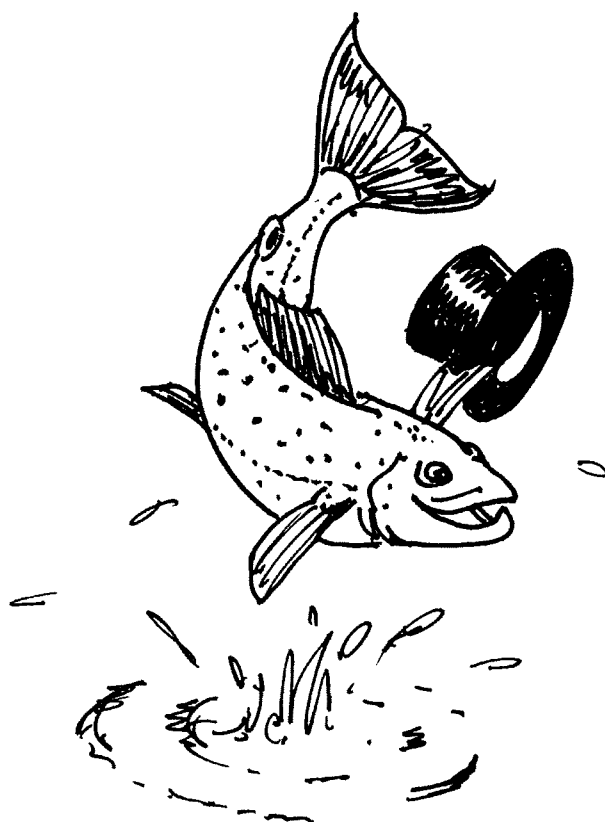


RAPPORT LNR 4291-2000

**S**ilikat som alternativt  
avgiftningsmiddel til kalk  
Konsekvenser av  
overdosering med silikat



**Hovedkontor**

Postboks 173, Kjelsås  
0411 Oslo  
Telefon (47) 22 18 51 00  
Telefax (47) 22 18 52 00  
Internet: www.niva.no

**Sørlandsavdelingen**

Televeien 3  
4879 Grimstad  
Telefon (47) 37 29 50 55  
Telefax (47) 37 04 45 13

**Østlandsavdelingen**

Sandvikaveien 41  
2312 Ottestad  
Telefon (47) 62 57 64 00  
Telefax (47) 62 57 66 53

**Vestlandsavdelingen**

Nordnesboder 5  
5008 Bergen  
Telefon (47) 55 30 22 50  
Telefax (47) 55 30 22 51

**Akvaplan-niva**

9296 Tromsø  
Telefon (47) 77 75 03 00  
Telefax (47) 77 75 03 01

Tittel Silikatlut som alternativt avgiftingsmiddel til kalk Konsekvenser av overdosering med silikat	Løpenr. (for bestilling) 4291-2000	Dato Oktober 2000
	Prosjektnr. Undernr. O-98081	Sider Pris 23
Forfatter(e) Frode Kroglund Bjørn Olav Rosseland Hans Christian Teien Lene Sørli Torulv Tjomsland Brit Salbu	Fagområde Sur nedbør og kalking	Distribusjon Åpen
	Geografisk område Norge	Trykket NIVA
Oppdragsgiver(e) Direktoratet for naturforvaltning		Oppdragsreferanse

**Sammenheng**

Dosering av silikatlut er foreslått som et alternativ til dosering av kalksteinsmel i forbindelse med avgiftning av forurensningspåvirkede vassdrag. Før silikatlut anvendes til storskala behandling av sure vassdrag, f.eks. Tangedalselva, ønsker DN en konsekvensvurdering mhp laksefisk i tilfelle overdosering. Eksponeringsforsøk (5 d) med laksesmolt viste at konsentrasjoner inntil 80 mg/L SiO<sub>2</sub> (>40 ganger nominell dose) ikke forårsaket omfattende biologiske responser. Ved økende SiO<sub>2</sub> konsentrasjoner økte dødeligheten, sannsynligvis som følge av høy pH (pH større enn 9). Konsekvensvurderinger basert på en 10 m<sup>3</sup> tank med 14 tonn flytende silikatlut (3 uker forbruk med anbefalt konsentrasjon i vassdraget på 2 mg/L SiO<sub>2</sub>) og en vannføring på 750 L/sekund tilsier at: **1)** Akutt utslipp av hele tankvolumet over få minutter vil kunne medføre akutt fiskedød nedstrøms dosereren p.g.a. høy pH. **2)** Store lekkasjer hvor tanker tømmes over 2-3 timer og som gir konsentrasjoner opp til 300 mg SiO<sub>2</sub> vil sannsynligvis ikke medføre dødelighet på grunn av for kort eksponeringstid. **3)** Små lekkasjer eller feil dosering, hvor tanken tømmes over 10 timer eller mer, og som gir konsentrasjoner opptil 80 mg SiO<sub>2</sub>, vil kun påføre fisken subletale skader. **4)** Fysiologiske skader vil med stor sannsynlighet kunne restitueres dersom god vannkvalitet reetableres. **5)** Ved tømning av tanken vil forurensningssituasjonen gjenoppstå og dødelighet kan inntre som følge av at fisken blir eksponert for surt vann.

For å redusere risiko for akutt tankutslipp bør tanken sikres. For å hindre underdosering må stedsspesifikke anbefalte konsentrasjonsnivåer av SiO<sub>2</sub> utarbeides og varslingssystemer monteres.

Fire norske emneord	Fire engelske emneord
1. Nøytralisering av surt vann	1. Neutralization of acid water
2. Silikatlut	2. Silica lye
3. Laksesmolt ( <i>Salmo salar</i> L.)	3. Atlantic salmon smolts ( <i>Salmo salar</i> L.)
4. Toksisitet	4. Toxicity

*Frode Kroglund*

Frode Kroglund

Prosjektleder

*Vilhelm Bjerknæs*

Vilhelm Bjerknæs

Forskningsleder

ISBN 82-577-3921-9

*Nils Roar Sælthun*

Nils Roar Sælthun

Forskningsjef

**Silikatlut som alternativt avgiftingsmiddel til kalk**

**Konsekvenser av overdosering**

## Forord

Surt vann med aluminium kan avgiftes ved tilsetning av kalk. Silikat har i flere forsøk vist seg å være et velegnet alternativ til kalking. Før silikat blir tatt i bruk som et alternativ til kalk for avgifting av aluminium i vassdrag er det ønskelig å vite konsekvensene av en eventuell overdosering. Basert på kunnskap om eventuell overdosering vil sikringstiltak mot overdosering kunne planlegges. Direktoratet for naturforvaltning har derfor bedt NIVA gjennomføre et forsøk hvor konsekvenser av en overdosering av silikat vurderes med hensyn på laksefisk.

Feltarbeidet ble utført på NINA's Forskningsstasjonen for laks, Ims, av Frode Kroglund og Bjørn Olav Rosseland. Hans Christian Teien, Brit Salbu og Lene Sørli fra IKB/NLH har stått ansvarlig for analysering av gjellealuminium og gjellesilikat. Torulv Tjomsland har utført de hydrologiske beregningene.

De ansatte på Ims takkes for stor velvilje og støtte under forsøket, og det trivelige arbeidsmiljøet de skaper.

Grimstad, oktober 2000

*Frode Kroglund*

---

# Innhold

<b>Sammendrag</b>	<b>5</b>
<b>1. Problemstilling</b>	<b>7</b>
<b>2. Metode</b>	<b>8</b>
2.1 Forsøkslokalitet	8
2.2 Forsøksfisken	8
2.3 Silikatlut	9
2.4 Forsøksoppsettet	9
2.5 Prøvetaking og analysemetoder	10
2.5.1 Fisk	10
2.5.2 Vannprøver og analyser	11
Aluminium	11
2.6 Evalueringsgrunnlag	11
<b>3. Resultat og diskusjon</b>	<b>14</b>
3.1 Vannkjemi	14
3.1.1 Surt råvann	14
3.1.2 Vannkjemiske endringer som følge av tilsetning av silikat	14
3.2 Fisk	17
3.2.1 Referansefisken	17
3.2.2 Dødelighet	17
3.2.3 Fysiologisk respons	19
3.2.4 Gjelle-Al	20
3.3 Bør man starte silikatbehandling av Tangedalselva?	22
<b>4. Referanser</b>	<b>23</b>

---

## Sammendrag

Flytende silikatlut eller natronvannglass, kontinuerlig tilført fra tank, er foreslått som et alternativ til vassdragskalking av Tangedalselva. Før silikatlut anvendes til fullskala behandling av vassdrag er det nødvendig å vurdere konsekvensene for laksefisk i tilfelle overdosering. Overdosering kan skje som en akutt hendelse ved at lagertanken med silikatlut revner (hele lagerbeholdningen av silikatlut renner ut i vassdraget i løpet av minutter til timer), eller ved at doseringspumper eller sensorer som registrerer pH og vannføring m.m. gir feilaktige målinger og derved doseringssignal. I sistnevnte tilfelle vil overdoseringen sannsynligvis være lav, og vil kunne vedvare over flere dager.

Det ble utført fem døgns eksponeringsforsøk med laksesmolt ved NINA's forskningsstasjon, Ims, Rogaland. Konsentrasjonsnivåene varierte fra 2 mg/L SiO<sub>2</sub> (anbefalt nivå for Tangedalselva, (Åtland m.fl., 1997)) til 4000 mg/L (simulering av akuttutslipp av 10 tonn SiO<sub>2</sub> fra tank).

Tilsetning av 3 mg SiO<sub>2</sub> var for lite til å avgifte råvannet fra Ims. Avsetningen av aluminium på gjellene var meget høy og dødeligheten økte betydelig etter 48 timers eksponering. Underdosering av SiO<sub>2</sub> kan forhindres ved å fastsette stedsspesifikke SiO<sub>2</sub>-mål.

Konsentrasjonsnivåer mellom 15-80 mg SiO<sub>2</sub>/L avgiftet det sure aluminiumsrike råvannet på Ims. Ved konsentrasjoner lavere enn 80 mg SiO<sub>2</sub>/L ble avsetningen av aluminium på gjeller betydelig redusert og akutt dødelighet ble ikke observert. Etter 24 timers eksponering var dødeligheten ca. 5%. De observerte fysiologiske effektene vil kunne bli alvorlige etter flere døgns eksponering. Denne overdoseringen (inntil 40 ganger høyere konsentrasjonsnivå enn anbefalt) kan inntre ved lekkasjer hvor tanken tømmes i løpet av 10-20 timer. Overdosering (inntil 80 mg SiO<sub>2</sub>/L) vil med rimelig sannsynlighet ikke resultere i fiskedød før lagertanken for silikatlut går tom, og forsuringstilstanden igjen inntre.

