

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP



Forord

Denne masteroppgaven ble utført ved Instituttet for plante- og miljøfag ved Universitetet for miljø- og biovitenskap på Ås og teller 60 studiepoeng.

Først og fremst vil jeg takke veilederen min 1. amanuensis Elin Gjengedal (IPM) for at jeg fikk muligheten til å skrive denne oppgaven, og for viktige innspill og gode råd under både planleggingen av forsøket og i skriveprosessen. En stor takk rettes også til avdelingsingeniør Solfrid Lohne (IPM) for masse hjelp på laboratoriet og til analysering av prøver på ICP-OES. Samtidig ønsker jeg å takke Maria H. Hillersøy for analysering av prøver på ICP-MS. Videre ønsker jeg å takke Susanne Eich-Greatorex, Kurt Johansen, Tore Krogstad, Irene E. Dahl (alle fra IPM), Nils Søvde (Skog og landskap) og Arnstein Norheim (IMT) for god hjelp og innspill underveis. Tusen takk til Karoline Rød for et flott samarbeid og hjelp til plantevanning!

Motivasjonen for å gjennomføre en slik kompleks oppgave kom fra mine interesser for miljø, alternative energikilder og ressursforvaltning. Det at jeg fikk muligheten til å jobbe med alle disse områdene og samtidig være med i startfasen på å utvikle mikrobølgepyrolyse som teknikk, har gjort det hele til en givende opplevelse.

Arbeidet med oppgaven ga meg også muligheten til å delta på det 3. Nasjonale Miljøtoksikologisymposiumet i Bergen der jeg fikk presentere arbeidet mitt med en poster sammen med Karoline Rød. Dette var en svært spennende og lærerik tur.

Til sist ønsker jeg å takke gode venner for hjelp til korrekturlesning av oppgaven og mye støtte underveis.

Ås, Mai 2010

Hannah Hildonen

Sammendrag

Målet med denne oppgaven var å bestemme biotilgjengeligheten og planteopptaket av kobber (Cu), krom (Cr) og arsen (As) i askeresten fra Cu-, Cr- og As-impregnert (cca-impregnert) og mikrobølgepyrolysert trevirke. Dette for å undersøke om asken fra biooljeproduksjon med mikrobølgepyrolyse som teknikk, kan tilbakeføres til jorden som et gjødsels- og jordforbedringsprodukt når forurenset trevirke blir benyttet som råstoff.

Forsøket ble satt opp i form av et kontrollert potteforsøk med raigras (*Lolium perenne* sp.) som representativ forsøksart for bunnvegetasjon, dyrket i siltjord. Alle pottene fikk iblandet 10 vektprosent aske i de fem øverste cm av vekstmediet, med blandinger av aske fra cca-trevirke og ubehandlet trevirke i forholdene 0/1, 1/6, 1/4, 1/2 og 1/1 (cca-aske/treaske). Det ble også laget til en kontrollpotte uten asketilsetning. Én av behandlingene fikk ekstra fosforgjødsel fordi fosfor kan minke planteopptaket av både As og Cr. Det ble gjort fire innhøstinger: 6, 10, 14 og 17 uker etter såing. Etter 10 uker ble det utført sekvensiell ekstraksjon av både kationer og anioner for å undersøke biotilgjengeligheten av Cu, Cr og As. Konsentrasjonen av Cu, Cr og As samt øvrige plantenæringsstoffer (bor (B), kalsium (Ca), jern (Fe), kalium (K), magnesium (Mg), mangan (Mn), molybden (Mo), nikkel (Ni), fosfor (P), svovel (S) og sink (Zn)) ble bestemt i tørket og oppsluttet gress og røtter med ICP-OES og ICP-MS som analysemetoder.

Asketilsetningen påvirket ikke biomassen til plantene hverken positivt eller negativt. cca-asken og treasken hadde pH på henholdsvis 6,5 og 7,6 og hadde en relativt liten påvirkning på pH i vekstmediet. Alle askeblandingene ga en svak økning av Fe, K, P og S, og en liten nedgang av Ni og Zn i gresset. Egenskapene til aske fra pyrolysert trevirke ligner de for trekull ved at partiklene holder sterkt på næringsstoffer og er svært motstandsdyktig mot mikrobiotisk nedbrytning. Dermed kan gjødslingseffekten være svak, men langvarig. Resultatet fra den sekvensielle ekstraksjonen støtter dette. Under forholdsvis normale jordsmonnsforhold med tanke på pH og redoksforhold, vil om lag 1 % av As, 4 % av Cu og 0,5 % av Cr være tilgjengelig for opptak i planter eller avrenning.

