

# **SPECIERING**

## **- et viktig, men oversett begrep i regelverket om forurensninger**

Av Øyvind Mikkelsen og Knut Schrøder

Øyvind Mikkelsen og Knut Schrøder er ansatt ved NTNU, Institutt for kjemi

Innlegg på NTNU Vannseminar i Trondheim 27.-28.09.2004

### **Sammendrag**

I mange tilfeller er det ikke tilstrekkelig bare å overvåke totalkonsentrasjoner av forurensninger. Den kjemiske og fysiske bindingsform (speciering) kan være nesten like viktig. Men det finnes omtrent intet i regelverket om vann og utslipp. Men i hvor stor grad skal dette prioriteres?

\*\*\*\*

Drikkevannsforskriften fastsetter kvalitetskrav til drikkevann med bestemmelser om grenseverdier, prøvetaking, presisjon og nøyaktighet. For eksempel er grenseverdien for jern, kobber og krom hhv. 0,2, 0,1 og 0,05 g/m<sup>3</sup> av metallene. Men det er en stor forskjell på i hvilken form disse metallene foreligger. Skrapmetall som ligger på bunnen av bassenget vil utgjøre en vesentlig større skade hvis de er løst opp i vannet, og med ytterligere problemer hvis disse oppløsningsene er fordelt inhomogent i vann-

massene. En fisker mister et blylodd, hvis dette blir liggende fast i sjøbunnen er det neppe til stor skade, men løses det opp blir situasjonen en ganske annen

Et annet forhold er når et stoff inngår kjemiske forbindelser med andre stoffer. For igjen å bruke metaller som eksempler, er det klart at opptaket i en organisme (biotilgjengelighet) ikke bare vil være avhengig av mengde, men også av hvordan stoffet er bundet til andre stoffer før et eventuelt opptak (speciering). For eksempel er inntak av stoffer som danner stabile forbindelser med bly, slik at biotilgjengeligheten blir lavere, en måte som brukes ved behandling av akutt blyforgiftning.

Mange av stoffene som finnes i vann foreligger også i vekslende oksidasjonstrinn. Det kan være det rene metallet, i motsetning til andre former som to- og treverdig jern, krom i mange forskjellige oksidasjonstrinn osv. Her er giftigheten meget forskjellige, der det dessuten er store muligheter for overgang fra ett trinn til et annet.

Men det er ikke bare dannelse av kjemiske forbindelser som virker inn på biotilgjengeligheten og dermed også giftighet. Av vesentlig betydning er også i hvilket omfang og hvor raskt de kjemiske reaksjonene finner sted. Det er for eksempel liten hensikt med å fastlegge spesiering av et stoff når man vet at dette raskt omdannes til noe annet ved inntak av vannet slik at det kommer i surt miljø i magesekken.

Det er lite eller intet i regelverket om spesiering, selv om dette kan være av like stor betydning som totalmengden. Kanskje er stoffet så sterkt bundet til noe annet at biotilgjengelighet ikke er til stede, eller det kan være ytterligere reaktivt på grunn av slik bindingsform. Spesiering og biotilgjengelighet må derfor inn i regelverket, selv om dette i mange tilfeller er en svært vanskelig oppgave å kvantifisere.

Betegnelsen "spesiering" ble innført for ca 35 år siden for å kunne anvende analytisk kjemi i miljø-sammenheng. En brukbar definisjon er fordeling av forskjellige former av ulike grunnstoffer i et prøvemateriale.[1]. Her er det ikke bare tale om kjemiske former, men også fysisk tilstand og adsorberte forbindelser.

Det er flere grunner til at bestemmelse av spesiering av ulike stoffer ikke er lett, slik at man må nøye seg med å fastlegge totalmengde. Ofte er den totale mengden som skal bestemmes så lav at det er problematisk nok bare å bestemme denne. Mange av de mest følsomme analysemetodene krever dessuten at de kjemiske forbindelsene brytes med til mindre fragmenter eller til og med helt ned på

atomnivå, for eksempel i en flamme, slik at spesiering vil være umulig.

Strengt tatt er en spesieringsanalyse en undersøkelse av hvilke specier som foreligger i et upåvirket miljø. Imidlertid er det i praksis ikke mulig å gjennomføre slike målinger uten dermed å påføre systemet selv forstyrrelser som virker ikke på selve speciefordelingen. Særlig når det gjelder undersøkelser på lavkonsentrasjonsnivå vil de forstyrrelsene man får på grunn av selve målingen selvfølgelig kunne bli meget avgjørende.

