



Vanadin i mark – kemi och ekotoxicitet
Vanadium in soil – chemistry and ecotoxicity

Maja A. Larsson och Jon Petter Gustafsson



Omslagsfoto: Maja A. Larsson

Referera gärna till rapporten på följande sätt:

Larsson, M.A. & Gustafsson, J.P. 2015. Vanadin i mark - kemi och ekotoxicitet. Rapport 18, Institutionen för mark och miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala.

Kontakt

jon-petter.gustafsson@slu.se; maja.larsson@slu.se
www.slu.se/

Innehåll	
Förord	5
Sammanfattning	7
Summary	8
Allmänt om vanadin i mark	9
Vanadin	9
Marken och dess komponenter	10
Vanadin i mark	11
Bindning till jordkomponenter	11
Förekomstformer av vanadin	11
Analysmetoder för studier av vanadins förekomstformer	13
Extraktion och separation med ICP-MS	13
Röntgenabsorptionsspektroskopi	13
Toxicitet och biotillgänglighet	15
Bindning av vanadin i mark	17
Bindning till ferrihydrit	17
Utförande	17
Resultat	17
Bindning till organiskt material (mår & torv)	19
Utförande	19
Resultat	19
Bindning till mineraljord	21
Utförande	21
Resultat	21
Förekomstformer av vanadin i mark	25
XANES-spektroskopi	25
HPLC-ICP-MS	28
Resultat	29
Ferrihydrit, aluminiumhydroxid och organiskt material	29
Jordar	31
Masugnsslagg	34
Långliggande fältförsök - Ringamåla	35
Sammanfattande kommentarer	38
Toxicitet och biotillgänglighet av vanadin	39
Utförda toxicitetsförsök för vanadin i jord	39
Vanadinbehandlingar	39
Toxicitetsförsök	40
Jord- och växtanalyser	41
Beräkningar	42
Resultat	43
Färska jordar	43

Åldrade jordar	46
Slaggbehandlade jordar	47
Biotillgänglighet	49
Sammanfattande kommentarer	49
Modeller för beräkning av vanadins sorption till jord och jordkomponenter	51
Allmänt om modeller	51
Adsorption till ferrihydrit - modellbeskrivning	52
Modellering av vanadins bindning till jord	54
Beräkning av sorptionskoefficienter	57
Koppling mellan järn/aluminium, sorption och toxicitet	58
Implikationer och vidare arbete	60
Referenser	62
Bilaga – Tabell A1. Jordegenskaper	69

Förord

Denna rapport presenterar resultaten från forskningsprojektet ”Vanadin i mark – kemi och ekotoxicitet” som bedrevs mellan 2009 och 2014 med Jon Petter Gustafsson vid Institutionen för mark och miljö, SLU, som forskningsledare. Projektets doktorand Maja Larsson bedrev det mesta av verksamheten inom projektet. Hon disputerade på avhandlingen ”Vanadium in soils – chemistry and ecotoxicity” i oktober 2014 (länk till avhandlingen: http://pub.epsilon.slu.se/11653/1/larsson_ma_141117.pdf.) Övriga deltagare var SLU-professorerna Dan Berggren Kleja, Ingmar Persson och Ingrid Öborn, professor Erik Smolders och Dr. Stijn Baken vid KU Leuven i Belgien, professor Francesco Cubadda, Dr. Marilena d’Amato och Dr. Andrea Raggi vid Istituto Superiore de Sanità (Folkhälsoinstitutet) i Rom, Italien, samt Dr. Carin Sjöstedt vid KTH (numera vid SLU). Dessutom gjorde KTH-studenten Golshid Hadialhejazi sitt examensarbete inom projektet, och studenten Maxime Rasmus från Université de Strasbourg medverkade under en praktikperiod.

Projektet finansierades av Merox i samarbete med LKAB och Ruukki (numera SSAB - Ruukki). Vi vill vidare tacka projektets referensgrupp, som bestod av Jeanette Stemne (Merox) och Bo Lindblom (LKAB). Delar av projektets ekotoxicitetsstudier medfinansierades av särskilda projektmedel från *the Vanadium Consortium*. Vi vill i det sammanhanget särskilt tacka Dr. Koen Oorts och Dr. Astrid Voigt för koordination.

Inom projektet har vi haft stråltid vid strålrör 4-3, the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) vid SLAC National Accelerator Laboratory, Stanford, USA, som stöds av US Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under kontrakt nr. DE-AC02-76SF00515. Vi har vidare haft stråltid vid MAX-Lab i Lund, strålrör I811. Detta stöds av Vetenskapsrådet samt av Knut och Alice Wallenbergs stiftelse. Vi vill tacka all personal som hjälpt oss vid synkrotronanläggningarna.

Texten i rapporten baseras på ett antal artiklar, varav några är publicerade medan andra endast föreligger i manuskriptform då rapporten skrivs. För fulltextversioner av publicerade artiklar hänvisas till Jon Petter Gustafssons hemsida vid SLU (<http://www.slu.se/mark/jpgustafsson/>). Artiklarna är:

Baken S, Larsson MA, Gustafsson JP, Cubadda F, Smolders E (2012)
Ageing of vanadium in soils and consequences for bioavailability.
European Journal of Soil Science 63:839-847.

Larsson MA, Baken S, Gustafsson JP, Hadialhejazi G, Smolders E (2013)
Vanadium bioavailability and toxicity to soil microorganisms and plants. Environmental Toxicology and Chemistry 32:2266-2273.

Larsson MA, Baken S, Smolders E, Cubadda F, Gustafsson JP (2015) Vanadium bioavailability in soils amended with blast furnace slag. *Journal of Hazardous Materials* 296:158-165.

Larsson MA, d'Amato M, Cubadda F, Raggi A, Öborn I, Kleja DB, Gustafsson JP (2015) Long-term fate and transformations of vanadium in a pine forest soil with added converter lime. Manuskript under review-granskning.

Larsson MA, Persson I, Sjöstedt C, Gustafsson JP (2015) Vanadate complexation to ferrihydrite: X-ray absorption spectroscopy and CD-MUSIC modelling. Inskickat manuskript.

Larsson MA, Hadialhejazi G, Gustafsson JP (2015) Vanadium sorption to 26 contrasting soils: modelling approaches and relation to bioavailability. Manuskript under utarbetande, skickas in hösten 2015.

Uppsala i maj 2015

Maja Larsson och Jon Petter Gustafsson

Sammanfattning

Svensk järnmalm innehåller förhållandevis höga halter av metallen vanadin vilket medför att t.ex. masugnsslagg från stålindustrin också har förhöjda halter. Vanadin förekommer naturligt i jordar, men vid höga koncentrationer kan den orsaka toxicitet. Kunskapen om vanadins kemi och toxicitet i mark har dock varit bristfällig, vilket gör miljöriskbedömningar osäkra. I det här projektet var syftet att öka kunskapen om vanadins kemi och toxicitet. Detta gjordes dels genom att studera vanadins bindning till jordkomponenter och jordar, och dels genom att avgöra vilka koncentrationer som orsakar toxiska effekter för mikroorganismer och växter.

Resultaten visar att vanadin främst förekommer i oxidationstillstånden +IV och +V i syresatta jordar. I det senare tillståndet, vilket är stabilast i de flesta jordar, finns vanadin som anjonen vanadat. Denna binder starkt till järn- och aluminium-(hydr)oxider. På järnoxiden ferrihydrit, som är vanlig i svenska jordar, binds vanadat främst som ett mononukleärt bidentatkomplex. I sura jordar med hög halt organiskt material dominerar dock vanadin(IV) som oxokatjonen vanadyl – denna bildar ett komplex med organiskt material. Av jordens ursprungliga vanadin verkar en stor andel vara hårt bundet i primära mineral som vanadin(IV). I ett fältförsök i Blekinge (Ringamåla) tillsattes K-kalk, ett slaggmaterial med hög halt vanadin, år 1984. Efter att jordarna provtagits på nytt år 2010 undersöktes vad som hänt med vanadinet med hjälp av XANES-spektroskopi och HPLC-ICP-MS. En stor del av vanadinet fanns fortfarande kvar i mårskiktet där den övervägande delen förelåg som vanadyl(IV) komplexbundet till organiskt material. Även i den översta delen av mineraljorden (0-10 cm) fanns en tydlig förhöjning av vanadinhalten – här förelåg det mesta av det tillsatta vanadinet som vanadat.

En Freundlich-modell med en pH-beroende-term kunde beskriva bindningen av vanadin till 26 mineraljordsprover väl. Med undantag för en jord (där vanadyl(IV) sannolikt var viktigt) fanns starka samband med jordarnas innehåll av järn- och aluminium-(hydr)oxider.

Fem jordar valdes ut för toxicitetsförsök med mikroorganismer och växter. Vanadintillsatser gjordes på tre sätt: som vanadatsalt kort innan toxicitetstesterna ("färska" jordar), som vanadatsalt 150 eller 330 dagar innan testerna ("åldrade" jordar), och försök där istället två masugnsslagger, Merit 5000 och M-kalk blandades med jord 10 månader innan. Resultaten visade att färska jordar hade lägre effektkoncentrationer (EC_{10} - och EC_{50} -värden uttryckta per viktsenhet jord) än åldrade jordar, och att effektkoncentrationerna var starkt beroende av hur starkt jordarna kunde binda vanadat – ju starkare bindning, desto högre effektkoncentration (dvs. lägre toxicitetsrisk). Slaggbehandlad jord uppvisade inga toxiska effekter som kunde hänföras till vanadin. Skillnaderna i effektkoncentrationer mellan olika jordar och behandlingar blev åtskilligt mindre när man istället uttryckte effekten i t.ex. mg/l i markvattnet. Därför - koncentrationen vanadin i markvattnet är betydligt bättre relaterad till toxisk effekt än halten uttryckt per viktsenhet jord.

Summary

Swedish iron ore contains relatively high levels of vanadium, which causes e.g. blast furnace slag from steel processing to be elevated in vanadium, too. Vanadium occurs naturally in soils, but at high concentrations it may cause toxicity. The knowledge on the chemistry and toxicity of vanadium in soils is limited, which makes environmental risk assessments uncertain. The aim of this project was to increase the knowledge on the chemistry and ecotoxicity of vanadium. We investigated vanadium binding to soil components and to soils, and we also determined toxic effect concentrations for microorganisms and plants.

The results show that vanadium predominantly occurs in the oxidation states +IV and +V in aerated soils. The latter, in which vanadium occurs as the anion vanadate, is stable in most soils. Vanadate adsorbs strongly to iron and aluminium (hydr)oxides. In the case of ferrihydrite, an iron oxide common in Swedish soils, vanadate is adsorbed predominantly as an edge-sharing bidentate complex. However, in acid soils high in organic matter there is a predominance of vanadium(IV), which exists as the oxocation vanadyl(IV). In a field experiment at Ringamåla, southern Sweden, a slag with high vanadium content was added to the soil in 1984. The soils were resampled in 2010 to investigate the destiny of the added vanadium by use of XANES spectroscopy and HPLC-ICP-MS. A large part of the vanadium was recovered in the mor layer, and the vanadium was present mostly as vanadyl(IV) complexed to organic matter. Also in the upper part of the mineral soil (0-10 cm) there was a clear elevation of the vanadium content – in this horizon, most of the added vanadium was present as vanadate.

A Freundlich-based model with a pH-dependence term was able to describe vanadium binding well to 26 mineral soil samples. With the exception for one soil (in which vanadyl(IV) was important) there were strong relationships with the content of iron and aluminium (hydr)oxides as evidenced by oxalate extraction.

Five soils were selected for toxicity tests with microorganisms and plants. Vanadium amendments were made in three different ways: as vanadate salt shortly before testing (“fresh” soils), as vanadate salt 150 or 330 days before testing (“aged” soils) and as mixtures of soil and two different blast furnace slags, Merit 5000 and M-kalk 10 months before testing. The results showed that fresh soils had lower toxic effect concentrations (EC_{10} and EC_{50} values expressed in per mass unit of soil) than aged soils. The effect concentrations were strongly dependent on the vanadium binding strength – the stronger vanadium binding, the higher effect concentrations (i.e. a smaller risk for toxicity). Slag-amended soil did not show any toxic effects that could be related to vanadium. The differences in effect concentrations among soils and treatments were considerably smaller when the effect was expressed in terms of mg/l soil water. Hence, the concentration of vanadium in soil water is much more strongly related to toxic effects than when expressed as per mass unit of soil

Allmänt om vanadin i mark

Vanadin

Vanadin (V) är ett metalliskt grundämne med atomnummer 23 i periodiska systemet. Det används främst i legeringar men kan även nyttjas i bl.a. batterier eller som katalysator vid framställning av svavelsyra. I jordskorpan är vanadin ett av de 20 vanligaste grundämnena och det förekommer i fler än 80 olika mineral. Det är dock få av dessa mineral som innehåller så pass höga vanadinkoncentrationer att det är ekonomiskt lönsamt att endast bryta vanadin. De största vanadintillgångarna finns främst i Kina, Ryssland och Sydafrika. Kina dominerar världproduktionen av vanadin, och mer än 95 % av vanadinet används inom stålindustrin som tillsats i legeringar. Det är ännu inte känt om vanadin är essentiellt för människan (Anke m.fl. 2005) men ett förhöjt intag av vanadin kan orsaka cancer (Beyersmann & Hartwig 2008).

Halten vanadin i mark styrs framförallt av halten i det geologiska materialet. Medelhalten av vanadin i europeiska jordar är 60 mg kg^{-1} men man har uppmätt koncentrationer över 500 mg kg^{-1} (Salminen m.fl. 2005). I svenska jordar ligger halterna vanligen under 60 mg V kg^{-1} förutom i de nordligaste delarna där de överstiger 100 mg kg^{-1} . Dessa områden har naturligt höga halter vanadin i berggrunden. Lokalt i alunskifferområden t.ex. i Jämtland kan halterna vanadin uppgå till cirka $1\,000 \text{ mg kg}^{-1}$. Kunskapen om vanadins beteende i mark är begränsad och det är få länder i Europa som har riktvärden för tillåtna vanadinkoncentrationer i mark och vatten. I de länder som har riktvärden för vanadin i mark ligger dessa mellan 90 och 500 mg V kg^{-1} (Carlon 2007).

De största utsläppen av vanadin från mänskliga aktiviteter är från förbränning av fossila bränslen (Pacyna & Pacyna 2001). Det finns även exempel på förhöjda halter vanadin i exempelvis fosforgödselmedel (Molina m.fl. 2009) och i biprodukter från stålindustrin (Shen & Forssberg 2003). Svensk masugnsslagg har halter vanadin som kan överskrida 500 mg kg^{-1} (Nehrenheim & Gustafsson 2008), och dessa används vanligtvis som jordförbättringsmedel och som fyllnadsmaterial i vägar och cement. De relativt höga vanadinhalterna i masugnsslaggen beror på att järnmalmen från LKAB har en naturligt hög vanadinhalt.

Historiskt sett har det även förekommit oavsiktliga utsläpp av vanadin. Ett av dem var dammbrottet i Ajka, Ungern, 2010, som resulterade i ett omfattande utsläpp av rödslam. Rödslam är ett avfall från aluminiumtillverkning som förutom dess höga alkalinitet och salthalt även innehöll förhöjda halter vanadin (900 mg kg^{-1}) (Ruyters m.fl. 2011). Ett annat exempel kommer från Lillpite, Norrbotten, där det 1990 dog 24 kreatur till följd av vanadinförgiftning. Anledningen var att fodret var kontaminerat med ett jordförbättringsmedel, så kallad K-kalk (en produkt

som ungefärligen motsvarar dagens LD-slagg), vilket innehöll 3 % vanadin (Frank m.fl. 1996).

Marken och dess komponenter

Marken består av en blandning av mineral, organiskt material, vatten och gas. I markvattnet förekommer olika ämnen lösta eller som komplex. Dessa transporteras genom marken, tas upp av rötter eller andra levande organismer, fälls ut eller så binder de till ytor på det fasta materialet. Beroende på ämne och på markens sammansättning uppträder olika ämnen på olika sätt. Ur ett föroreningsperspektiv ser man helst att föroreningar, t.ex. tungmetaller eller organiska föreningar, binder till partiklarna i marken. Då minskar dess tillgänglighet för olika organismer samtidigt som risken för vidare spridning till grund- och ytvatten reduceras.

Mineralpartiklarna i marken har olika storlek och vittringsgrad vilket till stor del beror av det geologiska modermaterialet. Lermineral är den vittringsprodukt som tillhör de minsta mineralpartiklarna. På grund av sin stora specifika yta som är negativt laddad är lermineralen viktiga katjonbytare. Ur näringsynpunkt innebär det att ytorna fungerar som ett förråd samtidigt som det på kort sikt begränsar utlakning. Även oxiderna i marken är ett resultat av vittringsprodukter. I Sverige är järnoxiderna ferrihydrit och goethit, tillsammans med oxidliknande aluminiumföreningarna allofan och imogolit, de vanligast förekommande. Oxiderna har en variabel ytladdning vilket innebär att den är pH-beroende. En ren oxydyta har en nettoladdning av 0 vid pH mellan ca 8 och 10; detta pH-värde kallas '*point-of-zero charge*' (PZC). Under PZC är oxiderna positivt laddade och över PZC är de negativt laddade. Detta innebär att oxiderna framförallt binder anjoner eftersom pH-värdena i mark oftast är under 8. Många av anjonerna bildar starka komplex med ytan så kallade innersfärskomplex. Detta medför att det endast är en liten andel av anjonerna som omedelbart är tillgängliga för upptag av organismer eller för utlakning. I oxidrika jordar (vilka förekommer t.ex. i tropikerna) uppstår ofta fosforbrist beroende på de mycket starka fosfatkomplex som bildas på oxydytorna.

Organiskt material i marken kommer från döda och levande organismer som växter, mikroorganismer och svampar. Efter att organiskt material i jorden har dött, bryts det ned och viktiga näringsämnen, så som kväve och fosfor, frigörs. En annan viktig egenskap hos det organiska materialet är att det innehåller olika slags funktionella grupper som kan bilda komplex med olika ämnen. Viktigast av dessa är karboxylgrupperna, vilka lätt tappas sina vätejoner och därmed fungerar som syror. Dessutom kan det organiska materialet binda till ytor på oxiderna vilket kan försvåra bindningen av andra anjoner.

Vanadin i mark

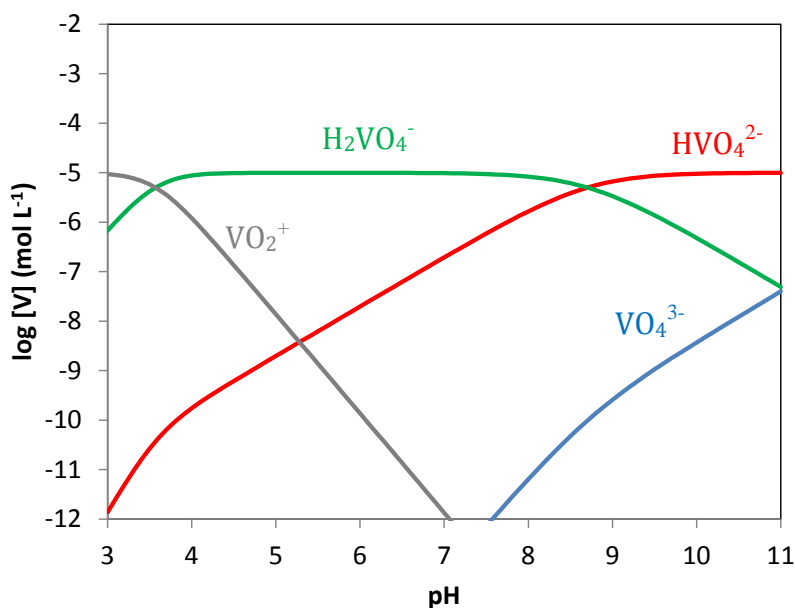
Bindning till jordkomponenter

Trots att det historiskt finns bevis för vanadintoxicitet i naturen vet vi relativt lite om vanadins uppträdande i mark. I jämförelse med andra metaller som exempelvis koppar och bly har få studier relaterade till vanadin i mark utförts. Generellt sett anses vanadin binda relativt starkt i marken (Cappuyns & Swennen 2014; Martin & Kaplan 1998; Mikkonen & Tummavuori 1994). Extremt låga pH-värden ökar vanadinets löslighet. En studie som utfördes med 30 olika mineraljordar visade olika bindningskaraktistika för vanadin beroende på jordtyp (Gäbler m.fl. 2009). Innehållet av metalloxider i marken var det som mest påverkade bindningskapaciteten men även lerhalt och innehållet av organiskt material hade en positiv effekt på andelen bundet vanadin. Det har även visats att mår med sina höga halter organiskt material kan binda relativt höga koncentrationer vanadin (Tyler 2004). Vanadins löslighet i mark minskar med tiden vilket möjligen skulle kunna bero på att det binds in i metalloxider (Martin & Kaplan 1998). Detta har dock aldrig bekräftats.

Förekomstformer av vanadin

För att utvärdera både hur vanadin binds och hur toxiskt det möjligen kan vara i markmiljön är det viktigt att veta vilka förekomstformer av vanadin som finns i marken. Termen *speciering* (ibland på svenska även *speciation*) betecknar sammansättningen av olika förekomstformer. Specieringen är nära kopplad till vanadinets oxidationstillstånd. I mark kan vanadin förekomma i tre olika oxidationstal; +III, +IV och +V. Vanadin(III) förekommer under mycket reducerande förhållanden. Denna form av vanadin kan finnas bunden i mineral som bildats under t.ex. mycket höga temperaturer och/eller i starkt reducerande miljö. Vanadin(III) förväntas oxidera snabbt vid exponering i markens omättade zon. Vanadin(IV) uppträder i miljöer med lägre pH och under måttligt reducerande förhållanden.

Vanadin(V) är den mest oxiderade vanadinformen och uppträder under aeroba förhållanden i marker med pH värden över 3,6. I vattenlösning är den vanligaste typen av vanadin(V) *vanadat* vilken kan protoneras i tre steg, se Figur 1. Med tanke på de vanligaste pH-värden som uppträder i jord är divätevanadat, H_2VO_4^- , den vanligast förekommande. Vanadinsyra, H_3VO_4 , är inte så vanlig beroende att på oxokatjonen VO_2^+ , som ofta kallas vanadyl(V), istället bildas. Den senare är olik vanadatanjonerna eftersom den inte är tetraedrisk (som vanadat) utan oktaedrisk.



Figur 1. Koncentration av olika vanadin(V)-species som funktion av pH, så den totala koncentrationen $V = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, i en bakgrund av 1 mmol L^{-1} NaCl.

Figure 1. The concentration of different vanadium(V) species as a function of pH at total $V = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, in a 1 mmol L^{-1} NaCl background.