Veksten av plantene var svak i etableringsfasen. Dette var trolig grunnen til at de høyeste konsentrasjonene av Cu, Cr og As ble målt ved første innhøsting.

Konsentrasjonen av Cu, Cr og As nådde aldri over henholdsvis 14, 1 og 2 mg per kg tørrstoff i gress gjødslet med den høyeste andelen av cca-aske. Ingen av disse verdiene overskrider maksimumskonsentrasjonene anbefalt i dyrefor. Trenden i de fire innhøstingene tyder på at planteopptaket av Cu øker over tid, mens opptaket av As og Cr er stabilt. Konsentrasjonen av Cu og As synes å øke med økt konsentrasjon i vekstmediet, mens konsentrasjonen av Cr forholder seg mer eller mindre uendret. Konsentrasjonen av Cu, Cr og As i røttene fra potten med 1/4 cca-aske viste seg å være henholdsvis 4, 40 og 40 ganger høyere enn i gresset.

Det var en positiv korrelasjon mellom konsentrasjonen av B og As i gress. Dette kan tyde på at raigras bruker opptak av B som en forsvarsmekanisme mot forgiftning av As, selv om planten står i fare for å bli borforgiftet.

Den ekstra fosforgjødselen hadde ingen innvirkning på konsentrasjonen av Cr i gress. Konsentrasjonen av As økte med ekstra P-gjødsel, trolig på grunn av at mer As ble gjort plantetilgjengelig. Effekten på opptak i røttene ble ikke undersøkt.

Resultatene fra dette forsøket antyder at aske fra cca-impregnert trevirke kan brukes som jordforbedrende middel, men før slik aske kan tas i bruk er det viktig å dokumentere langtidseffekten av cca-asketilsetning i forsøk som får gå over lengre tid. Opptaket i flere ulike arter bør undersøkes og spesielt trengs det mer forskning på opptak i røtter og allokering til andre plantedeler. Det vil også bli behov for endringer i regelverket, slik at maksimumsgrensen for tungmetaller i organiske gjødselsprodukter også bestemmes ut ifra det som er mobilt og plantetilgjengelig, og ikke bare totalkonsentrasjonen.

Abstract

The purpose of this thesis was to investigate the bioavailability and plant uptake of copper (Cu), chromium (Cr) and arsenic (As) (cca) in the ash residue from microwave pyrolysed cca-impregnated wood. This was done to investigate whether ash from the production of bio oil can be used as fertilizer when energy recovery is achieved through microwave pyrolysis, but where the raw material used is a waste product.

The investigation was done by using ryegrass (*Lolium perenne* sp) grown in pots containing silty soil, as a representative of a forest floor species. All of the different pots had their top 5 cm layer of soil mixed with 10 % (w/w) ash from both cca-ash and wood ash, where the mix of the two different ashes varied in the proportions of 0/1, 1/6, 1/4, 1/2 and 1/1 (cca-ash/wood ash). Also, a control-pot containing no ash was prepared. Phosphorous (P) is thought to limit the plant uptake of both As and Cr, and thus one of the treatments was supplied with additional amounts of P-fertilizer. The grass was harvested four times: 6, 10, 14 and 17 weeks after the seeds had been sowed. The roots from one of the treatments were harvested once; after 10 weeks. In order to investigate the bioavailability of Cu, Cr and As, a sequential extraction procedure (both of anions and cations) of the growth medium was carried out after 10 weeks. The harvested grass and roots were dried and digested. The concentration of Cu, Cr and As, along with other essential plant nutrients (boron (B), calcium (Ca), iron (Fe), potassium (K), magnesium (Mg), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), P, sulphur (S) and zinc (Zn)) was measured, using ICP-OES and ICP-MS as analytical methods.

The adding of ash to the soil did neither increase nor decrease the plant biomass. The pH of the cca-ash and the wood ash were measured to 6,5 and 7,6 respectively, and did not alter the pH in the growth medium to a great extent. All of the ash-mixtures led to a slight increase in the concentration of Fe, K, P and S in the grass, and to a slight decrease of Ni and Zn.

Ash from pyrolysed wood shares many of the same properties with biochar, in that the ash-particles have a strong affinity to nutrients and that they are highly resistant to microbial decomposition. Thus, the benefits from the ash fertilizer could be slight, but long lasting. The result from the sequential extractions supports this suggestion. Only 1

% As, 4 % Cu and 0,5 % Cr, approximately, will be available for plant uptake or drainage, when the soil pH and redox state are within normal range.