Den analytisk kjemiske metoden som anvendes og kinetikken for de reaksjonene for finner sted er helt avgjørende for å få resultater som man kan stole på. Særlig i et såpass komplisert fagfelt er det viktig med stor grad av kvalitetsikring der man anvender flere ulike metoder, som bygger på helt forskjellige fysikalsk-kjemiske prinsipper og at resultatene deretter sammenholdes.

De analytiske metodene kan med fordel klassifiseres i disse kategoriene:

- a) Metoder som i liten grad i seg selv forskyver specielikevektene. Dette er gjerne spektroskopiske og elektroanalytiske metoder

og

- b) Andre metoder som i seg selv virker inn på likevektene, som kromatografi og ekstraheringsmetoder.

For raske og halvraske reaksjoner, dvs. labile systemer, er det nødvendig å benytte metoder a kategori a). For

sene reaksjoner med sen kinetikk (dvs. inerte) kan begge kategorier benyttes. Imidlertid kan det likevel være nødvendig å forfraksjonere prøvene [2] ved å bruke ekstraksjoner eller behandle dem med ulike løsninger for dermed å kunne skille mellom de ulike speciene, for eksempel før en atomisering med AAS eller ICP-MS. Dette kan gi feilkonklusjoner for reaksjoner med rask eller intermediær kinetikk.

Nedenfor vil det bli lagt vekt på spesiering av tungmetaller, selv om tilsvarende synspunkter vil gjelde for alle kjemiske systemer.

Spesieringslitteraturen, og ikke minst når det gjelder tungmetaller, er meget omfattende. Men innen fagfeltet er det lett å komme med feiltolkninger. Her er det de nevnte forskyvningene av forholdet mellom de ulike speciene på grunn av selve utførelsen av målingene som tidligere har blitt vist alt for liten oppmerksomhet. Dette viser to meget enkle eksempler:

1. Et gitt metallion ( $\text{Me}^{2+}$ ) er til stede i en vannforekomst med totalkonsentrasjonen  $10^{-9}$  M. Et anion ( $\text{X}^2-$ ) er til stede i overskudd, med en konsentrasjon på  $10^{-5}$  M. Vi forutsetter at dette anionet (som f.eks. kan være et humus anion) kan danne et stabilt kompleks (som vi kaller  $\text{MeX}$ ) med en stabilitetskonstant på  $10^5$ . Dette svarer til en konsentrasjon av  $\text{MeX}$  på  $5 \times 10^{-10}$  M. Dessverre foreligger det ukritiske spesieringsundersøkelser der ekstraksjonsmetoder blir brukt. Hvis  $\text{MeX}$  ekstraheres fullstendig med et effektivt ekstraksjonsmid-

del, vil dette føre til at likevekten forskyves i retning dannelse av ytterligere mer ekstraherbar  $\text{MeX}$ , noe som kan føre til at man får en feil på opp til 100 %.

2. Et annet eksempel, kjent fra første års undervisning i kjemi, er at pH-verdien for en oppløsning ikke kan bestemmes ut fra en syre/base titrering på grunn av den forandringen man får av konsentrasjonene av speciene i løpet av titreringen.

## Spesiering med raske omvandlinger

De fleste analytiske metodene kan ikke benyttes for spesieringsstudier av raske reaksjoner fordi det finner sted transformasjoner allerede under, eller på grunn av, selve analysen. Et tilleggsproblem har man også når konsentrasjonen av et stoff er så lav at det analytiske problemet med å bestemme totalkonsentrasjonen i seg selv er stort nok. Oppkonsentrering eller kunstig tilsetning går heller ikke på grunn av at dette gir forskyving av likevekten med forstyrrelse av de naturlige omgivelsene.

En måte å hindre endringer i speciefordelingen under selve målingene er å benytte statiske analysemetoder som molekylærspektroskopi og potensiometri, men slike metoder er vanligvis ikke tilstrekkelig følsomme for mange formål, selv om disse i prinsippet er ideelle. Metoder som destruerer prøven under målingen kan selvsagt ikke brukes.

I praksis er det bare dynamiske elektroanalytiske metoder som er

tilstrekkelig følsomme til spesieringsformål, men her har man en dynamisk prosess som kan gi forskyvning av det naturlige systemet.

Det er mange elektroanalytiske metoder som kan brukes. For tungmetaller er det "fritt" metallion som er den aktuelle specien som måles. Amalgam voltammetri med *in situ* tillaging av amalgamet ved forelektrolyse [3] er en aktuell målemetode, som alltid vil være tilstrekkelig følsom for å undersøke speciefordeling. En annen teknikk som har vært meget benyttet er den pseudo polarografiske metoden [4].