Vanadat är lik fosfat, och det är anledningen till att den också är den mest toxiska formen. Vanadat kan i biologiska system ersätta fosfat och därmed hämma viktiga funktioner som t.ex. ATPas (Perlin & Spanswick 1981; Seargeant & Stinson 1979). Samtidigt binds vanadat, liksom flera andra anjoner, t.ex. fosfat, molybdat och arsenat, starkt till metalloxidtyper vilket begränsar biotillgängligheten och mobiliteten i mark. Till exempel visade Blackmore m.fl. (1996) att i stort sett allt vanadat binds till järnoxiden ferrihydrit då $\text{pH} < 11$ och då koncentrationen järn var mer än 100 gånger så hög som den för vanadat. De visade dock också att närvaro av fosfat, som konkurrerar med vanadat, minskade adsorptionen särskilt vid högre pH. Rietra (2001) fick liknande resultat för järnoxiden goethit. En röntgenspektroskopisk studie med goethit har visat att vanadat bildar ett innersfärskomplex på oxidytan (Peacock & Sherman 2004). Ett exempel på hur viktig vanadins bindning till järnoxider kan vara i miljön är en studie av Wällstedt m.fl. (2010), som undersökte tidstrender i svenska vattendrag under 2000-talet. De visade att vanadinkoncentrationerna ökade under perioden, och att det fanns ett mycket nära samband mellan vanadin och järn, som ökade på samma sätt, antagligen på grund av att det mesta av det vanadin som analyserades var partikulärt/kolloidalt bundet till järnoxider.

I marken kan vanadin(V) reduceras till vanadin(IV) av organiskt material (Lu m.fl. 1998). I vattenlösning existerar vanadin(IV) företrädesvis som oxokatjonen vanadyl, VO^{2+} (se vidare detaljer i Gustafsson & Johnsson, 2004). Vanadyl bildar starka komplex med organiska ligander. Lu m.fl.

(1998) har påvisat att humusämnen binder vanadyl. Gustafsson m.fl. (2007) observerade att vanadyl(IV) binds starkt till skogsmarkens organiska mårskikt, och härledde komplexkonstanter för *Stockholm Humic Model*. Vanadyl kan dessutom bindas till metalloxider (Wehrli & Stumm 1989), men i stort sett saknas detaljerade studier som visar på vilket sätt och hur starkt detta sker – förklaringen kan vara att vanadyl, då det adsorberats, lätt oxideras till vanadat.

Analysmetoder för studier av vanadins förekomstformer

Extraktion och separation med ICP-MS

Ett vanligt problem då man utformar metoder för vanadinspeciering är att förekomsten av andra metaller stör mätningen eller att provets pH-värde eller oxidationstillstånd förändras under analysen; detta kan förändra den ursprungliga vanadinspecieringen. För att förhindra detta kan man använda sig av kelatbildande ligander som fixerar vanadinet i provet vilket förhindrar en förändring i specieringen (Pyrzynska & Wierzbicki 2004b; Soldi m.fl. 1996; Wang & Sanudo-Wilhelmy 2008). Sådana metoder har främst använts på vattenprover men kan även vara applicerbara på jordextrakt.

Med hjälp av en HPLC (högupplösande vätskekromatograf) som är kopplad till en ICP-MS (plasma-masspektrometri) kan man mäta de låga koncentrationer av vanadin som förekommer i grundvatten. Denna metod utvecklades av en forskargrupp på folkhälsoinstitutet i Rom i Italien (Aureli m.fl. 2008). Metoden baseras på att man tillsätter EDTA till provet innan mätning. EDTA bildar kelatkomplex med både vanadin(IV) $[\text{VO}(\text{EDTA})]^{2-}$ och vanadin(V) $[\text{VO}_2(\text{EDTA})]^{3-}$ (Komarova m.fl. 1991). Dessa körs sedan genom en anjonbyteskolonn i HPLC där de har olika uppehållstider. Komplexet med vanadin(IV) har en uppehållstid på knappt 1 minut och komplexet med vanadin(V) har en uppehållstid på ungefär 6 minuter. Genom att ansluta en ICP-MS till HPLC kan koncentrationen för de olika redoxformerna mätas separat.

Röntgenabsorptionsspektroskopi

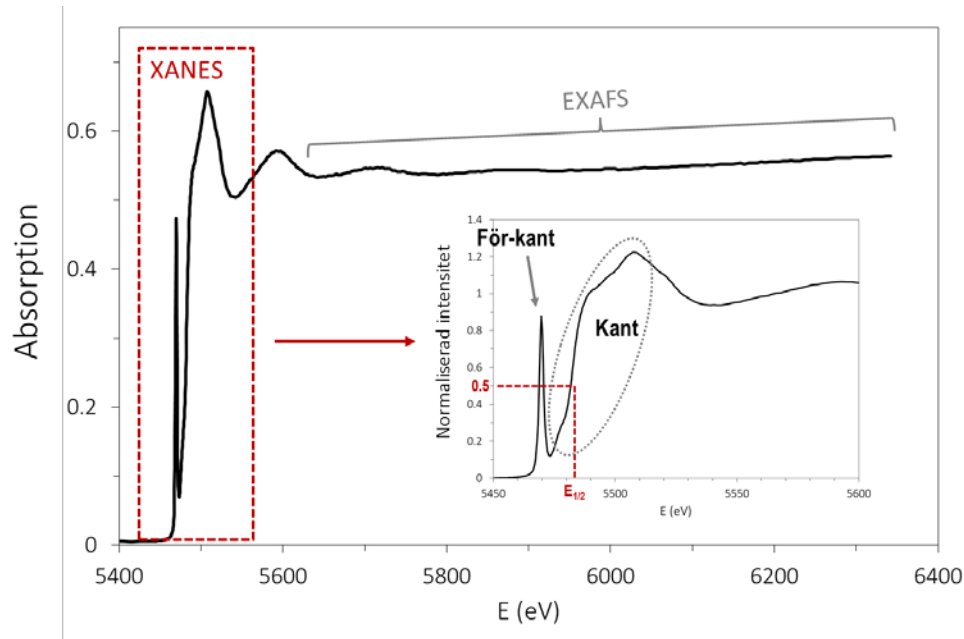
Under de senaste årtiondena har synkrotronbaserade röntgenspektroskopiska metoder börjat användas allt mer inom markvetenskap och kemi. Röntgenabsorptionsspektroskopi (XAS) utgörs av två nära relaterade metoder: XANES (X-ray absorption near edge structure) och EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). En stor fördel med denna teknik är att den kan appliceras direkt på jordprover utan att någon förbehandling krävs. Ofta är det dessutom möjligt att mäta relativt låga koncentrationer. I metoden utnyttjas den specifika bindningsenergin hos de elektroner som finns relativt nära atomkärnan för ett visst ämne (Kelly m.fl. 2008). Dessa kan befinna sig i de inre s.k. K- eller L-skalen. För att excitera elektroner från K-skalet krävs en högre energi, men i gengäld får man en högre

absorption. Energinivån beror dessutom starkt av atomnummer; ju högre atomnummer desto högre bindningsenergi.

Genom att utsätta ett prov för röntgenstrålning inom ett energiintervall som överlappar bindningsenergin får man ett spektrum (Figur 2). För vanadinmetall är bindningsenergin för K-skalet 5465 eV. I spektrumet syns bindningsenergin som en ”kant” (edge på engelska); här ökar absorptionen snabbt eftersom elektroner exciteras vid denna energi. Spektrumet har dock olika karaktär inte enbart beroende på ämne, utan även på oxidationstal, koordinationsmiljö och bindningsgeometri:

- *Oxidationstalet* påverkar bindningsenergin och därmed kantens position på energiskalan. Ju högre oxidationstal desto högre bindningsenergi. Kantens position på energiskalan brukar avläsas där den normaliserade intensiteten är 0.5 och refereras till som $E_{1/2}$. För vissa ämnen, t.ex. vanadin, bildas även en så kallad för-kant som kommer före den vanliga kanten, se Figur 2. Denna för-kant ökar i area och intensitet med ökat oxidationstal (Sutton m.fl. 2005; Wong m.fl. 1984).
- *Koordinationsmiljön*, dvs med vilka andra atomer ämnet är bundet samt på vilket sätt, påverkar formen på spektrumet, särskilt efter kanten i den s.k. EXAFS-regionen då spektrumets utseende påverkas starkt av multipelspridning som uppkommer då de exciterade elektronerna ”studsar” mot andra atomer i närheten.
- *Bindningsgeometrin* påverkar kantens och den eventuella för-kantens utseende och form. Till exempel är för-kanten för vanadat ”spetsigare”, dvs den har en högre intensitet men kommer i ett smalare energiintervall, än motsvarande för-kant för oktaedriskt vanadin(V), som förekommer i vanadyl(V)-jonen VO_2^+ men även i oktaedriska strukturer i ett antal olika mineral (Chaurand m.fl. 2007).

I XANES-spektroskopi, som vi använt oss mest av i denna rapport, fokuserar man på hur spektrumet ser ut vid och i närheten av kanten. Detta ger information om framför allt oxidationstal, men även bindningsgeometri och till viss del även koordinationsmiljö. EXAFS-spektroskopi mäts över regionen som kommer efter kanten på spektrumet. Med EXAFS kan man bestämma avstånden till andra atomer av intresse för att utvärdera hur och till vilka ämnen atomen binder i provet (Figur 2).



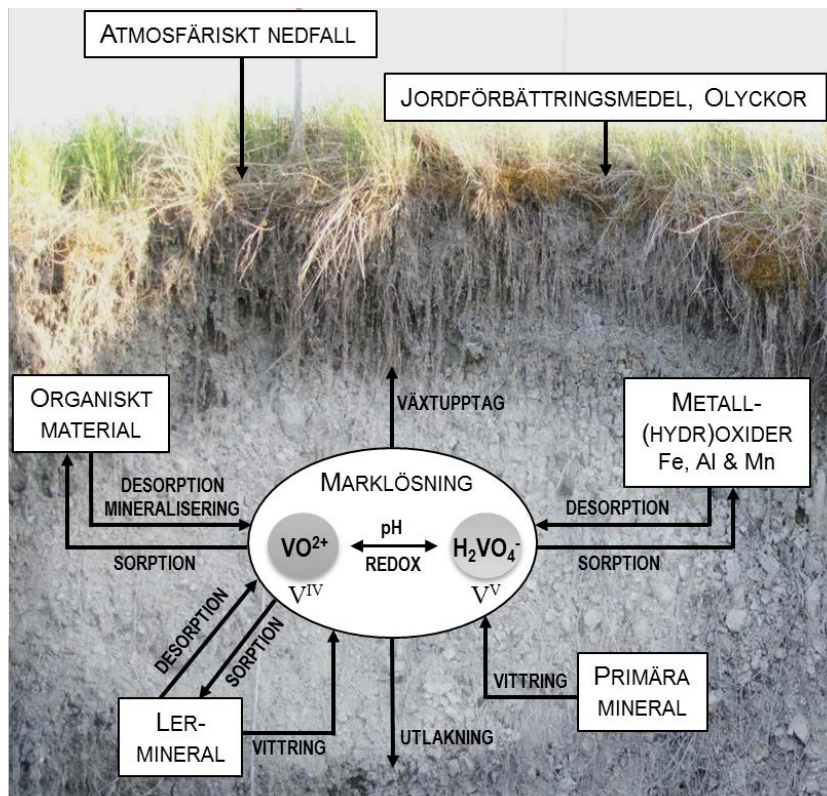
Figur 2. Exempel på ett vanadinspektrum från en röntgenabsorptionsspektroskopisk analys. I figuren visas var regionerna för XANES och EXAFS-spektroskopi finns, och begreppen för-kant, kant och $E_{1/2}$ illustreras.

Figure 2. Example of a vanadium K-edge spectrum from an X-ray absorption spectroscopic analysis. The regions for XANES and EXAFS spectroscopy are shown, and the concepts pre-edge (för-kant), edge (kant) and $E_{1/2}$ are illustrated.

För vanadin är tillämpbarheten av EXAFS-spektroskopi relativt begränsad, särskilt om man vill använda metoden för jordprover. Detta beror på att barium har en L-kant mitt i EXAFS-regionen för vanadin. Tyvärr finns barium närvarande i stort sett i alla jordar i ganska höga koncentrationer, vilket gör vanadins K-kant-EXAFS-spektrum i stort sett omöjligt att tolka. Därför är man för vanadin ofta hänvisad till att använda XANES-spektroskopi.

Toxicitet och biotillgänglighet

Vanadin kan vara toxiskt för marklevande organismer men vi vet mycket lite om vilka vanadinkoncentrationer i jord som är kritiska för dessa organismer (Figur 3). För mikroorganismer finns det mycket lite information om vanadintoxicitet. Nitrifikation och mineralisering av kväve kan på kortare sikt hämmas av förhöjda vanadintillsatser men spelar troligen en mindre roll ur ett längre tidsperspektiv (Liang & Tabatabai 1977; Liang & Tabatabai 1978; Tyler 1976). Man har även sett att enzymet fosfatas, som mineraliserar organiskt fosfor, sjunker i aktivitet vid vanadintillsats (Tyler 1976). Fler studier rörande vanadintoxicitet har gjorts för växter och där har man sett att vanadin främst ackumuleras i rötterna (Gil m.fl. 1995; Kaplan m.fl. 1990; Yang m.fl. 2011).



Figur 3. Processer som påverkar vanadinets fördelning och förekomst i mark.

Figure 3. Processes that affect the distribution and occurrence of vanadium in soils.

De flesta studier har gjorts med vattenkulturer som uppvisat varierande resultat beroende på växt. I en studie där en artificiell jord användes reducerades tillväxten med 50 % hos 5 olika växter i koncentrationer mellan 21 till 180 mg V kg⁻¹ (Smith m.fl. 2013). Precis som för andra metaller påverkas tillgängligheten av vanadin i marken av markens egenskaper. På grund av att olika mycket vanadin är tillgängligt för växterna i olika jordar så varierar den totala koncentration som växten tål. I ett kärnförsök med sojaböner kunde man se att 30 mg V kg⁻¹ var toxiskt i en jord medan 75 mg V kg⁻¹ var toxiskt i en annan (Wang & Liu 1999). Skillnaderna relaterades till olika bindningskapacitet i jordarna.

Bindning av vanadin i mark

Utvärderingen av hur vanadin binder i olika jordar samt till olika markpartiklar utvärderades genom att utföra skakförsök i laboratoriet. I försöken användes järn-oxiden ferrihydrit, färskt organiskt material (mår och torv) samt olika jordar. Ferrihydriten syntetiserades i laboratoriet medan det organiska materialet och jordarna hämtades från fält. Det organiska materialet användes i naturfuktigt tillstånd medan jordarna lufttorkades.

Skakförsöken utfördes i serier där varje serie bestod av en uppsättning plaströr som fylldes med en adsorbent (d.v.s. ferrihydrit, organiskt material eller jord). Sedan tillsattes vanadin, antingen som löst vanadyl (VO^{2+}) eller löst vanadat (H_2VO_4^-), och 0,01 M NaNO_3 som bakgrundselektrolyt. Flera olika typer av serier blandades till. I vissa serier tillsattes en konstant koncentration av vanadin men under varierande pH, som justerades med syra eller bas (som 0,01 M HNO_3 eller 0,01 M NaOH), för att studera vanadinbindningens pH-beroende. I andra serier utvärderades bindningen vid olika vanadintillsatser (s.k. isotermer). Dessutom studerades bindningen av vanadin i konkurrens med fosfat. Efter att serierna blandats till, ställdes de i en roterande skakapparat under 48 h för ferrihydrit och under en vecka för det organiska materialet och jordarna. Sedan centrifugerades rören och lösningen separerades från det fasta materialet. pH-värdet mättes i lösningen, som sedan filtrerades med ett 0,2 μm filter. Därefter mättes den lösta vanadinkoncentrationen och andelen bundet vanadin kunde uppskattas.

Bindning till ferrihydrit

Utförande

I skakförsöken med ferrihydrit utfördes ett flertal serier där vanadinets bindning studerades under olika pH samt i konkurrens med fosfat. Totalt blandades fyra serier till i vilka pH-beroendet för adsorptionen studerades. Varje serie hade olika förhållanden mellan mängd ferrihydrit och mängd vanadat, enligt följande:

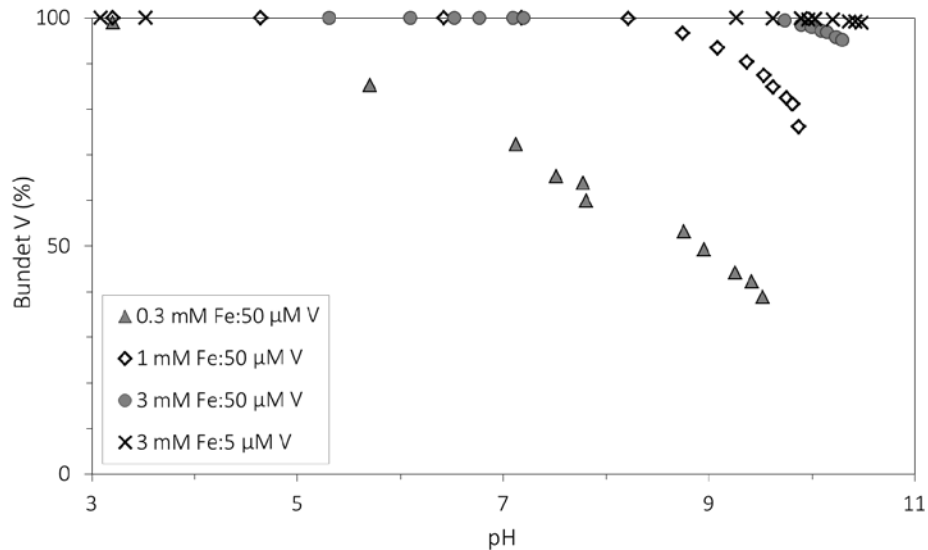
0,3 mM Fe, 50 μM V
1 mM Fe, 50 μM V
3 mM Fe, 50 μM V
3 mM Fe, 5 μM V

I serien med fosfattillsats användes 1 mM Fe, 50 μM V och 200 μM P.

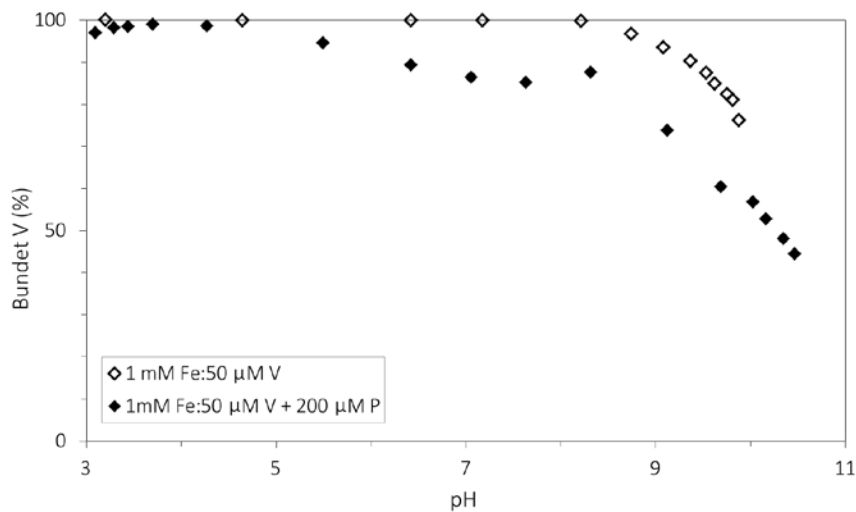
Resultat

De pH-beroende bindningskurvorna visade att vanadin binder starkt till ferrihydrit och andelen bundet vanadin ökade med en ökad V:Fe-kvot (Figur 4). I likhet med andra anjoner ökade bindningen med sjunkande pH. Den

positiva laddningen på ferrihydritens yta ökar med sjunkande pH vilket ökar attraktionen mellan ytan och den fria jonen. När fosfat tillfördes till systemet minskade andelen bundet vanadin (Figur 5) men bindningen kunde fortfarande anses stark med tanke på att fyra gånger så mycket fosfat tillsattes i förhållande till vanadat(V).



Figur 4. Procentandel vanadin bundet till ferrihydrit som funktion av pH. Olika symboler representerar olika kvoter mellan vanadin och ferrihydrit.
Figure 4. Percent bound vanadium to ferrihydrite as a function of pH. The symbols represent different ratios of vanadium to ferrihydrite.



Figur 5. Procentandel vanadin bundet till ferrihydrit under olika pH. Öppna symboler är ett system med endast vanadin och ferrihydrit medan fosfat finns i det system som markeras med fyllda symboler.
Figure 5. Percent bound vanadium to ferrihydrite at different pH values. Open symbols denote a system with only vanadium and ferrihydrite whereas phosphate is present in the system with filled symbols.

Bindning till organiskt material (mår och torv)

Utförande

I skakförsöken som utfördes med organiskt material användes naturfuktiga jordprover av mår och torv. Proverna togs från Risbergshöjden, Örebro län (59°43'N, 15°04'E) i maj 2010. Mårprovet togs från en skogsbeklädd moränkulle där jordmånen var järnpodsol. Torvprovet togs från de översta 15 cm av en myr med delvis nedbruten *Sphagnum*-torv. Grövre material (> 8 mm) som t.ex. stenar och kvistar siktades ifrån direkt efter provtagningen. Provet förvarades sedan i kylrum (+5°C) fram till försöken, som påbörjades inom några veckor efter provtagningen. I Tabell A1 i bilagan listas jordarnas egenskaper. I försöken användes 1 g mår eller 2 g torv i naturfuktigt tillstånd. Totalt utfördes fyra olika serier för respektive material. I två av serierna undersöktes vanadinets bindning som funktion av pH. I en av serierna gjordes tillsats av vanadat(V) och i den andra serien tillsattes vanadyl(IV). Dessutom gjordes två isotermer för vardera material. En med tillsats av vanadyl(IV) och en med tillsats av vanadat(V).

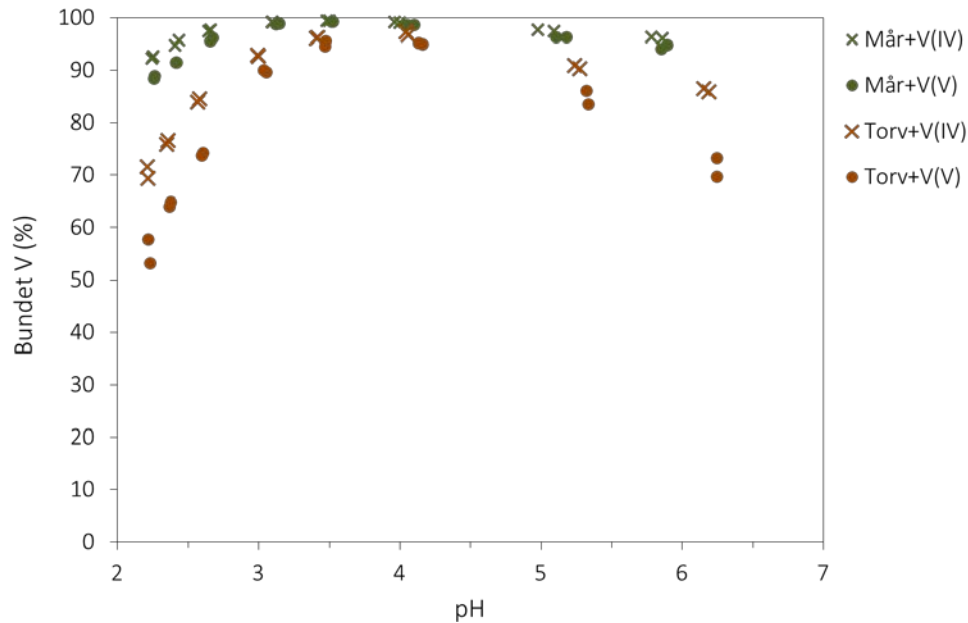
Resultat

Enligt de pH-beroende bindningskurvorna binder vanadinet som starkast mellan pH 3 och pH 4 (Figur 6). Detta stämmer också överens med en tidigare studie som gjorts med organiskt material (Urdaneta m.fl. 2008). Måren binder mer vanadin än torven vilket visar att typen av organiskt material även spelar in. Anledningen till den minskade bindningen vid lägre pH-värden är antagligen att katjonen vanadyl(IV), VO^{2+} , dominerar samtidigt som det organiska materialets ytladdning (som är negativ) minskar med sjunkande pH. Vid högre pH-värden ökar andelen löst organiskt material vilket leder till att mindre vanadin är bundet till det fasta organiska materialet. Dessutom ökar andelen av anjonen vanadat(V) med ökat pH, vilken inte binder till det organiska materialet, i varje fall inte i någon större utsträckning. Allt detta leder till att vanadinets bindning är som starkast mellan ca pH 3,5 och 4.

