

Teoretisk vurdering av
effektene på fisk ved
tilførsler av jern (III)
til vassdrag



Geir Helge Johnsen

Rådgivende Biologer AS

INSTITUTT FOR MILJØFORSKNING

Rapport nr. 257, januar 1997.



Rådgivende Biologer AS

INSTITUTT FOR MILJØFORSKNING

RAPPORTENS TITTEL:

Teoretisk vurdering av effektene på fisk ved tilførsel av jern (III) til vassdrag

FORFATTER:

Dr. philos. Geir Helge Johnsen

OPPDRAGSGIVER:

Øystein Hanevik, Unik Filtersystem, 5200 Os

OPPDRAGET GITT:

5. desember 1996

ARBEIDET UTFØRT:

Desember 1996

RAPPORT DATO:

7. januar 1997

RAPPORT NR:

257

ANTALL SIDER:

8

ISBN NR:

ISBN 82-7658-128-5

RAPPORT SAMMENDRAG:

Det benyttes treverdige jern for felling av humus i forbindelse med rensing av drikkevann. Dette jernholdige slammet føres så til nærliggende resipient. En slik tilførsel vil ikke medføre fare for fisk, fordi det er polymeriserende kolloider av jernhydroksyd ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), som kan medføre fare for fisk. Komplekst bundet jernhydroksyd er ikke farlig. Egnete resipienter for slike utslipp vil være vassdrag med høy minstevannføring eller dypvannet i innsjøer der en ikke har problem med oksygenfrie (reduserende) forhold.

EMNEORD:

- Jern(III)tilsetning
- Giftighet for fisk

SUBJECT ITEMS:

RÅDGIVENDE BIOLOGER AS
Bredsgården, Bryggen, N-5003 Bergen
Foretaksnummer 843667082
Telefon: 55 31 02 78 Telefax: 55 31 62 75



FORORD

Rådgivende Biologer as. har på oppdrag fra Unik Filtersystem as. foretatt en teoretisk vurdering av mulige effekter på fisk ved tilførsler av jern (III) til vassdrag i forbindelse med humusfelling ved rensing av drikkevann.

Høyt humusinnhold er et stort problem for mange av kystkommunene på Vestlandet, og særlig i forbindelse med rensing av drikkevann er det viktig å komme frem til metoder som medfører minimale skader på livet i vassdragene.

Ved felling av humus er det ikke uvanlig at en benytter aluminium. Dette kan imidlertid ha skadelige effekter på fisk. Derfor har man nå vurdert å benytte treverdige jern til felling av humus, men jern er også vist å kunne medføre problemer for fisk, ved at dette kan felles på fiskens gjeller.

Rapporten har som målsetting å sammenstille dagens kunnskap om virkning av jern på fisken i vassdrag, med særlig vekt på beskrivelse av omstendighetene rundt okerutfelling på fiskens gjeller og betydningen av jern-III i dette bildet.

Forfatteren vil få takke Espen Lydersen (NIVA) for en fruktbar informasjonsutveksling vedrørende temaet, og Rådgivende Biologer as. takker Unik Filtersystem ved Øystein Hanevik for oppdraget.

Bergen, 7.januar 1997.