During the first weeks after the seeds had been sowed, the plant growth was rather slow. This may be the reason as to why the highest concentrations of Cu, Cr and As were measured after the first harvest. In the grass fertilized with the largest proportion of cca-ash, the Cu, Cr and As concentrations reached 14, 1 and 2 mg pr kg dry matter, respectively. None of these values exceeded the recommended maximum concentration of Cu, Cr and As in fodder. Based on the four harvests, the tendency seems to be that the plant uptake of Cu increases with time, but that the plant uptake of Cr and As has stabilized. The Cu and As concentrations in the grass seem to increase as the concentrations increase in the growth medium, while the Cr concentration stays the same. The root concentrations of Cu, Cr and As in the pots fertilized with 1/4 cca-ash were respectively 4, 40 and 40 times higher than in the grass.

A positive correlation between the B and As concentration in the grass was observed. This may implicate that uptake of B is used as a defence mechanism against As toxification in ryegrass, even though the plants are at risk of being B toxified instead.

The additional P-fertilizer had no influence on the Cr concentration in the grass. The concentration of As increased, most likely because the surface-adsorbed As was exchanged with P. The effects on the roots have not been investigated.

The results from this experiment imply that ash from pyrolysed cca-impregnated wood can be used as a fertilizer in forestry, but that certain precautionary measures needs to be taken. The long-term effects of spreading cca-ash need to be investigated with other time extending experiments, along with the plant uptake in other species. The plant uptake in roots and the allocation to other plant parts are especially important.

It may be concluded that it is essential that the regulations controlling the maximum concentration of heavy metals in organic fertilizers need to change so that the maximum concentration is determined by the amount of mobile heavy metals, and the amount that is available to the plant, not through a single-number total concentration.

Innholdsfortegnelse

1. Innledning	8
2. Teori	12
2.1 Trykkimpregnert trevirke	12
2.1.1 Kobber, krom og arsen i miljøet.....	13
2.2 Pyrolyse som avfallsbehandling	14
2.2.1 Mikrobølgepyrolyse	14
2.2.2 Pyrolyse av trykkimpregnert trevirke og fordelingen av arsen.....	17
2.2.3 Instrumentering av mikrobølgepyrolyseanlegg	19
2.3 Bruk av aske fra pyrolysert trevirke som gjødsel	20
2.4 Relevante plantenæringsstoffer og spormetaller	22
2.4.1 Arsen	22
2.4.2 Kobber.....	27
2.4.3 Krom.....	27
2.4.4 Bor.....	28
2.5 Sekvensiell ekstraksjon	28
2.5.1 Sekvensiell ekstraksjon av kationer	29
2.5.2 Sekvensiell ekstraksjon av anioner	30
2.6 Oppslutting av prøver med UltraClave	30
2.7 ICP-MS	31
2.7.1 Instrumentering.....	32
2.7.2 Interferenser	32
2.7.3 Målekontrolleringer	33
2.8 ICP-OES	33
2.8.1 Instrumentering.....	34
2.8.2 Metodeutvikling.....	35
2.8.3 Interferenser	35
2.8.4 Kalibrering og standardisering	35
3. Metode	37
3.1 Tillaging av asken	37
3.1.1 Forbehandling og analyse av trevirke	37
3.1.2 Mikrobølgepyrolysering av trevirke	42
3.1.3 Etterbehandling av asken	42
3.1.4 Analyse av asken.....	42
3.2 Spiringsforsøk	43
3.3 Tillaging av vekstmediet	44
3.3.1 Bestemmelse av tørrstoffinnholdet i jorden.....	44
3.3.2 Utblanding av jord og aske	44
3.3.3 Analyse av jorden	44
3.4 Potteforsøk med raigras (<i>Lolium perenne</i> sp.)	45
3.4.1 Innhøsting, prøveopparbeiding og analyse av gress.....	46
3.4.2 Prøveopparbeiding og analyse av røtter	46
3.5 Måling av pH i vekstmediet og asken	47
3.6 Sekvensiell ekstraksjon	47
3.6.1 Sekvensiell ekstraksjon av arsen.....	48
3.6.2 Sekvensiell ekstraksjon av kobber og krom	49

3.6.3 Analyse av ekstraksjonstrinnene.....	49
4. Resultater og diskusjon	51
4.1 Presisjon og nøyaktighet i metoden	51
4.2 Homogeniteten av kobber, krom og arsen	51
4.3 Innhold av kobber, krom arsen og andre plantenæringsstoffer i vekstmediet	53
4.4 Plantenes vekstforhold og trivsel.....	55
4.4.1 pH i vekstmediet.....	55
4.4.2 Vekst.....	56
4.4.3 Vannforbruk	57
4.4.4 Tegn på mangelsykdommer	57
4.5 Innhold av plantenæringsstoffer i gress	58
4.6 Innhold av kobber.....	59
4.7 Innhold av bor	61
4.8 Innhold av arsen i gress	62
4.9 Krominnhold i gress.....	64
4.10 Effekten av ekstra fosforgjødsling.....	64
4.11 Fordelingen av kobber, krom og arsen i planten	66
4.12 Plantetilgjengelighet av arsen, krom og kobber.....	67
5. Konklusjon og forslag til videre arbeid	70
6. Kilder.....	73