Der hvor overdosering ikke resulterte i dødelighet (15 og 40 mg SiO<sub>2</sub>/L), ble det observert målbare fysiologiske endringer knyttet til stressreaksjoner. Denne tilstanden er uønsket, men sannsynligvis ikke kritisk ettersom fisken muligens vil kunne restitueres dersom vannkvaliteten reetableres innen kort tid. Våre undersøkelser gir imidlertid ingen informasjon om grenser for eksponeringstid som gir/ikke gir irreversible skader. Sannsynligvis vil det være mer kritisk at vassdraget vil bli reforsuret dersom silikattilsetningen opphører. Uten at det er foretatt komparative undersøkelser av yngel, parr og smolt av laks, antar vi at en overdosering med silikatlut vil ramme smoltstadiet tyngst ettersom dette livsstadiet regnes som det mest følsomme. En overdosering i slutten av smoltifiseringsperioden (april/mai) bør derfor spesielt unngås.

Ved økende SiO<sub>2</sub> konsentrasjon økte dødeligheten, sannsynligvis som følge av høy pH (pH større enn 9). Ekstremdoser på 1000 mg SiO<sub>2</sub>/L (500 x anbefalt konsentrasjon) eller mer, drepte all fisk i løpet av få timer. Slike ekstremkonsentrasjoner vil kun forekomme dersom lagertanken velter og innholdet renner ut i løpet av kort tid. For å redusere risiko for akutt tankutslipp bør derfor tanken sikres. Nedstrøms tanken vil giftigheten avta etterhvert som utslippet transporteres nedover vassdraget og fortynnes. Både transporthastighet og fortynningsgrad vil være avgjørende for biologisk effekt. Når konsentrasjonen er fortynnet til mindre enn 1000 mg SiO<sub>2</sub>/L må fisken eksponeres i timer før dødelighet inntreffer.

Det er tidligere veldokumentert at vann med både for lav og for høy pH er dødelig for laks. Det var ingen økning i silikat avsetningen på gjellene som følge av økende SiO<sub>2</sub>-konsentrasjon i vannet, slik at fiskedød neppe kan skyldes akkumulering av silisium på gjeller. Selv om tilsetningen av silikatlut til råvannet reduserte Al-avsetningen på gjeller betydelig, var gjellenivået av Al høyt i forhold til referansefisken. En kan derfor ikke se bort fra at Al-Si forbindelser eller andre Al-former som dannes

ved høy pH i en viss grad kan avsettes på gjeller. Effekter av kortvarig pH-økning som følge av overdosering av kalk, og langtidseffekter av slike episoder bør derfor også undersøkes nærmere. Det er rimelig å tro at pH-effekten ved overdosering med kalk er like "uheldig" som overdosering med silikat i pH intervallet 6.5 til 9.

Resultatet fra forsøket tilsier at nærområdet rundt lagertanken med silikatlut må sikres for å forhindre direkte utstrømning til vassdraget ved et eventuelt tankbrudd. Utføres et slikt tiltak er det små betenkeligheter ved dosering av silikatlut til et vassdrag. Forsøket med overdosering av silikatlut bør sannsynligvis gjentas i de vassdrag hvor silikatdosering skal utføres som tiltak, for å skaffe til veie vassdragsspesifikke grenseverdier. Videre bør "doseringsmål" etableres. Underdosering er like uheldig som overdosering. Overdosering vil i tillegg være økonomisk uheldig. Optimal vassdragsspesifikke konsentrasjonsmål bør etableres som en del av et fremtidig tiltak.

# 1. Problemstilling

Det første forsøkene med avgifting av surt, aluminiumsrikt vann ved bruk av silikat ble publisert i 1989 (Birchall *et al.* 1989). Det er senere utført komparative studier mellom silikatlut (vannglass) og lut som avgiftingsmiddel (Rosseland *et al.* 1996; Åtland *et al.* 1997; Kroglund *et al.*, 1998b) og mellom kalk og silikat (Kroglund *et al.* 1998b; 1999). I samtlige forsøk er det vist at silikat avgifter aluminium raskere enn de andre avgiftingskjemikalier som ble benyttet. Likeledes er det i forsøkene med kalk og silikat vist at avgifting med silikat oppnås ved en lavere pH-verdi enn det som var nødvendig når kalk ble benyttet. Senere studier har vist at silikat avgifter aluminium ved at det dannes et hydroksyaluminiumsilikat (Exley *et al.* 1997), mens avgifting ved bruk av kalk og lut oppnås gjennom dannelse av aluminiumspolymerer (Lydersen m.fl., 1994) som deretter transformeres til kolloider (Kroglund *et al.* 1998a,b, 1999). I forsøkene som er utført i Norge er en flytende silikatlut løsning blitt benyttet til avgifting av aluminium i surt vann. Avgifting oppnås både ved dannelse av hydroksyaluminiumsilikater (som følge av silikattilsetningen) og ved polymerisering av Al (som følge av pH økningen). Dannelse av hydroxy Al-Si forbindelser er en rask prosess, mens Al polymerisering er en tregere prosess (Kroglund m.fl., 1998b; 1999).

For sure aluminiumsrike vassdrag kan kontinuerlig tilsetning av flytende silikatlut fra tank ved bredden være et alternativ til kalking, spesielt når det er behov for rask avgifting. Foreliggende resultater fra korttidsstudier fra Tangedalselva er lovende (Åtland *et al.* 1997), og tiltaket bør testes ut over tid.

Før silikatlut anbefales benyttet til avgifting av surt vann har Direktoratet for naturforvaltning bedt NIVA undersøke konsekvenser av eventuell overdosering av silikatlut. Overdosering av kalk har vært undersøkt kun i noen få studier (Skogheim *et al.* 1986, 1987), men 15 års erfaring med vassdragskalking viser at det til nå ikke har forekommet ekstrem overdosering som har medført kritiske vannkjemiske forhold for fisken. Overdosering av silikatlut vil kunne gi uakseptable pH-verdier. Det er allment kjent at heving av pH til verdier høyere enn pH 9 vil forårsake dødelighet innen dager for fisk (Rosseland, 1956). Heves pH i vann som opprinnelig var surt og som inneholdt aluminium vil aluminiumet kunne transformere til tilstandsformer som er giftige for fisk (Freeman og Everhart, 1971; Burrows, 1977; Skogheim og Rosseland 1986; Skogheim *et al.* 1987). Ved høye konsentrasjoner av silikatlut kan også Si -forbindelser eller Al-Si-forbindelser avsettes på gjeller og bidra til negativ effekt på fisken. Før det igangsettes dosering med silikatlut fra tank i vassdrag skal eksponeringsforsøk utføres med laksesmolt og biologiske responser som følge av økende SiO<sub>2</sub> konsentrasjon i vannet identifiseres.

Eksponeringsforsøkene knyttet til overdosering med silikatlut ble utført på NINA's forsøksstasjon på Ims, Rogaland. I eksponeringsforsøket ble laksesmolt eksponert i inntil 5 døgn i 7 ulike konsentrasjoner av silisiumdioksid (3 til 4000 mg SiO<sub>2</sub>/L). 3mg SiO<sub>2</sub>/L svarer til anbefalt konsentrasjon for Tangedalselva, mens 4000 mg SiO<sub>2</sub>/L svarer til konsentrasjoner som kan oppstå ved et havari av tanken med flytende silikatlut. Si-konsentrasjonene representerer derved en overdoseringsgradient fra anbefalt dose til ca 2000 ganger overdosering.



## 2. Metode

### 2.1 Forsøkslokalitet

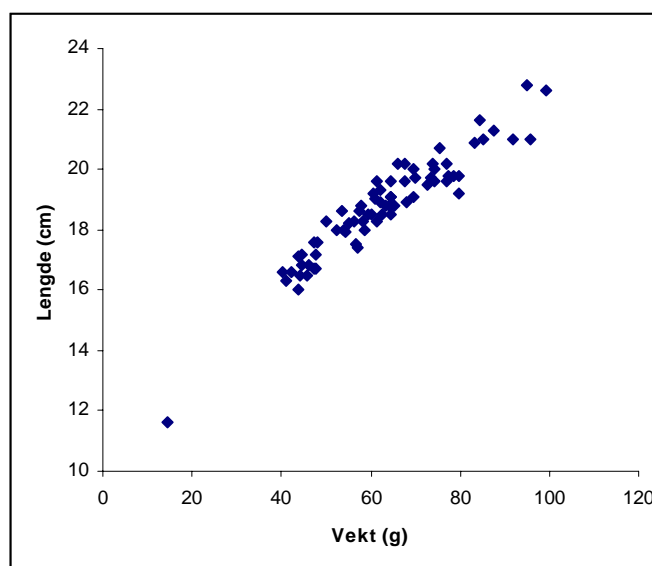
For å utføre kontrollerte eksponeringsforsøk med vannkvaliteter som tilsvarer Tangedalselva og hvor fisk var lett tilgjengelig, ble arbeidet utført ved NINA's forskningsstasjon, Ims i Rogaland. Forsøksvannet hadde en pH på 5 og inneholdt ca 1 mg Ca/L, 250 µg AAl/L (syrereaktivt aluminium) og 2 mg TOC/L, mens i Tangedalselva er det målt pH verdier i området 4.9-5.5, 0.2-0.5 mg Ca/L, 200-300 µg AAl, 100-200 µg RAl/L og 2-5 mg TOC/L (Åtland m.fl., 1997). Forskjellene mellom vannkvalitetene var små og vil sannsynligvis ikke ha noen signifikant betydning for resultatet oppnådd i forsøket ettersom pH etter tilsetning av silikatlut endres betydelig og innvirker således kraftig på vannkvaliteten uansett opprinnelig surhetsgrad i ubehandlet råvann.

### 2.2 Forsøksfisken

Forsøkene ble utført med laks av Imsa stamme. Forsøksfisken var  $18.8 \pm 1.7$  cm og veide  $63 \pm 15$  gram. K-faktor ble beregnet til  $0.936 \pm 0.071$  (tabell 1). Laksen hadde morfologiske trekk som tilsa at fisken var presmolt. Lengde i forhold til vekt er vist i figur 1.