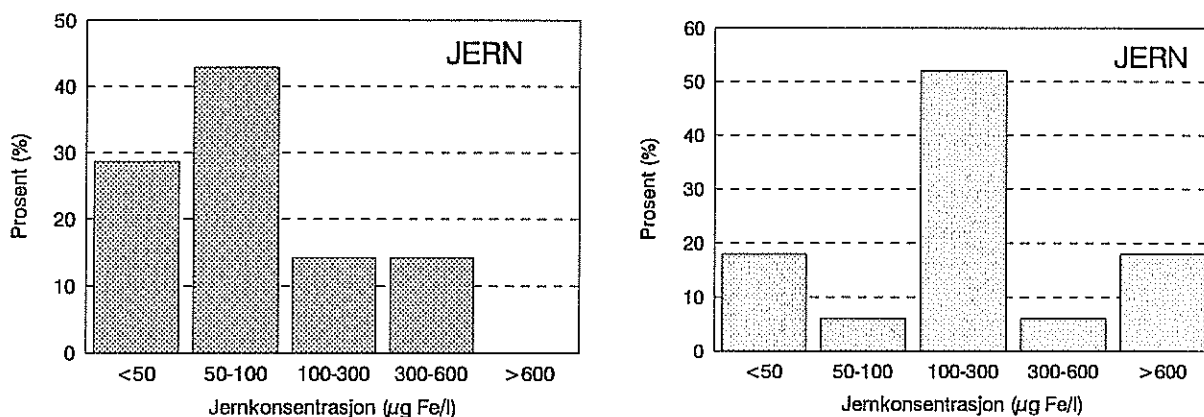
INNHOOLD

FORORD	3
INNHOOLD	3
FOREKOMST AV JERN	4
Figur 1: Fordeling av jernkonsentrasjon i drikkevann på Sotra og i Bergen	4
Figur 2: Sammenheng mellom humus og jern i drikkevann på Sotra	4
ENKEL JERNKJEMI	5
Ligning 1: Oksydering av jern(II) til jern (III)-hydroksyd	5
MULIGE SKADEVIRKNINGER PÅ FISK	6
VANNRENSING MED JERNFELLING AV HUMUS	7
LITTERATURHENVISNINGER	8



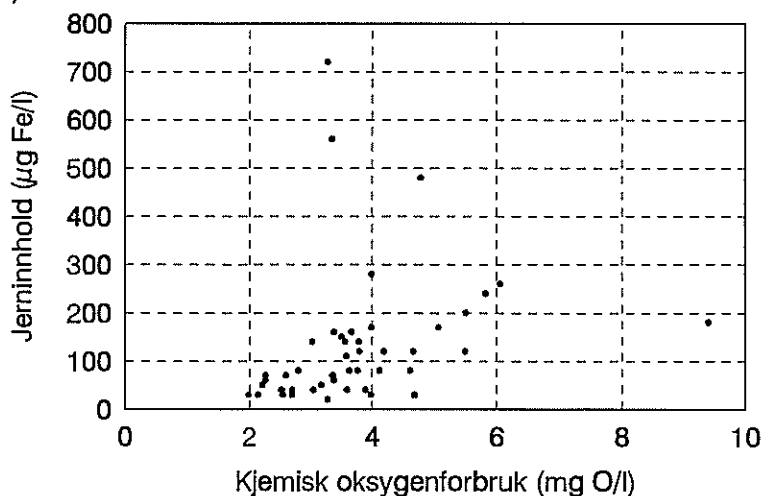
FOREKOMST AV JERN

Etter aluminium er jern det vanligste metallet på jorden, og det forekommer også i forskjellige former i vann. Forekomst av jern i overflatevann langs kysten i Hordaland er regionalt omtalt for Sotra (Johnsen & Bjørklund 1993) og for Bergen (Bjørklund mfl. 1994). Konsentrasjonene er til dels meget høye (figur 1), og er klassifisert som "ikke god" vannkvalitet i henhold til SFTs vannkvalitetskriterier for ferskvann (SFT 1992).



FIGUR 1: Fordeling av jern i vannprøvermåleserier fra 14 drikkevannskilder i Bergen (til venstre) og 16 drikkevannskilder på Sotra (til høyre). Resultatene er hentet fra henholdsvis Bjørklund mfl (1994) og Johnsen & Bjørklund (1993).

De høye konsentrasjonene av jern som forekommer i vassdragene langs Hordalandskysten er i stor grad knyttet til myr- og humuspåvirkede vannkilder. En enkel sammenstilling av resultatene fra en serie vannprøver fra drikkevannskilder på Sotra, viser at det er en relativt god sammenheng mellom høyt jerninnhold og innhold av humus, selv om lokale tilførsler av jern fra nedslagsfeltet også er viktig (figur 2).