Vedlegg

1. Innledning

Fra og med 1.juli 2009 var det ikke lenger lov til å deponere nedbrytbart avfall, inkludert trevirke. Dette må nå behandles på andre måter som for eksempel forbrenning, biologisk behandling eller materialgjenvinning. Med forbudet forventes det at klimagassutslippene fra deponier, som til nå har stått for 2,5 % av Norges totale utslipp, vil reduseres med en tredjedel. Det nye regelverket vil også kunne bidra til å bedre de økonomiske forholdene for de som driver gjenvinning av slikt avfall (Miljøverndepartementet 2008).

Energigjenvinning der avfall brukes som råstoff for produksjon av bioolje er fordelaktig fordi kostnaden ved å framstille råvaren allerede er tatt. Dersom askeresten i tillegg kan tilbakeføres som gjødsel eller jordforbedringsmiddel, vil kostnaden ved deponering spares, samtidig som salg av askeresten kan gjøre prosjektet mer lønnsomt. Dette avhenger av at de negative miljøkonsekvensene av tilbakeføring ikke blir for store.

Denne masteroppgaven ble planlagt som et forprosjekt for å gi datagrunnlag for en søknad om finansiering av et større prosjekt der mikrobølgepyrolyse brukes som teknikk for småskala distribuert produksjon av bioenergi (Gjengedal 2009). Til dette forsøket skulle returtrevirke impregnert med kobber, krom og arsen (cca-virke) benyttes som råstoff for pyrolyse.

I dag blir cca-virket som leveres inn forbrent ved forbrenningsanlegg som er spesialtilpasset og godkjent for mottak av slikt avfall. Asken blir behandlet som spesialavfall på grunn av de forhøyede verdiene av kobber, krom og spesielt arsen (Harstad 2006; Helgeland Avfallsforedling IKS 2010).

Norsk forskrift om organisk gjødsel som også omhandler aske, har satt maksimumsgrenser for totalinnhold av flere tungmetaller i slike produkter (se tabell 1.1).

Av denne tabellen kommer det ikke frem noen maksimumsgrense for arsen. Forskriftene fra det finske "Jord- og skogbruksministeriet" har også kommet med maksimumsgrenser for tungmetaller i aske som gjødselprodukter. Disse inkluderer også arsen (se tabell 1.2).

Tabell 1.1 Maksimumsgrenser for totalinnhold av tungmetaller i organisk gjødselprodukter (Landbruks- og matdepartementet 2003).

*Kvalitetsklasser	0	I	II	III
Konsentrasjon	mg/kg tørrstoff			
Kadmium (Cd)	0,4	0,8	2	2
Bly (Pb)	40	60	80	200
Kvikksølv (Hg)	0,2	0,6	3	5
Nikkel (Ni)	20	30	50	80
Sink (Zn)	150	400	800	1500
Kobber (Cu)	50	150	650	1000
Krom (Cr)	50	60	100	150

*Kvalitetsklasse 0: Kan nyttes på jordbruksareal, private hager, parker, grøntarealer og lignende. Tilført mengde må ikke overstige plantenes behov for næringsstoffer.

Kvalitetsklasse I: Kan nyttes på jordbruksareal, private hager og parker med inntil 4 tonn tørrstoff pr. dekar pr. 10 år. Kan nyttes på grøntarealer og lignende der det ikke skal dyrkes mat eller fôrvekster. Produktet skal legges ut i lag på maksimalt 5 cm tykkelse og blandes inn i jorda på bruksstedet.

Kvalitetsklasse II: Kan nyttes på jordbruksareal, private hager og parker med inntil 2 tonn tørrstoff pr. dekar pr. 10 år. Kan nyttes på grøntarealer og lignende der det ikke skal dyrkes mat eller fôrvekster. Produktet skal legges ut i lag på maksimalt 5 cm tykkelse og blandes inn i jorda på bruksstedet.

Kvalitetsklasse III: Kan nyttes på grøntarealer og lignende arealer der det ikke skal dyrkes mat eller fôrvekster. Produktet skal legges ut i lag på maksimalt 5 cm tykkelse hvert 10. år og blandes inn i jorda på bruksstedet. Brukt til toppdekke på avfallsfyllinger skal dekkjiktet være maksimalt 15 cm.