**Tabell 1.** Gjennomsnittslengder, vekt og K-faktor beregnet for fisk (n=72) prøvetatt i forbindelse med avslutningen av forsøket.

	Lengde cm	Vekt g	K-faktor
Gjennomsnitt	18.8	62.8	0.936
Standard avvik	1.7	15.4	0.071
Minimum	11.6	14.4	0.802
Maksimum	22.8	99.1	1.126



**Figur 1.** Sammenheng mellom lengde og vekt prøvetatt i forbindelse med avslutningen av forsøket.

## 2.3 Silikatlut

Flytende silikatlut (natriumsilikat eller vannglass ( $\text{Na}_2[\text{Si}(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) ble levert av AKZO-PQ. Løsningen består av kolloidale natrium silikater.  $\text{Na}_2\text{O}$ - utgjør  $8.3 \pm 0.3\%$  av løsningen, mens  $\text{SiO}_2$ - utgjør  $27.4 \pm 0.3\%$ . I fortynnede løsninger foreligger silikatandelen som relativt enkle kiselure-ioner;  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  og  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ . Ved surgjøring kan det dannes kolloidale udefinerte partikler. Silikatlut gir en sterkt basisk reaksjon og har i konsentrert form en pH på 11.5.

## 2.4 Forsøksoppsettet

For silikat konsentrasjoner lavere enn 150 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  ble fisk eksponert i gjennomstrømmende vann med kontinuerlig dosering av silikat. For silikat konsentrasjoner høyere enn 1000 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  ble fisk eksponert i kar uten vanngjennomstrømning. Vannet i eksponeringskaret ble i disse tilfellene luftet ved bruk av akvarieluftere. Denne forsøksløsningen ble valgt for å unngå å måtte bruke mer enn 800 kilo silikatlut som ville vært nødvendig dersom gjennomstrømning skulle benyttes i alle planlagte eksponeringsnivåer. Eksponering i kar med lufting av vannet vil p.g.a. økt stress heller over- enn underestimere dødeligheten. Eksponeringstiden var 5 døgn.

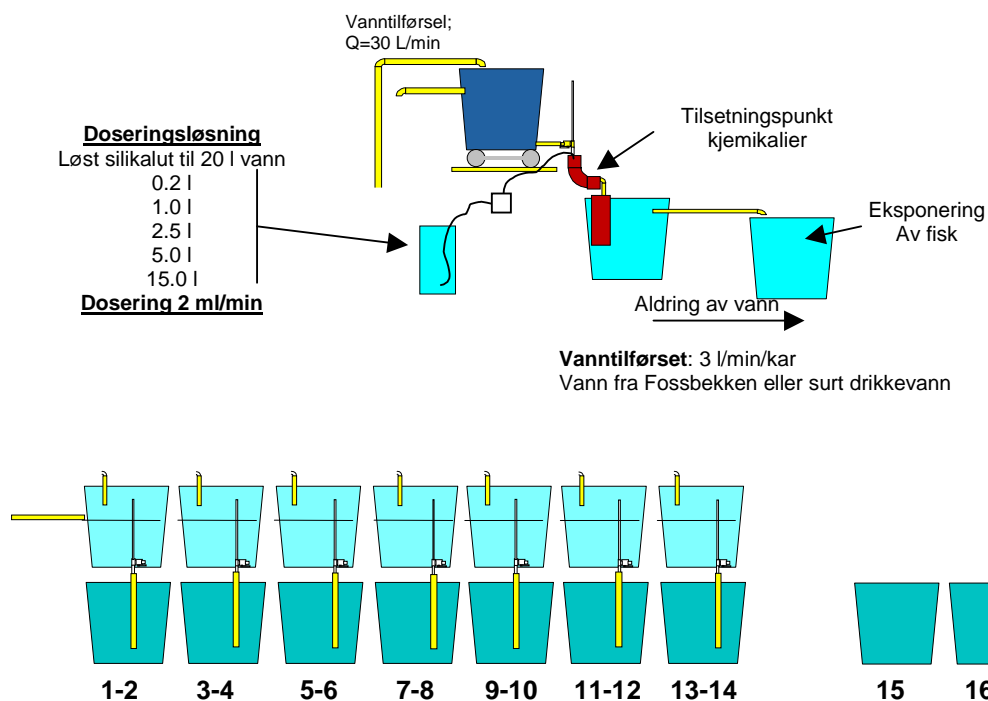
### **Eksponeringsoppsett - kontinuerlig dosering**

Laksemolten ble eksponert i 90 L svarte kar med 60 L vannvolum. Alle kar mottok en kontinuerlig vannstrøm (3 L/min) med selvfall fra et utjevningsbasseng plassert høyere enn eksponeringskarene (figur 2). Fra utjevningsbassenget ble vannet ledet i rør frem til en vanntilførselsregulator for deretter å bli ledet til et blandekar (1 L) fylt med luftelagere. Silikatlut ble dosert (2 ml/min) og blandet inn i vannstrømmen i blandekaret slik at silikat konsentrasjonen ble økt med 3, 15, 40, 80 og 150 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$ . Herifra ble vannet ledet til en 3 liter beholder som også var fylt med luftelagere. Denne prosedyren sikrer at alt vannet blandes med tilsetningskemikaliene. Fisk ble eksponert i to påfølgende kar, hvor hvert kar hadde en teoretiske oppholdstid på 20 minutter.

### **Eksponeringsoppsett – engangs dosering**

To kar ble fylt med 60 L surt vann. Karene ble tilført silikatlut til en konsentrasjon på hhv 1000 og 4000 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  1 time før fisken ble satt inn i karene. Vannet ble kontinuerlig luftet ved hjelp av en akvariepumpe.

## Forsøksoppsett; silikat overdosering



### Karbenevne

Kar 1-2, 3-4:	3 mg SiO <sub>2</sub>
Kar 5-6:	15 mg SiO <sub>2</sub>
Kar 7-8:	40 mg SiO <sub>2</sub>
Kar 9-10:	80 mg SiO <sub>2</sub>
Kar 11-12:	150 mg SiO <sub>2</sub>
Kar 13-14:	Surt drikkevann; 2 mg SiO <sub>2</sub>
Kar 15:	1000 mg SiO <sub>2</sub>
Kar 16:	4000 mg SiO <sub>2</sub>

**Figur 2.** Prinsippskisse over forsøksoppsettet. Oppholdstiden i eksponeringskarene var på 20 minutter. Vann fra kar 15 hadde en akkumulert oppholdstid på 40 minutter.

## 2.5 Prøvetaking og analysemetoder

### 2.5.1 Fisk

Dødelighetsutviklingen ble fulgt over 6 døgn.

Forut for prøvetaking etter 5 døgns eksponering ble fisken bedøvd med et lett slag (knipsing) mot hodet. Samtlige fisk ble veid til nærmeste tidels gram og lengdemålt (maksimal lengde naturlig utlagt) til nærmeste mm. Blodprøvene ble tatt fra kaudalårene med hepariniserte sprøyter og overført til eppendorfrør og sentrifugert ved 11000 rpm i 3.5 minutt. Plasma andelen av blodprøven ble deretter

overført til et 0.5 ml eppendorfrør og frosset ned for senere analyse. Hematokritt ble fastsatt direkte etter sentrifugering (Compur M 1100 mikrosentrifuge) i felt. Glukose ble analysert på helblod ved bruk av blodglukoseelektroder (Medisense) i felt.

Blodplasmakloridkonsentrasjon (plasma Cl) ble bestemt i laboratoriet ved hjelp av en Radiometer CMT-10 klorid-titrator etter tining. Før analyse ble prøvene sentrifugert i 30 sekunder og deretter ristet i 15 sekunder i en vibrator for å hindre feilanalyse på grunn av utfrysing av klorid fra prøven. Denne fremgangsmåten har vist seg å redusere måleavviket mellom 10 påfølgende analyser utført på samme prøve til under  $\pm 2$  mmol. Uten denne prosedyren kan spredningen innen en prøve være på inntil  $\pm 20$  mmol, med ca 5 mmol i gjennomsnitt (Kroglund upublisert).

Andre gjellebue på fiskens høyre side ble dissekert ut og lagt på forhåndsinnveide syrevaskede telleglass for bestemmelse av syrereaktivt aluminium ved LAK/IKB. Gjellen ble frosset ned i felt og transportert til laboratoriet i frosset tilstand. Ved laboratoriet ble hver prøve frysetørket og veid, før de ble oppløst i 10% HNO<sub>3</sub>. Oppløste gjeller ble målt for aluminium og silisium ved bruk av ICP. Resultatet angir konsentrasjon av Al eller Si ( $\mu\text{g/L}$ ) pr. g gjelle tørrvekt.

### 2.5.2 Vannprøver og analyser

Vannprøver ble innsamlet etter 1 og 5 dager eksponering. Vannprøvene ble analysert ved NIVA, Oslo.

Til måling av pH benyttes Metrohm titrator av typen Titrino E 702 SM med en kombinert glass-elektrode av typen GK 2401 fra Radiometer. Temperaturkorreksjon utføres med Metrohm temperaturprobe.

#### Silikat

Silikat i ferskvann bestemmes med Tecator Flow Injection Analyser (FIA). Den maksimale silikatkonsentrasjon som kan bestemmes uten fortykning av prøven er 8,0 mg/L SiO<sub>2</sub>. Nedre bestemmelsesgrense er 0,1 mg/L SiO<sub>2</sub>/L. Analysemetoden inkluderer ikke silisium som er sterkt bundet, f.eks som polymerer.

#### Aluminium

Syreløslig aluminium (AAI) vil være tilnærmet lik total aluminium og inkluderer aluminium som er tilgjengelig for kompleksbinding med pyrokatekolfiolettt etter syretilsetning (Norsk Standard, NS 4799). De to operasjonelt definerte aluminiumsfraksjonene reaktivt (RAI) og ikke-labilt aluminium (ILAI) i naturlig ferskvann ble analysert i henhold til Røgeberg og Henriksen (1985). Reaktivt aluminium gir et tilnærmet mål totalt monomert aluminium. Ikke-labilt aluminium gir et tilnærmet mål for organisk monomert aluminium. Differansen RAI-ILAI, kalt labilt aluminium (LAL), gir et tilnærmet mål på uorganisk monomert aluminium. Nedre bestemmelsesgrense er 5  $\mu\text{g/L}$ . Den maksimale aluminiumkonsentrasjon som kan bestemmes uten fortykning er 500  $\mu\text{g/L}$  Al.

