

# SCF og DGT - nye fraksjonerings- teknikker for metaller i vann

Av Oddvar Røyset

Forfatteren er forsker ved Norsk Institutt for Vannforskning, NIVA.

NIVA har siden 2001 utviklet en ny fraksjoneringsmetode som inndeler metaller i vann i 3 fraksjoner: hhv. partikulært/kolloidalt, løste frie metallioner (labilt) og anionisk (hovedsakelig humusbundne metallioner). Metoden som vi kaller SCF (Size Charge Fractionation eller Størrelse Ladnings Fraksjonering) gir mulighet til å følge og forstå kjemiske prosesser i vann på en bedre måte enn tidligere. Samtidig har vi testet og videreutviklet den passive prøvetakeren DGT (Diffu-sive Gradients in Thin Films) for metaller i vann. De to prøvetakerne utfyller hverandre; der SCF gir øyeblikksbilder over fordelingen av de tre fraksjonene, integrerer DGT den løste fraksjonen over tid. Begge metodene baseres på at vi benytter plasmakjemiske metoder (ICPAES, ICPMS, HR-ICPMS) som gjør det mulig å måle mange metaller samtidig. Med DGT kan vi måle ca 30 metaller, mens SCF kan måle nesten alt, på det meste har vi fraksjonert 65 grunnstoff.

NIVA har en lang tradisjon innen utvikling av metoder for måling av aluminiumforbindelser i vann. En av de viktigste problemstillingene i Sur nedbør-prosjektet (SNSF 1972 – 1980) var å finne årsaken til fiskedød i sure vassdrag. På slutten av 1970-tallet forsto man at aluminium utløst fra sur og kalkfattig jord var én av de viktigste faktorene. Det viste seg at det ikke var tilstrekkelig å måle totalmengden aluminium i vannet, men heller de fraksjonene av aluminium som var giftige, dvs. de biologisk aktive formene. Den første fraksjoneringsmetoden for å måle giftige aluminiums forbindelser (spesier) utviklet på NIVA (Henriksen og Røgeberg, 1984), var basert på det såkalte Barnes-Driscoll konseptet (Barnes 1975, Driscoll 1984). Samtidig med dette kom diskusjonen om skogdød og skogskader forårsaket av sur nedbør, og det var mistanke om at aluminium i porevann i sur skogsjord skadet røttene til trærne. Gunnar Ognér ved Norsk Institutt for skogforskning (NISK) tok da initiativ til å

utvikle tilsvarende metoder for aluminium i porevann fra skogsjord (Røyset 1992). Prof. Britt Salbus gruppe ved UMB (tidligere NLH) har kombinert dette med ultrafiltrering, mens andre ved UiO, UMB, NISK, UiB mfl har benyttet denne type metoder og gjort tilpasninger og fornyelser. Et viktig bidrag kom fra

prof. Walter Lunds gruppe ved UiO, som siden 1995 studerte såkalte SPE- (Solid Phase Extraction) prøvetakere for feltfraksjonering av aluminium og jern i vann (Tangen, Wichstrøm, Lund et al 2002). I DGT-prosjektet på NIVA ble SPE-prøvetakeren videreutviklet, og uttestet i felt i samarbeide med ANCRECOVERY-prosjektet (Tabell 1)

*Tabell 1*

*NFR prosjekter der DGT og SCF prøvetakerne er uttestet og videreutviklet på NIVA.*