Tabell 1.2 De høyeste tillatte konsentrasjonene av skadelige metaller i aske gitt av finske forskrifter. Maksimal mengde i jordbruk er 400 kg per dekar på 4 år, 1 tonn per dekar på 10 år for landskapsarkitektur og grøntområder og 4,2 tonn per dekar på 60 år innenfor skogbruk (Hynönen et al. 2008).

Grunnstoff	mg/kg tørrstoff
Arsen (As)	10
Kvikksølv (Hg)	0,2
Kadmium (Cd)	1,4
Krom (Cr)	40
Kobber (Cu)	120
Bly (Pb)	30
Nikkel (Ni)	45
Sink (Zn)	1700

De finske grenseverdiene ligger relativt lavt sammenlignet med de norske forskriftene (utenom sink) og vil kunne sammenlignes med den norske kvalitetsklasse I. De finske forskriftene er også strengere med hensyn på mengden aske som kan spres innenfor et tidsrom. Den mengden aske som kan spres på 10 år etter norske forskrifter, må spres på

60 år i skog etter de finske forskriftene. Den finske grenseverdien for arsen bør derfor kunne regnes som tilstrekkelig streng etter norsk standard. Dersom tungmetallinnholdet i asken overskrider øvre grenseverdi satt av norske forskrifter, vil en mulighet kunne være å blande ut den forurensede asken med aske fra ubehandlet trevirke for å "fortynne" innholdet av disse metallene. Dette trenger ikke å regnes som en fortykning, da forbrenningsprosessen allerede har ført til en oppkonsentrering.

Dersom aske fra trykkimpregnert trevirke skulle brukes som gjødsel i skogproduksjon, ville hensikten i all hovedsak være å bedre vekstvilkårene og øke biomassen på trærne. Dette ved å tilføre plantenæringsstoffer og organisk karbon til jordsmonnet. Organisk karbon kan bedre dannelsen av aggregater, øke jordens feltkapasitet, bufferkapasitet og kationbyttekapasitet (CEC). Dette er egenskaper som kan være mangelfulle i eksempelvis sandjord der næringsstoffer lett vaskes ut. Organisk karbon fører også til flere bindingssteder for uønskede spormetaller og pesticider, samtidig som det er en viktig næringskilde for mikroorganismer (McDonald 2009). Hvor tilgjengelig plantenæringsstoffene er for opptak avhenger av hvor sterkt de blir bundet av asken, men også av pH som igjen kan påvirkes av askens egenskaper. Helt uavhengig av skogproduksjon vil organisk karbon også bidra til nettopp karbonlagring i jorden.

Selv om arsen regnes som toksisk for alle organismer, er ikke opptaksmekanismene for arsen til planter godt nok undersøkt (se kapittel 2.4.1). Dersom trær tar opp tilstrekkelig mengder arsen vil det kunne utgjøre en risiko for videre opptak oppover i næringskjeden hos blant annet hjortedyr og geiter som beiter på ungtrær og greiner. Opptak av arsen i bunnvegetasjonen, derimot, vil utgjøre en betydelig større risiko for videre opptak i mange smådyr. Både gressarter, lyng med bær og sopp utgjør viktige næringskilder for den naturlige faunaen, samt for mennesker. Selv om asken tilføres et avgrenset og avstengt område, vil det alltid være en naturlig flora og fauna tilstede som ikke kan kontrolleres. Det er derfor viktig å undersøke om arsen fra asketilsetninger blir tatt opp av bunnvegetasjonen og hvor mye, hvor i planten det eventuelt blir lagret og om det finnes tiltak for å redusere opptaket av arsen.

Målet med denne oppgaven var å undersøke planteopptaket og avrenningsfaren av arsen, men også krom og kobber fra asketilsetning til jord. Undersøkelsen skulle utføres i pottforsøk med raigras (*Lolium perenne* sp) som forsøksart. Denne arten ble valgt

fordi den blir brukt som beitegress i Norge og kan representere en del av bunnvegetasjonen i skog. Det skulle også undersøkes om de forhøyede verdiene av kobber, krom og arsen i vekstmediet kom til å påvirke planteopptaket av andre plantenæringsstoffer, og gjødslingseffekten generelt. Resultatene skulle vurderes opp mot regulerte grenseverdier og foreslåtte toksiske nivåer hos enkelte arter, for videre å kunne vurdere konsekvensene av å bruke aske fra pyrolysert trykkimpregnert trevirke som gjødsel eller jordforbedrende middel.