#### Andre element

Hoved kationer og anioner ble analysert etter standard metode benyttet ved NIVA (jfr tabell 3).

## 2.6 Evalueringsgrunnlag

Forsøket har som formål å identifisere effektene av en akutt overdosering (f.eks ved at lagertanken revner, doseringspumpen feildoserer til maksimalkapasitet) samt effektene av langvarig (5 døgn) moderat overdosering. Dersom en lagertank revner vil utslippet være kortvarig, men dersom måleutstyr f.eks viser feil, vil overdoseringen kunne bli langvarig. I praksis vil volumet av lagertanken med silikat sette øvre grense for varighet av overdosering og for effekt av en eventuell overdose. Vel så viktig er vannkvaliteten som etableres etter at en lagertank har gått tom. Eventuell gjenlevende fisk kan da dø som følge av at vassdraget reforsures (surt vann i fravær av silikat) (tabell 2).

Evaluering av høyeste akseptable konsentrasjon av  $\text{SiO}_2/\text{L}$  i vannet baseres primært på måling av dødelighet. Fysiologiske skader vil sannsynligvis restitueres dersom overdosering opphører, eller forsterkes dersom silikatbehandlingen opphører og vannkvaliteten igjen blir sur. Før konklusjoner om effekt av overdosering kan trekkes må akkumulert prosentandel død fisk evalueres i forhold til eksponeringsvarighet og i forhold til utstrømningshastighet, dvs. med hvor lenge lagertanken med silikat vil kunne opprettholde et gitt overdoseringsnivå. Ved ethvert doseringsanlegg vil eksponeringstid (maksimal varighet av et utslipp) begrenses av mengden avgiftingskjemikalier tilstede i doseringsanlegget. Dette innebærer at høy overdosering må ha kort varighet, lav overdosering vil kunne ha lang varighet (tabell 2). I tabell 2 er følgende forutsetninger lagt til grunn for beregning av varighet av en mulig overdosering:

- ◆ Avgiftning oppnås med en silikatlutdose på 1.3 mg Si/L eller 2.8 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  (nominell dose).
- ◆ Prosentandelen  $\text{SiO}_2$  i doseringsløsningen (silikatlut) er på 27.4%
- ◆ Dette innebærer at det må doseres slik at konsentrasjonen i vannet blir 10.2 mg silikatlut/L for å tilføre vassdraget 2.8 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$ .
- ◆ Vannføringen i et tenkt modellvassdrag settes til 750 L/sek.
- ◆ Forbruket av silikatlut vil da være 460 g/min, 27 kg/time, 660 kg/døgn og 4,6 tonn/uke.
- ◆ Lagerbeholdningen for 2 ukers forbruk må være på 10 tonn. Omregnet til volum (egenvekt 1.363) vil dette kreve en lagertank på 7.4 m<sup>3</sup>.

**Tabell 2.** Estimert tid det vil ta å tømme en 10m<sup>3</sup> lagertank dersom det doseres fra 2.5 til 50 000 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  inn i en vannstrøm på 750 L/sekund.

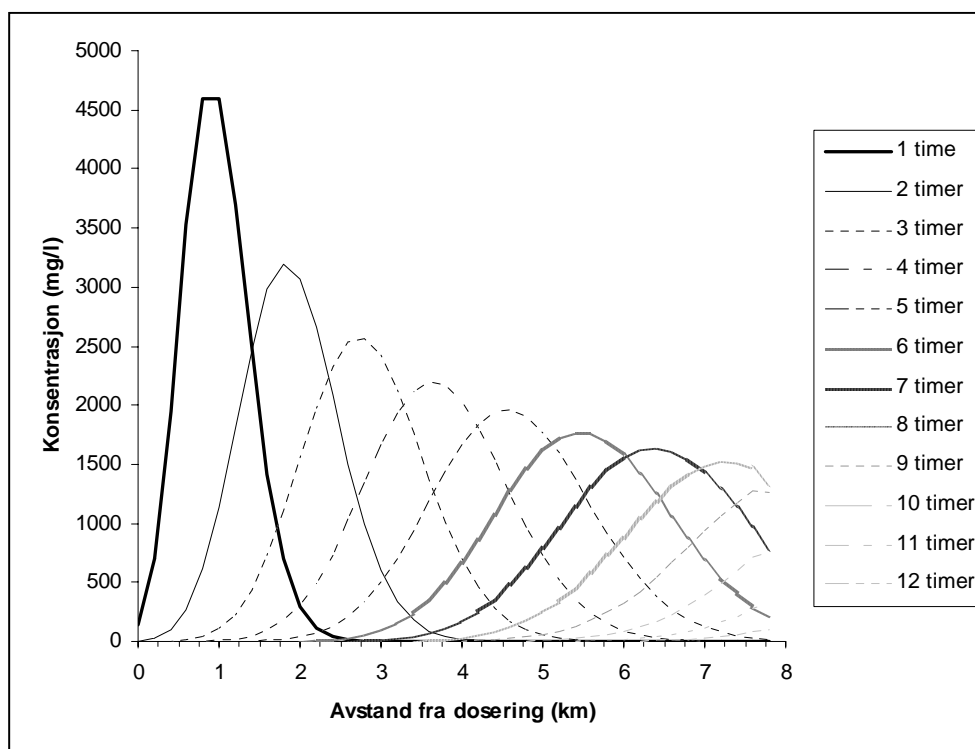
Dose	mg $\text{SiO}_2/\text{L}$ tilsatt	Lagertanken (14m <sup>3</sup> ) holder i
Normaldose	2.5	333 timer
x 2	5	170 timer
x 20	50	17 timer
x 200	500	1,7 timer
x 2 000	5 000	10minutter
x 20 000	50 000	1 minutt

Dersom hele lagerbeholdningen på 10 tonn lekker ut og tilføres vassdraget i løpet av 1-2 minutter vil det kunne oppnås en konsentrasjon på 50 000 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  ved en vannføring på 500 L/sek. Ved 20 ganger overdosering vil lagertanken gå tom i løpet av ett døgn. Dersom en 10m<sup>3</sup> lagertank får et hull på 10 cm i diameter vil det ta i størrelsesorden 1 time å tømme tanken forutsatt at hullet er på bunnen. Dersom hullet er høyere oppe vil ikke alt innhold renne ut og trykkforskjellene vil bidra til at avrenningen bli tregere. Etter at doseringsbeholderen er tømt vil vannkvaliteten nedstrøms anlegget raskt returnere til surt, "giftig" vann.

I figur 3 er det presentert resultat for transport og fortykning av silikatlut i et modellvassdrag basert på modellen WASP. Dersom en bedre hydrologisk evaluering skal utføres, trengs data på elveprofil og stigning, kulper, bakevjer og variasjon i bunnssubstratet samt mer nøyaktige anslag over utslippets varighet. Dette vil kreve en datainnsamling som langt overgår behovet i denne fasen av evalueringen. I figuren er det forutsatt at vannføringen er konstant (750 L/sekund) over hele vassdragets (8 km) lengde. Dersom vannføringen endres vil dette påvirke konsentrasjonene direkte; f.eks. dobbel vannføring gir en halvering av konsentrasjon på de ulike måletidspunktene og en halvering av vannføringen vil gi en dobling av konsentrasjon.

I modellen er det antatt at vannføringen er 750 L/sekund og at doseringstanken er på 10 m<sup>3</sup> eller 10.4 tonn og at hele beholdningen av silikatlut kan renne ut i løpet av 15 minutter. Dette vil gi en teoretisk maksimalkonsentrasjon være på 20000 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$ . Etter 1 time vil konsentrasjonen 1 km nedstrøms utslippsstedet maksimalt nå 4500 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  (figur 3). Dette konsentrasjonsnivået vil opprettholdes

mindre enn 1 time. Konsentrasjonsreduksjonen skyldes bakevjer innen vassdraget og forskjeller i transporthastigheter i ulike deler av vannsøylen. Utslippet blandes videre inn i et økende vannvolum med økende avstand fra utslippsstedet. Dette medfører at varigheten av pulsen øker med økende avstand fra utslippsstedet. Dersom målepunktet settes 4 km nedstrøms utslippsstedet vil silika-pulsen ikke påvises før etter 2 timer. Etter 3 timer vil konsentrasjonen øke til 700 mg SiO<sub>2</sub>/L, og øke videre til 2000 mg SiO<sub>2</sub>/L etter 4 timer. Deretter vil konsentrasjonen avta og kun være på 200 mg SiO<sub>2</sub>/L etter 7 timer. Dette innebærer i praksis at det vil måles minst 2000 mg SiO<sub>2</sub>/L på ethvert punkt i Tangedalselva og at denne konsentrasjonen opprettholdes i minst 1 time. Dersom vannføringen i vassdraget avtar vil fortynningen avta og maksimalkonsentrasjon øke. Dersom vannføringen øker avtar konsentrasjonen. Tilførsler fra sidebekker nedstrøms doseringsanlegget vil bidra til konsentrasjonsreduksjoner.



**Figur 3.** Illustrasjon av endring i konsentrasjon med økende avstand fra utslippsstedet.

Til vurdering av akseptable vs. uakseptable fiskeresponser i forhold til eksponeringsvarighet er følgende kriterier benyttet (tabell 3).

**Tabell 3.** Kriterier for evaluering av effekt i forhold til eksponeringstid benyttet i denne rapporten.

Dødelighet (%) eller påvist fysiologisk stress	I løpet av (eksponeringstid)	Evaluering
100	1 døgn	Uakseptabel
>0<50	3 døgn	Kritisk nivå, ikke akseptabelt
<20	5 døgn	Akseptabel dersom overvåking av doseringsanlegget kan reetablere normalsituasjon innen 5 døgn
Kun fysiologisk stress	5 døgn	Akseptabel dersom overvåking av doseringsanlegget kan reetablere normalsituasjon innen 5 døgn.

## 3. Resultat og diskusjon

### 3.1 Vannkjemi

#### 3.1.1 Surt råvann

Ubehandlet surt råvann hadde en pH mellom 5.0 og 5.3. Kalsiumkonsentrasjonen varierte omkring 1 mg Ca/L og humuskonsentrasjonen omkring 2 mg TOC/L. Konsentrasjonen av syrereaktivt Al var på ca 200 µg AAl/L. Av dette forelå ca 60 µg som kolloidalt eller partikulært Al (KAl), 140 µg som reaktivt Al (RAI) og 80 µg som labilt Al (LAl). Silikatkonsentrasjonen var på 0.9 mg SiO<sub>2</sub>/L (tabell 4). Vannkvaliteten må betraktes som giftig.