Prosjektleder	Program	Prosjekt
O Røyset	PROFO 2001- 2002	Passive sampling of metals ions in water using DGTs
BO Rosseland	PROFO 2001- 2003	ANC-RECOVERY. Hva er den kjemiske grenseverdien for naturlig reproduksjon hos ørret under redusert forurening
Ø Garmo	PhD NFR/NT og NTNU 2002-2006	DGT - a new assessment tool for toxic metals in Norwegian aquaculture (E Steinnes, NTNU, O Røyset, NIVA)
M Thornhill (NTNU)	PROFO 2003	Development of model tools for subaqueous tailing deposits of sulphide mines (E Iversen, O Røyset, E Lydersen, NIVA).
T Bakke	PROFO 2001-2004	MESEX Utlekking, transport, omdanning og akkumulering av miljøgifter fra deponi til marint miljø
M T Schaanning	PROFO 2001-2004	Undersjøisk deponering av forurensede muddermasser i marine, anoksiske bassenger - effekter av tildekking

### **SCF – dekker de fleste grunnstoff, ikke bare aluminium**

Tidligere var hovedfokuset ved NIVA å beskrive aluminiumskjemien i vann. Innen miljøforskning er det også behov for å kunne få en bedre generell

beskrivelse av tilstandsformer for tungmetaller og sporelementer i vann. Samtidig med utviklingen av DGT-teknologien, revitaliserte vi NIVAs konsept for aluminium-fraksjonering med det vi kaller SCF-teknikk.

Metode	Fraksjoner		
SCF - T	T - Total (syrekonservert til pH 1)		
SCF - F		F - Totalt løst (filtrert 0.45 µm, syrekonservert)	
SCF - FIB			FIB (filtrert - ione byttet)
SCF- fraksjoner	Syreløslig P = T - F	Labile frie L=F - FIB	Ikke labile FIB
<b>Fraksjoner i vann</b>	<b>Partikler og kolloider</b>	<b>Labile "frie" ioner</b>	<b>Humus bundet</b>
<b>DGT prøvetaking</b>	<b>Ekskludert</b>	<b>Samles opp</b>	<b>For det meste ekskludert</b>
Toksisitet	Lav	Høy	Variabel
Mobilitet	Lav	Høy	Høy - Variabel

Figur 1. Oversikt over fraksjonering basert på DGT og SCF, med eksempler på hvordan dette kan beskrive toksitet og mobilitet/transport.

SCF er en generell fraksjonering basert på filtrering og ionebytte (Figur 1), basert på Driscolls opprinnelige fraksjoneringsprinsipper for aluminium. Med ICPMS kan praktisk talt alle metaller fraksjoneres, og dette gjør

denne fraksjoneringsmetoden svært slagkraftig: den er et nytt verktøy som gir oss mulighet til å få innsikt i en rekke prosesser for metaller i vann (Figur 2). DGT-prøvetakeren kan benyttes for 25 -30 metaller

Anionic No cationic Particulate Colloidal																		Labile free ions						Anionic Mainly humic																					
H																		He																											
Li	B												B	C	N	O	F	Ne																											
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar																											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac																																											
<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

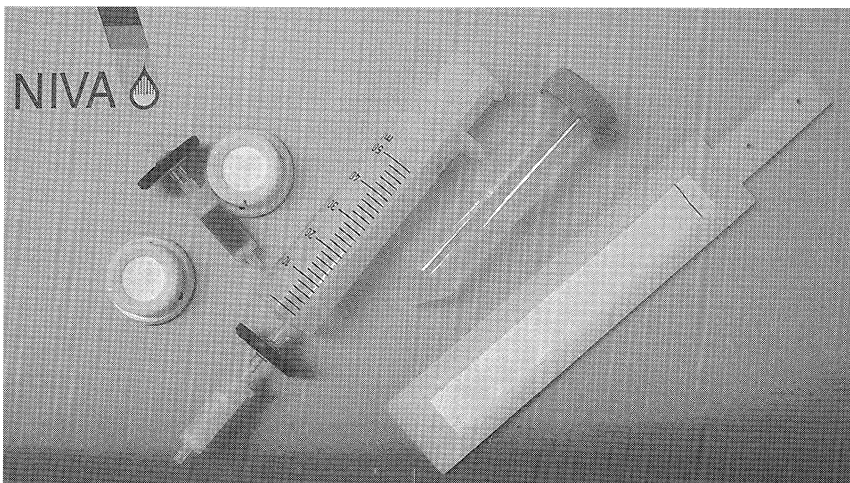
Figur 2. Grunnstoff som kan fraksjoneres med SCF kombinert med ICPMS på NIVA. Figuren viser hovedtrekk av fraksjonsfordelingen i surt overflatevann målt i Tovdalselva høsten 2001 (Røyset, Garmo et al 2005).