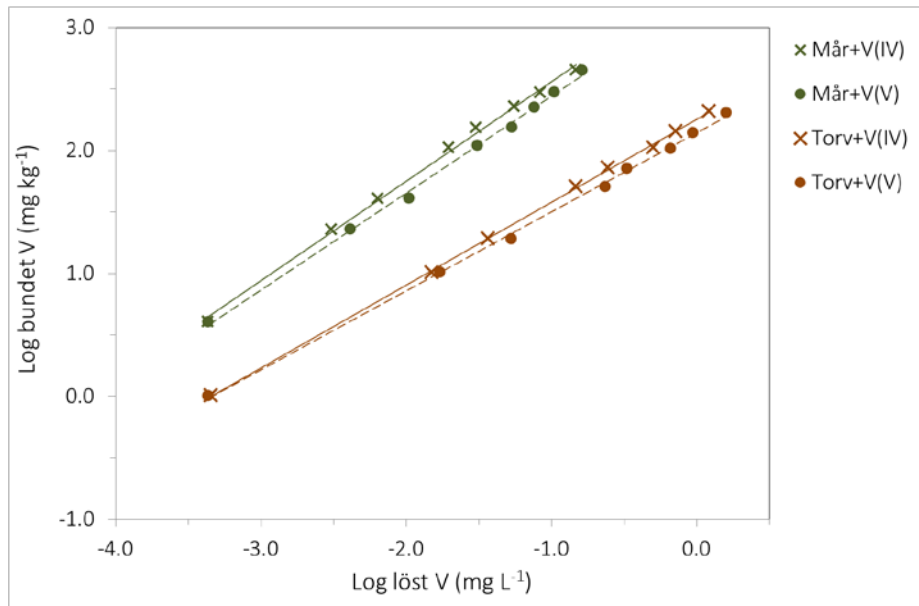
När vi studerade vanadinets bindning som funktion av mängden tillsatt vanadin (Figur 7) visade det sig att det organiska materialet har en mycket stor förmåga att binda tillfört vanadin. Dock finns en relativt stor skillnad mellan mårskikt och torv; måren binder tillfört vanadin betydligt bättre än vad torv gör. Detta stämmer överens med en tidigare tyvärr opublicerad studie från vår grupp som visade att koppar och bly binds betydligt sämre till låghumifierad torv än till mår (Gustafsson & Kleja, opublicerat material). Orsaken till att metaller binds sämre till låghumifierad torv är inte helt klarlagd, men kan mycket väl ha att göra med att låghumifierad torv binder metaller främst genom växtcellväggar medan mårskikt innehåller humusämnen vilka binder metallerna starkare.

Skillnaden i bindning vid tillsats av vanadyl(IV) och vanadat(V) var inte så stor för varken mår eller torv. Man kunde dock se en viss minskning i

bindning vid tillsats av vanadat(V), främst för torven. En möjlig orsak till denna skillnad är att det finns en större andel vanadat(V) kvar i lösningen efter att vanadat(V) tillsatts; denna vanadinform binds sämre till materialet.



Figur 6. Andel vanadin bundet till mår (gröna symboler) och till torv (bruna symboler) under varierande pH. Bindningskurvorna representerar bindningen vid tillsats av vanadyl(IV) (X) och vid tillsats av vanadat(V) (●).
Figure 6. Percent vanadium bound to a mor layer (green symbols) and to a peat sample (brown symbols) at different pH values. The binding curves represent binding after the addition of vanadyl(IV) (X) and after the addition of vanadate(V) (●), respectively.



Figur 7. Isothermer för mår (gröna symboler) och torv (bruna symboler). Isothermerna är för tillsats av vanadyl(IV) (X) och för tillsats av vanadat(V) (●).

Figure 7. Vanadium binding isotherms for mor layer material (green symbols) and for peat (brown symbols). The isotherms are evaluated for the addition of vanadyl(IV) (X) and for the addition of vanadate(V) (●).

Bindning till mineraljord

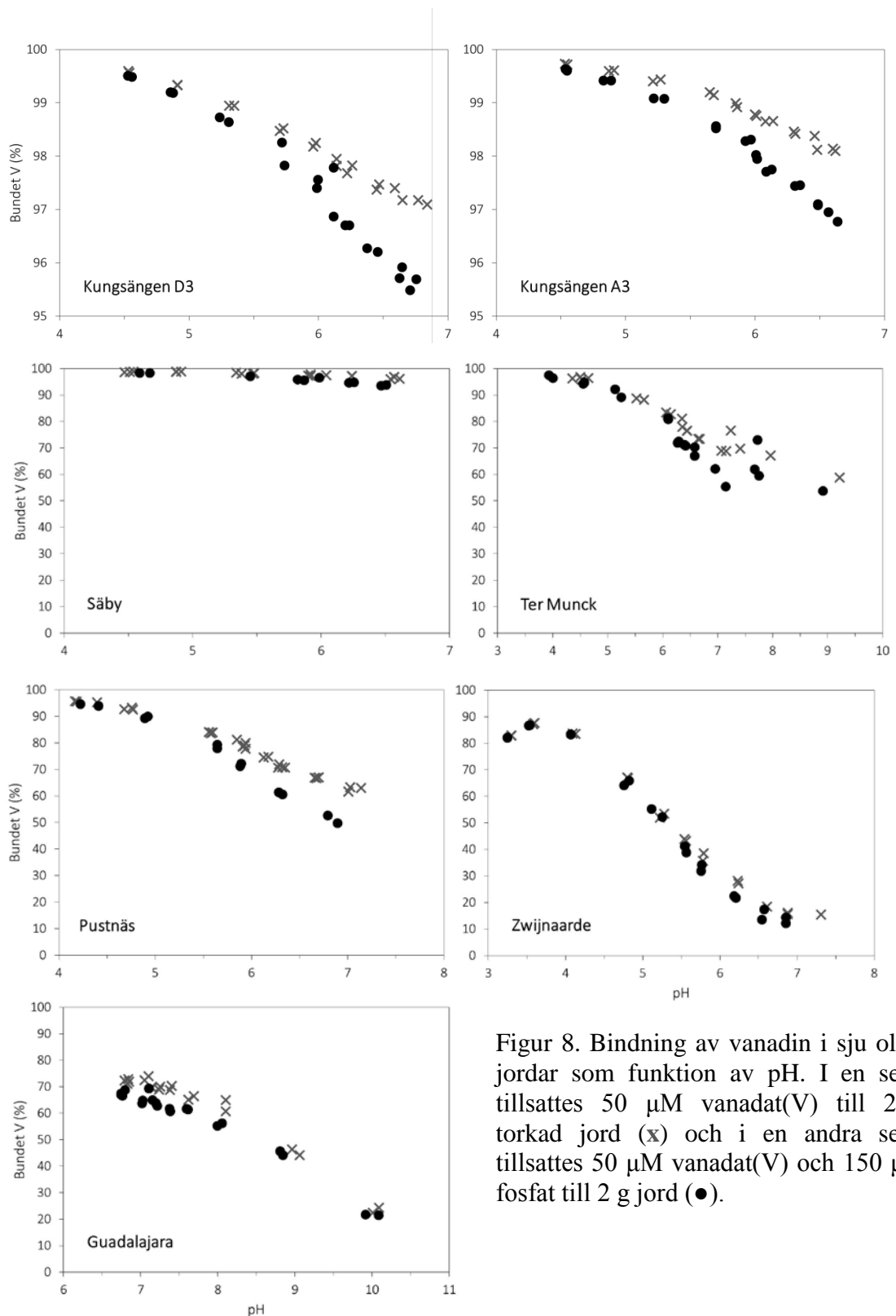
Genom att bestämma vanadins bindning till olika mineraljordshorisonter (dvs allt som inte är rent organiskt material) kan kunskapen ökas om hur olika markegenskaper påverkar jordens förmåga att binda vanadin.

Utförande

För att bestämma vanadinets bindning i jord användes 26 st jordprover från mineraljord (Tabell A1 i bilaga). Jordarna valdes ut för att skapa en variation i jordtyp, m.a.p. pH, textur och oxalatextraherbart järn och aluminium. För samtliga jordar bestämdes adsorptionsisotermer och för sju av jordarna gjordes även skakförsök där vi tittade på pH-beroende och bindning av vanadin i konkurrens med fosfat.

Resultat

I samtliga sju jordar där vanadinets pH-beroende bindning undersöktes, avtog bindningen med ökat pH (Figur 8). Bindningen var starkast i Kungsängen och Säby som hade den högsta lerhalten och höga halter av aluminium och järn (hydr)oxider. Kungsängen ingår i försök på SLU där Kungsängen A3 och Kungsängen D3 är olika gödselbehandlingar, A3 är utan behandling och D3 är behandlad med mineralgödsel.



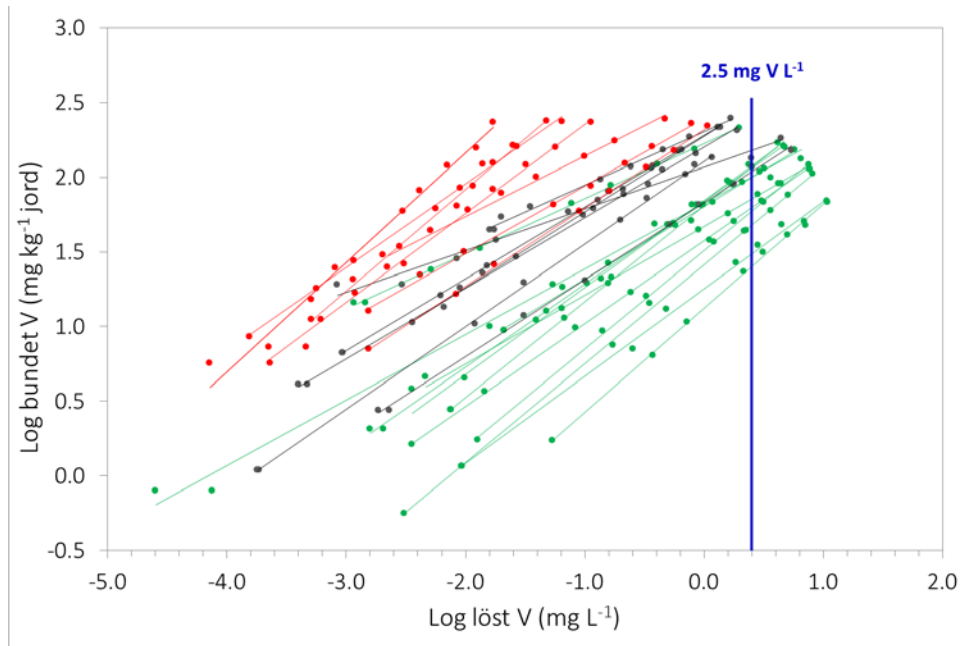
Figur 8. Bindning av vanadin i sju olika jordar som funktion av pH. I en serie tillsattes 50 μM vanadat(V) till 2 g torkad jord (x) och i en andra serie tillsattes 50 μM vanadat(V) och 150 μM fosfat till 2 g jord (●).

Figure 8. Binding of vanadium in seven soils as a function of pH. In series (x), 50 μM vanadate(V) was added to 2 g dried soil, whereas in (●), 50 μM vanadate(V) and 200 μM phosphate was added to 2 g dried soil.

Skillnaden i bindning vid tillsats av fosfat var inte så stor för någon av jordarna. Det tyder på att tillsatser av fosfat inte nämnvärt påverkar vanadinets bindning. Detta kan verka motsägelsefullt när man tar resultaten för ferrihydrit i beaktande, som ju visar på en stark konkurrens med fosfat (Figur 5). Det finns dock två skäl vilka båda sannolikt bidrar till den måttliga konkurrens-effekten:

- I försöken med ferrihydrit var jämviktskoncentrationerna av fosfat höga, från ca 10 till 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$, medan de i allmänhet var betydligt lägre i de jämviktade jordextrakten. Det leder till en högre effekt i systemet med ferrihydrit.
- Jordarna innehåller redan från början ganska mycket adsorberat fosfat. Den tillsatta mängden är i allmänhet endast en liten andel av den totala mängden fosfat, och detta bidrar till att den observerade konkurrens-effekten är måttlig.

I Figur 9 visas resultaten från "isoterm"-försöken, dvs då bindningen av vanadin studerades som funktion av inledande vanadat-tillsats för 26 mineraljordar. De goda sambandet mellan logaritmerade värden för löst koncentration (x-axeln) och bundet vanadat (y-axeln) visar att modeller av Freundlich-typ kan beskriva sorptionen väl. Man kan också tydligt se att bindningen av vanadin påverkas av halten oxalatextraherbart järn och aluminium. Vi återkommer till detta i kapitlet som diskuterar modellberäkningar där den utvecklade Freundlichmodellen finns närmare beskriven.



Figur 9. Mängden bundet vanadin som funktion av löst vanadin för samtliga 26 mineraljordsprover. Proverna är indelade efter halten oxalatextraherbart järn och aluminium. Röda data representerar jordar med $Fe_{OX}+Al_{OX} > 0,2 \text{ mol kg}^{-1}$, mörkblå data är jordar med $Fe_{OX}+Al_{OX}$ mellan 0,1 och 0,2 mol kg^{-1} , och gröna data är för jordar med $Fe_{OX}+Al_{OX} < 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$.

Figure 9. The amount of bound vanadium as a function of dissolved vanadium for the 26 mineral soils used in the study. The samples are grouped according to the content of oxalate-extractable iron and aluminium. Red data symbols represent soils with $Fe_{OX}+Al_{OX} > 0.2 \text{ mol kg}^{-1}$, dark-blue symbols are soils with $Fe_{OX}+Al_{OX}$ ranging from 0,1 to 0,2 mol kg^{-1} , whereas the green data symbols are soils with $Fe_{OX}+Al_{OX} < 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$.

Förekomstformer av vanadin i mark

I projektet utvärderades vanadinspeciering i mark (dvs sammansättningen av olika förekomstformer av vanadin) med hjälp av två olika metoder, XANES-spektroskopi och HPLC-ICP-MS. Principerna för dessa metoder beskrivs på sidorna 13-15. XANES-spektroskopi tillämpades främst på fasta material; jordar, jordkomponenter och masugnsslagg. HPLC-ICP-MS användes för att bestämma vanadinspeciering i jordextrakt som tagits fram för att efterlikna markvattnet. Så vitt vi vet är det första gången någon har kombinerat dessa tekniker för att studera specieringen av vanadin, och det har givit en unik inblick i vilka förekomstformer av vanadin som finns i olika typer av jordar.

XANES-spektroskopi

Eftersom det generellt finns ganska få XANES-analyser gjorda finns det inga metoder som utvecklats för tolkning av XANES-analyser för just jord. Däremot finns det en del XANES-studier som gjorts för fosfor i olika jordar (Beauchemin m.fl. 2003; Eveborn m.fl. 2014; Eriksson m.fl. 2015). Då använder man sig ofta av s.k. linjärkombination, *linear combination fitting* (LCF), då man antar att provets sammansättning kan beskrivas som en kombination av olika standarder. På så sätt kan man utvärdera till vilka olika jordkomponenter i marken som fosfor är associerad. Detta är en metod som fungerar även för vanadin.

Vanadinspecieringen utvärderades för olika jordkomponenter (ferrihydrit, aluminiumhydroxid och organiskt material från ett mårskikt och en torv, se vidare kapitlet rörande bindning av vanadin i mark) samt för olika jordar (Pustnäs, Säby, Risbergshöjden och Ringamåla). Dessutom analyserades två olika material framställda ur masugnsslagg, M-kalk och Merit 5000.

De flesta av proverna analyserades på SSRL vid SLAC National Accelerator Laboratory, i Stanford, Kalifornien, USA, med undantag för några ferrihydritprover som mättes på strålrör I811, MAX-lab, Lunds universitet, Sverige. Ferrihydriten och aluminiumhydroxiden syntetiserades i laboratoriet och därefter utfördes skakförsök där vanadinets adsorption som funktion av pH och mängd adsorbent (ferrihydrit eller aluminiumhydroxid) studerades. Vid separeringen av adsorbenten och lösningen togs adsorbenten om hand för analys. Skakförsök utfördes även med måren, torven och tre mineraljordar; Pustnäs, Säby och en B-horisont från Risbergshöjden där samtliga sedan analyserades med XANES-spektroskopi. Ferrihydritproverna analyserades även med EXAFS-spektroskopi för att vi skulle få en djupare förståelse för hur vanadinet binder till ferrihydritens yta. Masugnsslaggen M-kalk och Merit 5000 maldes innan analys och mättes sedan utan ytterligare förbehandling.

Jordarna från fältförsöket i Ringamåla siktades dagen efter provtagning och förvarades därefter i kylrum fram till analys.

Efter att proverna analyserats bearbetades de framtagna spektrumen i programmet Athena, version 0.8.061 (Ravel & Newville 2005). Först utvärderades varje spektrum individuellt för att ta bort de med dålig kvalitet. Därefter kalibrerades spektrumen mot en referensfolie (av vanadin) och spektra från flera upprepade mätningar slogs ihop. Alla spektrum normaliserades för att möjliggöra jämförelse mellan olika prover. Normalisering innebär att man korrigerar spektrumets utseende för spridning från bakgrunden och samtidigt överför alla spektra till en gemensam intensitetsskala.

Vanadinets oxidationstal bestämdes genom att jämföra spektrumen med olika vanadinstandarder som analyserades vid samma mättillfälle; $V_2O_3(s)$, $V_2O_4(s)$, $VO^{2+}(aq)$, $V_2O_5(s)$ och $H_2VO_4^-(aq)$ (Tabell 1, Figur 10). Tillsammans med för-kantens area, intensitet och position bestämdes kantens position där den normaliserade intensiteten var 0.5 ($E_{1/2}$). Precis som beskrivet i tidigare studier (Sutton m.fl. 2005; Wong m.fl. 1984) ökade för-kantens intensitet och positionen för $E_{1/2}$ med ökat oxidationstal (Tabell 1, Figur 10). För-kantens utseende varierar dock inte bara på grund av skillnader i oxidationstal; hur vanadinet är koordinerat (dvs bundet till andra atomer) i provet har också betydelse. Det kan illustreras med vanadin(V), som kan bindas oktaedriskt som i oxiden $V_2O_5(s)$ och tetraedriskt som i divätevanadat $H_2VO_4^-$. Som Tabell 1 och Figur 10 visar ser förkanten för dessa två vanadin(V)-former olika ut.

När för-kantens intensitet plottades mot oxidationstalet för de olika standarderna uppvisades ett samband, se Figur 11. Detta samband kunde anpassas med en andragradsekvation:

$$y = 0.087x^2 - 0.371x + 0.408 \quad (1)$$

Vanadinets oxidationstal i de analyserade proverna bestämdes därefter med ekvationen. Eftersom för-kantens intensitet varierar inom samma oxidationstal beroende på koordination så är bestämningen av oxidationstal med denna ekvation ett riktvärde. Därför jämfördes även $E_{1/2}$ som också tycks vara nära kopplad till oxidationstalet, se Tabell 1.

Med LCF jämfördes spektra från jordproven med de spektra som tagits fram för vanadinet i referensjorden (d.v.s. det "ursprungliga" vanadinet i jorden) samt för vanadin bundet till ferrihydrit, aluminiumhydroxid och mår. På så sätt utvärderades vilka komponenter i jorden vanadinet var bundet till.

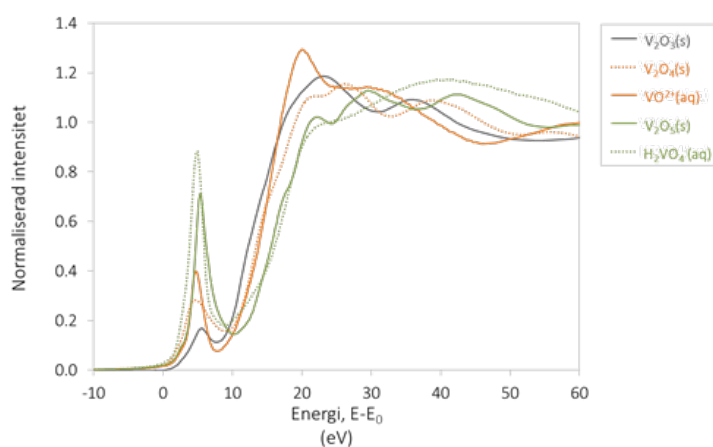
Tabell 1. Egenskaper hos XANES-spektra för fem olika vanadinstandarder. Förkantens area och intensitet är angivna i normaliserade värden och förkantens position och $E_{1/2}$ är angivna i förhållande till E_0 .

Table 1. Properties of XANES spectra for five different vanadium standards. The area and intensity of the pre-edge are given as normalized values, whereas the positions of the pre-edge and $E_{1/2}$ are given in relation to E_0 .

Standard	För-kant		Kant $E_{1/2}$ (eV)	Oxidationstal
	Area	Intensitet		
$V_2O_3(s)$	0,39	0,12	5,2	+3
$V_2O_4(s)$	1,0	0,23	4,6	+4
$VO^{2+}(aq)$	1,0	0,36	4,9	+4
$V_2O_5(s)$	1,9	0,66	4,4	+5
$H_2VO_4^-(aq)$	2,2	0,81	4,8	+5

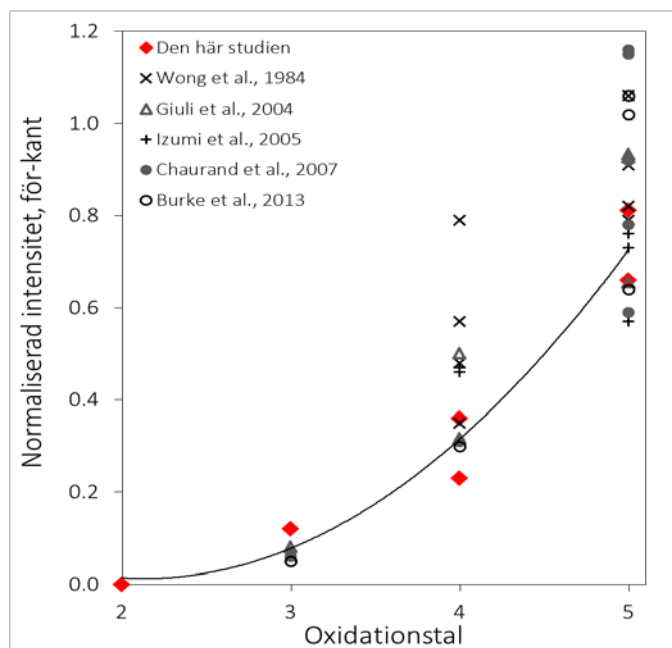
LCF-analysen utfördes i Athena där programmet anger en s.k. R-faktor vilken är ett mått på hur bra anpassningen är. Ju lägre R-faktor desto bättre anpassning:

$$R\text{-faktor} = \frac{\Sigma(\text{data-anpassning})^2}{\Sigma(\text{data})^2}$$



Figur 10. XANES-spektra för fem vanadinstandarder; $V_2O_3(s)$, $V_2O_4(s)$, $VO^{2+}(aq)$, $V_2O_5(s)$ och $H_2VO_4^-(aq)$.