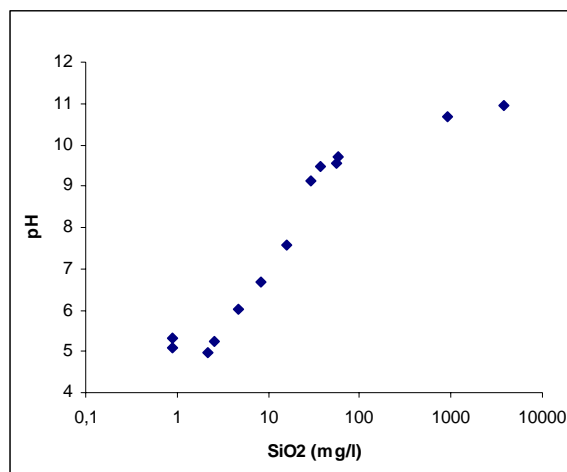
**Tabell 4.** Kjemisk sammensetning av ubehandlet drikkevann (sur råvannskilde) på Ims, våren 2000

Parameter	enhet	23. mars	27. mars	Parameter	enhet	23. mars	27. mars
pH		5.31	5.07	SiO <sub>2</sub>	mg/L	0.9	0.9
H <sup>+</sup>		4.90	8.51	K	mg/L	0.39	0.34
Ca	mg/L	1.11	1.23	Mg	mg/L	0.77	0.8
Alk	mmol/L	0.038	0.021	Na	mg/L	5.63	5.79
Kond	mS/cm	5.78	5.72	NO <sub>3</sub>	µg/L		102
AAI	µg/L	202	196	SO <sub>4</sub>	mg/L	2.8	2.8
KAl	µg/L	54	63	TOC	mg/L	2.2	2
RAI	µg/L	148	133	Tot-N	µg/L	235	185
ILAI	µg/L	61	58	Tot-P	µg/L		
LAI	µg/L	87	75	NH <sub>4</sub> -N	µg/L	29	<5
Cl	mg/L	12.8	12.8	ANC	µekv/L	-39	-54

#### 3.1.2 Vannkjemiske endringer som følge av tilsetning av silikat

Forbruket av doseringsmiddel var som beregnet (14.5 L i løpet av 5 døgn ved en kontinuerlig dosering på 2 ml/min). De målte silikatkonsentrasjonene tilsvarte den forventede økningen i karene ved første prøvetaking, men var lavere ved andre prøvetaking. Dette kan skyldes at silikatlutforbindelsen påvirket kvaliteten til pumpeslangene over tid slik at disse etterhvert ga mindre utdosert volum/tidsenhet. Ettersom totalforbruket av stamløsning var som beregnet har underdoseringen sannsynligvis ikke pågått over lengre tid, og resultatet vurderes som akseptabelt selv om kontrollen med dosen sviktet. Det er også mulig at det dannes Si-forbindelser som ikke inkluderes i analysen. Dette forklarer i såfall ikke forskjellene i målt konsentrasjon mellom 1. og 2. prøvetaking.

Det var en klar sammenheng mellom økningen i silikat og pH (figur 4). I kar tilsatt 40 mg SiO<sub>2</sub>/L eller mer, blir pH høyere enn 9. Dette vil være pH-nivåer som i seg selv vil kunne skade fisk.



**Figur 4.** Sammenheng mellom målt silikat konsentrasjon og pH i karene.

**Tabell 5.** pH, konduktivitet, silikat ( $\text{SiO}_2/\text{L}$ ) og målt konsentrasjon av ulike aluminiumsfraksjoner. \* markerer at silikattilsetningen eller pH påvirket analysen og de målte verdiene ble forkastet.

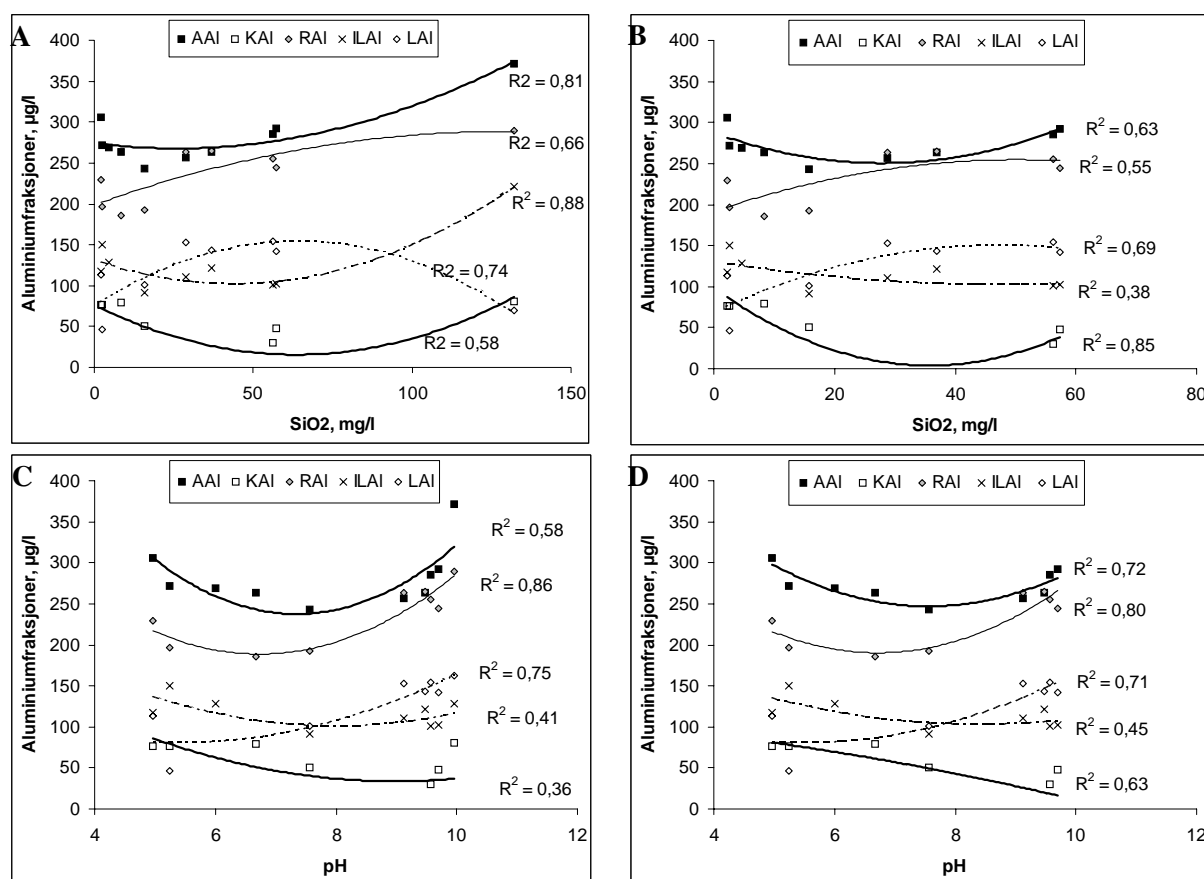
	Dato	Estimert tilsetning av $\text{SiO}_2$	pH	Kond	$\text{SiO}_2$	AAI	KAI	RAI	ILAI	LAI	% LAI av AAI
Kar 14	22.mars	0	4,89								
	23.mars		5,31	5,78	0,9	202	54	148	61	87	59
	27.mars		5,07	5,72	0,9	196	63	133	58	75	56
kar 2	22.mars	3									
	27.mars		5,25	5,81	2,6	272	76	196	150	46	23
kar 4	22.mars	3	5,92								
	23.mars		6,01	5,64	4,7	269	126	143	128	15	10
	27.mars		4,97	5,9	2,2	306	76	230	117	113	49
kar 6	22.mars	15	7,98								
	23.mars		7,56	6,57	15,7	243	50	193	92	101	52
	27.mars		6,67	6,2	8,3	264	79	185	167	18	10
kar 8	22.mars	40	9,45								
	23.mars		9,47	8,42	37	264	-1	265	121	144	54
	27.mars		9,13	7,77	28,8	256	-7	263	110	153	58
Kar 10	22.mars	80	9,62								
	23.mars		9,69	10,3	57,4	292	48	244	102	142	58
	27.mars		9,56	10,2	56,3	285	30	255	101	154	60
Kar 12	22.mars	150	9,90								
	23.mars		9,96	17,3	132	371	81	290	221	69	24
	27.mars										
Kar 15	22.mars	1000									
	23.mars		10,69	110	897	*	*	*	*	*	
Kar 16	22.mars	4000									
	23.mars		10,97	438	3790	*	*	*	*	*	

Totalkonsentrasjonen av syrereaktiv Al i råvannet var stabil omkring 200 mg AAI/L. Al-konsentrasjonene i alle karene var imidlertid signifikant forhøyet (50-170  $\mu\text{g}$  AAI/L) i forhold til råvannet og varierte overraskende mellom karene (240 og 370  $\mu\text{g}$  AAI/L). Årsaken til økning i syrereaktivt Al er uklar ettersom alle eksponeringskarene mottok det samme råvannet (tabell 5). Økningen i AAL med økende silikatdose kan skyldes kontaminasjon fra silikatluten eller mobilisering av Al gjennom pH-økningen. Mobilisering kan innebære av Al bundet til karvegger mm. Det må undersøkes om silikatlut løsningen inneholder aluminium.



