

# Kontinuerlig tungmetallovervåking i Raubekken, Løkken Verk

Av Øyvind Mikkelsen, Silje M. Skogvold og Knut H. Schrøder

Øyvind Mikkelsen er post doktor ved NTNU, Silje M. Skogvold er stipendiat ved NTNU og Knut H. Schrøder er professor ved NTNU, Inst. for kjemi

## Innledning

Johannesburg avtalen [1], Miljøkonferansen i Kiev [2] og EUs vanddirektiv (EU Water Frame Directive, WFD) [3] er alle store multinasjonale avtaler som setter fokus på overvåking av vann og vassdrag og miljøovervåking generelt.

I Norge har utslippene av tungmetaller fra industri blitt vesentlig redusert i de senere årene på grunn av stadig strengere utslippskrav fra myndighetene og mer miljøbevisst handling fra industrien. Det nye vanddirektivet i EU setter strenge krav til kontroll og kartlegging av miljøgifter generelt.

Kildene for tungmetallforurensing i Norge er flere og inkluderer også langtransporterte avsetninger via luft [4,5]. Selv om utslippene har blitt redusert finnes fortsatt flere eksempler på lokal påvirkning fra metallurgisk industri, bergverk, gruvedrift og anleggsvirksomhet. Spesielt viktig er kontroll av områder der det har foregått tidligere aktivitet, som for eksempel nedlagte gruver og avrenning fra disse.

Det er godt dokumentert at spormetaller og tungmetaller spiller en avgjørende rolle for vekst av biota og dyreliv i vandig miljø, blant annet nevnes betydningen av tilgjengelig jern i havvann som anses å være en av de viktigste begrensende faktorene for bioproduksjonen i havvann [6-10]. Behovet for å kunne overvåke spormetaller som jern, selen og sink kontinuerlig sammen med tungmetaller (kobber, bly, kadmium og kvikksølv) og andre metaller er innlysende. Det er imidlertid meget begrensede muligheter for å kunne foreta slike undersøkelser kontinuerlig og på stedet, noe som selvfølgelig er helt vesentlig både på grunn av kostnader og for å fange opp for eksempel punktutslipp, miljøkriminalitet og danne seg viktig informasjon om langtids- og korttidsvariasjoner av spormetaller og tungmetaller i naturen.

En tilfredsstillende miljøpolitikk forutsetter at gode overvåkings-systemer er tilgjengelige, tilsvarende gjelder også lovverket. Det er meget begrenset hva som i dag finnes på markedet av automatiske målemeto-

der som kontinuerlig kan brukes for bestemmelse av metaller og tungmetaller i naturlig vann.

I denne artikkelen refereres en nyutviklet metode fra gruppen for Analytisk kjemi ved NTNU der man har kommet frem til et kontinuerlig automatisk system for måling av spor- og tungmetaller, som kan utføres på stedet.

Metoden innebærer at spormetaller og tungmetaller kan bestemmes ved kontinuerlige målinger i felt, noe som tidligere ikke har vært mulig. Tradisjonelt har man måtte reise ut til aktuelle områder for å ta prøver, som så må bringes til et laboratorium for analyse, og ofte må man vente en tid før resultatene foreligger. Fordelen med dette nye systemet er at man nå kan få en mer kontinuerlig oppfølging og overvåking av mulige tungmetallutslipp, og få tilgang til måledata rask. Fra et analytisk synspunkt er det viktig å understreke at denne nye metoden ikke må erstatte tidligere praksis for kontroll, men være et tillegg til disse. Dermed oppnår man en viktig kvalitetssikring av måleresultatene.

De vanligste analysemetodene for miljøkjemiske analyser og overvåking er atom absorpsjonsspektroskopi (AAS) and induktivt koblet plasma massespektroskopi (ICP-MS) [11-15]. Prøver må da manuelt hentes i naturen og bringes inn til laboratorier for analyse. Analytiske metoder som er tilpasset og utviklet for automatisk miljøkjemisk overvåking i felt er svært begrenset, og omfatter i hovedsak enkle parametere som pH, ledningsevne, oksygen og nitrat.