I forsøket skulle mikrobølgepyrolyse benyttes som energigjenvinningsmetode (se kapittel 2.2.1). Asken som ble produsert ved pyrolyse av cca-virke skulle iblandes ulike mengder aske fra pyrolysert ubehandlet trevirke slik at det ble oppnådd forskjellig konsentrasjon av arsen, krom og kobber i gjødslingsasken. Alle pottene fikk lik behandling, med hensyn til vann, lys, temperatur, gjødsel og så videre, men én behandling fikk ekstra fosforgjødsel da fosforoverskudd kan hindre opptak av både arsen og krom i planter (se kapittel 2.4.1 og 2.4.3).

Innholdet av makronæringsstoffer og spormetaller i plantene skulle bestemmes henholdsvis ved hjelp av ICP-MS og ICP-OES, og både gressbladene og røttene skulle analyseres. I tillegg skulle det utføres en sekvensiell ekstraksjon for å kjemisk estimere biotilgjengelighet samt vurdere risikoen for utvasking av arsen, krom og kobber.

Dette forsøkets hovedbegrensning var tid. På grunn av oppgavens omfang, var det ikke mulig å ha mange innhøstninger og undersøke planteopptaket over lengre tid. Dette sammen med få paralleller gjorde at resultatene ikke kunne vurderes på et statistisk grunnlag, kun indikasjoner ut fra trender. Undersøkelse av røtter er en utfordring da rotanalyser betyr at hele planten må destrueres. Derfor ble det bestemt at kun røttene fra ett tidspunkt i en av behandlingene skulle undersøkes.

Resultatene fra én art i et kontrollert innendørs potteforsøk vil ikke gi et godt nok grunnlag for å konkludere på oppgavens problemstilling generelt. Til det er forskjellene mellom de ulike planteartene altfor store og det naturlige samspillet altfor diverst.

2. Teori

2.1 Trykkimpregnert trevirke

Trykkimpregnert trevirke er behandlet med salter av kobber (Cu), krom (Cr) og arsen (As) for å forhindre råte. Trykkimpregnering har vært brukt siden 1950-tallet og levetiden på impregnerte produkter har vært anslått til å være mellom 30 og 50 år, men den er trolig lengre for trevirke som har vært brukt over bakkenivå. Trykkimpregnert trevirke har vært hyppig brukt i både husbyggingsbransjen og produkter som master, stolper og bryggepåler. Det har vært et svært populært produkt da det verken lukter eller smitter av slik kreosotbehandlet trevirke kan gjøre (Hjellnes COWI AS 2001).

Impregneringsvæsken lages ved å blande krom i form av CrO_3 , kobber i form av CuO og arsen i form av As_2O_5 . Under reaksjonen med trevirket blir krom delvis redusert fra seksverdig til treverdig krom, og arsen blir fiksert som CrAsO_4 . Når impregneringsvæsken blir tilført trevirke skjer flere reaksjoner. De fleste forbindelsene som dannes er CuCrO_4 -ligninkomplekser, CrAsO_4 -ligninkomplekser og andre CrAsO_4 -forbindelser på cellulosen (Helsen & Van den Bulck 2001).

Produkter impregnert med CCA, har vist seg å føre til lokal metallforurensning av jordsmonnet på grunn av søl fra ferskimpregnerte varer på produksjonsstedet og avrenning med regnvann under bruk, særlig under sure forhold. I tillegg fører det til utslipp av giftige gasser under forbrenning (Bhattacharya et al. 2002). På grunn av dette er det ikke lenger lov å benytte, importere eller omsette trevirke impregnert med CCA i Norge, og de nye impregneringssaltene som brukes kan ikke inneholde krom eller arsen. Det er heller ikke tillatt å gjenbruke slike produkter. Trykkimpregnert trevirke kan fortsatt brukes til enkelte industriformål der sjansen for hudkontakt er liten, men det er totalforbud mot bruk av trykkimpregnert trevirke i marint miljø (Lovdata 2004).

Trykkimpregnert trevirke regnes i dag som en stor kilde for utslipp av kobber, krom og arsen til miljøet, men klassifiseres som spesialavfall hovedsakelig på grunn av innholdet av arsenforbindelser. Mesteparten av tungmetallene vil være bundet opp til trevirket frem til avfallsbehandling og kun 30 % antas å lekke ut mens trevirket er i bruk. På grunn av den økte produksjonen av trykkimpregnert trevirke fra 1960 og frem til det ble forbudt i 2002, har Norsk Treteknisk Institutt beregnet at mengden av avfallet vil ligge

rundt 33 000 tonn per år i perioden 2011–2020, og ca 180 000 tonn per år etter 2040 (Hjellnes COWI AS 2001).