Variasjonen i Al-konsentrasjonen i de ulike karene kan også skyldes at det dannes Al-Si-forbindelser eller Al-former som ikke inkluderes i analysene (kolloidalt, partikler) i pH-området 6-9. Når pH i vannet er nær nøytralt eller basisk, og overskudd av silisium er stort i forhold til aluminium, er det optimale forhold for å danne bunnfelling (Lind og Hem, 1975). Effekten burde derved øke med Si-tilsetning. Konsentrasjonen av Al synes derimot å være lavere for SiO<sub>2</sub> konsentrasjoner i området 10-40 mg SiO<sub>2</sub>/L enn det som ble målt ved høyere eller lavere SiO<sub>2</sub> tilsetninger. Tar en hensyn til 10 % usikkerhet er dette ikke signifikant

Sammenhengene mellom konsentrasjonen av SiO<sub>2</sub> og ulike Al-fraksjoner er vist i figur 5. I Figur 5B og D er aluminiumsverdiene målt ved 150 mg SiO<sub>2</sub>-tilsetning ekskludert som følge av økende måleusikkerhet ved høy SiO<sub>2</sub> tilsetning. Resultatet antyder at tilsetningen av silikatlut fra 3 til 80 mg SiO<sub>2</sub>/L påvirket fraksjonsfordelingen til Al. I råvannet forelå ca 40 % av syrereaktivt Al som labilt Al (Tabell 4). Ved tilsetning av 3-15 mg SiO<sub>2</sub>/L økte pH til 6-6.7. Kolloidalt Al økte, mens labilt Al avtok til 6-7%. Ved økende tilsetning av SiO<sub>2</sub> og økende pH (fra 7.5 til 9.7) økte LAI til nær 50% av syrereaktivt Al. Denne økningen i LAI etter pH-justering til pH omkring 7 er tidligere registrert i blandinger av sjøvann og surt aluminiumsrikt vann (Kroglund *et al.*, in prep). Resultatet antyder at ved pH 7.6-9.7 kan en vesentlig andel aluminium bli holdt igjen i ionebytteren og derved bli målt som LAI. I tillegg kan høymolekylære Al-Si-forbindelser dannes. Al-former som tilbakeholdes i en kationbytter ved høy pH må derfor ikke forveksles med lavmolekylære kationiske Al-former som bindes til ionebytteren ved lave pH-verdier. Videre synes konsentrasjonen av kolloidalt Al (KAI) å være påvirket av silikattilsetningen.



**Figur 5.** Sammenhenger mellom målte aluminiumsfraksjoner og silikatlut tilsetning (A og B) og pH (C og D). I figur B og D er høy silikattilsetning ekskludert fra figuren på grunn av mulige analytiske problemer forbundet med høy pH. Sammenhengene er basert på 2. grad polynom. R<sup>2</sup>-verdiene er vist.

### **Konklusjon**

Tilsetning av silikatlut utover nominell dose vil gi pH verdier som i seg selv kan være akutt giftige (Rosseland, 1956). Videre, når pH øker til over 8, vil høy pH også kunne medføre at aluminium igjen blir giftig, (Freeman og Everhart, 1971; Burrows, 1977; Skogheim et al. 1987). Aluminium som holdes igjen på en ionebytter på tross av at pH er høy vil registreres som en økning i LAl. Tidligere forsøk med Al-26 og Si-32 tracere har vist at høymolekylære relative stabile Al-Si-forbindelser dannes etter pH-økning (Salbu in prep), men at disse fortsatt kan holdes tilbake av ionebytterresin. Al-specier som fanges opp av ionebytterresinet ved høy pH må derfor ikke forveksles med labile kation-former av Al som foreligger ved lav pH. En annen forbindelse som endrer form ved økende pH er ammonium ( $NH_4$ ) som går over til giftig ammoniakk ( $NH_3$ ) (se bl.a. Rosseland 1999). I dette forsøket, og normalt ellers i naturen, var ammoniumkonsentrasjonen så lav at ammoniakk ikke kunne ha påvirket fisken negativt.

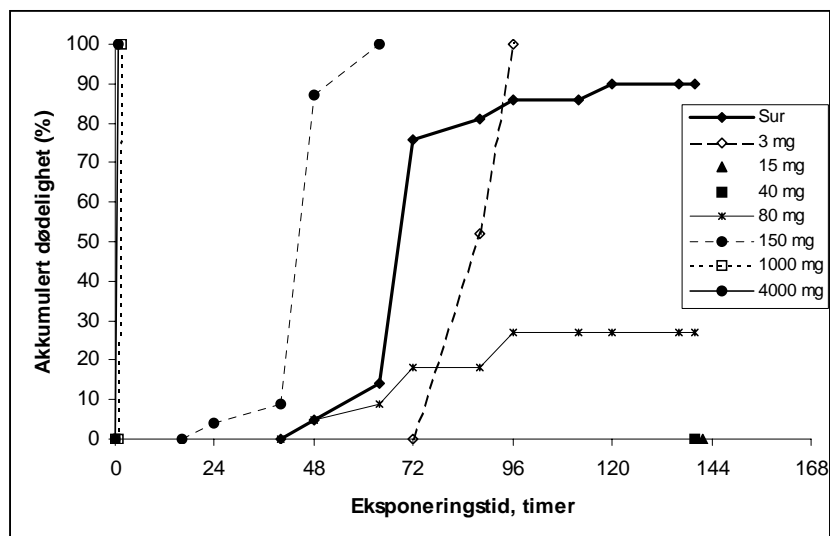
## **3.2 Fisk**

### **3.2.1 Referansefisken**

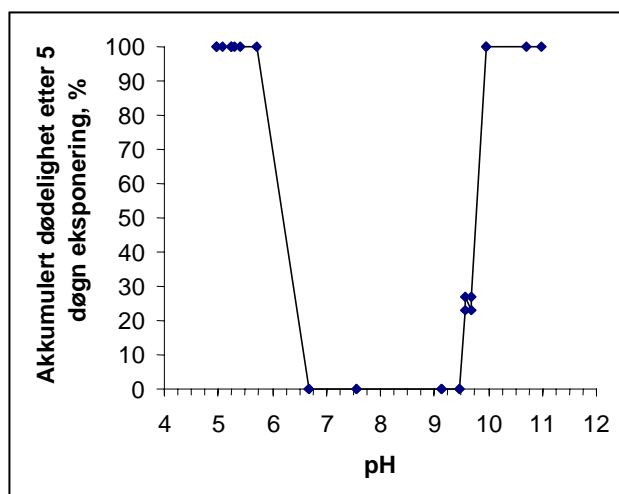
Forsøksmaterialet hadde tilfredsstillende fysiologisk status ved forsøksstart. Referansefisken hadde normal glukose (<6 mmol) og plasmaklorid (>130 mmol), mens hematokritt nivået var svakt forhøyet i forhold til forventet normaltstand (30-40 mmol). Det ble målt mellom 10 og 20  $\mu$ g Al/g gjelle tv. Dette er nivåer som også tidligere er målt på fisk eksponert til vann fra Imsavassdraget, men høyere enn det som betraktes som bakgrunnsnivået for gjelle-Al. Basert på et stort antall gjeller fra ulike referansevassdrag samt oppdrettsanlegg (Rosseland m.fl. 2000) er grensen for "ingen entydig akkumulering" satt til <10  $\mu$ g Al/g gjelle tv. Vannkilden til forskningsstasjonen mottar noe surt vann fra bekker i nedslagsfeltet som gir opphav til økning i syreraktivt Al i vassdraget, og som er den sannsynlige årsaken til en moderat akkumulering av gjelle-Al. Konsentrasjonen hadde sannsynligvis ingen negativ effekt på smoltifiseringen våren 2000 (Kroglund og Finstad, upublisert data, akklimeringsprosjektet).

### **3.2.2 Dødelighet**

Fisk eksponert i det sure råvannet døde raskt og innen 3 døgn var 80% død (figur 6, tabell 6). To individer overlevde frem til forsøksavslutning. I kar tilsatt silikat ble det påvist 4 ulike reaksjoner, knyttet til 3 ulike giftighetsnivåer. I kar tilsatt 1000 mg  $SiO_2/L$  eller mer, døde all fisk innen 1.5 timer. I karene tilsatt 80 og 150 mg  $SiO_2/L$  døde henholdsvis 23 og 100 % i løpet av forsøksperioden, men dødelighetsutviklingen varte over døgn, ikke timer som registrert ved doser høyere enn 1000 mg  $SiO_2/L$ . pH var under disse forholdene høyere enn pH 9.5 (figur 7). I kar tilsatt mellom 15 og 40 mg  $SiO_2/L$  døde ingen av fiskene i løpet av forsøksperioden. pH i disse karene var fra 6.5 til 9.2 (figur 7). I karet med kun 3 mg  $SiO_2/L$  (tilsatt 2 mg  $SiO_2/L$ ) døde også fisken i løpet av forsøksperioden. Denne dødeligheten var ikke forventet, men skyldes sannsynligvis for liten silikattilsetning i forhold til konsentrasjonen labilt Al tilstede i vannet og resultant pH (pH lavere enn 6). Dette skyldes således underdosering, ikke overdosering av silikat.



**Figur 6.** Akkumulert dødelighet i eksponeringskarene (nivå 2) i løpet av forsøksperioden



**Figur 7.** Dødelighet i forhold til pH i eksponeringskarene.

#### **Konklusjon konsentrasjoner høyere enn 1000 mg SiO<sub>2</sub>/L**

SiO<sub>2</sub> konsentrasjoner på 1000 mg/L eller høyere er uakseptable dersom eksponeringen varer mer enn minutter. Allerede etter 5 minutter var fisken tydelig påvirket og prøvde å komme seg ut av karet. Innen 1 time var all fisk død eller døende. Dersom utslippets varighet er vesentlig kortere enn 5 minutter vil fisken trolig kunne restitueres. For å være sikker, basert på intensiteten av responsen i dette forsøket, må restitueringsforsøk som angir varslings- og tiltaksgrenser utføres for å etablere vassdragsspesifikk dosering med silikatlut.

#### **Konklusjon konsentrasjoner mellom 80 og 1000 mg SiO<sub>2</sub>/L**

150 mg SiO<sub>2</sub>/L forårsaket en tiltagende dødelighet etter 20 timer eksponering, og 100% av fisken var død innen 2.5 døgns. Eksponering til halvparten av denne dosen resulterte i at ingen fisk døde i løpet av de to første eksponeringsdøgnene, men deretter tiltok dødeligheten og var på ca 30 % i løpet av 5 døgns. Begge dosene representerer "kraftige" overdoseringer hvor en 10m<sup>3</sup> doseringsbeholder beregnet

til å vare i ca 3 uker ville tømmes i løpet av timer Dette innebærer at lagertanken går tom før overdoseringen resulterer i dødelighet.

#### **Konklusjon konsentrasjoner lavere enn 50 mg SiO<sub>2</sub>/L**

Ingen fisk døde i løpet av fem døgn eksponeringstid ved henholdsvis 15 og 40 mg SiO<sub>2</sub>/L. Begge konsentrasjonsnivåene tilsvarer en situasjon hvor doseringsbeholderen ville tømmes på under 3 døgn, eller vesentlig raskere enn forventet.