Kontinuerlig overvåking av for eksempel tungmetaller i naturen vil være praktisk umulig, og svært kostbare å utføre etter dagens metoder. Derfor benyttes manuell sampling av prøver og videre transport til laboratorier for analyse. Dette utgjør en stor begrensning i dagens miljøovervåking. Svært mye forskning har vært presentert med hensyn på å finne akseptable løsninger og systemer for å kunne foreta kontinuerlig analyser av for eksempel tungmetaller i felt, men svært få av disse, om noen i det hele tatt, er faktisk i daglig bruk for å løse aktuelle problemer. Det har vist seg at spranget fra å utvikle en analytisk metode på laboratoriet til å tilpasse denne metoden for bruk i felt for kontinuerlig bruk har blitt for vanskelig å gjennomføre.

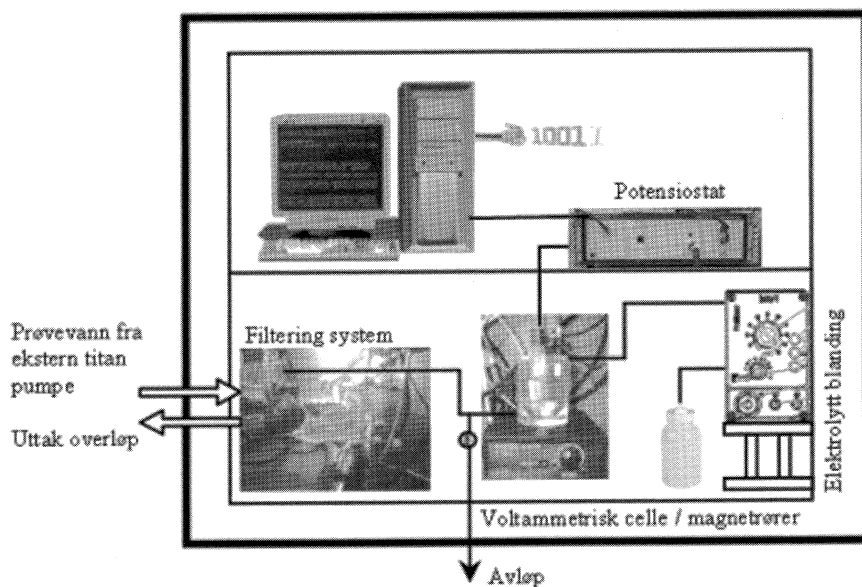
Elektrokjemiske analysemetoder har et interessant potensial for å kunne brukes for automatisk overvåking av en rekke organiske og uorganiske miljøgifter i naturen. Herunder utgjør voltammetrisk stripping analyse og potensiometrisk stripping analyse (PSA) to av de mest følsomme og interessante metodene med hensyn på langtidsstabilitet. Begge teknikkene bygger på enkle elektriske innretninger der registrering av analyttkonsentrasjon baserer seg på elektrontransport i forbindelse med redoksreaksjoner. Voltammetri har flere fordeler sammenlignet med andre analytiske teknikker. Det er en meget rask analysemetode som er enkel å utføre, utstyret er rimelig å produsere og driftskostnadene er lave. Muligheten for å kunne konstruere automatisk apparatur for kontinuerlig overvåking

av miljøkjemiske parameter er relativt enkle, og driftstabiliteten er god. I tillegg er voltammetri en meget følsom analysemetode med deteksjonsgrenser for flere viktige spor- og tungmetaller i området 0,5 - 1 µg/L og lavere.

En av hovedårsakene til at elektrokjemiske analysemetoder allikevel ikke har blitt sett på som interessant i mulighetene for å bygge kontinuerlige målesystemer har vært at disse metodene har brukt større mengder kvikksølv for å kunne fungere. Dermed har man kommet i den situasjon at man for å kunne måle miljøgifter samtidig må bruke miljøgifter, og man har da bare introdusert et nytt problem for å løse et annet.