Forbrenning av trykkimpregnert trevirke vil som nevnt kunne føre til store utslipp av tungmetaller til luft. Beregninger gjort av ECON (norsk konsulentselskap for samfunnsøkonomisk analyse) viser at forbrenning vil føre til 11 ganger så høye utslipp av kobber, 470 ganger så høye utslipp av krom og 19 ganger så høye utslipp av arsen til luften, sammenlignet med forbrenning av rent trevirke. Ukontrollert forbrenning vil dessuten kunne føre til at arsen blir frigitt som arsenikk (As_4O_6), som er giftig for alle organismer. Kobber vil kunne fungere som en katalysator for dannelse av dioksiner, særlig ved forbrenning av produkter som har stått i sjøvann og dermed har et høyt innhold av klor. Ved forbrenning av trykkimpregnert trevirke i forbrenningsanlegg kreves det god rensing av røykgassen for å forhindre utslipp av arsen og dioksiner. I tillegg regnes asken som spesialavfall og må deponeres på spesialdeponi. Fordelen med forbrenning er at energien i trevirket blir utnyttet (Hjellnes COWI AS 2001).

ECON har beregnet at ved deponering av cca-trevirke vil 7,6 g kobber, 12,2 g krom og 11,1 g arsen per tonn trevirke kunne lekke ut hvert år, og at det tar 70 år før 99 % av trevirket er nedbrutt. Dersom trevirket blir liggende i kontakt med husholdningsavfall, vil utlekkingen øke på grunn av de organiske syrene som dannes ved nedbrytning av husholdningsavfallet og føre til økt forurensning av grunn og sigevann. Deponering vil også føre til økte utgifter på grunn av transport, tapte ressurser fra både metaller og trevirke, behovet for lagringskapasitet og brannfare ved deponiene, samt tilleggskostnader ved rensing av forurenset grunn. Beregningene viser at miljøkostnadene ved deponering er omtrentlig 7 ganger høyere enn ved forbrenning.

Pyrolysing av trevirke kan være et alternativ som gjenvinner energien i trevirket og samtidig reduserer utslipp til luft.

2.1.1 Kobber, krom og arsen i miljøet

Kobber (Cu)

Kobber forekommer naturlig i miljøet. Det er et nødvendig sporelement for de fleste organismer og har lav giftighet i ren, metallisk form. Kobberforbindelser derimot, kan være svært giftige for vannlevende organismer, spesielt i ferskvann. Visse forbindelser kan konsentreres i enkelte vannlevende organismer, men vil ikke magnifiseres oppover i

næringskjeden (Statens Forurensningstilsyn 2009b).

Krom (Cr)

Krom forekommer naturlig i miljøet i forbindelser med andre grunnstoffer både i jord, stein og støv og gasser fra vulkansk aktivitet. Treverdig krom (CrIII) er et nødvendig sporgrunnstoff for pattedyr, mens seksverdige kromforbindelser (CrVI) regnes som både kreftfremkallende, allergifremkallende og arvestoffskadelige. I tillegg er disse CrVI svært giftig for vannlevende organismer. Trykkimpregnert trevirke regnes som den største utslippkilden av krom til miljøet (Statens Forurensningstilsyn 2009c).

Arsen (As)

Arsen finnes naturlig i flere typer mineraler i jordskorpen, men i små konsentrasjoner (0,5-2,5 mg/kg) (Brady & Weil 2004). Hvorvidt arsenforbindelser blir tatt opp av planter og dyr varierer fra art til art og er ennå ikke godt undersøkt. Uorganiske arsenforbindelser regnes som svært giftige for vannlevende organismer. Trykkimpregnert trevirke er den største utslippkilden av arsen til miljøet (Statens Forurensningstilsyn 2009a).