**Metaller absorbert med DGT prøvetakeren**

H																						He
Li	Be														B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac																				
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						

pH avhengig  
 Kvantitativt opptak  
 Kapasitets begrenset  
 Ikke tatt opp

Figur 3. Grunnstoff som kan fanges opp med DGT prøvetakeren (Garmo, Røyset et al 2003).

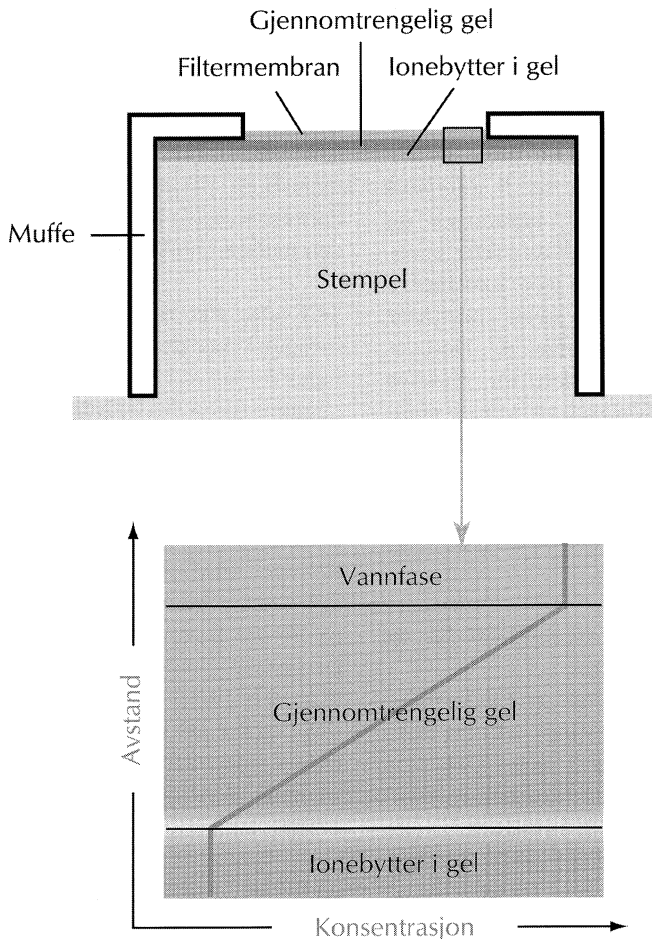


Figur 4. Et utvalg av innholdet i ”verktøykassa med DGT og SCF prøvetakere”: Fra venstre to DGTer (runde hvite enheter med prøvetakings-vinduet vendt oppover). To SCFer (filter pluss ionebryter og påmontert prøvetakings-sprøyte). Til høyre en DGT sediment-probe som benyttes for å ta profiler av metaller i porevann i sedimenter.

(kationiske metallioner, Figur 3). I 2004 viste vi at den også kan benyttes for 3 nye grunnstoffer som hovedsakelig er anioniske i vann (P, As og Se, Røyset, Sogn et al 2004).