De nye mulighetene for å kunne lage apparaturen har i første rekke

kommet som et resultat av våres forskning ved Institutt for kjemi, NTNU [16-20]. Som kort referert over har problemet med å bruke elektrokjemiske analysemetoder i naturen vært den utstrakte bruken av flytende kvikksølv. Den voltammetriske analysemetoden har gått ut på å registrere elektrontransporten som forløper i forbindelse med redoksreaksjoner på overflaten av en kvikksølvdråpe elektrotte satt i en elektrisk krets. Gjennom våres forskning har vi kommet frem til nye elektrodematerialer som kan erstatte det flytende kvikksølvet. Dette har først å fremst blitt gjort ved å benytte faststoff legeringselektroder. Ulike typer sølvlegeringer som tannamalgam og sølv-vismut samt gullvismut legeringer har vært noen alternativer blant flere som har gitt



Figur 1. Skisse over online systemet.

lovene resultat med tilstrekkelig langtidsstabilitet og følsomhet. Disse legeringene utgjør et miljøvennlig alternativ, som nå gjør det mulig å konstruere elektrokjemisk apparatur for kontinuerlig overvåking av miljøgifter som for eksempel tungmetaller i felt.

Denne artikkelen gir en kort oversikt over noen resultater oppnådd med bruk av nyutviklet voltammetrisk online overvåkingssystem for tungmetaller i naturlig vann der bruken av elementært kvikksølv er byttet ut med miljøvennlige alternativer. Systemet som brukes er fullstendig automatisert og kan fjernstyres over Internett, tilsvarende kan også resultatene løpende legges ut på Internett som et enkelt grensesnitt mot bruker. En skjematisk fremstilling av systemet er vist i figur 1.

Fordelene med å kunne foreta målinger i felt er flere; man kan få langt hyppigere analyser slik at muligheten for å fange opp punktutslipp er tilstede, man kan foreta sampling med minimal fare for kontaminering, tiden fra sampling til analyse blir så kort at man kan se bort fra endringer i prøven som følge av tid. Dessuten vil kontinuerlige målinger kunne gi svært interessant informasjon for biologer og geologer som ønsker å studere langtids- og kortids-effekter i naturen.

## Metodikk

Med bakgrunn i overstående ble en målestasjon for spor og tungmetaller plassert i Raubekken ved Løkken i Meldal kommune. Figur 2 viser plassering av målestasjonen, som ble

installert ca 3 meter fra elvebredden under en gangbro over Raubekken i sentrum av Løkken. Vannet fra elven ble brakt til målesystemet via et rørsystem og en titanpumpe plassert i elven. Det voltammetrisk systemet og andre innretninger som titanpumpen og magnetventil for uttapping av prøveløsning ble styrt fra en stasjonær PC via et kontrollerkort av typen A PCI-7250 fra Ad-Link.

Vannprøven grovfiltreres gjennom et Schott-Duran filter plassert i en tangentiell anordning for å fjerne større partikler som små kvistfliser og småstein, dette for å unngå tilstopping av magnetventiler og slanger i systemet. Mindre partikler som for eksempel kolloider vil passere gjennom filteret. Filtringen som foretas har for øvrig ikke som formål å filtrere bort specier, og poenget er å måle den elektrolabile konsentrasjonen av analytten i en prøvematriks som er så lik ellevannet som mulig. Etter at prøven har passert gjennom filteret injiseres det direkte inn i den voltammetrisk målecellen hvor det umiddelbart blir analysert etter å ha blitt tilsatt en mindre mengde salt i form av  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.015 M) ved hjelp av en ProMinet, Beta finpumpe fra AxFlow. Poenget med å tilsette  $\text{NH}_4\text{Cl}$  er å øke ledningsevnen i vannprøven, og å unngå støy i den elektriske målingen fra prosesser som ikke har opprinnelse i redoksreaksjonene knyttet til analytten.

Systemet må kalibreres jevnlig for å kontrollere standardkurven som benyttes for å kvantifisere konsentrasjonene av de analyserte metallene. I målestasjonen på Løkken ble det

analysert på sink, jern og kobber, og standard løsninger (Merck) av disse metallene ble derfor benyttet. Standardløsninger for sink og kobber ble laget direkte ved å fortynne ut innkjøpte 1000 ppm standarder i destillert vann. Standardløsning for jern ble laget ved å løse 250 mg jern(II)sulfat

in 250 mL destillert vann som på forhånd var boblet med nitrogen-gass og tilsatt hydroksylamin hydroklorid ( $\text{NH}_4\text{OHCl}$  100 mg/L). Denne løsningen ble så fortynnet ned til en passende jernstandardløsning med nitrogenboblet destillert vann.