FIGUR 2: Sammenheng mellom innhold av humus (målt som kjemisk oksygenforbruk) og innhold av jern i vannprøvemåleserier fra drikkevannskilder på Sotra. Tallene er hentet fra: Johnsen & Bjørklund (1993)



ENKEL JERNKJEMI

Jern forekommer i løst form som enten toverdige (Fe^{++}) eller treverdige (Fe^{+++}). De toverdige forbindelsene synes å være mer løselige i vann enn de treverdige jernforbindelsene. Oksyder og hydroksyder av jern er meget tungt oppløselig, hvilket også gjelder sulfider og fosfater. Treverdige jern er derfor et meget vanlig benyttet fellingsmiddel for fosfat i kloakkrensingsanlegg, da tilsatt som FeClSO_4 . Eksempelvis benyttes 46 tonn (tørrvekt) av dette stoffet årlig ved Gjernesmoen kloakkrensingsanlegg på Voss, og overskuddet av jern slippes direkte til Vangsvatnet. Jern(III)klorid har også vært benyttet som tilsetning til innsjøer for å felle ut både høye konsentrasjoner av sulfid og fosfat ved restuering av sterkt belastede innsjøer.

Oppløst jern(II)-ioner forekommer i hovedsak som hydratiserte Fe^{++} . Løseligheten til toverdige jern vil i hovedsak være kontrollert av den lave løseligheten til FeCO_3 . Selv ved lave pH-verdier er karbonatkonsentrasjonen tilstrekkelig til å begrense løseligheten av Fe^{++} . Jernsulfid er også svært tungtløselig, og i anoksisk miljø med tilstedeværelse av sulfid, vil jern(II) felles som det svært tungtløselige jernsulfid - FeS .

Den vanligste formen for treverdige jern i vann er jern(III)hydroksyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ved likevekt i hele pH-området mellom 5 og 8 er dette et fast stoff med uhyre liten løselighet. Alle andre jern(III) salter er av liten betydning i dette bildet. Mesteparten av jern i vann er derfor tilstede som suspensjon av flokkulert jern(III)hydroksyd. Dette kan gi vannet en svakt brunlig farge.

Selv om jern (II)-salter har høyere løselighet enn jern(III)-salter, vil jern(II) ved tilgang på oksygen raskt oksyderes til tre-verdige jern, som så felles ut som jernhydroksyd (ligning 1). Dypvannet i myrer er surt og oksygenfritt, og vil derfor være meget rikt på oppløst jern(II). Når myrvannet kommer i kontakt med luft eller oksygenrikt vann, vil dette jernet så oksyderes og felles umiddelbart. Sedimentene i innsjøer vil derfor være svært rike på jern.



Jern kan imidlertid også danne komplekser med spesielle organiske molekyler, noe som kan øke løseligheten av jern og dermed dets tilgjengelighet for organismene i vann. Høye konsentrasjoner av jern kan en derfor finne i vann med høyt innhold av oppløst organisk materiale som humussyrer. Den kraftige gul-brune fargen av myrvann, skyldes blant annet slike komplekser.

Naturlig vil en derfor anta at jern i overflatevann i Hordaland i stor grad forekommer i komplekse forbindelser knyttet til humus-syrer eller som ikke-løselig jern(III)hydroksyd. Det er bare dypvannet i myrer, der en har oksygenfritt vann med lave pH-verdier, en vil forvente å finne store mengder oppløst toverdige jern, som ved kontakt med oksygenert vann kan oksyderes til treverdige jern og felles som jern(III)hydroksyd.



MULIGE SKADEVIRKNINGER PÅ FISK

Alle organismer som puster er avhengige av et visst opptak av jern til dannelsen av hemoglobinet i blodet. Tilsetning av jern(III)-ioner til ferskvann er ikke kjent å skape problemer for fisk. Det er, som nevnt, vanlig brukt ved felling av fosfat i kloakkrensingsanlegg, og jern forekommer som vi har sett, også i relativt høye konsentrasjoner i naturen her på Vestlandet. Ved alle slike fellingprosesser må en anta at jern(III)-ioner har vært dosert i overskudd, slik at en etter felling fremdeles har hatt jern(III) som umiddelbart felles som hydroksydet $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ved vanlige pH-verdier.