### Enkle *in-situ* prøvetakere

DGT og SCF er små enkle prøvetakere som er lette å tilpasse til feltbruk (Figur 4). DGT baserer seg på at metall-ionene diffunderer gjennom en



Figur 5. Prinsippkisse for opptak av metallioner i DGT prøvetakeren. Øverst et tverrsnitt av prøvetakeren. Nederst hvordan konsentrasjons gradienten i membranen fører til diffusjon av ioner fra vannet inntil absorbenten.

vannfylt gelmembran med små porer (5 – 10 nm), der partikler/kolloider og store humuskomplekser vanligvis ikke passerer og fanges opp av absorbenten (Figur 5). Metall-ionene fanges opp bak membranen med en metall selektiv adsorbent (chelex). Den midlere vann konsentrasjonen

beregnes basert på diffusjonshastigheten til ionene i membranen, en størrelse som vi har målt for den spesifikke membranen som benyttes. Selv om det må korrigeres for midlere temperatur og vannhastighet, oppnås det overraskende presise og nøyaktige målinger. Begge prøvetakerne er gode

*in-situ* prøvetakere. DGT-prøvetakere samler opp ioner bare når den er plassert ute i vann, og ”fanger” de frie og biotilgjengelige ionene uten tidsforsinkelse. For SCF foretas selve fraksjoneringen i felt med nesten ingen tidsforsinkelse (< 5 minutter) mellom prøvetaking, separasjon og stabilisering. Dette er en viktig egen-skap, da det kan skje store endringer i fordelingen mellom ulike fraksjoner på kort tid etter prøvetaking. Dette er spesielt viktig spesielt for reaktive metaller som aluminium, jern og man-gan. Ved vannbehandling (tilsetning av kalk, silikat eller sjøvann) kan fordelingen endres sterkt i løpet av minutter, og laboratorieanalyser kan ha begrenset verdi.

### **SCF og DGT – øyeblikksbilder og tidsintegrerte doser**

SCF-prøvetakere tar øyeblikksbilder av fordelingen mellom viktige frak-sjoner av metaller i vann. Dette gir grunnlag for forstå forskjellige pros-esser i vann, der det er nødvendig å ta flere prøver med korte intervaller for å forstå tidsutviklingen. Eksempler på dette er løsning av kolloider av jern/aluminium (Fe/Al) ved forsuring ( CO<sub>2</sub>-overmetning i fiskekar innen fiskeoppdrett), frigjøring av metal-lioner (Fe/Al) fra humuskomplekser (humusrikt elvevann blandes med sjø-vann i fjorder, eller ved sjøvann-sinnblanding i fiskeoppdrett), samt følge med hvordan løste Al/Fe ioner fjernes ved kalking/silikatbehandling av surt vann.

DGT’ene kan betraktes som et dosimeter, da gifteeffekt ofte er uttrykk for en eksponering integrert over en

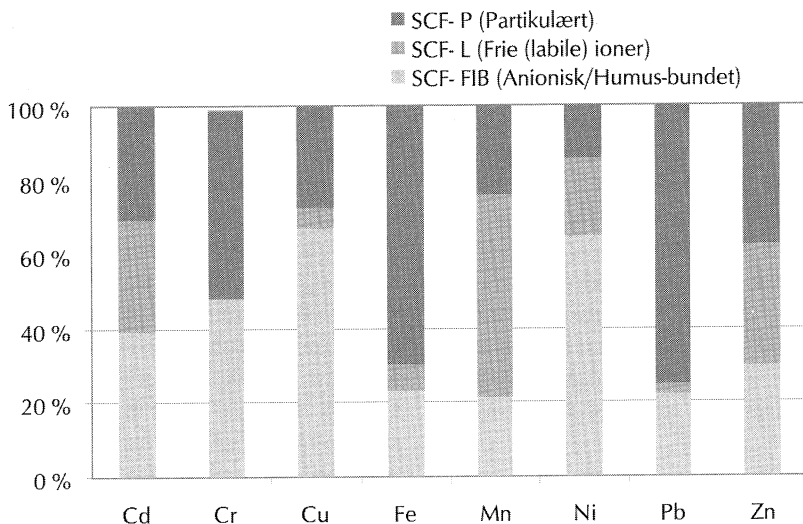
tidsperiode. Til sammen utfyller SCF- og DGT-prøvetakerne hverandre, og vi anbefaler nå at de benyttes sam-men: SCF tar øyeblikksbilder av frak-sjonsfordeling med jevne mellomrom (for eksempel daglig, ukentlig, månedlig), mens DGT’en integrerer konsentrasjonen av løste ioner i perio-den mellom punktmålingene.