*Fig. 2 Plassering av målestasjon i Raubekken ved Løkken i Meldal kommune.*

Hver 14. dag ble elektrodesystemet vedlikeholdt ved å vaske cellen med fortynnet HCl (0,1 M) og polere elektroden på et fint polerpapir (P4000) fra Struers. Samtidig med dette vedlikeholdet ble utstyret kalibrert, og manuelle prøver ble hentet direkte fra elva for å bringes til laboratorium for sammenlignede analyser med ICP-MS.

## Resultater

Raubekken renner gjennom det tidligere gruvesamfunnet på Løkken, bygd rundt de rike kisgruvene som fantes her. Målestasjonen ble plassert ca en kilometer nedenfor selve gruveområdet. Flere småbekker renner ut i Raubekken, og flere av disse kommer ut i Raubekken noe lenger opp enn der målestasjonen er plassert. Det var

tilgang både til strøm og Internett i nærheten av målestasjonen, noe som gjorde tilkobling enkelt.

Ut fra malmen som finnes i området rundt Løkken var det antatt at de naturlige metallene som kunne observeres i Raubekken først og fremst ville være sink, jern og kobber. Dette ble bekreftet ved innledende analyser av vannet i Raubekken.

Målestasjonen ble satt opp til å måle kontinuerlig, og i figur 3 vises resultater av målinger foretatt ved kontinuerlig måling hver halve time over en periode på 4 måneder, fra medio januar til medio april. Som det kan sees ut fra resultatene er det til tider store økninger i konsentrasjonene for de enkelte metallene over relativt korte tidsperioder. Ved dagens manuelle prøvetaking vil man fort kunne miste denne informasjonen. Også prøver som ble hentet manuelt fra Raubekken og analysert på laboratorium med ICP-MS er plottet inn i figur 3 som røde punkter. Sammenligningen viser god korrelasjon, med en korrelasjonsfaktor på 0,97 og 1,0 for sink og kobber.

For jern kan det synes som det er stort avvik i målingene mellom voltammetri og ICP-MS. Hvis man imidlertid ser nærmere på dataene finner man at det er en matematisk sammenheng mellom den mengden som representerer den elektrolabile mengden funnet med voltammetri og den mengden som representerer totalmengden funnet ved ICP-MS. Det ble funnet at den matematiske sammenhengen mellom voltammetri og ICP-

MS var  $y = 3,84x - 1960$ , med en regresjonskoeffisient på 0,96. Altså ser det ut til at ca. 1/3 en av den totale jernmengde foreligger på elektrolabil form, som inkluderer hydratiserte ioner og svake komplekser. Tilsvarende ser det ut til at 2/3 sitter bundet i stabile komplekser eller i suspenderte partikler. For sink og kobber ser det ut til at den elektrolabile formen av metallene ligger nær opptil totalkonsentrasjonen.

Når det gjelder den store økningen i sinkkonsentrasjonene som kan observeres rundt 25 februar kan den muligens knyttes til et relativt kraftig temperaturskifte på denne tiden. Etter en lang kald periode i store deler av januar og februar steg plutselig temperaturen på dette tidspunktet kombinert med noe snø som tinet opp og nedbør i form av regn.

Når vi ser på den kraftige økningen for jern rundt midten av mars, så faller den sammen med en periode da temperaturen falt kraftig igjen til rundt  $-15^{\circ}\text{C}$  og det samtidig var lite nedbør. Dermed ble vannstanden i elva relativt lav og det kan se ut som om dette medførte en konsentrering av både den elektrolabile jernmengden og totalkonsentrasjonen.

Utover i april ser vi en generell økning for alle metallene, noe udefinert for kobber, som antagelig skyldes økning i temperatur og mer nedbør igjen, og også en generell økning i temperaturen i vannet i Raubekken, som ellers gjennom hele januar til slutten av mars lå på  $1 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