Jern i seg selv er altså ikke giftig for fisk eller andre organismer i vann, men jern(III)-hydroksydet kan skape problemer for fisk. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dannes på to forskjellige måter, enten ved oksydering av toverdige jern (ligning 1) eller som direkte felling av treverdige jern ved middels til høye pH-verdier.

Ved oksydering av jern(II) og utfellingen av jern(III)hydroksyd blir vannet surt og oksygenfattig (ligning 1). Reaksjonen skjer ved de normale surhetsforhold i overflatevann og hurtigere ved relativt høye pH-verdier. Dersom dette skjer i forbindelse med fiskerogn, kan denne ta skade direkte grunnet oksygenmangel ("okerkvelning").

Jernhydroksydet polymeriserer seg relativt raskt, og danner kolloidale partikler av $\text{Fe}(\text{OH})_3$ som vanligvis er positivt ladet. Denne ladningen medvirker til at det brune slammet kan felles ut på fiskegjeller og der hemme fiskens oksygenopptak. Det skjer imidlertid ikke ved langt framskredet polymerisering, fordi polymerene / kolloidene da er for store til å kunne festes på gjellene til fisk. Den største faren for fisk er derfor til stede dersom oksydering / utfellingen av $\text{Fe}(\text{OH})_3$ skjer akkurat der og da.

Det er således ved tilførsel av enten jern(II) til oksygenert vann eller ren tilførsel av jern(III)-ioner at en kan få problemer med dannelsen av det polymeriserende jern(III)-hydroksydet som resultat. Det er derfor to prosesser som er sentrale med hensyn på giftighet for fisk: 1) Generell utfelling av positivt ladde jern(III)-hydroksyd-kolloider på gjeller, og 2) Generell tilslamming av rogn med oksyderende toverdige jern som forbruker oksygen samtidig som jern(III)-hydroksydet dannes og felles. Skadevirkninger av jern kan under ugunstige forhold skje når konsentrasjonene overstiger $500 \mu\text{g Fe/l}$ (Rosseland mfl. 1992). Virkningene av slike skader på fisk i ferskvann har blant annet vært omtalt i forbindelse med smoltproduksjon i en episodisk sterkt myrpåvirket innsjø (Johnsen 1992). Ved grøfting av myrer har det også vært rapportert tilsvarende episoder med fiskedød nedstrøms.

Negativt ladde leirepartikler, ioner i vannet, organiske kolloider og andre suspenderte partikler kan imidlertid nøytralisere den positive ladningen på de kolloidale jernhydroksydene. Disse aggregatene slår seg sammen og danner et raskt sedimenterende bunnfall. I slike tilfeller vil ikke jernhydroksydet ha samme potensiale for utfelling på fiskegjeller. Dette er prosessen som benyttes ved felling av humus.



VANNRENSING MED JERNFELLING AV HUMUS

Ved bruk av jern(III)-tilsetning til vann for å felle humus, vil jern(III) foreligge som ioner i løsning enten som tilsetning av FeClSO_4 eller som rent jernklorid FeCl_3 . Dette tilsettes vanligvis som en løsning, der surheten er rundt $\text{pH}=1$. Ved denne surheten vil treverdig jern være delvis løst, og i liten grad forekomme som jernhydroksyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Når surheten avtar og pH øker, vil jernet felles ut som jernhydroksyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$, og disse vil polymerisere slik at det faktisk forekommer som kolloider med positiv ladning. Disse vil kompleksbindes til humus-syrene og felles ut.

Dersom jernet er tilsatt i overskudd, vil lite av dette føres videre med det rensede drikkevannet, fordi det for det meste vil være felt ut som jernhydroksyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Dette vil for det aller meste synke til bunns og sedimentere.