Figure 10. Vanadium K-edge XANES spectra of five vanadium standards; $V_2O_3(s)$, $V_2O_4(s)$, $VO^{2+}(aq)$, $V_2O_5(s)$ and $H_2VO_4^-(aq)$.



Figur 11. Samband mellan för-kantens intensitet och oxidationstal. Röda symboler är resultat från den här studien till vilka den svarta linjen är anpassad, $R^2=0,95$. Övriga symboler är data tagna från tidigare publikationer, enligt legenden.

Figure 11. Relationship between the pre-edge peak intensity and the valence. Red symbols are results from this study, to which the black line has been optimized, with $R^2=0.95$. Other symbols are data taken from earlier publications, see the legend.

HPLC-ICP-MS

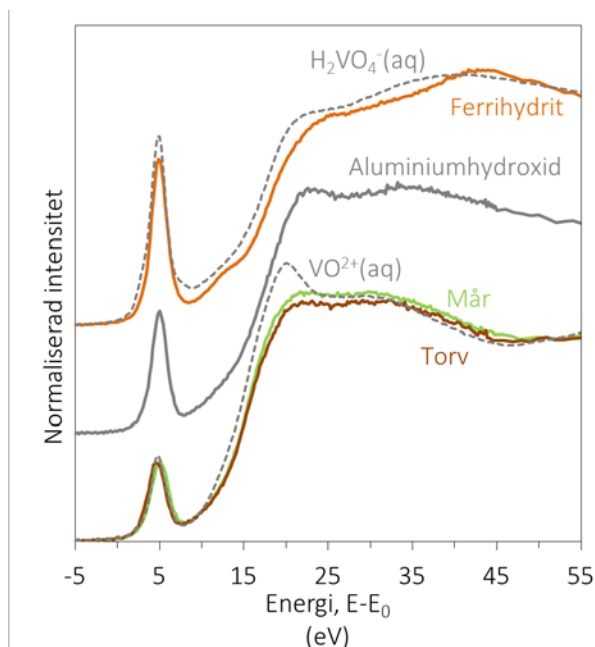
I den andra specieringsmetoden, HPLC-ICP-MS med EDTA-komplex, analyserades vanadinets oxidationstal i vätskefasen (Aureli m.fl. 2008). Även här utfördes skakförsök med ferrihydrit, aluminiumhydroxid, mår, torv och med jordarna Pustnäs och Säby varpå vätskefasen analyserades. För jordproverna från Ringamåla utfördes extraktioner med kalciumklorid (10 g färsk jord: 20 ml 0.01 M CaCl_2). Masugnsslaggen extraherades med avjonat vatten (10 g slagg:20 ml H_2O).

Efter att vätskefasen separerats från den fasta fasen filtrerades proverna (0.22 μm). Sedan tillsattes en hög koncentration av EDTA (50 mM) för att säkerställa att all vanadin komplexerades och proverna rördes om med magnetomrörare under minst 15 minuter. Därefter analyserades proverna på folkhälsoinstitutet i Rom (Aureli m.fl. 2008). Mätningarna utfördes max en månad efter att EDTA tillsatts till proven.

Resultat

Ferrihydrit, aluminiumhydroxid och organiskt material

För jordkomponenterna ferrihydrit, aluminiumhydroxid och organiskt material hade pH inte någon större påverkan på det bundna vanadinets oxidationstal (Tabell 2, Figur 12). Det vanadin som var bundet till ferrihydrit dominerades av vanadat. Här överensstämde både för-kantens area och intensitet samt $E_{1/2}$ med motsvarande värden för $H_2VO_4^-(aq)$. Detta bekräftades också i EXAFS-analyserna som gjordes på ferrihydriten. EXAFS-tolkningen visade att vanadinet var bundet som ett mononukleärt bidentatkomplex där vanadat binds till två syren i en järnoktaeder (Figur 13). Detta komplex skiljer sig från det binukleära bidentatkomplex som bildas på goethit (Peacock & Sherman 2004). Vilken roll sådana skillnader kan ha för respektive järnoxids tendens att binda vanadat är inte utrett.



Figur 12. Staplade XANES-spektra av vanadin bundet till ferrihydrit, aluminiumhydroxid, mår, och torv tillsammans med spektra för $VO^{2+}(aq)$ och $H_2VO_4^{2-}(aq)$.

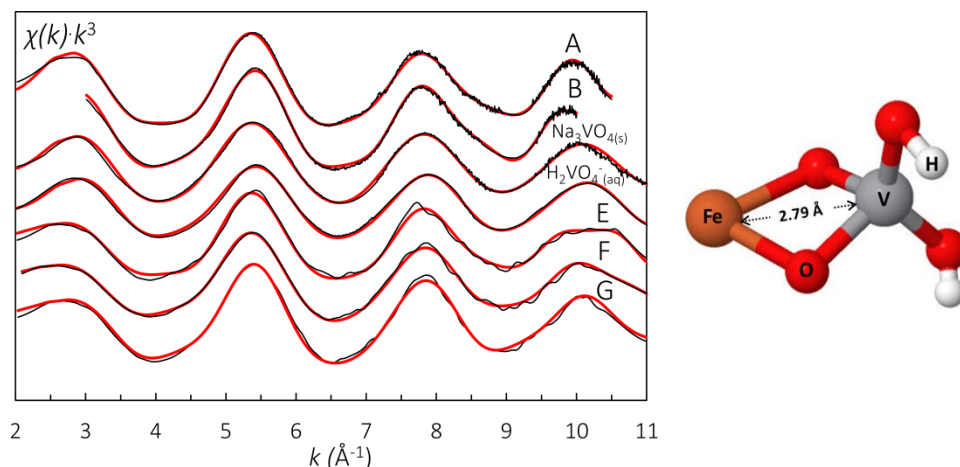
Figure 12. Stacked XANES spectra for vanadium bound to ferrihydrite, Al hydroxide, mor and peat, together with spectra for $VO^{2+}(aq)$ and $H_2VO_4^{2-}(aq)$.

Tabell 2. Egenskaper hos XANES-spektra för vanadin då det bundits till ferrihydrit, aluminiumhydroxid, och organiskt material (mår och torv). Medelvärden med standardavvikelse inom parantes.

Table 2. Properties of vanadium K-edge XANES spectra of V bound to ferrihydrite, aluminium hydroxide, and organic matter (mor and peat). Mean values and standard deviations are shown within parenthesis.

Prov	n	pH-intervall	För-kant		Kant	Oxidationstal
			Area	Intensitet	$E_{1/2}$ (eV)	
Ferrihydrit	6	4,5-9,4	1,9(0,01)	0,7(0,02)	17,1(0,17)	5,0(0,03)
Aluminiumhydroxid	3	4,6-9,4	1,3(0,04)	0,5(0,03)	16,2(0,13)	4,6(0,06)
Mår	6	2,4-5,1	0,9(0,03)	0,3(0,01)	14,6(0,09)	4,1(0,03)
Torv	5	2,4-5,3	0,9(0,03)	0,4(0,01)	14,3(0,14)	4,1(0,03)

*Beräknat från ekvation 1: $y = 0.087x^2 - 0.371x + 0.408$



Figur 13. Staplade EXAFS-spektra för vanadin bundet till ferrihydrit (A-G) över pH-intervallet 3.6 till 9.4 (vänster). Det bidentatkomplex som enligt EXAFS-analysen formas på ferrihydritens yta (höger).

Figure 13. Stacked V K-edge EXAFS spectra for V bound to ferrihydrite (A-G) in the pH range 3.6 to 9.4 (left). The edge-sharing bidentate complex formed (according to EXAFS analysis) is shown to the right.

För aluminiumhydroxiden hade för-kantens area och intensitet värden som låg mellan de värden som uppskattats för standarderna för vanadin(IV) och vanadin(V) (Tabell 2, Figur 12). $E_{1/2}$ stämde dock bäst överens med standarderna för vanadin(V). Burke m.fl. (2013) har tidigare påpekat att för-kanten för vanadin bundet till aluminium generellt är mindre än standarder för vanadin(V) och att $E_{1/2}$ är ett bättre mått för att utvärdera oxidationstalet. Analys av lösningen bekräftade att vanadin(V) var det dominerande oxidationstalet (Tabell 3).

I skakförsöken som utfördes med två olika organiska material, mår och torv, visade analyserna att vanadin(IV) var det främst förekommande oxidationstalet, både bundet till materialet och löst i vätskefasen. XANES-spektrumens form visar dessutom att detta vanadin(IV) förekommer som vanadyl(IV) som sannolikt är komplexbundet till det organiska materialet. I de prover där vanadin(V) tillsattes till torv dominerade dock vanadin(V) i lösningen. Detta berodde antagligen på att en större mängd av det tillsatta vanadinet var löst i vätskan och inte bundet till löst organiskt material. Analys av lösningen visade att den lösta fasen från torvproverna innehöll mindre löst organiskt material i jämförelse med lösningarna från mårproverna. Som tidigare nämnts, så finns det tidigare studier som påvisat att vanadin(V) reduceras till vanadin(IV) av organiskt material (Lu m.fl. 1998).

Tabell 3. Fördelning av vanadin(IV) och vanadin(V) i lösning efter skakförsök med tillsats av 114,5 mg L⁻¹ (150 µM) vanadin till aluminiumhydroxid eller organiskt material (mår och torv).

Table 3. Distribution of vanadium(IV) and vanadium(V) in solution after batch experiments with addition of 114,5 mg L⁻¹ (150 µM) vanadium to Al hydroxide or organic matter (mor and peat).

Valens tillsatt V	pH	Total V (mg L ⁻¹)	V(IV) (%)	V(V) (%)
<i>Aluminiumhydroxid</i>				
+4	6,0	11	21	79
+4	6,1	676	17	83
+5	6,0	11	8	92
+5	6,0	6	8	92
<i>Mår</i>				
+4	3,4	21	91	9
+5	3,4	30	90	10
+4	4,7	89	87	13
+5	4,6	114	89	11
<i>Torv</i>				
+4	3,2	121	68	32
+4	4,7	281	33	67
+5	3,3	162	62	38
+5	4,6	442	23	77

Jordar

För mineraljordarna var det ursprungliga vanadinet främst representerat av vanadin(IV) (Tabell 4, Figur 14). Det har tidigare rapporterats att vanadin(IV) förekommer i olika lermineral (Gehring m.fl. 1993; Mosser m.fl. 1996; Schosseler & Gehring 1996). När vanadin tillsattes till jordarna i skakförsök ökade andelen av vanadin(V) i samtliga jordar. LCF-analysen visade för samtliga jordar att det tillsatta vanadinet främst var bundet till ferrihydrit (Tabell 5). Det var dock mycket små skillnader mellan de tre bästa anpassningarna (se R-faktor i Tabell 5) och det är därför svårt att avgöra hur betydande organiska material och aluminium(hydr)oxid var för bindningen. Analys med HPLC-ICP-MS visade att Pustnäs till största delen innehöll vanadin(V) i den lösta fasen och att det för Säby förekom en större andel vanadin(IV) (Tabell 6). Det ska dock understrykas att en mycket mindre andel av det tillsatta vanadinet fanns kvar i lösningen när det gäller jorden från Säby.

Tabell 4. Egenskaper hos XANES-spektra för vanadin i tre olika mineraljordar, Pustnäs, Säby och Risbergshöjden. Resultat visas för såväl referensprover som för prover vilka behandlats med vanadintillsats.

Table 4. Properties of vanadium K-edge XANES-spectra in three different mineral soils: Pustnäs, Säby and Risbergshöjden. Results for untreated samples (Referens) and for vanadium-treated samples are shown.

Jord	För-kant		Kant	Oxidations- tal*
	Area	Intensitet	E _{1/2} (eV)	
<i>Pustnäs</i>				
Referens	0,80	0,22	14,3	3,7
+30 µM V(V)	1,57	0,56	15,0	4,6
+150 µM V(V)	1,74	0,65	15,3	4,8
<i>Säby</i>				
Referens	0,97	0,33	14,7	4,0
+30 µM V(V)	1,20	0,46	15,1	4,4
+150 µM V(V)	1,52	0,54	15,6	4,6
<i>Risbergshöjden</i>				
Referens	1,17	0,40	14,8	4,2
+30 µM V(V)	1,73	0,62	15,3	4,8
+150 µM V(V)	1,73	0,69	15,7	4,9

*Beräknat från ekvation 1: $y = 0,087x^2 - 0,371x + 0,408$

Tabell 5. De fyra bästa anpassningarna från LCF för jordarna Pustnäs, Säby och Risbergshöjden till vilka 150 µM vanadin tillsats i skakförsök. Totalt inkluderades fyra standarder i analysen; referensjord utan tillsatt vanadin (referens V), vanadin bundet till mår (V+mår), vanadin bundet till ferrihydrit (V+Fh) och vanadin bundet till aluminiumhydroxid (V+HAO).

Table 5. The four best LCF fits for the Pustnäs, Säby and Risbergshöjden fits after the addition of 150 µM vanadium in batch experiments. Four standards were included in the LCF analysis; reference soil without added vanadium (referens V), vanadium bound to mor (V+mår), vanadium bound to ferrihydrite (V+Fh) and vanadium bound to Al hydroxide (V+HAO).

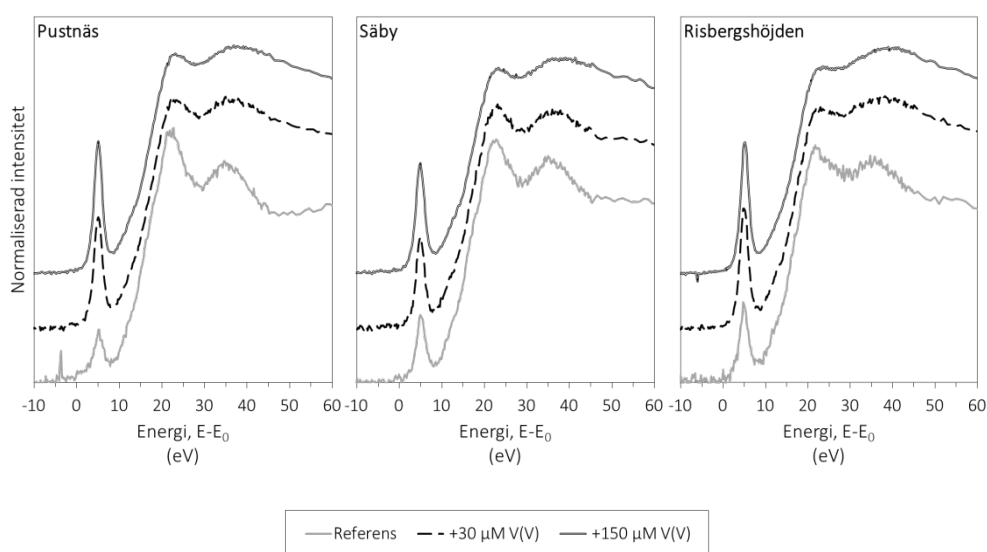
Anpassning	Standard				R-faktor*
	Referens V (%)	V+Mår (%)	V+Fh (%)	V+HAO (%)	
<i>Pustnäs</i>					
1	25	-	50	25	0.00039
2	26	14	60	-	0.00041
3	37	-	63	-	0.00049
4	0	23	41	36	0.00058
<i>Säby</i>					
1	35	11	55	-	0.00017
2	41	-	52	7	0.00020
3	45	-	55	-	0.00021
4	-	28	45	27	0.00050
<i>Risbergshöjden</i>					
1	23	15	63	-	0.00042
2	29	-	56	15	0.00046
3	-	22	55	23	0.00047
4	38	-	62	-	0.00048

*R-faktor = $\Sigma(\text{data-anpassning})^2 / \Sigma(\text{data})^2$

Tabell 6. Fördelning av vanadin(IV) och vanadin(V) i lösning efter skakförsök med tillsats av 114,5 mg L⁻¹ (150 µM) vanadin.

Table 6. Distribution of vanadium(V) and vanadium(V) in solution after batch experiments in which 114.5 mg L⁻¹ (150 µM) vanadium had been added.

Jord	Valens tillsatt V	pH	Total V (mg L ⁻¹)	V(IV) (%)	V(V) (%)
Pustnäs	+4	6,1	1997	3	97
	+5	6,5	3669	4	96
Säby	+4	6,0	230	32	68
	+5	6,2	423	25	75

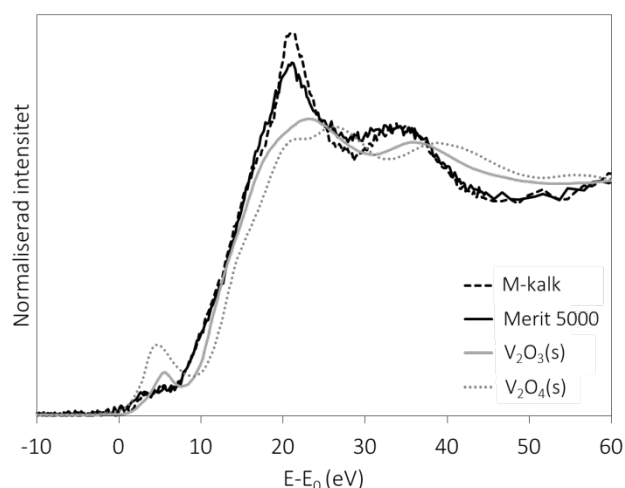


Figur 14. Staplade XANES-spektra för jordarna Pustnäs (vänster), Säby (mitten) och Risbergshöjden (höger). De olika spektrummen representerar referensprov utan vanadintillsats, samt jordprover med tillsats av 30 och 150 µM vanadin.

Figure 14. Stacked vanadium K-edge XANES spectra for the Pustnäs (left), Säby (middle) and Risbergshöjden (right) soils. The spectra represent reference samples without vanadium additions, and soil samples after addition of 30 and 150 µM vanadium.

Masugnsslagg

Två material tillverkade av masugnsslagg, M-kalk och Merit 5000, vilka användes i toxicitetsförsök med korn, analyserades med XANES-spektroskopi och HPLC-ICP-MS. De två materialen skiljer sig åt då M-kalken bildats under luftkylning och Merit 5000 har kylts med vatten. Data från XANES indikerade att båda slaggen främst innehöll vanadin(III) (Figur 15). Det finns inte så mycket information i litteraturen angående vanadinets oxidationstal i masugnsslagg men man har sett en 50:50-fördelning av vanadin(III) och vanadin(IV) i LD-slagg (Chaurand m.fl. 2007). På grund av de reducerande förhållanden som råder i masugnen är det troligt att vanadinets oxidationstal i masugnsslagg. Följdriktigt visade resultaten att för-kanten och $E_{1/2}$ är i samma storleksordning som standarden för vanadin(III). I vattenextrakten påvisades främst vanadin(IV) vilket alltså innebär att vanadinet oxiderats vid lakning (Tabell 7). Eftersom lakningen gjordes i slutna rör är det mest troliga att vanadinet inte kunnat oxideras ytterligare till vanadin(V) på grund av en sänkning i redoxpotential från buffring av t.ex. sulfider (Fällman & Hartlén 1993).



Figur 15. XANES-spektra för M-kalk och Merit 5000 jämfört med två vanadinstandarder, $V_2O_3(s)$ och $V_2O_4(s)$.

Figure 15. Vanadium K-edge XANES spectra for M-kalk and Merit 5000 in comparison to those of two standards, $V_2O_3(s)$ and $V_2O_4(s)$.

Tabell 7. Vanadinkoncentrationen och fördelningen av vanadin(IV) och vanadin(V) i vattenextrakt från M-kalk och Merit 5000.

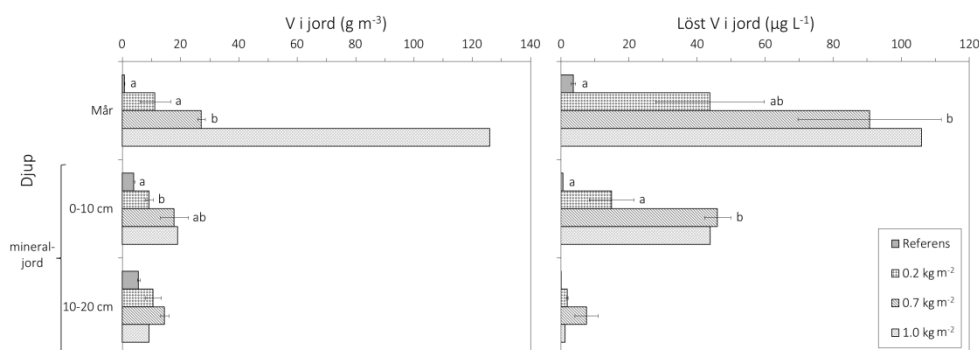
Table 7. Concentration and distribution of vanadium(IV) and vanadium(V) in water extracts from M-kalk and Merit 5000.

	pH	Löst V		
		mg L ⁻¹	V(IV) %	V(V)
Merit 5000	11,5	0,12	96	4
M-Kalk	10,4	0,05	89	11

Långliggande fältförsök - Ringamåla

Fältförsöket, som sattes upp i en 15-årig tallskog i Ringamåla, startades 1984. I försöket kalkades jorden med K-kalk i fyra olika koncentrationer; 0, 0,2, 0,7 och 1,0 kg K-kalk m^{-2} . Kalken innehöll 14,6 g V kg^{-1} och spriddes för hand över rutor som var 10×10 m. Försöksrutor med koncentrationerna 0, 0,2 och 0,7 kg K-kalk m^{-2} gjordes i tre replikat och den högsta koncentrationen (1,0 kg) tillsattes till en försöksruta. Fältförsöket finns beskrivet i en rapport från Ekologiska institutionen, Lunds universitet till SSAB Merox AB (Nihlgård & Fransman, 2005) samt delvis beskrivet i en naturvårdsverksrapport om skogsmarkskalkning (Staaf m.fl. 1996).

Tjugosex år senare, år 2010, togs jordprover i det gamla försöket. Proverna samlades in från samtliga försöksrutor på tre olika djup. Ett prov togs i mårskiktet och två prov togs i den underliggande mineraljorden, ett prov från 0-10 cm och ett andra prov från 10-20 cm. Den totala vanadinhalten i de olika proverna kan ses i Figur 16. Generellt sett ökade vanadinkoncentrationen med ökad dos av K-kalk och de högsta vanadinkoncentrationerna mättes högst upp i profilen, i mårskiktet. Detta tyder på att det organiska materialet är viktigt för vanadinets mobilitet i marken, åtminstone då jordmaterialet har lågt pH som i detta fall. Det ska dock tilläggas att det var stora variationer mellan olika replikat och att det fanns stora osäkerheter i hur stor andel av det tillsatta vanadinet som rört sig till jordlager under mätdjupet.