### **SCF gjør det mulig å se hva som foregår i mer detalj**

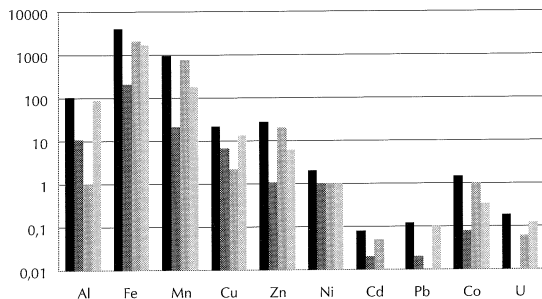
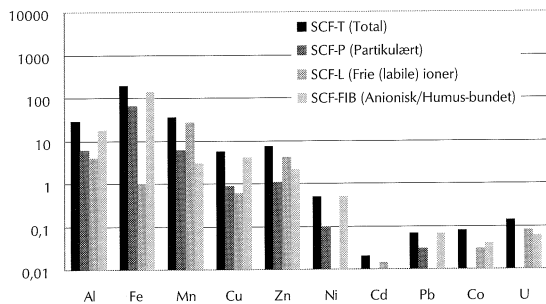
Figur 6 viser at i en elv med mye sed-imenttransport finnes jern (Fe) hoved-sakelig i partikulær form, og det som er igjen av Fe i løsning er humusbun-det. For Mn er det annerledes, her er det mye større andel frie ioner, dette stemmer med det vi vet om løse-ligheten for Fe og Mn i vann. Cu, Ni og Pb har liten andel frie ioner, men en vesentlig andel i humusfraksjonen (Cu og Ni) eller i partikkelfraksjonen (Pb), og lite løste frie ioner. Zn og Cd har en større del som frie ioner, dette stemmer med at Zn og Cd bindes svakere til humus enn Cu, Ni og Pb .

### **Avslører vannkvalitetsproblemer hos fiskeoppdrettere**

Figur 7 viser et tilfelle fra et fiskeopp-drettsanlegg før og under en episode med stor fiskedød, noe som viste seg å skyldes en episode med svært høye konsentrasjoner av aluminium, jern, mangan og kobber. Før episoden hadde vannet en brukbar vannkvalitet med relativt lave labile frie fraksjoner av Al (<10), Fe (<1), Cu (<1). Under episoden øker spesielt den frie kon-sentrasjonen av Fe, Mn og Cu. Konsentrasjonen av Al øker også, men meste er bundet til humus, som



Figur 6. SCF- fraksjoner av viktige tungmetaller i en elv med mye sedimenttransport (høy andel av metaller i partikulær fraksjon).



Figur 7. SCF fraksjoner i vann fra et fiskeoppdrettsanlegg utsatt for en episode med høye metall konsentrasjoner. Øvre figur viser vannkvalitet ved normale forhold, nedre figur en episode med sterkt forhøyede nivåer av Al, Fe, Mn, Cu, Zn, og kraftig dødelighet av laksesmolt (Merk at for å få frem det store spennet av konsentrasjoner i vannet ( i  $\mu\text{g/L}$ ), er det benyttet logaritmisk skala, noe som gir en visuell forvrengning av det store spranget i konsentrasjoner).

regnes for å være lite giftig. Selv om en stor del av kobberet er bundet til humus, overstiger frie ioner terskelverdi for effekter (1- 5 µg/L). Fritt jern (ca 2000 µg/L) er betydelig over effektnivå (300-500 µg/L). Dataene gir grunnlag for å gi bedre råd om tilpasset vannbehandling, det høye nivået av humusbundet Al og Fe medfører at det for eksempel er risikabelt å anbefale sjøvannsinnblanding da dette kan frigjøre den humusbundne fraksjonen og gi en temporær økning av frie ioner av disse metallene.