#### **Konklusjon, 3 mg SiO<sub>2</sub>/L**

I kar tilført "anbefalt konsentrasjon" av silikatlut ved avgifting av sure vassdrag døde fisken i løpet av eksponeringsperioden. Denne dødeligheten skyldes for liten silikattilsetning ved den gitte råvannskvaliteten, og derved fortsatt tilstedeværelse av giftige tilstandsformer av Al. Forsøket illustrerer betydningen av å fastsette stedsspesifikke konsentrasjonsnivåer, og at anbefalte nivåer for ett vassdrag kan være utilstrekkelig eller uegnet for andre vassdrag.

#### **Samlet konklusjon**

*Med unntak av ekstremkonsentrasjoner av silikat (>500 mg SiO<sub>2</sub>/L) vil ikke overdosering medføre dødelighet innen 2 døgn. Dødeligheten var tiltakende med økende overdosering. Dette innebærer at det er sannsynlig at doseringsbeholderen går tom før overdosering medfører dødelighet. Fravær av silikatbehandling av vannet, slik at vannet reforsures, vil deretter kunne medføre dødelighet. Ettersom den høye dødeligheten verken var relatert til høye konsentrasjoner av aluminium eller silikat på gjellene (se senere) synes dødeligheten å være forårsaket av høy pH og ikke aluminium eller silisium.*

### **3.2.3 Fysiologisk respons**

#### **Plasmaklorid, hematokrit og glukose**

Referansefisken hadde normale plasmaklorid-nivåer. I kar 7 og 8 var konsentrasjonen av plasmaklorid svakt lavere enn grensen for ingen entydig effekt satt til 120 mmol. I kar 5 og 6 samt 9 og 10 var konsentrasjonen vesentlig lavere, og lavere enn 110 mmol. Det var ikke signifikante forskjeller mellom gruppene på grunn av stor spredning i tallverdiene.

Hematokritnivået var moderat forhøyet utover normaltilstand (35-45%) i samtlige kar tilført vannglass. Blodglukosennivået var betydelig høyere enn normaltilstanden (4-6 mmol). Alle blodparametrene antyder at fiskene levde under suboptimale betingelser. Ettersom fisken døde ved lav konsentrasjon vannglass hadde ingen av fiskene i forsøket en kvalitet som antydte "ingen effekt". Alle forsøksgruppene med unntak av referansefisken responderte negativt.

#### **Konklusjon**

*Overdosering av silikatlut til over ca. 15 mg SiO<sub>2</sub>/L (7 ganger overdose) eller pH rundt  $\geq 8$ , vil kunne påføre laksesmolt fysiologisk stress med mulighet for permanent eller tidsavhengig nedsatt livsfunksjon dersom overdoseringen opprettholdes utover 5 døgn. Ved høyere doser (>100 mg SiO<sub>2</sub>/L) vil total dødelighet kunne oppstå etter timer til få dagers eksponering, avhengig av konsentrasjonen og resultant pH. Høy dødelighet hos laksefisk ved pH>9 er tidligere dokumentert i andre forsøk (se bl.a. Rosseland, 1956). Konsentrasjoner på 100 mg SiO<sub>2</sub>/L eller mer vil gi pH verdier hvor dødelighet kan inntre. Resultatet fra forsøket antyder at det kan være relevant å undersøke effekt av overdosering også ved bruk av tradisjonell kalking. Fokus i forsøksaktiviteten de siste 10 årene har gått på å undersøke hvor "lav pH" kan være uten å forårsake negative responser. Det er ikke blitt undersøkt effekter av pH (effekter pH har på aluminium) i pH intervallet 6.5 til 8.5 (pH grense ved bruk av kalk).*

*Ettersom vi ikke eksponerte laksesmolt til driftsvannet i svarte stamper kan vi ikke uten videre skille kar-effekter fra vannkvalitetseffekter. Å etablere en slik "god-vanns" referanse var ikke praktisk gjennomførbart innenfor budsjetttrammene til prosjektet. Erfaringer fra forsøk utført de siste 15 årene tilsier at eksponering av laksesmolt i svarte eller mørkfargede stamper ikke ""stresser"" fisken dersom*

vannkvaliteten er god, jfr. Kroglund og Staurnes (1999), Skogheim m.fl. (1986, 1987). Det at vi manglet denne kontrollen svekker, etter vår mening, ikke konklusjonen.

### 3.2.4 Gjelle-Al

Konsentrasjonen av aluminium og silisium i gjeller ble målt for fisk som overlevde eksponeringsperioden (5 dager), samt på laksesmolt hentet i oppdrettskarene på forskningsstasjonen (Ref.start og Ref.slutt). Forsøksfisken hadde  $9 \pm 2$   $\mu\text{g Al/g}$  gjelle tv og  $6 \pm 3$   $\mu\text{g Si/g}$  gjelle tv ved forsøksstart (tabell 6). Konsentrasjoner vesentlig høyere enn dette må betraktes som en akkumulering.

Silikatkonsentrasjonen målt på gjellene etter eksponering i surt råvann var på  $25 \pm 20$   $\mu\text{g Si/g}$  gjelle tv. Fisk eksponert i det sure råvannet akkumulerte således silisium. Kilden til denne Si-akkumuleringen må være i det sure råvannet ettersom denne fisken ikke var eksponert i vann hvor silikat var tilsatt. 25  $\mu\text{g Si/g}$  gjelle tv betraktes derfor som bakgrunnsverdi for eksponeringsperioden. Basert på denne bakgrunnsverdien ble det målt økte silikatkonsentrasjoner kun i kar tilsatt 15 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  (pH 7.7-8.0), mens fisk prøvetatt fra kar tilsatt 40 og 80 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  hadde gjelle-Si konsentrasjoner nært bakgrunnsnivået. All fisk eksponert ved lavere og høyere  $\text{SiO}_2$  konsentrasjoner døde. Basert på foreliggende materialet, synes ikke silisium å akkumuleres på gjellene i nevneverdig grad, og var derfor med rimelig sannsynlighet ikke i seg selv årsaken til fiskedøden. Det ble antatt før forsøksstart at reaktive Si-former kunne akkumuleres på gjellelev. Forsøksresultatene tyder på at dette ikke var tilfellet.

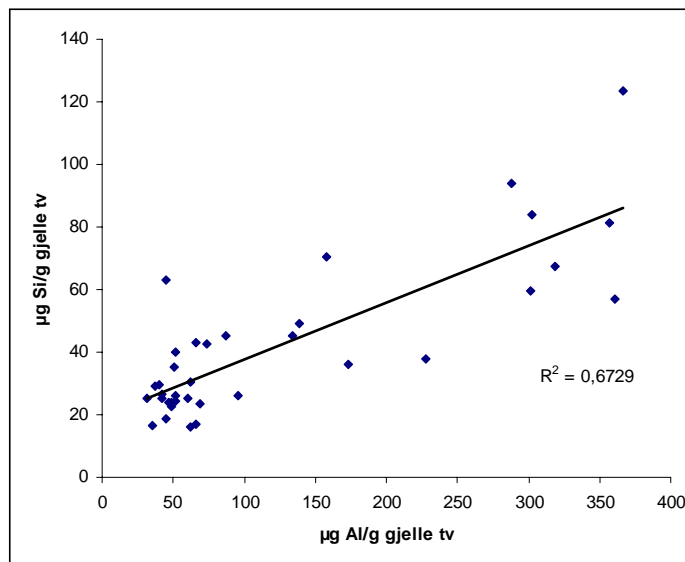
Innen 3 døgn fra forsøksstart var de fleste fiskene eksponert i surt råvann død. De to gjenlevende fiskene hadde etter 5 døgn  $1041 \pm 232$   $\mu\text{g Al/g}$  gjelle tv, dvs svært høye gjelle-Al konsentrasjoner. Dette, sammen med de målte konsentrasjonene av labilt aluminium i forsøksvannet (80  $\mu\text{g Al/L}$ ) tyder på at vannkvaliteten var svært giftig og betydelig giftigere enn vannkvaliteten har vært i tidligere forsøk i Tangedalselva (Åtland m.fl., 1997). Tilsetning av silikatlut til råvannet reduserte Al-avsetningen på gjeller i vesentlig grad.

Det var klar sammenheng mellom akkumulering av silikat og akkumulering av Al på gjellene (figur 8), mens både gjelle-Al og gjelle-Si avtok med økende silikattilsetning. De relativt høye Al- gjelle verdiene fra fisk i kar 7 og 8 tilsa at underdosering var et problem; det er sannsynlig at 3 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  var for lavt til å avgifte vannet. Relativt høye konsentrasjoner av gjelle-Al ble også målt på fisk eksponert i kar tilsatt 15 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  (pH 6.7 – 8.0). Deretter avtok konsentrasjonen med økende silikat tilsetning. Dette tyder på at aluminium som forventet ble mindre reaktivt overfor gjellelev med økende tilsetning av silikatlut. Akkumulering av gjelle-Al ved 15 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  kan likevel tyde på at avgiften ikke foregår så raskt som forventet når pH er høy. Forsøksvannet hadde vesentlig høyere pH enn det som har vært normalt å benytte i tidligere forsøk. En kan imidlertid heller ikke utelukke at avsetning av eventuelle Al-Si- forbindelser på gjelle ved høy pH kan medføre mindre alvorlige effekter for fisken enn avsetning av Al-hydroxypolymere som er gelatinøse. Det bør også undersøkes om tilsvarende akkumulering av aluminium på gjeller skjer dersom vann kalkes til pH 8.

### Konklusjon

*Tilsetning av silikatlut til råvannet reduserte Al-avsetningen på gjeller. Konsentrasjonen målt på fisk eksponert i ubehandlet surt vann var på 1000  $\mu\text{g Al/g}$  tv, mens konsentrasjonene målt i de ulike behandlingsgruppene aldri oversteg 300  $\mu\text{g Al/g}$  tv. Dannelse av Al-Si-forbindelser fører til at Al – polymerer (som dannes ved pH-økning) reduseres. Samtidig skal gjelle-reaktiviteten for Al reduseres. Det var klar sammenheng mellom akkumulering av silikat og akkumulering av Al på gjellene (figur 8), mens både gjelle-Al og gjelle-Si avtok med økende silikattilsetning,. Relativt sett var det forventet at gjelle-Al konsentrasjonen skulle være betydelig lavere ved høy pH enn det som ble målt. Anrikningen kan skyldes avsetning av Al-Si-forbindelser (2:1 ved høye  $\text{SiO}_2$ -tilsetninger og pH 9.1-9.7, 4:1 ved lavere tilsetninger og pH 6.6-8.0) Så langt kan vi heller ikke utelukke at noe aluminium gjennomgikk en polymerisering (som følge av pH økningen) og forble gjelle reaktivt på tross av høy*

silikatkonsentrasjon. Fysiologisk effekt av gjelleavsetning kan imidlertid være avhengig av formen som avsettes, og det er rimelig å tro at Al-hydroxypolymere kan ha en sterkere kloggingseffekt enn avgrensede Al-Si-strukturer. Avsetningsformen, mekanismen og effekten bør derfor undersøkes nærmere.