Kjennskap til mengden av "fritt" metallion gjør det mulig å modellere fordelingen alle specier hvis likevektskonstantene er kjent. Dessuten er konsentrasjonen av "fritt" metall en viktig parameter for toksisitet. Den øyeblikkelige konsentrasjonen av et enkelt specie kan være av mindre interesse fordi omvandlinger vil skje raskt.

## **Speciering med sene omvandlinger**

Grensen mellom rask (labil) og sen (inert) kinetikk er flytende, og dessuten avhengig av hvilken måleteknikk som benyttes. For sene reaksjoner tillates filtreringer, kromatografiske metoder og andre fraksjoneringsformer. Vanligvis klassifiseres labile specier som ASV-labile fordi

disse ikke registreres ved å benytte målemetoden Anodisk Stripping Voltammetri.

Et annet problem er hvis det skjer omvandlinger i tidsrommet mellom prøvetaking og måling. Her må det vurderes om målingene må gjøres *in situ*.

## **Speciering med halvraske omvandlinger**

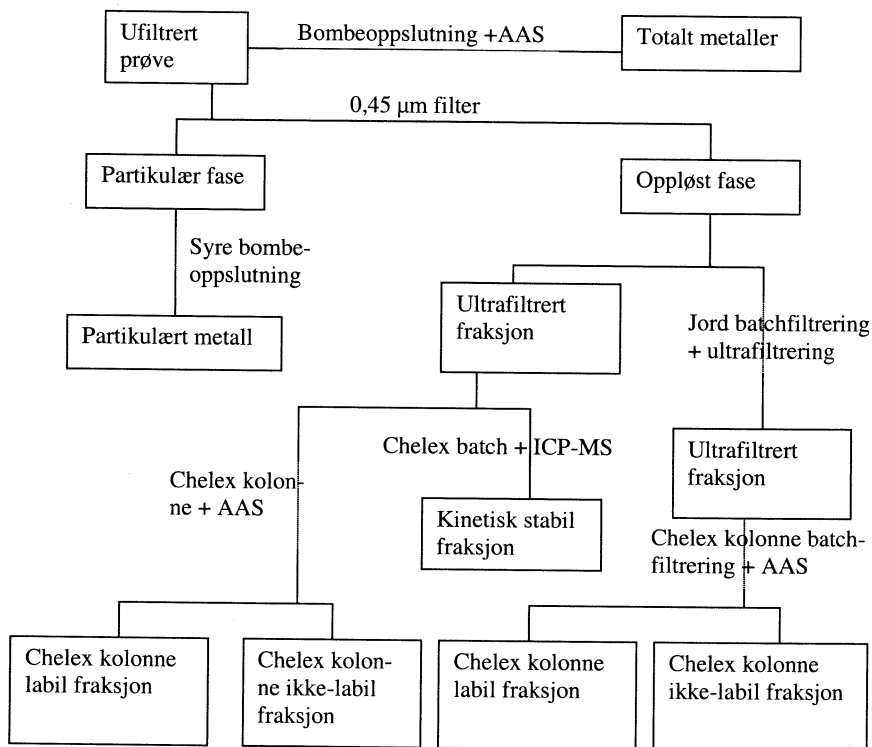
Slike systemer er klart de vanskeligste å måle på er tilfredsstillende måte med en rimelig kvalitetssikring, nettopp fordi man ikke vet på forhånd hvilke kinetiske forhold man arbeider under. Det foreligger et stort antall arbeider i litteraturen der kinetiske forhold ikke er tilstrekkelig klarlagt.

## **Oksidasjonstilstanden.**

Dette er en parameter som er helt avgjørende, for eksempel er egenkapene til seksverdig- og treverdig krom helt forskjellige, men også her må det skilles mellom raske og sene reaksjoner.

## **Specieringsskjemaer.**

Hovedsakelig fordi spesieringsstudier er såpass kompliserte velger man bruk av det man kaller spesieringsskjemaer for dermed å få et inntrykke av fordeling av komponenter etter en definert prosedyre. Som eksempel har vi et skjema for fordeling av tungmetaller i jord:



Som diagrammet viser er det bare mulig å skille mellom de ulike fraksjonene på grunn av forskjellig fase, partikkelstørrelse og reaksjonshastighet. De enkelte spesiene kan ikke måles.

Man kan få verdifull informasjon om sammensetningen av de ulike fraksjonene ved bruk av slike skjemaer, men det er da bare mulig å referere til hvor meget det er av hver fraksjon og ikke mengden av den enkelte komponenten. Spørsmålet er derfor hvor viktig det egentlig er å

gjøre slike undersøkelser når man ikke får informasjon om enkeltkomponentene.