I det sedimenterte slammet i renseanlegg, - der humus er felt ut med jern(III), vil jern hovedsakelig forekomme stabilt bundet som hydroksyd ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) i komplekst utfelt form. Dette slammet medfører sannsynligvis liten eller ingen fare for fisk, og utgjør derfor ikke noe miljøproblem. Ved utslipp av store mengder slikt jernholdig slam, er det på den annen side viktig at resipientforholdene er gode. Jernet er relativt stabilt bundet, men det kan under særlige forhold frigjøres til vannet igjen.

Vanligvis vil det være bedre å føre slike utslipp til innsjøer heller enn bekker/elver med periodevis liten vannføring, på grunn av fortynningseffekten. Videre vil det ikke være gunstig å tilføre store mengder jern til dypvannet i innsjøer der en i utgangspunktet kan ha oksygenfrie forhold. Ved slike betingelser kan det treverdige jernet bli redusert til toverdig, og i større grad forefinnes i vannmassene. Dette utgjør imidlertid sjelden noe problem for fisk.

Dersom utløsning av toverdig jern fra sedimentene i en innsjø skjer under særlig sterkt reduserende forhold, vil sulfid forekomme samtidig med jernet, og jernsulfid (FeS) felles umiddelbart. Dersom det skjer ved litt mindre reduserende og samtidig næringsrike forhold, vil jernet felles ut med fosfat som FePO_4 . Dersom det skjer i innsjøer med høyt humusinnhold vil jernet felles igjen som komplekser med humusen, og heller ikke utgjøre noe problem. Frigivelse av jern fra sedimentene vil derfor teoretisk sett bare kunne medføre risiko dersom det skjer i en næringsfattig innsjø med klart vann og begynnende oksygenfrie forhold. Kun da kan det toverdige jernet oksyderes til treverdig med påfølgende polymerisering av det uønskede jern(III)-hydroksydet.

Det kan imidlertid være en del ukjente faktorer inne i bildet når det gjelder hvordan dette slammet vil være sammensatt. Det utfelte slammet av komplekser mellom humus og jern, vil kunne ha likevekter og prosesser som har konsentrasjoner som ligger utenom det en vanligvis finner i naturen. Det vil derfor kunne være interessant å undersøkt i hvilken grad slikt slam i seg selv vil medføre problemer for fisk, og ved hvilke konsentrasjoner dette vil skje. Dette kan gjøres ved relativt enkle undersøkelser der fisk eksponeres for slikt slam i suspensjon med forskjellige konsentrasjoner, hvoretter en kan foreta både direkte oker-test på fiskens gjeller og seinere også histologiske undersøkelser av gjellene.



LITTERATURHENVISNINGER

- BJØRKLUND, A., G.H.JOHNSEN & A.KAMBESTAD 1994
Miljøkvalitet i vassdragene i Bergen, status 1993.
Rådgivende Biologer, rapport 110, 156 sider. ISBN 82-7658-024-6
- JOHNSEN, G.H. 1992
Beskrivelse av hendelsesforløp og årsaksforhold ved akutt høy dødelighet på fisken hos Kvernsmolt as. i september 1992.
Rådgivende Biologer, rapport nr. 74, 22 sider
- JOHNSEN, G.H. & A.BJØRKLUND 1993
Naturressurskartlegging i kommunene Sund, Fjell og Øygarden: Miljøkvalitet i vassdrag.
Rådgivende Biologer, rapport 93, 75 sider. ISBN 82-7658-013-0
- ROSSELAND, B.O., P.JACOBSEN & M.GRANDE 1992
Miljørelaterte tilstander.
Side 279-287 i: T.T.Poppe (red.): Fiskehelse, Sykdommer, Behandling, forebygging.
John Grieg Forlag, 422 sider
- SFT 1992.
Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann.
Statens forurensningstilsyn - veiledning nr 92-06, 32 sider, ISBN 82-7655-085-1.