Figur 16. Fördelningen av vanadin i en jordprofil provtagen i fältförsöket i Ringamåla som behandlats med olika koncentrationer av K-kalk; 0, 0,2, 0,7 och 1,0 $kg\ m^{-2}$. Vänster: vanadin extraherat med kungsvatten; höger: vanadin extraherat med 0,01 M $CaCl_2$. Bokstäverna markerar signifikanta skillnader mellan olika doser inom de olika djupen (baserat på ANOVA som följdes av ett oparat t-test med Bonferroni-korrektion, $\alpha = 0.05$)

Figure 16. Distribution of vanadium in a soil profile from the field experiment in Ringamåla after treatment with different concentrations of K-calc; 0, 0,2, 0,7 och 1,0 $kg\ m^{-2}$. Left: vanadium extracted with aqua regia; right: vanadium extracted with 0,01 M $CaCl_2$. Letters denote significant differences between doses within the different sample depths (based on ANOVA followed by unpaired t-test with Bonferroni correction, $\alpha = 0.05$).

Samtliga jordprov analyserades i fuktigt tillstånd med XANES-spektroskopi och efter CaCl₂-extraktion även med HPLC-ICP-MS. XANES-spektrumen visade att referensproverna, de utan någon kalktillsats, främst innehöll vanadin(IV) vilket stämmer överens med det ursprungliga vanadinet som fanns i de andra jordarna (Pustnäs, Säby och Risberghöjden), se Tabell 8.

LCF-analys gjordes på jordarna som behandlats med 1,0 kg K-kalk m⁻² och visade att en betydande del av vanadinet i måren (~ 70 %) var bundet till det organiska materialet (Tabell 9). Detta förklarar varför måren hade det lägsta oxidationstalet av de tre jordlagren då analyserna med mår och torv visat att organiskt material främst binder vanadin(IV). I de översta 10 cm av mineraljorden var vanadinet enligt LCF-analysen fördelat mellan organiskt material och ferrihydrit. Mineraljorden innehöll en betydande del järn(hydr)oxider och som tidigare visats och även bekräftats i andra studier, är dessa viktiga för bindningen av vanadin i mark. Dock innehöll det översta lagret av mineraljorden också en betydande del organiskt material och det mest troliga är att vanadinet transporterats ner i jordprofilen med det organiska materialet från måren. Eftersom vanadinkoncentrationerna i det nedersta lagret av mineraljorden inte påverkats så mycket av tillsatsen av K-kalk dominerades vanadinet till största del av det ursprungliga mineralbundna vanadinet.

Tabell 8. Egenskaper hos XANES-spektra för vanadin i jordar tagna i Ringamålas fältförsök. Inkluderat är referensprover samt analys av jordar till vilka doserna 0,2, 0,7 och 1,0 kg K-kalk m⁻² tillsatts.

Table 8. Properties of vanadium K-edge XANES spectra in soils collected from the Ringamåla field experiment. Results for untreated soils (Referens) and soils treated with 0.2, 0.7 and 1.0 kg K-kalk m⁻² are shown.

Prov	För-kant		Kant	Oxidations-tal*
	Area	Intensitet	E _{1/2} (eV)	
<i>Ringamåla, Mår</i>				
Referens	0,80	0,23	13,9	+3,7
0,2 kg m ⁻²	0,96	0,35	14,9	+4,1
0,7 kg m ⁻²	1,0	0,35	14,7	+4,2
1,0 kg m ⁻²	1,1	0,37	14,8	+4,2
<i>Ringamåla, Mineral 0-10 cm</i>				
Referens	0,81	0,30	14,7	+4,0
0,2 kg m ⁻²	1,3	0,45	15,1	+4,4
0,7 kg m ⁻²	1,3	0,53	15,0	+4,6
1,0 kg m ⁻²	1,4	0,54	14,9	+4,6
<i>Ringamåla, Mineral 10-20 cm</i>				
Referens	0,75	0,26	14,7	+3,8
0,2 kg m ⁻²	1,2	0,40	14,9	+4,2
0,7 kg m ⁻²	1,1	0,38	14,3	+4,2
1,0 kg m ⁻²	0,95	0,35	14,5	+4,1

*Beräknat från ekvation 1: $y = 0,087x^2 - 0,371x + 0,408$

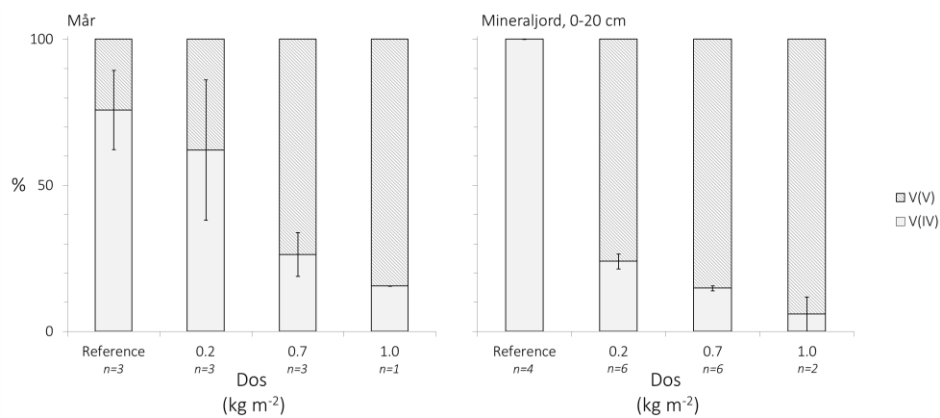
LCF-analysen indikerade dock att ferrihydriten var mindre viktig för bindningen av vanadin och att aluminiumhydroxid och/eller organiskt material var spelade en större roll. LCF-anpassningarna för 10-20-cm-skiktet var dock ganska osäkra på grund av de låga vanadinhalterna (vilka gjorde XANES-spektrummen brusiga) och det är svårt att dra några direkta slutsatser från LCF-resultaten. Vad beträffar fördelningen av vanadin(IV) och vanadin(V) i CaCl₂-extrakten från Ringamålajordarna ökade andelen vanadin(V) i måren med ökad dos K-kalk (Figur 17). I mineraljorden dominerade vanadin(V) för samtliga doser förutom i referensen där endast vanadin(IV) förekom i samtliga prov. Ökningen av vanadin(V) i måren är troligtvis en effekt av ett ökande pH till följd av ökad dos K-kalk. I mineraljorden var pH-skillnaderna mellan doserna dock små och här fanns en mycket mindre andel löst organiskt material som kunde reducera vanadinet till vanadin(IV).

Tabell 9. De fyra bästa anpassningarna från LCF-analys gjorda på jordprover från Ringamåla. Totalt inkluderades fyra standarder i analysen; referensjord utan tillsatt vanadin (referens V), vanadin bundet till mår (V+mår), vanadin bundet till ferrihydrit (V+Fh) och vanadin bundet till aluminiumhydroxid (V+HAO).

Table 9. The four best LCF fits for soil samples from Ringamåla. Four standards were included in the LCF analysis: untreated soil without V addition (referens V), vanadium bound to mor (V+mår), vanadium bound to ferrihydrite (V+Fh), and vanadium bound to Al hydroxide (V+HAO).

Anpassning	Standard				R-faktor*
	Referens V (%)	V+mår (%)	V+Fh (%)	V+HAO (%)	
<i>Mår</i>					
1	7	70	23	-	0,0003
2	-	77	23	-	0,0003
3	3	57	-	39	0,001
4	-	60	-	40	0,001
<i>Mineraljord, 0-10 cm</i>					
1	21	40	39	-	0,0003
2	-	45	30	25	0,0004
3	-	59	41	-	0,0005
4	35	-	21	43	0,0006
<i>Mineraljord, 10-20 cm</i>					
1	49	32	-	19	0,0008
2	52	39	9	-	0,0008
3	60	40	-	-	0,001
4	74	-	-	26	0,001

*R-faktor = $\Sigma(\text{data-anpassning})^2 / \Sigma(\text{data})^2$



Figur 17. Fördelningen av vanadin(IV) och vanadin(V) i CaCl₂-extrakt av mår och mineraljord 0-20 cm, Ringamåla.

Figure 17. Distribution of vanadium(IV) and vanadium(V) in CaCl₂ extracts from mor and mineral soil 0-20 cm, Ringamåla..

Sammanfattande kommentarer

Resultaten visar ganska samstämmigt att vanadinets speciering främst styrs av det material vanadinet tillsätts till och inte av vanadinets förekomstform i tillsatsen. Detta skulle alltså innebära att vanadinets oxidationstal i marken skulle kunna utvärderas genom kunskap om jordens egenskaper. Om en jord har lågt pH och innehåller mycket organiskt material är det mest sannolika att jorden också till största delen binder upp tillfört vanadin som vanadyl(IV). Är jorden istället rik på järn och/eller aluminium, som t.ex. Risbergshöjden, kommer jorden att binda vanadin som vanadat(V) adsorberat till järn- och aluminium(hydr)oxider. Jordens ursprungliga vanadin domineras däremot av vanadin(IV) som sannolikt är hårt bundet i olika mineral.

Toxicitet och biotillgänglighet av vanadin

Vanadin kan vara toxiskt för marklevande organismer men vi vet mycket lite om vilka vanadinkoncentrationer i jord som är kritiska. Nitrifikation och mineralisering av kväve kan på kort sikt hämmas av förhöjda vanadintillsatser men detta spelar troligen en mindre roll ur ett längre tidsperspektiv (Liang & Tabatabai 1977; Liang & Tabatabai 1978; Tyler 1976). Man har även kunnat observera att enzymet fosfatas, som mineraliserar organiskt fosfor, sjunker i aktivitet efter vanadintillsats (Tyler 1976).

När det gäller växter har man sett att vanadin främst ackumuleras i rötterna (Gil m.fl. 1995; Kaplan m.fl. 1990; Yang m.fl. 2011). De flesta studier har gjorts med vattenkulturer som uppvisat varierande resultat beroende på växtart. I en studie där en artificiell jord användes reducerades tillväxten med 50 % hos 5 olika växter vid koncentrationer mellan 21 till 180 mg V kg⁻¹ (Smith m.fl. 2013). Precis som för andra metaller påverkas tillgängligheten av vanadin i marken av jordens egenskaper. På grund av att olika mycket vanadin är tillgängligt för växterna i olika jordar så varierar den totala koncentration som växten tål. I ett kärlförsök med sojaböner kunde man se att 30 mg V kg⁻¹ var toxiskt i en jord medan 75 mg V kg⁻¹ var toxiskt i en annan (Wang & Liu 1999). Skillnaderna relaterades till olika bindningskapacitet i jordarna.

Utförda toxicitetsförsök för vanadin i jord

Vanadinbehandlingar

I projektet testades vanadintoxicitet för flera olika jordar. Jordarna samlades in från matjorden (dvs ungefär de 20 översta centimetrarna). I en behandling tillsattes löst vanadat (H_2VO_4^-) till fem jordar (Guadalajara, Zwijnaarde, Ter Munck, Pustnäs, Säby, se Tabell A1). Tillsatserna gjordes för åtta olika koncentrationsnivåer: 0, 1.0, 3.2, 10, 32, 100, 320, 1000, 3200 mg V kg⁻¹ jord. Jordarna inkuberades sedan under två veckor i mörker i 20°C innan toxicitetsförsöken utfördes. Denna behandling benämns i texten nedan som **"färska jordar"**. I en annan behandling tillsattes vanadat till jordarna Ter Munck, Pustnäs och Säby med samma koncentrationer löst vanadat som för de färska jordarna men i detta fall placerades jordarna utomhus i krukor med fri dränering i 3-10 månader innan toxicitetsförsöken utfördes. Dessa jordar refereras till som **"åldrade jordar"**. I en tredje behandling behandlades jordarna Pustnäs och Säby med två olika material framställda av masugnsslagg; M-kalk (luftkyld) och Merit 5000 (vattenkyld). Slaggerna innehöll totalt 800 mg V kg⁻¹ (803 respektive 783 mg V kg⁻¹). Till jordarna tillsattes 0, 0.1, 1, 10 och 29 vikts% masugnsslagg vilket motsvarade tillsatser på upp till 230 mg V kg⁻¹ jord. Även dessa jordar fick stå ute i

krukor med fri dränering under 10 månader innan toxicitetsförsöken påbörjades.

Toxicitetsförsök

Totalt utfördes fem olika toxicitetstester (Tabell 10). I två av testerna utvärderades vanadintillsatsernas påverkan på mikroorganismer i jorden; respiration och nitrifikation. I de övriga tre försöken testades vanadintillsatsernas påverkan på rottillväxt hos korn samt tillväxt av biomassa för korn och tomat. Samtliga fem tester utfördes på de färska jordarna medan växtförsöken utfördes med de åldrade jordarna och tillväxtförsöket med korn utfördes med de slagbehandlade jordarna.

Testerna med mikroorganismer utfördes i tre replikat för varje vanadinkoncentration. Testet med respiration utfördes enligt OECDs standard 217 (OECD 2000) och testet med nitrifikation enligt ISO 14238 (ISO 1997). Respirationen utvärderades genom att tillsätta 5 g jord till en liten plastburk till vilken glukos spikad med ^{14}C tillsattes. Plastburken ställdes i sin tur i en glasflaska med 5 ml 1 M NaOH och fick stå i 24 h. Den CO_2 som under denna tid respireras från jorden fångas då upp av NaOH i vilken sedan en ”*scintillation cocktail*” tillsattes varefter betastrålningen kunde mätas. Beräkningar av respirationen baserades på mängden märkt glukos som respirerat per gram jord och dag.

Nitrifikationen utvärderades genom att tillsätta 100 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ till 100 g fuktad jord. Jordarna ställdes sedan i mörker i 20°C och delprov togs från jordarna dag 0, 7 och 28. Delproven extraherades med 1 M KCl och koncentrationen nitrat (NO_3^-) i extrakten mättes kolorimetriskt. Den potentiella nitrifikationshastigheten beräknades från ökningen av NO_3^- under de sju första dagarna och uttrycktes i enheten $\mu\text{g NO}_3\text{-N g}^{-1}\text{ jord dag}^{-1}$. Nitrifikationen i Zwijnaarde var mycket låg och nitrifikationshastigheten baserades därför på 28 istället för på sju dagar.

Växtförsöken baserades på två olika ISO-standarder; rottillväxt enligt ISO 11269-1 (ISO 1993) och tillväxt av biomassa enligt ISO 11269-2 (ISO 2005). Rottillväxten utfördes med korn och tillväxt av biomassa utfördes med korn och med tomat.

Tabell 10. Olika vanadinbehandlingar och toxicitetsförsök.
Table 10. Vanadium treatments and toxicity tests.

Jordbehandling	Mikroorganismer		Växt		
	Respiration	Nitrifikation	Rottillväxt	Tillväxt biomassa	
			Korn	Korn	Tomat
Färsk	✓	✓	✓	✓	✓
Åldrad			✓	✓	✓
Slaggbehandlad				✓	

I försöken tillsattes ca 500 g jord till en plastkruka och ytan täcktes med ett ungefär 1 cm tjockt lager av plastkolor för att minska vattenförluster under försökens gång. Under växtperioden placerades krukorna i en klimatkontrollerad växtkammare som satts till dygnsrytmer med 16 ljusa timmar med 20°C och 8 mörka timmar med 16°C. Vattenförluster ersattes dagligen.

Försöket med rottillväxt av korn genom att plantera tio förgrodda frön i varje kruka (tre replikat per vanadinkoncentration). Krukorna placerades sedan i växtkammaren under fem dagar varefter plantorna försiktigt togs ut och separerades från jorden. Därefter mättes den längsta roten för varje planta och ett medelvärde för den längsta roten beräknades för varje kruka.

För tillväxtförsöket som baserades på biomassa gjordes fyra replikat per vanadinkoncentration. Jordarna gödslades med 50 mg P kg⁻¹ och 100 mg N kg⁻¹ och inkuberades i en vecka innan försöket sattes igång för att förhindra näringsbrist. I förförsöket med tomat såddes 20 st frön och i försöket med korn såddes 10 st förgrodda frön. Krukorna placerades sedan i växtkammaren. När 70% av groddarna kommit upp ovanför ytan minskades antalet groddar till fem per kruka och lämnades kvar för att växa under 12-14 dagar i växtkammaren. Efter växtperioden klipptes växtdelarna ovan jord ned, vägdes och torkades sedan i 70°C varefter de vägdes igen.

Jord- och växtanalyser

Vanadinkoncentrationen i jorden bestämdes genom uppslutning med kungsvatten (dvs koncentrerad HNO₃ och HCl i volymförhållandet 1:3). Uppslutningen utfördes för två delprover per vanadinkoncentration och jord för de färska och åldrade jordarna. För jordarna som behandlats med M-kalk och Merit 5000 bestämdes vanadinkoncentrationen med kungsvatten för ett delprov per slaggtillsats. Dessutom bestämdes även vanadinkoncentrationen i markvattnet, vilket motsvarar den vanadinkoncentration som är direkt tillgänglig för växten. Markvattnet extraherades från de färska och åldrade jordarna genom att centrifugera 50 g fuktig jord i 3000 *g under 15 min enligt Merckx m.fl. (2001). Två upprepningar per vanadinkoncentration extraherades. För de masugnsslaggbehandlade jordarna utfördes

extraktioner med 0.01 M CaCl₂ (20 g jord:20 ml CaCl₂). Extraktionen med CaCl₂ jämfördes med centrifugeringsmetoden.

Även vanadinkoncentrationen i kornplantorna från tillväxtförsöken bestämdes. Växtdelarna från ovan jord maldes och 200 g växtmaterial uppslötts med 3-4 ml 67% salpetersyra i 180°C.

Beräkningar

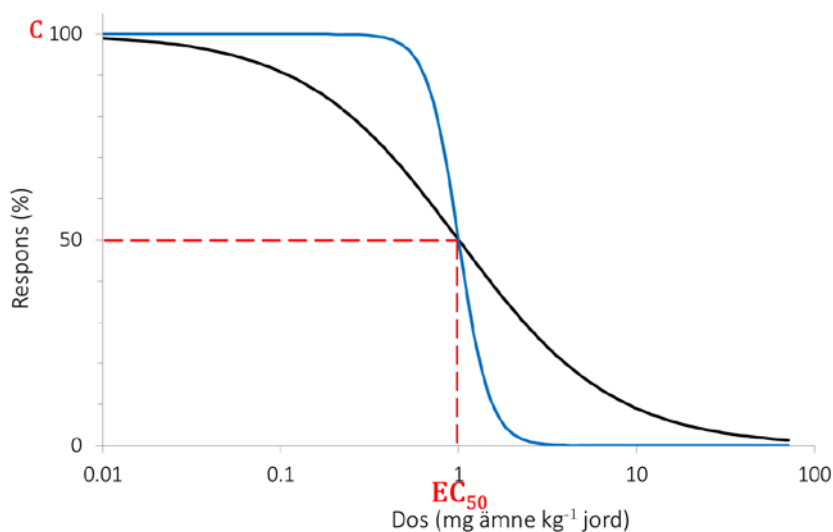
Det finns olika sätt att utvärdera toxicitet. I det här arbetet bestämde vi effektkoncentrationerna EC₁₀ och EC₅₀ (se ordlistan för definitioner) för de olika behandlingarna och jordarna. Värdena beräknades utifrån en dos-respons-kurva där dosen var den tillsatta vanadinkoncentrationen i jorden. Denna bestämdes genom att beräkna differensen mellan den uppmätta vanadinkoncentrationen i de vanadinbehandlade jordarna och vanadinkoncentrationen i motsvarande kontrolljord. Denna dos refereras till som "tillsatt vanadin". Värdena från respektive försök ritades upp i ett dos-respons-diagram till vilka en 3-parameters log-logistisk dos-responsmodell användes till att anpassa de experimentella värdena:

$$Y = \frac{C}{1 + \exp\left[b \cdot \ln \frac{X}{EC_{50}}\right]} \quad (3)$$

$$Y = \frac{C_1}{1 + \frac{1}{9} \cdot \exp\left[b_1 \cdot \ln \frac{X}{EC_{10}}\right]} \quad (4)$$

där Y är responsvariabeln, C den övre gränsen för responsvariabeln, b är lutningsparametern, X är dosen och EC_{50} och EC_{10} är de koncentrationer av tillsatt vanadin som minskar responsen med 50 respektive 10 %. Modellen illustreras i Figur 18.

Signifikanta skillnader i tröskelvärden mellan olika jordar och försök testades parvis med ett enkelsidigt t -test med 95% konfidensintervall.



Figur 18. Dos-respons-samband för två olika fall enligt ekvation 3. Båda kurvorna har $C = 100$, och $EC_{50} = 1$. I den svarta kurvan är $b = 1$ och i den brantare blå kurvan är $b = 5$.

Figure 18. Dose-response curve for two different cases according to equation 3. Both curves have $C = 100$ and $EC_{50} = 1$. In the black curve $b = 1$ and in the steeper blue curve $b = 5$.

Resultat

Färska jordar

Dos-responskurvorna för de färska jordarna visade att en ökad tillsats av vanadin till jorden hade en negativ effekt på responsen. För testerna med mikroorganismer varierade EC_{50} -värdena i respirationsförsöket mellan 200 och 580 mg tillsatt V kg^{-1} jord och EC_{10} -värdena varierade mellan 8.4 och 58 mg tillsatt V kg^{-1} jord (Tabell 11). Många av tröskelvärdena var dock osäkra med höga standardfel. I försöket med nitrifikation fanns en större variation mellan jordarna med EC_{50} -värden mellan 28 och 690 mg tillsatt V kg^{-1} jord. Många av EC_{10} -värdena var så pass låga att de var på samma nivå som bakgrundskoncentrationen av vanadin. Nitrifikationsförsöket är ett test som är känt för att vara känsligt (Broos m.fl. 2005) och det kan man se för de givna kontrollvärdena som varierade med en faktor 20 mellan jordarna.

Detta visar att jorden själv hade en stor inverkan på resultatet av testet. Som tidigare nämnts har ytterst få tester med mikroorganismer i jord gjorts för vanadin. Liang & Tabatabai (1977, 1978) har tidigare visat att nitrifikation och kväveminerialisering på kortare sikt kan hämmas vid 250 mg V kg^{-1} jord, men vårt arbete visar att den inhiberande vanadinkoncentrationen kan variera över ett mycket stort spann beroende på jord. I försöken med

mikroorganismer fanns inte heller ett tydligt mönster för vilka jordar som var känsligare än andra vilket tyder på att de mikrobiella testen också påverkas av de mikroorganismer som finns i den specifika jorden.

I växtförsöken varierade EC₅₀-värdena mellan 18 och 510 mg V kg⁻¹ jord (Tabell 12). Tillväxtförsöket med tomat var det mest känsliga testet och rottillväxten hos korn var det test som var minst känsligt.

Tabell 11. Uppmätta effektkoncentrationer för de mikrobiella testerna med respiration och nitrifikation.

Table 11. Observed effect concentrations for the microbial toxicity tests with respiration and nitrification.