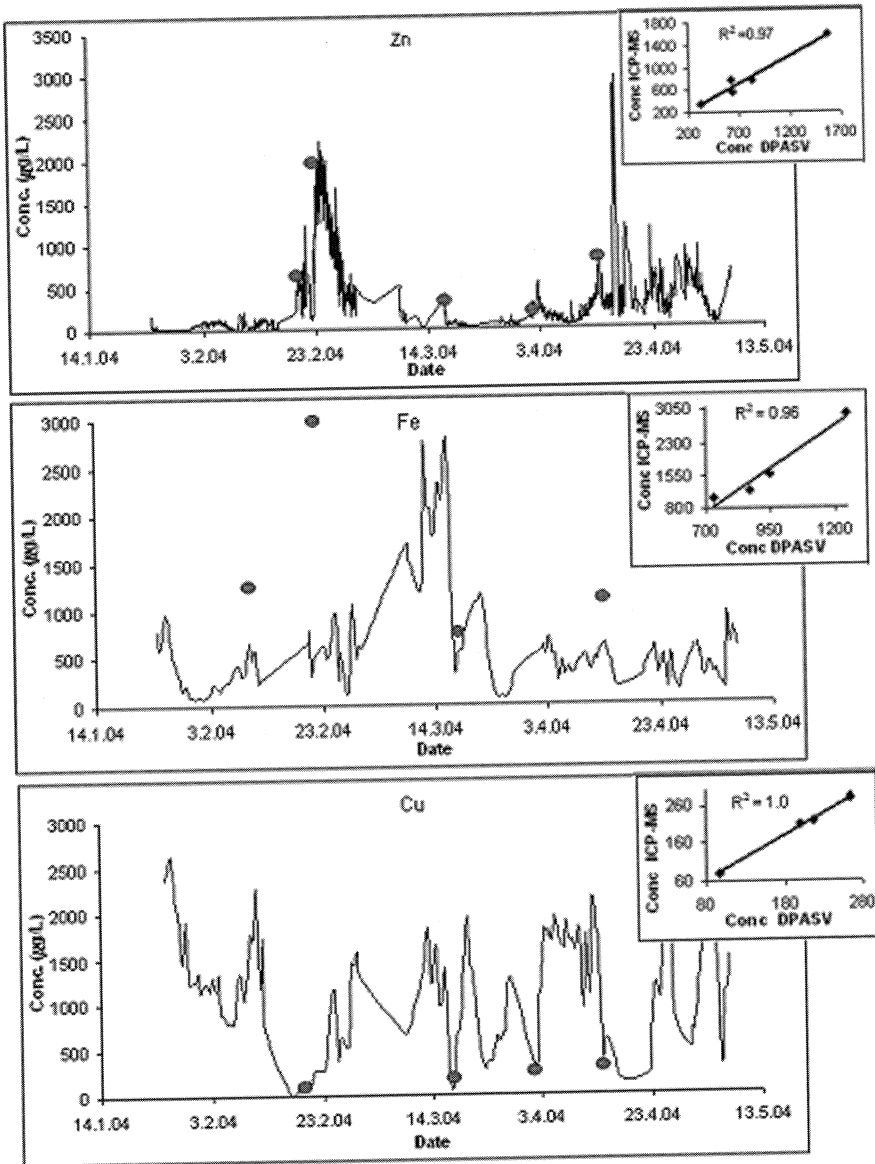


Fig. 3 Resultat av kontinuerlige målinger av A) sink, B) jern og C) kobber konsentrasjon i Raubekken fra midten av januar til midten av april 2004. Røde punkter viser sammenlignende analyser med ICP-MS.

## Konklusjon

Resultatene fra målestasjonen i Raubekken ved Løkken har vist at man ved hjelp av det presenterte systemet kan utføre automatisk overvåking av spor og tungmetaller i felt. De konsentrasjonene som er funnet er relativt store, og den voltammetriske teknikken har stor kapasitet å gå på i forhold til følsomhet.

Kombinasjonen av en slik automatisk kontinuerlig analysemetode sammen med tradisjonell prøvetaking og analyse på sertifiserte laboratorier bør kunne gi en langt mer kvalitets-sikret analysemetodikk, og en bedre mulighet til å kunne avdekke punktutslipp i naturen i tilknytning til avløp fra industri og landbruk.

Det er viktig å understreke at den voltammetriske måleteknikken slik den er benyttet her måler den elektro-labile formen av metaller, og at man derfor har unike muligheter til å studere spesiering når man parallelt kjører frekvente målinger med for eksempel ICP-MS eller en annen teknikk som gir totalmengden. Videre kan man i de voltammetriske målingene også tilsette syre til prøven og slik også finne den syreløste mengden av metallene. Det er også viktig å merke seg at den metallformen av tungmetallene som utgjør den største giftigheten og fare for akutt forgiftning hos dyre og plante liv ofte er den formen som er lett tilgjengelig og dermed utgjør hydratiserte ioner og svake kompleks-er som samsvarer med en elektro-labile formen. Man oppnår altså unike muligheter for å kunne studere distribusjonen av metallformene kontinuerlig i felt.

