for sink (Figur 1) og kadmium (Figur 2). Stasjonene er nummerert i rekkefølge nedover langs vassdraget.

Ettersom disse to metallene er kjemisk nær beslektet, skulle en kunne vente at de oppfører seg noenlunde likt med hensyn på fordeling mellom ulike bindingsformer i sedimentet. Erfaringen fra dette prosjektet er imidlertid en noe annen: Resultatene for sink viser at en overveiende andel (50% eller mer) generelt finnes i restfraksjonen, og dermed er meget sterkt bundet i sedimentet. Den utbyttbare delen utgjør bare noen få prosent. Et unntak er stasjon 4 som ligger like nedenfor et tilløp fra Iasi, den største byen i Pruts nedbørfelt. Vannprøvene fra prosjektet viste betydelige utslipp av sink fra industrielle kilder i Iasi, og dette er sannsynligvis grunnen til at en større andel finnes i mindre sterkt

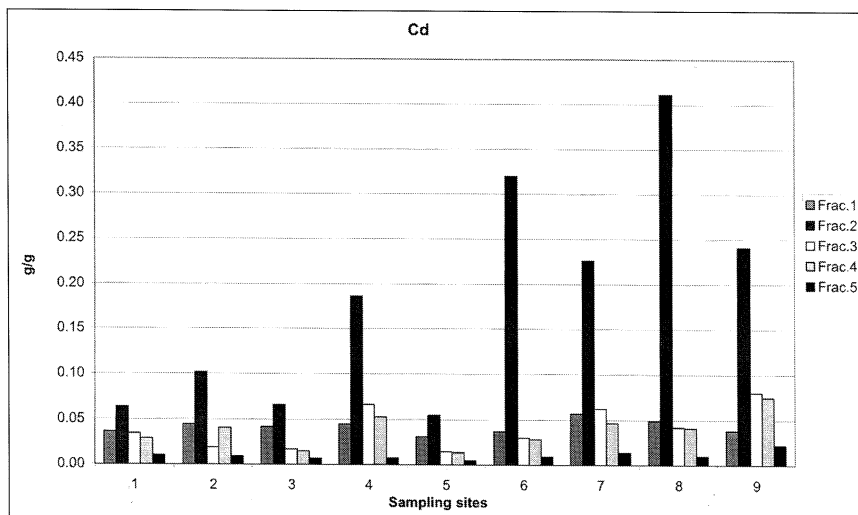
bundne fraksjoner i sedimentet på denne stasjonen enn på de øvrige.

Fordelingen av kadmium er imidlertid en helt annen enn for sink: Langt den største andelen finnes i "karbonatfraksjonen", og størrelses-

orden 10 % er i utbyttbar form. Andelen i restfraksjonen er helt ubetydelig. Dette antyder at kadmium er langt mer mobilt og biotilgjengelig enn sink i sedimentene fra Prut.



Figur 1. Fraksjonering av sink i sedimenter fra 9 stasjoner langs Prut River. 1: Utbyttbar fraksjon. 2. Karbonatfraksjon. 3. Reduserbar fraksjon. 4. Oksiderbar fraksjon. 5. Restfraksjon.



Figur 2. Fraksjonering av kadmium i sedimenter fra 9 stasjoner langs Prut River. 1: Utbyttbar fraksjon. 2. Karbonatfraksjon. 3. Reduserbar fraksjon. 4. Oksiderbar fraksjon. 5. Restfraksjon.

Konklusjon

Risikovurderinger knyttet til toksiske metaller i naturmiljøet baseres ofte på data for totalkonsentrasjoner av metallene. Dette bør erstattes av en praksis der det blir tatt større hensyn til i hvilken grad metallene foreligger i biotilgjengelige kjemiske former. Når det gjelder sedimenter, demonstrerer det eksemplet som er vist her at totalkonsentrasjonen av metallet kan gi et misvisende bilde når det gjelder mulige biologiske effekter. Ved risikovurderinger knyttet til metaller i sedimenter er det derfor ønskelig å erstatte totalkonsentrasjon av metallet med en parameter som bedre uttrykker den potensielt biotilgjengelige fraksjonen. Sekvensielle ekstraksjoner kan være et nyttig hjelpemiddel i så måte.

Referanser

Donisa, C., Steinnes, E. og Mocanu, R. 2004. Comparison of two schemes for the chemical fractionation of metals in sediments. Manuskript innsendt for publisering.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. og Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844-851.

JORDFORSK er en kunnskaps- og forskningsbedrift som satser på faglig bredde og kvalitet.

JORDFORSK har et eget analyselaboratorium, Jordforsk Lab, som er akkreditert for analyser til miljøformål.

JORDFORSK er en del av Miljøalliansen.



Jordforsk

- driver anvendt miljøforskning, utredning og rådgivning knyttet til jord, blant annet innen avløp, avfall, deponier, forurenset grunn og grunnvann.

- Naturbasert renseteknologi for overvann, avløp og sigevann
- Kompostering og utnyttelse av våtorganisk avfall og avløps slam
- Grunnvannsforsyning og -forurensning
- Forurenset grunn og avfallsdeponier
- Vannbruksplaner
- Planlegging av tiltak i nedbørfelter
- Hydrologi / hydroteknikk
- Miljøvirkninger av landbruk
- Analyser av jord, vann, planter, kompost, jordforbedringsmidler, gjødsel og slam

Jordforsk, Frederik A. Dahls vei 20, 1432 Ås
Tlf.: 64 94 81 00 - Fax: 64 94 81 10
E-post: jordforsk@jordforsk.no
Internett: <http://www.jordforsk.no>

Jordforsk Lab,
Frederik A. Dahls vei 20, 1432 Ås
Tlf.: 64 94 81 18 - Fax: 64 94 81 20