Saken er jo helt annerledes for systemer med sene omvandlingshastigheter. Her kan alle analytiske metoder brukes for å undersøke spesiering, bortsett fra at det er vanskelig å få fastlagt omkinetikken virkelig er tilstrekkelig sen. Selv en alminnelig filtrering vil kunne virke inn på speciefordelingen slik at man ikke får målt den fordelingen man har i naturlig form.

En oversikt over aktuelle målemetoder og deres muligheter er vist i tabellen nedenfor:

<b>Teknikk</b>	<b>Hva måles?</b>
Atomspektrometri Flamme/flammeløs AAS	Alle metallspecier i prøven, dvs. totalt metall
Synlig absorpsjonsspektrometri	Frie metallioner pluss ioner som er frigjort fra eksisterende komplekser ved tilsetning av fargereagens
ICP-MS	Alle metallspecier i prøven, dvs. totalt metall
Voltammetri	Frie metallioner pluss alle ioner som er frigjort fra komplekser under analysen
Kromatografi	I enkelte tilfeller kan ikke-labile (inerte) specier bestemmes

**Konklusjonen** er at spesiering av tungmetaller og andre stoffer i naturen er viktig, selv om det er vanskelig å utføre på en riktig måte. Dette må imidlertid sees i sammenheng med hva resultatene skal brukes til. Hvis specietransformasjoner likevel finner sted som første trinn etter et biologisk opptak, for eksempel i det sure miljøet i magesekken, kan det å finne den naturlige fordelingen med *in situ*-målinger være bortkastet arbeid. Kinetikken er derfor helt avgjørende, men et forsømt område for rimelig kvalitetsikring.

### **Tilbake til regelverket, hva bør inn?**

For tungmetaller er totalkonsentrasjon generelt den viktigste parameteren når det gjelder forurensninger, men oksidasjonstrinnet kan også være av stor betydning og er også tatt inn i deler av regelverket.

Fast materiale kan spille stor rolle, men dette avhenger av om dette løses opp i organismen. Her kan man for eksempel ta inn totalkonsentrasjon etter tilsetning av 0,01 M saltsyre.

Det registreres ofte at anodisk stripping voltammetri gir lavere analyseresultater enn spektroskopiske og andre metoder. Dette kan forklares på grunn av spesiering, der ASV kan gi et mer korrekt bilde av biotilgjengelighet. En brukbar parameter er derfor både å angi konsentrasjoner på grunnlag av hva som er anodisk stripping voltammetri-labil det dette kan måles. Her er det selvfølgelig først og fremst tale om tungmetaller, der ASV mer står for "fritt" metallion pluss de metallionene som kan delta i prosessen.

En mer omfattende spesieringsanalyse er vanligvis unødvendig, ikke bare fordi denne er svært ressurskrevende, men også fordi mange av

slike likevekter vil endres både under prøvetakingen, og også under det biologiske opptaket.

Det er knapt et eneste ord i våre regelverk om vann når det gjelder speciering. Dette er en stor mangel og det synes helt klart at dette vil bli innført i nærmeste fremtid [5,6]. Her ligger en stor utfordring for våre fagmiljøer.

## LITTERATUR

- [1]. G.E. Batley, *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*. CRC Press, Florida 1989.
- [2]. J.P. Griesy og L.A. Briese, *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 1977, 20, 1401.
- [3]. J. Galvez og K.H. Schrøder, *J. Electroanal. Chem.* 1993, 361, 121.
- [4]. S. Bubic og M. Branica, *Thalassia Jugosl.* 1973, 9, 47.
- [5]. Rita Cornelis, Joe Caruso, Helen Crews og Klaus Heumann (eds.). *Handbook of Elemental Speciation. Techniques and Methodology*. 1. Edition (2003), ISBN 0-471-49214-0, John Wiley & Sons.
- [6]. Torsten Berg og Erik H. Larsen. *Speciation and legislation. Where are we today and what do we need for tomorrow*. Fresenius J. Anal. Chem. (1999) 363, 431-434.

## flerfaglig rådgiverkompetanse

Interconsult ASA er et av Norges ledende flerfaglige rådgivende ingeniørselskap. Vi har ca 550 medarbeidere i inn- og utland, COWI-gruppen totalt teller ca 3 400. Den norske kjernevirksomheten er delt inn i sektorene tekniske installasjoner og bygg, infrastruktur og samfunn, samt energi, vann og miljø. Innen vann og miljø er vi kompetanse- og kapasitetsmessig i tet med våre 120 medarbeidere.

1. januar 2005 endrer vi navn til COWI AS.



**Interconsult**

medlem av COWIgruppen

www.interconsult.no