Jord	Respiration			Nitrifikation		
	Kontroll ^a ($\mu\text{g NO}_3\text{-N g}^{-1} \text{d}^{-1}$)	EC ₁₀	EC ₅₀	Kontroll ^a ($\mu\text{g NO}_3\text{-N g}^{-1} \text{d}^{-1}$)	EC ₁₀	EC ₅₀
		(mg V kg ⁻¹)			(mg V kg ⁻¹)	
Guadalajara	46 ±5	58 ±26	580 ±97	11.5 ±0.7	19 ±4	130 ±11
Pustnäs	321 ±13	10 ±4	200 ±28	2.3 ±0.2	14 ±3	100 ±8
Säby	502 ±70	24 ±11	320 ±57	4.7 ±0.1	190 ±30	690 ±46
Ter Munck	190 ±13	8.4 ^b	320 ±133	10.2 ±0.2	35 ±8	330 ±30
Zwijnaarde	25 ±2	26 ^c ±15	220 ^c ±50	2.1 ^d ±0.1	2.2 ^d ±0.7	28 ^d ±4

^aMikrobiell respons i kontrolljord

^bStandardfel > tröskelvärde

^cTröskelvärdet baseras på den teoretiskt tillsatta koncentrationen

^dVärdet baseras på 28 observationsdagar

Tabell 12. Uppmätta effektkoncentrationer för växtförsöken med rot- och biomassatillväxt.

Table 12. Observed effect concentrations for the plant toxicity tests with root and biomass growth.

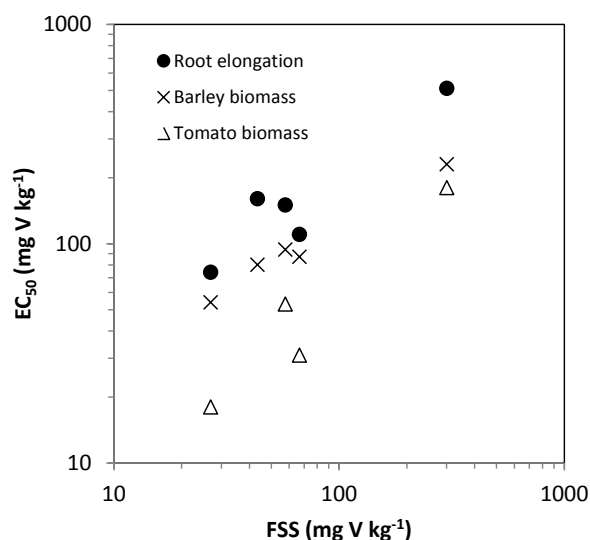
Jord	Rottillväxt, korn			Tillväxt biomassa, korn			Tillväxt biomassa, tomat		
	Kontroll ^a (cm)	EC10 (mg kg ⁻¹)	EC50 (mg kg ⁻¹)	Kontroll ^a (g ts)	EC10 (mg kg ⁻¹)	EC50 (mg kg ⁻¹)	Kontroll ^a (g ts)	EC10 (mg kg ⁻¹)	EC50 (mg kg ⁻¹)
Guadalajara,	10.1 ±	70 ±	160	0.49 ±	28 ±	80 ±	-	-	-
	0.4	3 ± 4		0.01	4	5			
Pustnäs	11.5 ±	56 ±	110	0.71 ±	20 ±	87 ±	1.02 ±	11 ±	31 ± 2
	0.3	4 ± 4		0.07	6	12	0.04	2	
Säby	11.2 ±	250	510	1.06 ±	98 ±	230	1.12 ±	110	180 ± 25
	0.3	± 16 ± 18		0.11	20 ± 15		0.06 ± 36		
Ter Munck	11.5 ±	75 ±	150	0.78 ±	30 ±	94 ±	1.37 ±	26 ±	53 ± 2
	0.5	7 ± 9		0.04	4	6	0.05	3	
Zwijnaarde	12.3 ±	24 ±	74 ±	0.81 ±	14 ±	54 ±	1.79 ±	11 ±	18 ± 1
	0.8	3	4	0.03	3	4	0.10	1	

^aVäxtrespons i kontrolljord med standardfel ($n = 3$ för rottillväxt och $n = 4$ för tillväxt biomassa).

Med tanke på tidigare studier som visat att vanadin främst ackumuleras i roten (Gil m.fl. 1995; Kaplan m.fl. 1990; Yang m.fl. 2011) kan det tyckas oväntat att försöket med rottillväxt var det minst känsliga. En förklaring kan vara den relativt korta tillväxtperioden (5 dagar). I jämförelse med andra växter som odlats i en så kallad standardjord med olika vanadintillsatser (Smith m.fl. 2013) överensstämde tröskelvärdena väl. Det ska dock poängteras att variationen i tröskelvärden blir större när olika jordar inkluderas i försöket, i likhet med de mikrobiella försöken.

För växtförsöken fanns en tydlig ordningsföljd för vilka jordar som hade de högsta respektive lägsta tröskelvärdena. Säby hade de högsta EC₁₀- och EC₅₀-värdena för samtliga tre växtförsök, och Zwijnaarde hade de lägsta värdena. Även om ingen specifik jordegenskap statistiskt kunde kopplas till variationen i tröskelvärdena så var det en tydlig relation mellan jordarnas förmåga att binda vanadin (*Freundlich sorption strength*, FSS) och tröskelvärdena (Figur 19). FSS definieras som den mängd vanadin en viss jord kan binda då den lösta vanadinkoncentrationen i markvattnet uppgår till 2,5 mg V L⁻¹.

För att beräkna FSS behövs data för hur mycket vanadin som finns löst för en viss tillsats, och en Freundlich-modell som kan interpolera sådana data till att gälla för koncentrationen 2,5 mg V L⁻¹. Freundlich-modellen som använts i denna rapport finns närmare beskriven på sidorna 51 och 54-55. Den skiljer sig något från den version som användes i vår tidigare artikel (Larsson m.fl. 2013) i och med att vår nuvarande version innehåller en pH-term, men resultaten som visas i Figur 19 är i det närmaste identiska med de som visas i artikeln.



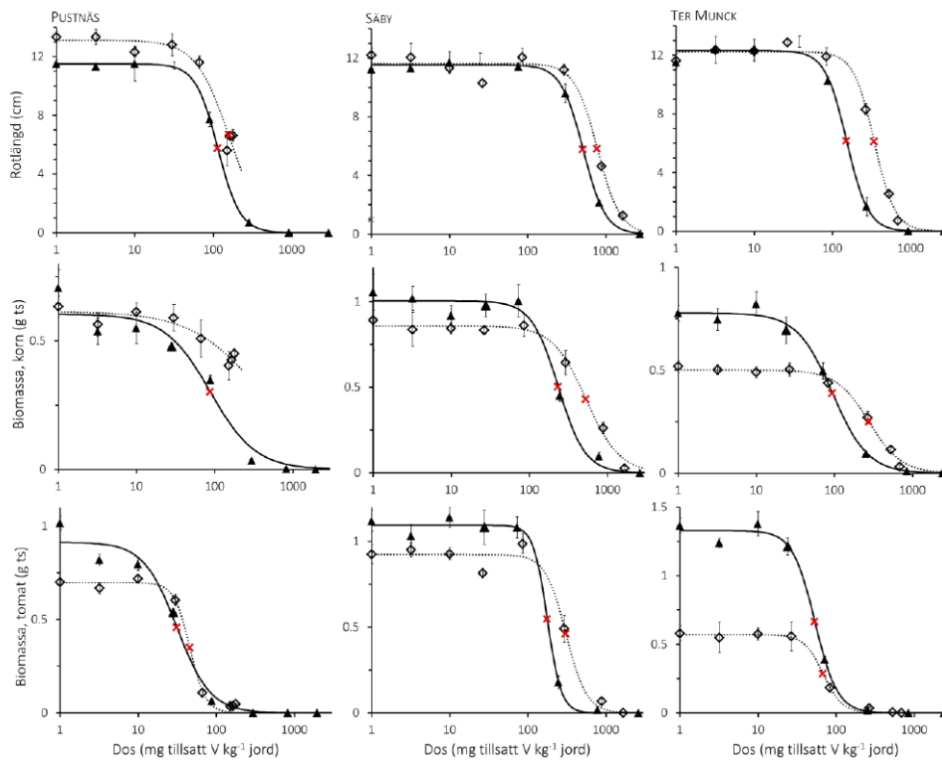
Figur 19. EC₅₀-värden för rottillväxt av korn ("Root elongation"), tillväxt av biomassa för korn ("Barley biomass") och tillväxt av biomassa för tomat ("Tomato biomass") som funktion av FSS, uttryckt i mg V kg⁻¹. FSS definieras som den mängd V som binds till jorden då löst V uppgår till 2,5 mg V L⁻¹.

Figure 19. EC₅₀ values for barley root growth ("Root elongation"), growth of biomass for barley ("Barley biomass") and biomass growth for tomato ("Tomato biomass") as a function of FSS expressed as mg V kg⁻¹. FSS is defined as the concentration of V bound to the soil when dissolved V is equal to 2.5 mg V L⁻¹.

Ju starkare jorden kunde binda vanadin, desto högre tröskelvärde. Halten oxalatextraherbart järn hade också ett visst samband med EC₅₀-värdena, men korrelationen var klart sämre. Dock, som visas senare, för ett större datamaterial av jordprover finns ett mycket bra samband mellan FSS och halten oxalatextraherbart järn och aluminium. Detta diskuteras närmare i slutet av kapitlet som rör modeller för beräkning av vanadins sorption till jord och jordkomponenter.

Åldrade jordar

I de jordar som åldrats innan växtförsöken utfördes blev tröskelvärdena högre i jämförelse med respektive färsk jord (Figur 20). EC₅₀-värdena blev mellan 1,3 och 2,9 gånger högre i de åldrade jordarna beroende på jord och växtförsök. Detta innebar att EC₅₀-värdena för de åldrade jordarna varierade mellan 46 och 780 mg tillsatt V kg⁻¹ jord. Det har i andra studier diskuterats att vanadinets tillgänglighet minskar med tiden men det har aldrig visats (Martin & Kaplan 1998). I den här studien kan vi dock konstatera att biotillgängligheten av vanadin minskar med tiden. Från oxalatextraktioner som utfördes på de åldrade jordarna verkar det som att vanadinets tillgäng-



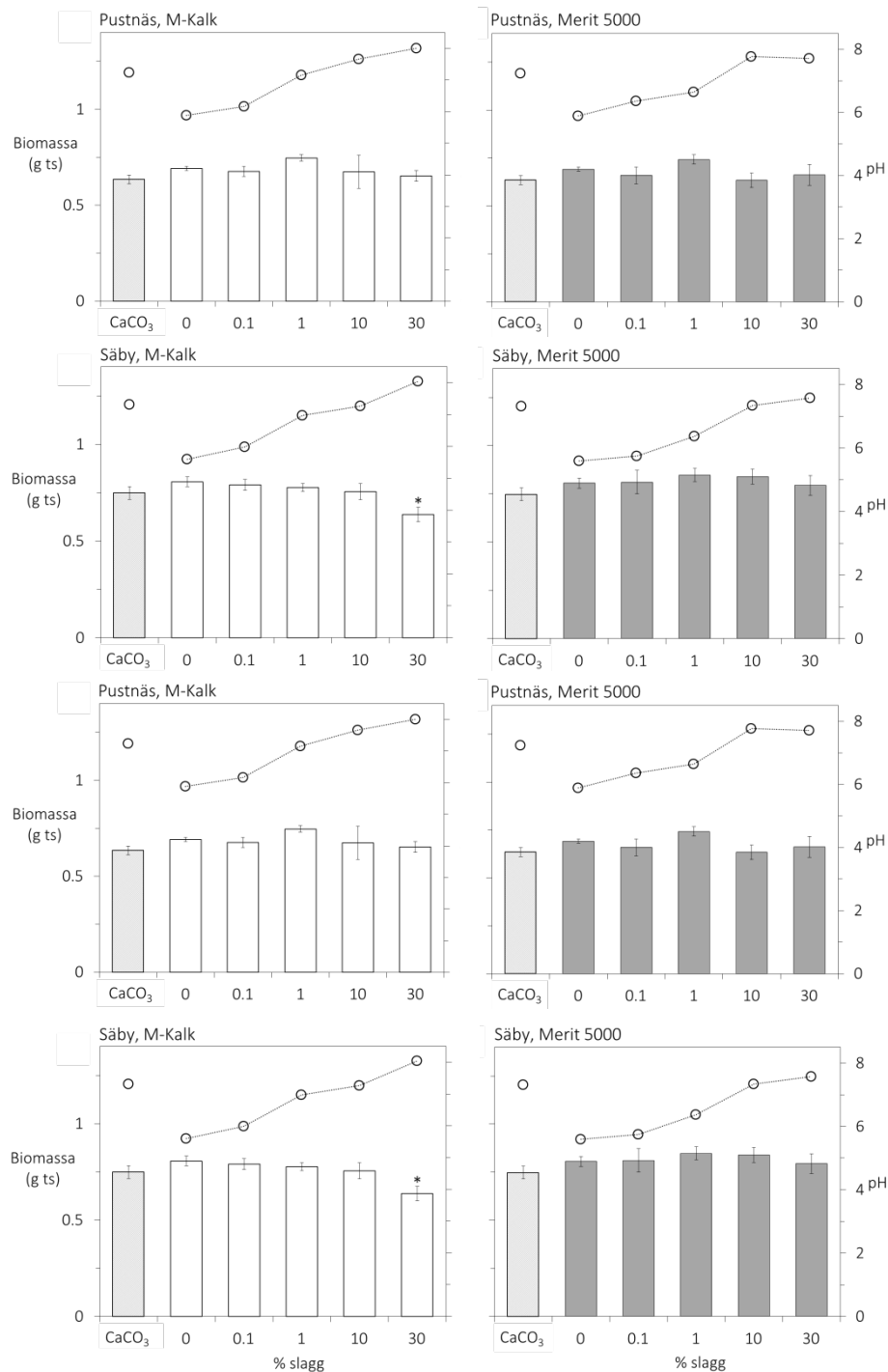
Figur 20. Dos-responskurvor för tre olika jordar, Pustnäs (höger), Säby (mitten) och Ter Munck (höger). De översta kurvorna visar data för tillväxt av rotlängd, de mittersta för tillväxt av biomassa för korn och de nedersta för tillväxt av biomassa för tomat. Fyllda trianglar visar data för färska jordar och öppna diamanter visar data för åldrade jordar. Linjerna visar den anpassade modellen.

Figure 20. Dose-response curves for three different soils, Pustnäs (right), Säby (middle) and Ter Munck (right). The upper curves show data for barley root elongation, the middle row shows barley biomass growth, and the lower row shows tomato biomass growth. Filled triangles are data for fresh soils, whereas open diamonds are data for aged soils. The lines are model fits.

het minskar på grund av att det inkorporeras i metall(hydr)oxider i jorden.

Slaggbehandlade jordar

Jordarna som behandlades med masugnsslagg visade ingen påverkan på tillväxten hos korn (Figur 21). Endast en behandling, 29% tillsatt av M-kalk till Säby, var signifikant skild från kontrollen.



Figur 21. Biomassa hos korn (staplar, vänster y-axel) och jordens pH-värde (linje, höger y-axeln) som funktion av tillsats av M-kalk (vänster) eller Merit 5000 (höger) till jordar från Pustnäs eller Säby. Den ljusgrå stapeln representerar en behandling med 5% CaCO₃. Staplar med asterisk är signifikant skilda från kontrollen (Dunnett's test, $\alpha=0.95$).

Figure 21. Barley biomass (bars, left y-axis) and the soil pH (line, right y-axis) as functions of addition of M-kalk (left) or Merit 5000 (right) to soils from Pustnäs or Säby. The greyish bar denotes a treatment with 5% CaCO₃. Bars with an asterisk are significantly different (Dunnett's test, $\alpha=0.95$).

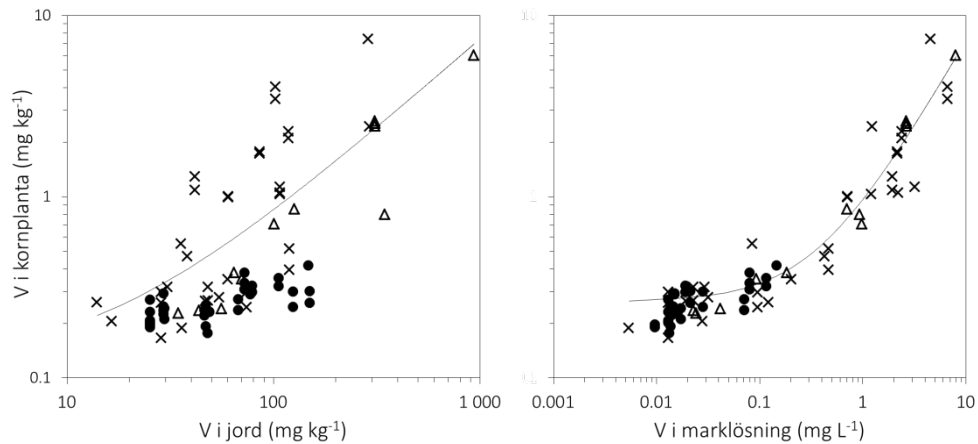
När koncentrationen vanadin mättes i bladmassan visade dock denna behandling inte den högsta vanadinkoncentrationen vilket tyder på att det var något annat än vanadin som bidrog till den minskade biomassan. Vanadinkoncentrationerna som tillsattes till jordarna genom masugnsslaggen uppmättes som högst till ungefär 200 mg V kg⁻¹ jord utan att ha några negativa effekter på kornets tillväxt. I jämförelse med tröskelvärden för de färska jordarna borde dock dessa koncentrationer påverka tillväxten. Detta visar att vanadinet i slaggen inte var särskilt tillgängligt för växterna, antagligen till följd av att det inte lakats ur från slaggen i tillräcklig mängd.

Biotillgänglighet

Trots att liknande koncentrationer av vanadin tillsattes till de olika jordarna och i de olika behandlingarna, varierade tröskelvärdena. Detta tyder på att den totala koncentrationen vanadin i jorden inte är ett bra mått för att uppskatta risken. Vanadinkoncentrationen i korns biomassa ökade med ökad vanadintillsats och kunde därför användas som ett mått på vanadinets biotillgänglighet för olika jordar och olika behandlingar. När vanadinkoncentrationen i plantan ritades upp som en funktion av den totala koncentrationen i jorden för samtliga jordar och behandlingar fanns en stor spridning (Figur 22). När vanadinkoncentrationen i plantan istället ritades upp som funktion av koncentrationen i marklösningen blev spridningen betydligt mindre mellan olika jordar och olika behandlingar. Detta visar tydligt att vanadinkoncentrationen i marklösningen är ett mycket säkrare mått när man ska utvärdera eventuella risker med vanadin i jord.

Sammanfattande kommentarer

Studierna av vanadintoxicitet visade att kritiska vanadinkoncentrationer i marken varierar för olika jordar och olika behandlingar. Jordarnas egenskaper, främst dess innehåll av metall(hydr)oxider minskar vanadinets tillgänglighet vilket innebär att en jord med högre innehåll av dessa minskar risken för vanadintoxicitet. För att kunna utvärdera kritiska vanadinkoncentrationer i marken är koncentrationen i marklösningen ett bättre mått än den totala halten.



Figur 22. Vanadinkoncentrationen i kornplantor som en funktion av vanadinkoncentrationen i jorden (vänster) och som en funktion av vanadinkoncentrationen i marklösningen (höger). Data representerar färska jordar (χ), åldrade jordar (\bullet) och jordar behandlade med masugnsslagg (Δ). Linjära regressioner anpassades till samtliga data på en log-logskala där $R^2=0.50$ (vänster) och $R^2=0.80$ (höger).

Figure 22. The vanadium concentration in barley plants as a function of the vanadium concentration in the soil (left) and as a function of the dissolved vanadium concentration (right). The data represent fresh soils (χ), aged soils (\bullet), and soils treated with blast furnace slag (Δ). Linear regressions were fit to the data sets on a log-log scale with $R^2=0.50$ (left) and $R^2=0.80$ (right).

Modeller för beräkning av vanadins sorption till jord och jordkomponenter

Allmänt om modeller

För att kunna förutsäga hur snabbt vanadin transporteras genom marken behöver man kunna uppskatta hur effektiv adsorptionen är eftersom adsorption är den viktigaste processen som styr ämnets uppehållstid. I projektet har vi använt oss av två olika typer av modeller, en empirisk (Freundlichekvationen) och en mer avancerat processinriktad (CD-MUSIC-modellen). Fördelen med den första är att den är lätt att kalibrera men är svårt att få generellt giltig för en större grupp av jordar. CD-MUSIC-modellen är betydligt svårare att kalibrera, men istället har den potentialen att kunna vara mer giltig generellt. Ett av syftena med projektet var att undersöka om vi kunde kalibrera CD-MUSIC-modellen för såväl rena oxider (som antas styra adsorptionen i jordar) som hela jordar. Vi lyckades med det förstnämnda syftet, men har inte inom projektets ram funnit ett bra sätt att kalibrera CD-MUSIC-modellen för vanadin i jordar. Däremot fann vi ett sätt att använda Freundlichekvationen för jordmaterialet.

I sin enklaste form ser Freundlichekvationen ut så här:

$$Q = K_F \cdot c^m \quad (5)$$

där Q är mängden adsorberat ämne (uttrycks ofta i enheten mol/kg), c är den lösta koncentrationen av ämnet (i mol/l), medan K_F och m är koefficienter, som avgör hur stark adsorptionen är. Denna ekvation kan utvidgas på olika sätt. För jordarna som studerats i projektet används följande version av Freundlichekvationen:

$$Q = K_F \cdot ([V]_t \cdot \{H^+\}^\eta)^m \quad (6)$$

Här står $[V]_t$ för den lösta koncentration vanadin (dvs c i ekvation 5), $\{H^+\}$ är vätejonaktiviteten (dvs samma sak som 10^{-pH}), och η är en koefficient som säger något om hur många vätejoner som "följer med" vanadinet då det adsorberas. Genom ekvation 6 kan man ta hänsyn till hur pH-värdet påverkar adsorptionen; pH är ju ofta en viktig styrande parameter för ämnens adsorption i mark. En annan variant av ekvation 6 har tidigare använts för att beräkna hur starkt sulfat binds i skogsmark, något som är viktigt för dynamiska modeller då man beräknar återhämtningen från försurning (Gustafsson m.fl. 2015).

Freundlichekvationen ska alltså ses som en empirisk ansats för att beräkna adsorption – det är en rent matematisk konstruktion utan koppling till de inblandade mekanismerna och som används enbart för att anpassa uppmätta data. Det är därför viktigt att hålla sig till modellens kalibreringsintervall.

Det är svårt att beräkna adsorption på ett termodynamiskt riktigt sätt. Det beror på flera omständigheter, bland annat på att det finns både kemiska och elektrostatiske bidrag till adsorptionen. Den typ av modeller som idag kommer ”närmast” en termodynamiskt riktig beskrivning kallas ytkomplexmodeller. De bygger på antagandet att adsorptionens fria energi kan delas upp i två komponenter, en kemisk (dvs strävan att bilda komplex), och en elektrostatisk (dvs attraktionen mellan jonen och ytans laddning). Ett exempel är den så kallade CD-MUSIC-modellen (Hiemstra & van Riemsdijk, 1996). Den modell vi har använt är en version för järnoxiden ferrihydrit (Tiberg m.fl. 2013). I ytkomplexmodellerna formuleras adsorptionen som konventionella kemiska jämviktsreaktioner, men de jämviktskonstanter som definierar dem innehåller en elektrostatisk korrektionsfaktor.