**Figur 8.** Sammenhengen mellom gjelle silisium og gjelle aluminium hos fisk som overlevde 5 døgn eksponering i ulike vannkvaliteter (se tabell 4).

**Tabell 6.** Akkumulert dødelighet (%), lengde og vekt, blodkjemi (glukose, hematokritt og plasmaklorid), gjellealuminium og gjellesilisium målt på laksesmolt i karhallen (ref.start ved oppstart og ref.slutt etter 5 døgn) samt på laksesmolt som overlevde 5 døgn eksponering i surt vann behandlet med silikatlut (3 til 2000 mg SiO<sub>2</sub>/L). (Se Tabell 4 for vannkjemiske forsøksbetingelser). Resultater fra kar med 20 og 40 minutters oppholdstid er presentert

	SiO <sub>2</sub> Tils.	pH nivå	Timer til 100% død	Død (%)	N=	Vekt g	Lengde cm	Glukose mmol	Hemato- kritt %	Plasma klorid mmol	Al µg/g gjelle	Si µg/g gjelle
Ref. start		6.3		0	6	67.6±3.7	19.5±0.4	5.6±0.5	47.5±6.2	143±6	9±2	6±3
Ref. slutt		6.3		0	6	52.2±14.8	17.4±1.4	5.2±0.7	44.6±5.2	138±4	17±6	6±4
Sur 13.	0	5.1	88	100								
Sur 14.	0	5.1	>112	90	2	28.4±19.8	14.1±3.5	11.3		1041±232		25±20
Kar 1	3	5.3	88	100								
Kar 3	3	5.0	112	100								
Kar 4	3	5.0	96	100								
Kar 5	15	6.7		0	6	73.9±19.5	19.7±1.9	13.3±2.2	52.7±11.0	108±13	230±91	53±15
Kar 6	15	6.7		0	6	55.9±12.4	17.9±1.4	13.8±2.9	57.0±10.5	101±11	280±111	79±32
Kar 7	40	9.1		0	6	61.2±16.8	19.0±1.8	12.1±2.1	49.4±3.8	117±11	47±12	30±17
Kar 8	40	9.1		0	6	63.9±14.5	19.2±1.3	12.1±2.2	48.0±2.2	116±8	54±9	21±4
Kar 9	80	9.6	>112	23	6	64.8±17.9	18.8±1.8	13.8±1.1	43.8±7.2	108±9	54±24	29±7
Kar 10	80	9.6	>112	27	6	63.9±13.7	18.2±1.2	14.0±1.8	51.8±3.2	103±16	76±31	39±8
Kar 11	150	9.9	48	100								
Kar 12	150	9.9	64	100								
Kar 15	1000	10.7	1,5	100								
Kar 16	4000	11.0	1,0	100								

### **3.3 Bør man starte silikatbehandling av Tangedalselva?**

Forsøket som her er beskrevet skal danne grunnlag for en beslutning om man skal starte nøytraliseringsforsøk med silikatlut i Tangedalselva. De planlagte forsøkene skal gi driftserfaring ved dosering over lang tid, og samtidig gi viktig erfaringsmateriale fra virkningen på det biologiske mangfoldet i det berørte området. Resultatene fra overdoseringsforsøket beskrevet i denne rapporten, innebærer at dersom man sikrer nærområdet rundt lagertanken med silikatlut for å forhindre direkte utstrømning til vassdraget ved et eventuelt tankbrudd, vil det være små betenkeligheter ved bruk av silikatlut ved dosering til et vassdrag mht. dødelighet for laks. Det må bemerkes at forsøket med overdosering av silikat bør gjentas i de vassdrag hvor silikatdosering utføres som et tiltak, for å skaffe til veie vassdragsspesifikke grenseverdier. Videre bør ”doseringsmål” etableres. Denne rapporten har vist at underdosering er like uheldig som overdosering. Overdosering vil i tillegg være økonomisk uheldig. Optimal vassdragsspesifikk dose bør etableres som en del av et fremtidig tiltak. Det er grunn til å tro at den økende dødeligheten med økende dose silikatlut som ble målt, ikke skyldes silikat, men økning i pH.

Akkumuleringen av aluminium på gjellene på tross av pH verdier høyere enn 6 kan tyde på at et ”for høyt” pH-nivå etter tiltak også kan være skadelig jfr responser når pH-målet underskrides. Fordi det kan hende at overdosering med kalk er like ”uheldig” som overdosering med silikat i pH intervallet 6 til 8, bør effekter av en kortvarig eller kronisk overdosering av både silikat og kalk, og langtidseffekter av slike episoder, undersøkes nærmere.

**Basert på vår erfaring så langt, anbefaler vi oppstartning av silikatforsøk i Tangedalselva.**

## 4. Referanser

- Birchall, J.D., C. Exley, J.S. Chappel and M.J. Phillips. 1989. Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters. *Nature* 338, 146 - 148.
- Burrows, W.D. 1977. Aquatic aluminium: Chemistry, toxicology and environmental prevalence. *CRC Crit. Rev. Environ. Control* 7; 167-216.
- Exley, C., J.K. Pinnegar and H. Taylor. 1997. Hydroxyaluminiumsilicates and acute aluminium toxicity in fish. *J. Theor. Biol.* 189: 133-139.
- Freeman R.A. and W.H. Everhart. 1971. Toxicity of aluminum hydroxide complexes in natural and basic media to rainbow trout. *Trans Am Fish Soc* 4: 644-658.
- Kroglund, F. , Teien, H. C. , Håvardstun, J. , Rosseland, B. O. , Salbu, B. and Kvellestad, A. 1998a. Varighet av ustabil og skadelig aluminiumskjemi på giftighet overfor lakseparr; renneforsøk utført i Suldalslågen, høst 1996. - Norsk institutt for vannforskning. LNR 3815-98.
- Kroglund, F., H.C. Teien, B.O. Rosseland, E. Lucassen, B. Salbu, and Å. Åtland. 1998b. Endring i aluminiumsgiftighet i en humus-fattig elv ved bruk av kjemiske tiltak. Forsøk med laksesmolt i Suldalslågen - Norsk institutt for vannforskning. LNR 3970-98.
- Kroglund, F. and M. Staurnes. 1999. Water quality requirements of smolting Atlantic salmon (*Salmo salar*) in limed acid rivers. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*56; 2078-2086.
- Kroglund, F., H.C. Teien, E. Lucassen, J. Håvardstun, B.O. Rosseland, B. Salbu og M.N. Pettersen. 1999. Vannkvalitetskravet til laksesmolt i humøst vann, Reetableringsprosjektet. DN-utredning 1-40.
- Lind, C.J og J.D. Hem. 1975. Effects of Organic Solutes on Chemical Reactions of Aluminium. *Geol. Surv. Water-suppl. Paper* 1827-G: 1-83.
- Lydersen, E., A.B.S. Poleo, M. Nandrup Pettersen, G. Riise, B. Salbu, F. Kroglund, and B.O. Rosseland. 1994. The importance of 'in situ' measurements to relate toxicity and chemistry in dynamic aluminium freshwater systems. - *J. Ecol. Chem.* 3: 357-365.
- Norsk Standard, NS 4799. Vannundersøkelse. Bestemmelse av syreløselig aluminium i vann. Fotometrisk metode. 1. Utg. 1993.
- Rosseland, B.O. 1999. Vannkvalitetens betydning for fiskehelse. I: Poppe, T. (red.) Lærebok i fiskehelse og fiskesykdommer, s. 240 – 252. Universitetsforlaget ISBN 82-00-12718-4
- Rosseland, B.O., E. Lydersen, og F. Kroglund. 1996. Overvåking av vannkvaliteten ved Syrtveit Fiskeanlegg og forsøk med dosering av lut og kisel. NIVA rapport nr. 3446.
- Rosseland, B.O., K. Maroni, B. Salbu, og T. Rosten. 2000. Vannkvalitetsundersøkelsen '99. Resultater fra undersøkelser av 53 settefiskanlegg våren 1999 mht. råvann, driftsvann, vannkjemisk miljø i fiskekar og aluminium og jern på gjeller av laksesmolt. Kompendium KPMG, NIVA, LAK/IBK-NLH (sperret).
- Rosseland, L. 1956. Orienterende undersøkelse av vassdragsforurensninger fra halmlutingsanlegg. NIVA-rapport 0-9.
- Røgeberg, E.J.S. og A. Henriksen. 1985. An automatic method for fractionation and determination of aluminium species in fresh water. *Vatten* 41, 48 – 53.
- Skogheim, O. K. and B. O. Rosseland. 1986. Mortality of smolt of Atlantic salmon, *Salmo salar* L. , at low levels of aluminium in acidic softwater. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 37: 258-265, 1986.
- Skogheim, O.K., B.O. Rosseland, E. Hoell and F. Kroglund. 1986. Base addition to flowing acidic water: Effects on smolts of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Water, Air, and Soil Pollution.* 30, 587-592.
- Skogheim, O.K., B.O. Rosseland, F. Kroglund, and G. Hagenlund. 1987. Addition of NaOH limestone slurry and finegrained limestone to acidic lake water and the effects on smolts of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Water Research* 21: 435-443
- Åtland, Å., H. Hektoen, J. Håvardstun, E. Lydersen, og B.O. Rosseland. 1997a. Forsøk med dosering av silikat-lut ved Syrtveit Fiskeanlegg. NIVA rapport nr. 3625.
- Åtland, Å., V. Bjerknes, H. Hektoen, J. Håvardstun, B. Salbu, og H.C. Teien. 1997b. Feltforsøk med dosering av silikat-lut i Tangedalselva. NIVA rapport nr. 3714.
- Åtland, Å., A. Kvellestad, E.A. Lindstrøm, H.B. Pedersen, G.G. Raddum, B. Salbu, og H.C. Teien. 1998. Bruk av silikat som alternativ til kalking - feltforsøk med flytende og fast silikat i 1997. NIVA-rapport nr. 3896.