## Referanser

- [1] [http://www.johannesburgsummit.org/html/documents/summit\\_docs/plan\\_final1009.doc](http://www.johannesburgsummit.org/html/documents/summit_docs/plan_final1009.doc)
- [2] <http://odin.dep.no/filarkiv/180063/Ministerdeclaration.doc>
- [3] [http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-framework/index\\_en.html](http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-framework/index_en.html)
- [4] E. Steinnes, R.O. Allen, H.M. Petersen, J.P. Rambæk and P. Varskog, *Sci. Total. Environ.*, 1997, 205, 255
- [5] <http://www.sft.no/publikasjoner/overvaking/1842/ta1842.pdf>
- [6] Geider, R.J., Laroche, J., *Photosynthesis Research*, **1994**, 39, 275
- [7] Crawford, D.W., Lipsen, M.S., Purdie, D.A., Lohan, M.C., Statham, P.J. and Putland, J.N., *Limnology and Oceanography*, **2003**, 48 (4), 1583-1600.
- [8] Turner, D.R., Whitfield, M. and Dickson, A. G., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1981**, 45, 855.
- [9] Johnson, K.S., Gordon, R.M., Coale, K.H., **1997**, *Marine Chemistry* 57, 181.
- [10] Colleine, R.J., *Limnol. Oceanogr.*, **1983**, 28, 83.
- [11] S. Saracoglu, M. Soylak, L. Elci, *Talanta* **2003**, 59, 2, 287
- [12] J. Chen, K.C. Teo, *Anal. Chim. Acta* **2001**, 450, 1-2, 215
- [13] M. Jimoh, W. Frenzel, V. Mueller, H. Stephanowitz, E. Hoffmann, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 4, 1197
- [14] A. Ulrich, C. Moor, H. Vonmont, H.R. Jordi, M. Lory, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378, 4, 1059



[15] A.E. Holliday, D. Beauchemin, J. Anal. Atomic Spectr. **2003**, 18, 9, 1109

[16] Ø. Mikkelsen, K. H. Schrøder, Analytical Letters, 2000, 33,15, 3253

[17] Ø. Mikkelsen, K. H. Schrøder, The Analyst, 2000, 125,12, 2163

[18] Ø. Mikkelsen, K. H. Schrøder, Electroanalysis, 2003, 15, 679

[19] Ø. Mikkelsen, S. M. Skogvold, K. H. Schrøder, M. I. Gjerde, T. A. Aarhaug, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 377, 322.

[20] Ø. Mikkelsen, K. H. Schrøder, *Patent*: EP1328797, EP1281071, EP1181543

Norconsult, tidl. Berdal Strømme, leverer tverrfaglige ingeniør- og konsulent tjenester nasjonalt og internasjonalt og har ca. 800 ansatte hjemme og ute. Vi har betydelig kompetanse i miljø og kommunaltekniske fag og er i dag en ledende aktør med over 85 medarbeidere innenfor fagfeltet.

Norconsult dekker bl.a. følgende fagområder og tjenester:

#### **Vannforsyning og avløp**

- Kilder og nedbørfelt
- Hoved- og beredskapsplaner
- Avgiftssystemer
- Prosessvurderinger

#### **Avfall og renovasjon**

- Avfallsplaner
- Innsamling og transport
- Behandling og deponering
- Sortering og gjenvinning
- Slamhåndtering
- Spesialavfall

#### **Transportsystemer**

- Saneringsplaner
- Nettanalyser
- Ledningsanlegg
- Kabelføringsanlegg

#### **Miljø**

- Konsekvensutredninger
- Risikoanalyser
- Miljøoppfølgingsprogram
- Miljøsaneringsplaner
- Hydrogeologi
- Forurenset grunn

**Norconsult**



Vestfjordgaten 4, 1338 Sandvika • Tel 67 57 10 00 • [www.norconsult.com](http://www.norconsult.com)

Bodo, Elverum, Hamar, Harstad, Haugesund, Honefoss, Larvik, Lillehammer, Molde, Narvik, Stathelle, Stavanger, Tromsø, Årdal