Adsorption till ferrihydrit - modellbeskrivning

Ferrihydrit är den kanske vanligaste järnoxiden i svenska jordar – det är den järnoxid som bildas då man tillsätter bas till en järnkloridlösning på laboratoriet. Ferrihydrit har också en stor specifik yta vilket gör att den lätt kan binda joner, särskilt anjoner eftersom den har en övervägande positiv laddning under pH 8. Då man försöker simulera ämnens bindning i miljön är ett vanligt antagande att ferrihydrit (eller någon liknande förening med motsvarande egenskaper) styr adsorptionen.

I vår studie, där vi kalibrerade CD-MUSIC-modellen utgick vi från de resultat från ferrihydrit som rapporteras på sidan 18, och där vanadat adsorberades som funktion av pH i system både i frånvaro och i närvaro av fosfat, en viktig konkurrerande anjon. Förutom de kvantitativa resultaten var en annan viktig utgångspunkt för modellen att vanadat bildar bidentatkomplex med ferrihydrit. Modellen optimerades med mjukvaran FITEQL (Herbelin & Westall, 1996; Gustafsson, 2003). Tabell 13 visar de reaktioner som ingick i modellen, inklusive de optimerade ytkomplexkonstanterna. I Figur 23 visas hur väl modellen förmådde beskriva vanadatadsorptionen i system utan konkurrerande fosfatjoner. I stort lyckades modellen väl med att beskriva pH-beroendet för adsorptionen. Modellen underskattade adsorptionen något vid den lägsta vanadin:järnknoten. Detta kan möjligen bero på att en liten del av ferrihydritytan binder vanadat extra starkt. Vi valde dock att inte ta hänsyn till detta i modellen eftersom det handlar om relativt få data och det skulle innebära fler konstanter som behöver optimeras. Det är osäkert om detta har någon praktisk betydelse. I verkligheten i en jord kan det vara så att dessa starkt bindande grupper redan är ”upptagna” på grund av att de fixerat fosfat eller organiskt material och därför i praktiken inte är åtkomliga för vanadat.

Tabell 13. Ytkomplexreaktioner i CD-MUSIC-modellen för vanadats adsorption till ferrihydrit.

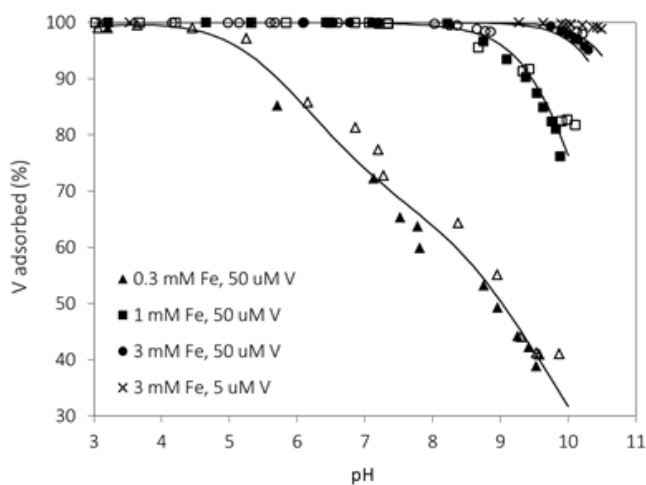
Table 13. Surface complexation reactions in the CD-MUSIC model for vanadate adsorption to ferrihydrite.

Reaktion	$\Delta z_0, \Delta z_1, \Delta z_2^a$	$\log K^b$	Källa ^c
$\text{FeOH}^{1/2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{FeOH}_2^{1/2+}$	1,0,0	8.1	A
$\text{Fe}_3\text{O}^{1/2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{OH}^{1/2+}$	1,0,0	8.1	A
$\text{FeOH}^{1/2-} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{FeOHNa}^{1/2+}$	0,1,0	-0.6	B
$\text{Fe}_3\text{O}^{1/2-} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{ONa}^{1/2+}$	0,1,0	-0.6	B
$\text{FeOH}^{1/2-} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{FeOH}_2\text{NO}_3^{1/2-}$	1,-1,0	7.42	B
$\text{Fe}_3\text{O}^{1/2-} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{OHNO}_3^{1/2-}$	1,-1,0	7.42	B
$2\text{FeOH}^{1/2-} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.46,-1.46,0	27.59	C
$2\text{FeOH}^{1/2-} + 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_2\text{POOH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.63,-0.63,0	32.89	C
$\text{FeOH}^{1/2-} + 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{FeOPO}_3\text{H}_2^{1/2-} + \text{H}_2\text{O}$	0.5,-0.5,0	30.23	C
$2\text{FeOH}^{1/2-} + \text{H}^+ + \text{HVO}_4^{2-} \leftrightarrow (\text{FeO})_2\text{VO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.2,-1.2,0	16.50	C
$2\text{FeOH}^{1/2-} + 2\text{H}^+ + \text{HVO}_4^{2-} \leftrightarrow (\text{FeO})_2\text{VOOH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.9,-0.9,0	23.66	C
$2\text{FeOH}^{1/2-} + 3\text{H}^+ + \text{HVO}_4^{2-} \leftrightarrow (\text{FeO})_2\text{V}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.9,0.1,0	27.64	C

^aLaddningsförändringen i de elektrostatiska *o*-, *b*- och *d*-planen.

^bYtkomplexkonstant, som inkluderar en elektrostatisk korrektionsfaktor

^cA=Dzombak & Morel (1990), B=Hiemstra & van Riemsdijk (2006), C= Denna studie



Figur 23. Adsorption av vanadat som funktion av pH i fyra olika system med varierande total koncentrationer av vanadat och ferrihydrit (som Fe). Linjerna är modell Anpassningar med de konstanter som anges i Tabell 13.

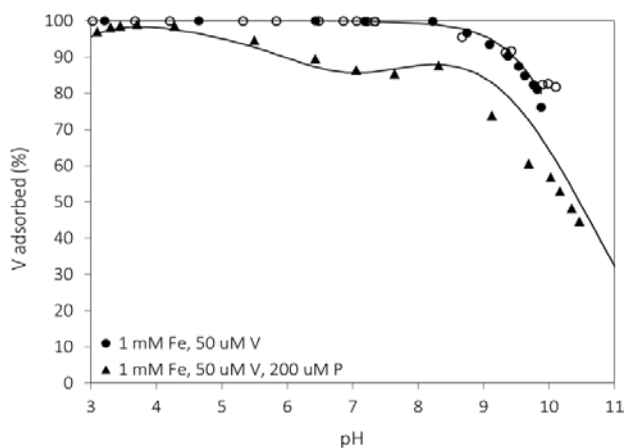
Figure 23. Adsorption of vanadate as a function of pH in four systems with different total concentrations of vanadate and ferrihydrite (as Fe). The lines are model fits with the constants given in Table 13.

Då fosfat introducerades reducerades vanadatadsorptionen en hel del, som visas i Figur 24. Modellen förmådde beskriva effekten ganska väl. Man bör dock vara medveten om att det var en mycket hög fosfatkoncentration som tillsattes.

Modellering av vanadins bindning till jord

Resultaten från studier rörande förekomstformer av vanadin i mark visar att vanadin oftast finns som vanadat i mineraljordshorisonter. Det verkar endast vara i sura jordar med hög halt organiskt material där vanadin(IV) istället dominerar. Därför bör en modell som beskriver vanadats adsorption i jord främst behandla vanadats bindning till järn- och aluminium(hydr)oxider, och där ferrihydrit är en viktig komponent. Idealt vore om vi kunde använda ytkomplexmodellen för ferrihydrit också för jordar. Detta är dock komplicerat eftersom man då måste ta hänsyn och korrekt beskriva konkurrens med såväl fosfat som med organiskt material (som belägger oxidytorna och gör det svårare för vanadat att reagera). Därför presenterar vi här istället resultat vi fått med hjälp av Freundlichekvationen (ekvation 6 ovan). Ett problem i samband med användningen av Freundlichekvationen, som den presenteras i ekvation 6, är tolkningen av Q , dvs mängden bundet vanadat. Den mängd vanadat som bundits i ett adsorptionsförsök då man tillsatt vanadin räknas förstås in i Q , men rimligen bör man även ta hänsyn till det vanadat som fanns på ytorna i ursprungsprovet. Man behöver därför modifiera ekvation 6 till:

$$Q_{\text{sorb}} + Q_{\text{init}} = K_F \cdot ([\text{VO}_4]_t \cdot \{\text{H}^+\}^n)^m \quad (7)$$



Figur 24. Adsorption av vanadat som funktion av pH i närvaro och frånvaro av fosfat (se legenden för koncentrationer). Linjerna är modell Anpassningar med de konstanter som anges i Tabell 13.

Figure 24. pH-dependent adsorption of vanadate in the presence and absence of phosphate (see the legend for concentrations). The lines are model fits with constants given in Table 13).

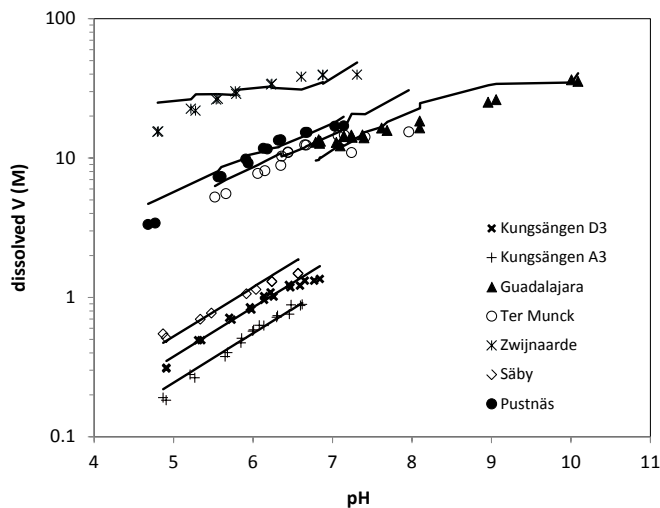
där den bundna halten vanadin (nu vanadat) brutits upp på två komponenter Q_{sorb} , som är den mängd vanadin som bundits i experimentet, och Q_{init} , som är den ursprungliga mängden bundet vanadat. Den senare är svår att bestämma eftersom vi inte vet vilket extraktionsmedel (om något) som bör användas för att få Q_{init} (se diskussion i Gäbler m.fl. 2009). Vi kan dock behandla Q_{init} som ytterligare en koefficient som kan optimeras, och det är så vi valt att göra i denna studie. Man bör då observera att det knappast är troligt att koefficienten Q_{init} , när den optimeras, utgör den "sant" bundna mängden vanadat, eftersom beräkningen av Q_{init} i sig innebär en extrapolation av förhållandena till utanför kalibreringsintervallet. Det troligaste är faktiskt att Q_{init} är högre än den "sant" bundna mängden eftersom adsorptionskurvan tenderar att bli linjär vid låga tillsatser av en adsorberande jon. För att sammanfatta, vi behandlar Q_{init} som en modellkoefficient som måste optimeras för bästa möjliga resultat, och den ska inte ses som någon slags uppskattning för den ursprungliga mängden adsorberat vanadat. Därmed finns fyra stycken koefficienter i modellen; K_F , η , m och Q_{init} . Bara genom att ha en stor variation i sina data är det möjligt att få unika värden för så många koefficienter. För att modellen ska vara praktiskt hanterbar behöver antalet koefficienter minskas till högst tre.

Den viktigaste koefficienten att fixera är η som styr pH-beroendet för adsorptionen. För att optimera η krävs en stor variation i pH-värdena för datamaterialet, vilket ofta inte fås i konventionella adsorptionsförsök. Sådana förhållanden hade vi dock för de sju jordar för vilka vi undersökt pH-beroendet för vanadins adsorption. I Figur 25 visas modell Anpassningarna då η fixerats till 0,36, som var det värde som passade bäst för hela datamaterialet. (OBS att vi vid modelloptimeringen uteslöt datapunkter med $\text{pH} < 4,6$, eftersom adsorberande ytor, särskilt de som består av aluminium, då börjar lösas upp).

Med detta gjort kan vi nu logaritmera ekvation 7 till:

$$\log Q = m \times (\log [\text{VO}_4]_t - 0,36\text{pH}) + \log K_F \quad (8)$$

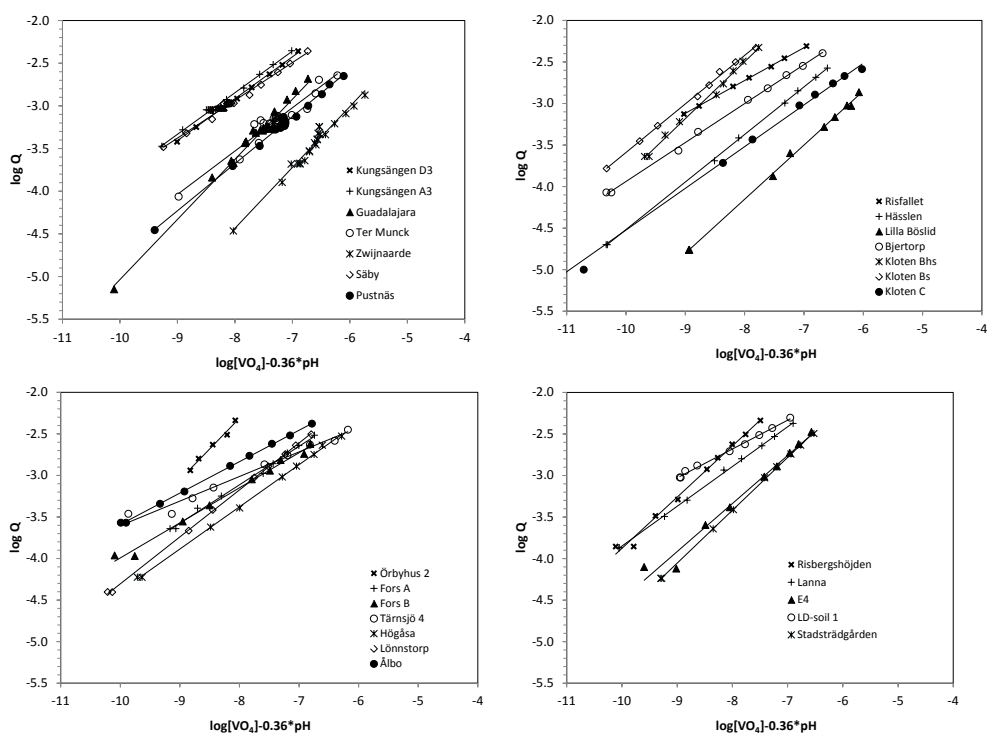
där Q som tidigare är $Q_{\text{sorb}} + Q_{\text{init}}$. Ekvation 8 innebär att vi förväntar oss ett linjärt samband mellan $\log Q$ och termen $\log [\text{VO}_4]_t - 0,36\text{pH}$, där m är lutningen och $\log K_F$ interceptet. För ett visst värde på Q_{init} kunde vi därför tillämpa minsta kvadratmetoden för att optimera m och K_F . Värdet på Q_{init} ändrades sedan iterativt tills bästa möjliga överensstämmelse erhöles mellan modell och uppmätta data. Därmed var det möjligt att optimera adsorptionskoefficienter för samtliga 26 jordar för vilka vi hade adsorptionsdata. Tabell 14 sammanfattar värden för de optimerade koefficienterna samt r^2 -värdet, vilket indikerar modellens goodness-of-fit, och Figur 26 visar grafiskt graden av överensstämmelse för samtliga 26 jordar.



Figur 25. Löst vanadin som funktion av pH för sju jordar. Linjerna är modellanpassningar med Freundlichekvationen, med η fixerat till 0,36.
Figure 25. Dissolved vanadium as a function of pH for seven soils. The solid lines represent model fits with the Freundlich equation with η fixed to 0,36.

Tabell 14. Optimerade värden för koefficienter i Freundlichekvationen samt K_{ds} -värden för samtliga 26 jordar.
Table 14. Optimized values for coefficients of the Freundlich equation, and K_{ds} values for all 26 soils.

Jord	$\log K_F$	m	Q_{init} (mmol kg ⁻¹)	r^2	K_{ds} , inget tillsatt V	K_{ds} , 10 mg kg ⁻¹ tillsatt V
Bjertorp	0,750	0,469	0,085	0,999	114 000	11 000
E4	1,283	0,578	0,08	0,978	5 100	770
Fors A	0,592	0,463	0,235	0,996	1 400	500
Fors B	0,227	0,422	0,11	0,992	3 900	470
Guadalajara	2,006	0,704	0,008	0,980	5 100	82
Hässlen	1,206	0,572	0,02	1,000	103 000	2 500
Högåsa	0,679	0,507	0,06	0,999	8 100	730
Kloten Bhs	2,981	0,685	0,23	0,995	53 000	29 000
Kloten Bs	2,247	0,584	0,165	0,998	106 000	45 000
Kloten C	0,495	0,502	0,01	0,996	319 000	1 300
Kungsängen A3	1,056	0,488	0,15	0,995	32 000	8 800
Kungsängen D3	1,011	0,491	0,195	0,994	89 000	18 000
Lanna	0,936	0,479	0,135	0,999	56 000	10 000
LD-soil	0,094	0,347	0,95	0,995	5 100	3 300
Lilla Böslid	1,058	0,651	0,02	0,998	690	41
Lönnstorp	1,344	0,565	0,04	1,000	15 000	870
Pustnäs	0,733	0,551	0,036	0,991	7 300	340
Risbergshöjden	2,283	0,616	0,14	0,991	67 000	24 000
Risfallet	0,438	0,395	0,56	1,000	14 000	10 000
Stadsträdgården	1,666	0,636	0,06	1,000	4 200	550
Säby	0,608	0,443	0,33	0,990	16 000	6 400
Ter Munck	0,529	0,508	0,09	0,928	3 000	400
Tärnsjö 4	-0,648	0,296	0,345	0,976	17 000	5 200
Zwijnaarde	1,273	0,714	0,05	0,968	160	29
Ålbo	0,193	0,378	0,27	0,999	30 000	8 800
Örbyhus 2	3,601	0,739	0,10	0,983	430 000	120 000



Figur 26. Förhållandet mellan termen $\log [VO_4]_t - 0,36pH$ och $\log Q$ för samtliga 26 jordar.

Figure 26. Relationship between the term $\log [VO_4]_t - 0,36pH$ and $\log Q$ for all 26 soils.

Beräkning av sorptionskoefficienter

Med den kalibrerade modellens hjälp kan vi räkna ut vilka sorptionskoefficienter, så kallade K_d -värden vi har med olika scenarier. Dessa har en central roll vid t.ex. beräkning av plats specifika riktvärden i Naturvårdsverkets riktvärdesmodell för förorenad mark. De K_d -värden vi använder oss av här är definierade precis som i riktvärdesmodellen:

$$K_{ds} = \frac{\text{Tot-V}}{c} \quad (9)$$

d.v.s. detta värde, som här benämns K_{ds} , utgör kvoten mellan totalhalten vanadin i jorden och den lösta koncentrationen. Enheten för K_{ds} är $L \text{ kg}^{-1}$, och förutsätter att man har totalhalten V i mg kg^{-1} och den lösta koncentrationen c (som kan lösas ut från ekvation 8) i mg L^{-1} . I Tabell 14 har vi beräknat K_{ds} -värden dels för den ursprungliga jorden (utan vanadintillsats), och för ett scenario där vi antagit att jorden tillförts 10 mg kg^{-1} vanadin, där allt vanadin föreligger i reaktiv (vanadat)-form. Som tabellen visar är variationen K_{ds} -värden mycket stor mellan olika jordar. Denna variation kan förklaras av skillnader i t.ex. pH och mängden järn-

och aluminium(hydr)oxider som kan binda vanadin (koncentrationen av de senare anges i Tabell 15). Järn- och aluminium(hydr)oxider förväntas bli viktigare ju mer vanadin man tillsätter, eftersom mängden tillgängliga ytgrupper på oxiderna då blir begränsande. Figur 27, som stöder detta resonemang, visar att variationen av järn- och aluminium(hydr)oxider kan förklara 60 % av variationen av K_{ds} -värdena. Med andra ord borde det vara möjligt att skaffa sig en ungefärlig bild av en viss jords förmåga att binda vanadin enbart genom att analysera halten oxalatextraherbart järn och aluminium.

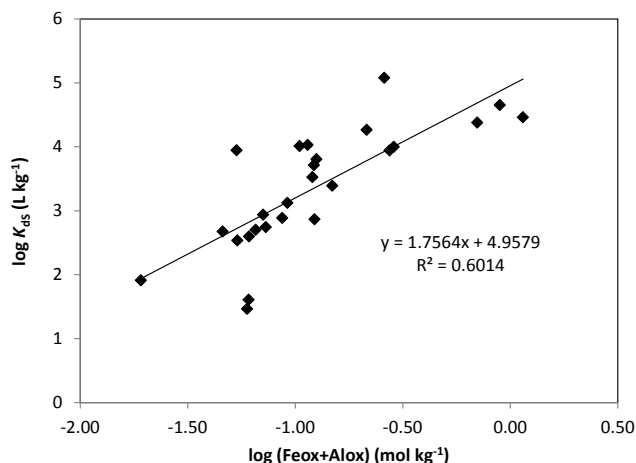
Koppling mellan järn/aluminium, sorption och toxicitet

I kapitlet rörande toxicitet och biotillgänglighet av vanadin visas att den toxiska effektkoncentrationen är nära kopplad till hur starkt vanadat binder till jorden – ju starkare sorption desto högre toxisk effektkoncentration (dvs större tillsats av vanadin krävs för att man ska få en toxisk effekt). Detta kan förklaras med att löst vanadat är betydligt mer biotillgängligt än bundet vanadat – därmed ”tål” jorden en högre tillsats av vanadat om den har en hög halt av järn- och aluminium(hydr)oxider som kan binda upp vanadinet.

Tabell 15. Oxalatextraherbart järn och aluminium, samt beräknade värden för FSS (*Freundlich sorption strength*, vid $2,5 \text{ mg V L}^{-1}$).

Table 15. Oxalate-extractable iron and aluminium, and computed values for FSS (*Freundlich sorption strength*, at 2.5 mg V L^{-1}).

Jord	Fe _{ox} (mmol kg ⁻¹)	Al _{ox} (mmol kg ⁻¹)	FSS (mg V kg ⁻¹)
Bjertorp	68	46	250
E4	50	37	121
Fors A	31	34	105
Fors B	26	20	68
Guadalajara	3	16	43
Hässlen	24	124	236
Högåsa	55	68	110
Kloten Bhs	464	681	3800
Kloten Bs	168	726	2433
Kloten C	11	81	125
Kungsängen A3	204	70	317
Kungsängen D3	159	56	396
Lanna	50	55	298
LD-soil	70	50	286
Lilla Böslid	11	50	34
Lönnstorp	24	46	120
Pustnäs	26	28	67
Risbergshöjden	136	566	1821
Risfallet	55	233	558
Stadsträdgården	49	23	115
Säby	79	46	301
Ter Munck	39	21	68
Tärnsjö 4	23	99	158
Zwijnaarde	16	43	27
Ålbo	23	31	242
Örbyhus 2	216	44	8718



Figur 27. Logaritmerade K_{ds} -värden (efter tillsats av $10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ V}$) som funktion av logaritmen av halten oxalatextraherbart järn + aluminium (vilket indikerar halten järn- och aluminium(hydr)oxider) för samtliga 26 jordar.