### **Omfattende norsk forskning med støtte fra NFR**

Det som på 80-tallet begynte som anvendt forskning for å løse et spesifikt problem relatert til sur nedbør, har medført at Norge har bygget opp en sterk kompetanse innen utvikling av fraksjoneringsmetoder for aluminium. Ved NIVA, UiO, UMB, NISK, UiB, NTNU m.fl. er det siden den gang blitt lagt ned mer enn 50 forskerårsverk for å utvikle og tilpasse slike metoder til forskjellige behov.

DGT og SCF forskningen er blitt finansiert via flere NFR prosjekter (Tabell 2), samt bruk av strategiske forskningsmidler ved NIVA. Samtidig er prøvetakerne blitt testet i flere andre NFR prosjekter og med støtte fra akvakulturnæringen: Vannkvalitetsundersøkelsene (<http://www.niva.no> VK2005) samt i flere studier av virkning av Fe og Al på smolt og effekter av vannbehandling innen akvakulturanlegg samt til å undersøke hvor fort aluminium og jern avgiftes når elvevann blandes med sjøvann,

noe som har vært et problem for fiskeoppdrett i fjorder med periodevis tilførsel av surt vann under snøsmelting og flomepisoder (Frode Kroglund, Åse Åtland, Bjørn Olav Rosseland, Torstein Kristensen, Vilhelm Bjerknes). I miljøundersøkelser er de benyttet ved overvåkning av avrenning fra gruver og fra veianlegg, utløsning av metaller fra sedimenter samt ved sporing av utslippskilder. Gjennom forskningen rundt DGT og SCF, er denne "verktøykassa med kjemisk metoder", blitt betydelig mer slagkraftig. NIVA har hatt en sentral posisjon innen denne utviklingen de seneste åra, men med viktige bidrag fra grupper ved NTNU (Øyvind A Garmo, Eiliv Steinnes), UiO (Walter Lund mfl) samt UMB (Åsgeir Almås, Trine Sogn mfl). Ved siden av bruk i miljøforskning, er en av de viktigste anvendelsene å bidra til å forstå og løse vannkvalitetsproblemer innen akvakultur.

### **Referanser**

Barnes, R.A. The determination of specific forms of aluminum in near neutral waters. *Chem. Geol.* 1975, 15, 177-191

Driscoll, C.T. A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1984, 16(4), 267-283.

Garmo, Ø.A.; Røyset, O.; Steinnes, E.; Flaten, T.P. Performance study of diffusive gradients in thin films (DGT) for 55 elements. *Anal. Chem.* 2003, 75(14), 3573-3580.



Henriksen, A.; Roegeberg, E.J.S. An automated method for the fractionation and determination of aluminum species in water. *Vatten* 1985, 41, 223-226.

Røyset, O, Sogn, T, Eich-Greatorex, S, Almaas, Å, Bjerke, E, Simultaneous sampling of P, As and Se by DGT technology with the ferrihydrite adsorbent, 2004, NIVA rapport 4918-2004, NIVA, Postboks 173 Kjelsaas, N-0411 Oslo.

Røyset, O. Flow injection analysis for the determination of aluminum in

water from forest soils, Dr. Thesis, 1992, Norsk institutt for skogforskning (NISK), N 1430 Ås.

Røyset, O., Garmo, O.A., Rosseland, B.O., Steinnes, E, Size Charge Fractionation and plasmachemical determination of metals in water, Manuscript 2005.

Tangen, G., Wickstrøm, T., Lierhagen, S., Vogt, R, Lund, W, Fractionation and determination of aluminum and iron in soil water samples using SPE