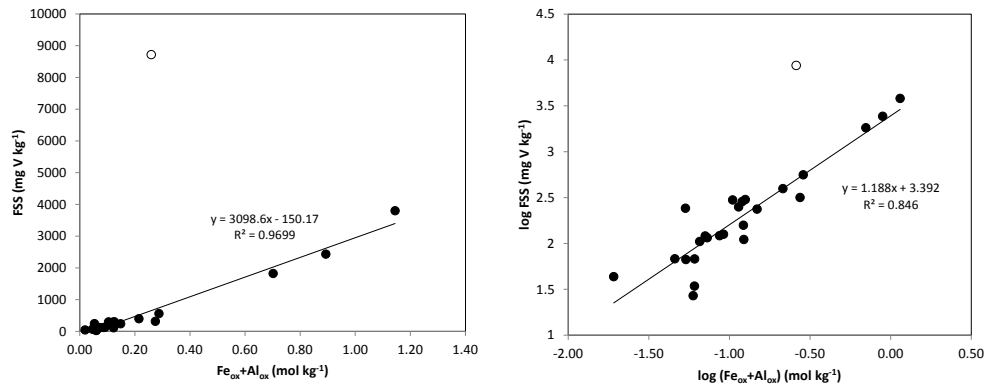
Figure 27. The relationship between $\log K_{ds}$ (after the addition of $10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ V}$) and the logarithm of oxalate-extractable iron + aluminium (which indicates the amount of iron- and aluminium (hydr)oxides) for all 26 soils.

Måttet på sorption som användes i toxicitetsstudierna (sidan 45) var FSS (*Freundlich sorption strength*), som definieras som den mängd vanadin som adsorberats då jämviktskoncentrationen vanadin i vattenlösningen uppgår till $2,5 \text{ mg L}^{-1}$. Den kalibrerade Freundlichmodellen enligt ekvation 8 användes för att räkna fram värden på FSS för alla jordar. De beräknade FSS-värdena för samtliga 26 jordar visas i Tabell 15.

I Figur 28 visas att det också finns en mycket nära koppling mellan FSS och halten oxalatextraherbart järn och aluminium. Bäst samband blir det i linjär skala ($r^2 = 0.97$), men tre punkter med höga värden bidrar oproportionerligt starkt till den goda anpassningen; därför visas även sambandet i logaritmisk skala. Fortfarande är r^2 -värdet så högt som 0,85, även det är en hög siffra. Det finns dock en jord som inte alls passar in i sambandet, Örbyhus 2, som därför ”plockats ur” regressionen. Denna jord är förhållandevis sur (pH 4,5) och har en ganska hög halt organiskt material (3,1 %). Det är därför troligt att vanadyl(IV) är en viktig form av vanadin i denna jord.

Att FSS uppvisar ett mycket bra samband med halten järn och aluminium (Figur 28) medan K_{ds} -värdet uppvisar ett sämre samband (Figur 27) beror till övervägande del på att markens ursprungliga vanadin, som antagligen är bundet i primära mineral, tas med i K_{ds} -värdet eftersom man då utgår från totalkoncentrationen.

Resultaten demonstrerar tydligt att vanadats sorption i mark begränsas av mängden tillgängliga järn- och aluminium(hydr)oxider vilka kan binda va-



Figur 28. Samband mellan halten oxalatextraherbart järn + aluminium och FSS, dvs mängden bundet vanadin då den lösta vanadinkoncentrationen uppgår till $2,5 \text{ mg L}^{-1}$. Vänster: linjär skala; höger: logaritmerad skala. Den ofyllda punkten, som representerar jordprovet Örbyhus 2, har utelämnats ur regressionen (se texten).

Figure 28. Relationship between the amount of oxalate-extractable iron + aluminium and FSS, i.e. the amount of bound vanadium at a dissolved V concentration of 2.5 mg L^{-1} . Left: linear scale; right: log-log scale. The empty circle, which represents the sample from Örbyhus 2, was excluded from the regression (see text).

nadat. Så återigen: jordar med ett högt innehåll av oxalatextraherbart järn och aluminium binder vanadin bättre, vilket också medför att mer vanadin kan tillsättas innan toxiska effekter uppträder. Undantaget är jordar med lågt pH och hög halt organiskt material – här dominerar vanadyl(IV) istället för vanadat – under de förhållandena är det sannolikt mängden organiskt material snarare än järn/aluminium som styr vanadinets uppträdande.

Implikationer och vidare arbete

Den kalibrerade Freundlichmodellen kan användas inte bara för att beräkna ett platsspecifikt K_d -värde för användning i riktvärdesmodellen, men även för att svara på frågor som t.ex. ”kommer den här tillsatsen vanadin vara skadligt för markens organismer och växter”? Enligt våra toxicitetsresultat är EC_{50} -värdet för de känsligaste växtrelaterade effekterna ca $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ i markvattnet. Av de 26 jordarna i studien är det endast Zwijnaarde som enligt modellen får en löst vanadinkoncentration som överskrider detta ($0,87 \text{ mg L}^{-1}$) efter en tillsats av 10 mg kg^{-1} V. Man kan även besvara relaterade frågor som t.ex. ”hur mycket vanadin kan tillsättas den här jorden innan skadliga effekter uppkommer”? I samband med sådana scenarier bör man dock ha i minnet att den biologiska tillgängligheten av det tillsatta vanadinet är betydelsefull. Ovanstående exempel gäller om det tillsatta vanadinet är i form av vanadatsalt. Men som visas på sidorna 47-49 är vanadin, då det förekommer i masugnsslagg, betydligt mindre tillgängligt vilket betyder att en större tillsats kan göras innan toxiska effekter uppkommer. Därför bör de

platsspecifika effektkoncentrationer som man eventuellt skulle kunna beräkna med modellen betraktas som värstafallsscenarier. Då det tillsatta vanadinet finns i en fast matris snarare än som vanadatsalt blir de faktiska effektkoncentrationerna högre.

Arbetet med Freundlichmodellen kan ännu inte betraktas som klart – till exempel bör det arbetas fram en procedur för hur man på ett enkelt sätt optimerar modellen för en ny jord. Kan man utveckla t.ex. en enkel laboratorieprocedur för att ta fram den information som krävs, eller kan man utgå från andra jordegenskaper, som t.ex. organisk halt, pH och möjligen också oxalatextraherbara halter järn och aluminium? Av det vi vet så här långt lutar vi åt att det förstnämnda är att föredra. En anledning till detta är att det är svårt att beräkna parametern Q_{init} på annat sätt än genom optimering av sorptionsdata.

En framtida möjlighet är även att utveckla en ytkomplexmodell som beskriver vanadinets sorption i mark. Dock tror vi att man behöver kunna mer om hur organiskt material och fosfor interagerar med vanadinet och med oxiderna för att kunna härleda en bra sådan modell, så innan dess är modeller av Freundlichtyp sannolikt att föredra.

Referenser

- Anke M, Illing-Günther H, Schäfer U (2005) Recent progress on essentiality of the ultratrace element vanadium in the nutrition of animal and man. *Biomedical Research on Trace Elements* 16:208-214.
- Antelo J, Fiol S, Perez C, Marino S, Arce F, Gondar D, Lopez R (2010) Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. *Journal of Colloid and Interface Science* 347:112-119.
- Aureli F, Ciardullo S, Pagano M, Raggi A, Cubadda F (2008) Speciation of vanadium(IV) and (V) in mineral water by anion exchange liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry after EDTA complexation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23:1009-1016.
- Beauchemin S, Hesterberg D, Chou J, Beauchemin M, Simard RR, Sayers DE (2003) Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near edge structure spectroscopy and chemical fractionation. *Journal of Environmental Quality* 32:1809-1819.
- Beyersmann D, Hartwig A (2008) Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms. *Archives of Toxicology* 82:493-512.
- Blackmore DPT, Ellis J, Riley PJ (1996) Treatment of a vanadium-containing effluent by adsorption/coprecipitation with iron oxyhydroxide. *Water Research* 30:2512-2516.
- Brinza L, Benning LG, Statham PJ (2008) Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite. *Mineralogical Magazine* 72:385-388.
- Broos K, Mertens J, Smolders E (2005) Toxicity of heavy metals in soil assessed with various soil microbial and plant growth assays: a comparative study. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24:634-640.
- Burke IT, Peacock CL, Lockwood CL, Stewart DI, Mortimer RJG, Ward MB, Renforth P, Gruiz K, Mayes WM (2013) Behavior of aluminum, arsenic, and vanadium during the neutralization of red mud leachate by HCl, gypsum, or seawater. *Environmental Science and Technology* 47:6527-6535.
- Cappuyns V, Swennen R (2014) Release of vanadium from oxidized sediments: insights from different extraction and leaching procedures. *Environmental Science and Pollution Research* 21:2272-2282.

- Carlou C (Ed.) (2007) Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonisation. JRC Scientific and Technical Reports. European Commission, Joint Research Centre, Ispra. Web: http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/esdb_archive/eusoils_docs/other/EUR22805.pdf.
- Chaurand P, Rose J, Briois V, Salome M, Proux O, Nassif V, Olivi L, Susini J, Hazemann JL, Bottero, JY (2007) New methodological approach for the vanadium K-edge X-ray absorption near-edge structure interpretation: Application to the speciation of vanadium in oxide phases from steel slag. *Journal of Physical Chemistry B* 111:5101-5110.
- Dzombak DA, Morel FMM (1990) Surface complexation modeling. Wiley & Sons, New York.
- Eriksson AK, Gustafsson JP, Hesterberg D (2015) Phosphorus speciation of clay fractions from long-term fertility experiments in Sweden. *Geoderma* 241-242:68-74.
- Eveborn D, Gustafsson JP, Elmefors E, Yu L, Eriksson AK (2014) Phosphorus in soil treatment systems: accumulation and mobility. *Water Research* 64:42-52.
- Frank A, Madej A, Galgan V, Petersson LR (1996) Vanadium poisoning of cattle with basic slag. Concentrations in tissues from poisoned animals and from a reference, slaughter-house material. *Science of The Total Environment* 181:73-92.
- Fällman AM, Hartlén J (1994) Leaching of slags and ashes – controlling factors in field experiments versus in laboratory tests. I Goumans JJM m.fl.: *Environmental aspects of construction with waste materials*, 60:39-54. Elsevier, Amsterdam.
- Gehring AU, Fry IV, Luster J, Sposito G (1993) The chemical form of vanadium(IV) in kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 41 662-667.
- Gil J, Alvarez CE, Martinez MC, Perez N (1995) Effect of vanadium on lettuce growth, cationic nutrition, and yield. *Journal of Environmental Science and Health A* 30:73-87.
- Giuli G, Paris E, Mungall J, Romano C, Dingwell D (2004). V oxidation state and coordination number in silicate glasses by XAS. *American Mineralogist* 89:1640-1646.
- Gustafsson JP (2003) Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chemical Geology* 200:105-115.
- Gustafsson JP, Akram M, Tiberg C (2015) Predicting sulphate adsorption/desorption in forest soils: evaluation of an extended Freundlich equation. *Chemosphere* 119:83-89.

- Gustafsson JP, Johnsson L (2004) Vanadin i svensk miljö – förekomst och toxicitet. TRITA-LWR report 3009. KTH, Stockholm. Web: <https://kth.box.com/shared/static/djufnmyfby6gf2peaicnw6wfxooua3y0.pdf>
- Gustafsson JP, Persson I, Kleja DB, van Schaik JWJ (2007) Binding of iron(III) to organic soils: EXAFS spectroscopy and chemical equilibrium modeling. *Environmental Science & Technology* 41:1232-1237.
- Gäbler HE, Gluh K, Bahr A, Utermann J (2009) Quantification of vanadium adsorption by German soils. *Journal of Geochemical Exploration* 103:37-44.
- Herbelin AL, Westall JC (1999) FITEQL 4.0. A computer program for determinations of chemical equilibrium constants from experimental data. Report 99-0a, Department of chemistry, Oregon state university, Corvallis.
- Hiemstra T, van Riemsdijk, WH (1996) A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *Journal of Colloid and Interface Science* 179: 488-508.
- Hiemstra T, van Riemsdijk, WH (2006) On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 301, 1-18.
- ISO (1993) Soil quality – Determination of the effects of pollutants on soil flora. Part 1: Method for the measurement of inhibition of root growth. ISO 11269-1. Genève, Schweiz.
- ISO (1997) Soil quality – Biological methods. Determination of nitrogen mineralization and nitrification in soils and the influence of chemicals on these processes. ISO 14238. International Organization for Standardization. Genève, Schweiz.
- ISO (2005) Soil quality – Determination of the effects of pollutants on soil flora. Part 2: Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. ISO 11269-2. Genève, Schweiz.
- Izumi Y, Kiyotaki F, Yagi N, Vlaicu AM, Nisawa A, Fukushima S, Yoshitake I, Iwasawa Y. X-ray absorption fine structure combined with X-ray fluorescence spectrometry. Part 15. Monitoring of vanadium site transformations on titania and in mesoporous titania by selective detection of the vanadium $K\alpha_1$ fluorescence. *Journal of Physical Chemistry B* 109:14484-14891.
- Kaplan DI, Adriano DC, Carlson CL, Sajwan KS (1990) Vanadium - toxicity and accumulation by beans. *Water Air and Soil Pollution* 49:81-91.

- Kelly SD, Hesterberg D, Ravel B (2008) Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. In: Ulery AL, Drees R (eds) *Methods of Soil Analysis - Part 5. Mineralogical methods*. Soil Science Society of America, pp 387-464.
- Komarova TV, Obrezkov ON, Shpigun OA (1991) Ion chromatographic behavior of anionic EDTA complexes of vanadium(IV) and vanadium(V). *Analytica Chimica Acta* 254:61-63.
- Larsson MA, Baken S, Gustafsson JP, Hadialhejazi G, Smolders E (2013) Vanadium bioavailability and toxicity to soil microorganisms and plants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32:2266-2273.
- Liang CN, Tabatabai MA (1977) Effects of trace-elements on nitrogen mineralization in soils. *Environmental Pollution* 12:141-147.
- Liang CN, Tabatabai MA (1978) Effects of trace elements on nitrification in soils. *Journal of Environmental Quality* 7:291-293.
- Lu XQ, Johnson WD, Hook J (1998) Reaction of vanadate with aquatic humic substances: An ESR and V-51 NMR study. *Environmental Science & Technology* 32:2257-2263.
- Martin HW, Kaplan DI (1998) Temporal changes in cadmium, thallium, and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions. *Water Air and Soil Pollution* 101:399-410.
- Merckx R, Brans K, Smolders E (2001) Decomposition of dissolved organic carbon after soil drying and rewetting as an indicator of metal toxicity in soils. *Soil Biology & Biochemistry* 33:235-240.
- Mikkonen A, Tummavuori J (1994) Retention of vanadium (V) by three Finnish mineral soils. *European Journal of Soil Science* 45:361-368.
- Molina M, Aburto F, Calderon R, Cazanga M, Escudey M (2009) Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: Phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. *Soil & Sediment Contamination* 18:497-511.
- Mosser C, Boudeulle M, Weber F, Pacquet A (1996) Ferriferous and vanadiferous kaolinites from the hydrothermal alteration halo of the Cigar Lake uranium deposit (Canada). *Clay Minerals* 31:291-299.
- Nehrenheim E, Gustafsson JP (2008) Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments. *Bioresource Technology* 99:1571-1577.
- Nihlgård B, Fransman B (2005) Long-term effects of converter lime in forest soils – especially vanadium and chrome distribution. Opublicerad rapport till SSAB Merox, Oxelösund.
- OECD (2000) Test No. 217: Soil microorganisms: Carbon transformation test. OECD Publishing, Paris, Frankrike.

- Pacyna JM, Pacyna EG (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews* 9:269-298.
- Peacock CL, Sherman DM (2004) Vanadium(V) adsorption onto goethite (α -FeOOH) at pH 1.5 to 12: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:1723-1733.
- Perlin DS, Spanswick RM (1981) Characterization of ATPase activity associated with corn leaf plasma membranes. *Plant Physiology* 68:521-526.
- Pyrzynska K, Wierzbicki T (2004a) Determination of vanadium species in environmental samples. *Talanta* 64:823-829.
- Pyrzynska K, Wierzbicki T (2004b) Solid-phase extraction for preconcentration and separation of vanadium species in natural waters. *Microchimica Acta* 147:59-64.
- Ravel B, Newville M (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12:537-541.
- Raven KP, Jain A, Loeppert RH (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology* 32:344-349.
- Rhoton FE, Bigham JM (2005) Phosphate adsorption by ferrihydrite-amended soils. *Journal of Environmental Quality* 34:890-896.
- Rietra RPJJ (2001) Relationship between the molecular structure and ion adsorption on goethite. PhD thesis, Wageningen University, Nederlanderna.
- Ruyters S, Mertens J, Vassilieva E, Dehandschutter B, Poffijn A, Smolders E (2011) The red mud accident in Ajka (Hungary): plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil. *Environmental Science & Technology* 45:1616-1622.
- Salminen R, Batista, MJ, Bidovec M, Demetriades A, de Vivo B, de Vos W, Duris M, Gilucis A, Gregorauskiene V, Halamic J, Heitzmann P, Lima A, Jordan G, Klaver G, Klein P, Lis J, Locutura J, Marsina K, Mazreku A, O'Connor PJ, Olsson SÅ, Ottesen RT, Petersell V, Plant JA, Reeder S, Salpeteur I, Sandström H, Siewers U, Steenfelt A, Tarviainen T (2005) *Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps.* Geological Survey of Finland.
- Schosseler FM, Gehring AU (1996) Transition metals in Llano vermiculite samples. An EPR study. *Clays and Clay Minerals* 44:470-478.
- Seargeant LE, Stinson RA (1979) Inhibition of human alkaline phosphatases by vanadate. *Biochemical Journal* 181:247-250.

- Shen H, Forssberg E (2003) An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management* 23:933-949.
- Smith PG, Boutin C, Knopper L (2013) Vanadium pentoxide phytotoxicity: effects of species selection and nutrient concentration *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 64:87-96.
- Soldi T, Pesavento M, Alberti G (1996) Separation of vanadium(V) and (IV) by sorption on an iminodiacetic chelating resin. *Analytica Chimica Acta* 323:27-37.
- Staaf H, Persson T, Bertills U (1996) Skogsmarkskalkning – resultat och slutsatser från Naturvårdsverkets försöksverksamhet. *Naturvårdsverket Rapport 4559*, Stockholm.
- Sutton SR, Kamer J, Papike J, Delaney JS, Shearer C, Newville M, Eng P, Rivers M, Dyar MD (2005) Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:2333-2348.
- Tiberg C, Sjöstedt C, Persson I, Gustafsson JP (2013) Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 120, 140-157.
- Tyler G (1976) Influence of vanadium on soil phosphatase-activity. *Journal of Environmental Quality* 5:216-217.
- Tyler G (2004) Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol. *Geoderma* 119:277-290.
- Urdaneta C, Parra LMM, Matute S, Garaboto MA, Barros H, Vazquez C (2008) Evaluation of vermicompost as bioadsorbent substrate of Pb, Ni, V and Cr for waste waters remediation using Total Reflection X-ray Fluorescence. *Spectrochimica Acta B* 63:1455-1460.
- Wang D, Sanudo-Wilhelmy SA (2008) Development of an analytical protocol for the determination of V(IV) and V(V) in seawater: Application to coastal environments. *Marine Chemistry* 112:72-80.
- Wang JF, Liu Z (1999) Effect of vanadium on the growth of soybean seedlings. *Plant and Soil* 216:47-51.
- Wehrli B, Stumm W (1989) Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53:69-77.
- Wong J, Lytle FW, Messmer RP, Maylotte DH (1984) K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Physical Review B* 30:5596-5610.
- Wällstedt T, Björkvald L, Gustafsson JP (2010) Increasing concentrations of arsenic and vanadium in (southern) Swedish streams. *Applied Geochemistry* 25:1162-1175.
- Yang J, Teng YG, Wang JS, Li J (2011) Vanadium uptake by alfalfa grown in V-Cd-contaminated soil by pot experiment. *Biological Trace Element Research* 142:787-795.

Bilaga

Tabell A1. Jordegenskaper

Jord	Markanvändning	pH (H ₂ O)	Org. C (%)	CaCO ₃ (%)	Textur			V (mg kg ⁻¹)
					Ler	Silt (%)	Sand	
<i>Organisk</i>								
Mår	Skogsmark	3,8	45,8	-	-	-	-	-
Torv	Skogsmark	4,3	43,9	-	-	-	-	-
<i>Mineral</i>								
Pustnäs	Betesmark	6,5	0,9	-	8,0	8	84	27
Säby	Åkermark	6,0	2,7	-	26,0	58	16	58
Guadalajara	Olivodling	7,7	0,8	23,0	20,0	57	23	17
Ter Munck	Åkermark	7,1	0,9	-	14,0	79	7	38
Zwijnaarde	Åkermark	5,6	1,8	-	5,0	10	85	15
Örbyhus 2	Betesmark	4,5	3,1	-	43,6	54	3	44,9
Tärnsjö	Skogsmark	5,3	0,2	-	1,9	3	95	25,6
Högåsa	Åkermark	6,6	2,4	-	10,0			17,3
Lönnstorp	Åkermark	7,3	1,7	-	23,1	51	21	26,9
Ålbo	Åkermark	6,9	0,1	-	33,0	58	7	37,5
Risfallet	Skogsmark	5,2	1,1	-	7,0	43	50	18,8
Hässlen	Betsemark	5,5	0,5	-	8,0	40	52	19
Lilla Böslid	Åkermark	6,4	2,2	-	5,4	4	90	7,79
Bjertorp	Åkermark	6,6	2,2	-	30,7	57	13	50,2
Risbergshöjden	Skogsmark	4,9	2,6	-	4,0	38	58	20,7
Lanna	Åkermark	7,0	2,1	-	43,0			54
E4	Övrig mark	6,9	5,1	-	25,3	33	42	36,2
LD-soil	Övrig mark	6,9	3,4	-	32,9	39	28	75,9
Stadsträdgården	Övrig mark	6,7	3,8	-	21,1	38	41	35,2
Fors A	Åkermark	7,6	1,4	0,4	18,0	76	6	33
Fors B	Åkermark	8,5	0,2	4,1	14,0	86	0	26,2
Kloten Bhs	Skogsmark	4,9	8,4	-	7,2	40	53	28,4
Kloten Bs	Skogsmark	5,0	2,6	-	4,0	45	51	16,2
Kloten C	Skogsmark	5,1	0,2	-	2,2	54	44	13,7
Kungsängen A3	Åkermark	6,5	2,2	-	56,0	40	4	68,5
Kungsängen D3	Åkermark	6,5	2,1	-	56	41	3	

Distribution:
SLU
Institutionen för Mark och miljö
Box 7014
750 07 UPPSALA

I denna serie publiceras forsknings- och försöksresultat från institutionen för mark och miljö vid Sveriges lantbruksuniversitet.

In this series research results from the department of Soil and Environment at the Swedish University of Agricultural Sciences are reported.