2.2 Pyrolyse som avfallsbehandling

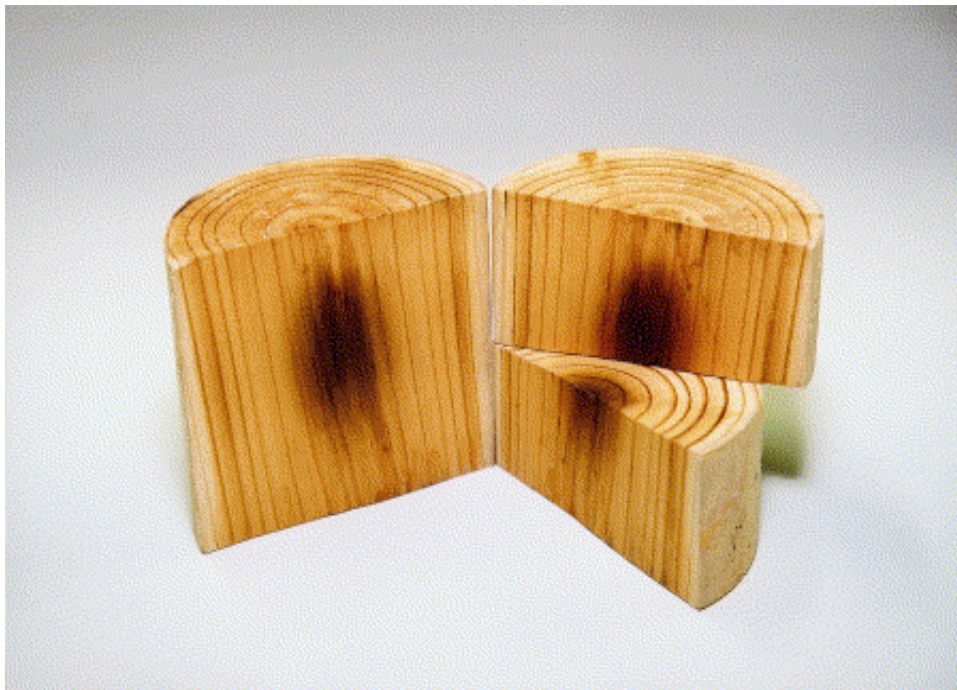
Isteden for å brenne trevirke på tradisjonell måte, kan en bryte det ned ved pyrolysering (oppvarming uten tilgang på oksygen). Under pyrolysen spaltes molekyler og flyktige komponenter fordampes. De kondenserbare gassene og vanndamp avkjøles og samles opp som en blandet olje/vannfraksjon og de øvrige gassene samles opp for seg. En stor fordel med pyrolyse er at prosessen i seg selv ikke fører til utslipp til naturen, da det er et lukket system. Senere utslipp kan dermed kontrolleres. Gass- og oljefraksjonene kan brukes for å generere strøm og som drivstoff. Vannet kan trekkes ut av oljen, renses og slippes ut. Askeresten vil ligge rundt 15 – 50 % avhengig av utgangsmaterialet, og vil ha et høyt innhold av karbon. Asken kan brennes som kull, men vil avhengig av pyrolysetemperaturen inneholde andre toksiske grunnstoff i forhøyede konsentrasjoner (se kapittel 4).

2.2.1 Mikrobølgepyrolyse

Ved mikrobølgepyrolyse blir trevirket pyrolysert ved hjelp av mikrobølger.

Mikrobølgene danner et elektromagnetisk felt som fører til dipolrotasjon hos polare molekyler samt ionisk migrasjon. Dette skaper varme ved friksjon og ikke ved konveksjon (direkte varmeoverføring) som ved tradisjonell pyrolysering. Effekten

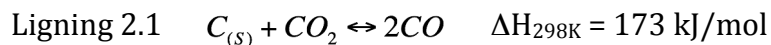
bestemmes av mikrobølgefrekvensen. Så lenge materialet har jevn opptaksevne for mikrobølgestrålingen vil det også bli en jevn oppvarming av hele volumet. Trevirke absorberer ikke mikrobølgene særlig godt da det har få polare molekyler. Dette fører til at mikrobølgene vil trenge langt inn og varme opp materialet jevnt. Luften inni kammeret påvirkes ikke av mikrobølgene og vil ikke bli varm. Dette fører til at materialet er varmast og vil lede varme ut til omgivelsene gjennom konveksjon og stråling. Materialet vil også være varmast i midten og bli gradvis kjørligere ut mot overflaten som vist i Figur 2.1 der karboniseringen har startet i midten av trestykket.



Figur 2.1 Figuren viser tverrsnittet av et trestykke etter 3 minutter med mikrobølgepyrolysering (Miura et al. 2004).

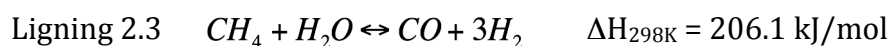
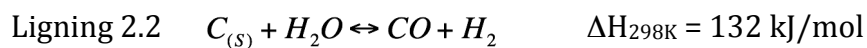
De kjemiske prosessene som foregår under nedbrytingen er hovedsakelig depolymerisering, hydrolyse og dekarboksylering. På grunn av det oksygenfrie miljøet er oksidasjon/reduksjonsreaksjonene svært begrenset, noe som er med på å forklare den høye brennverdien på oljen og gassene. Gassene som damper av vil trekke ut mot omgivelsene der det er mindre trykk og samtidig lavere temperatur. Slik vil energi og gasser bevege seg i samme retning (bort fra varmen) og gassene vil rekke å fordampe ut før de blir en del av sekundære reaksjoner som danner uønskede produkter og samtidig tap av de ønskede produktene (Miura et al. 2004).

I følge (Di Blasi 2008) er trevirke hovedsakelig bygd opp av cellulose som fordampes mellom 240 – 350 °C, hemicellulose som fordampes mellom 200 – 260 °C og lignin som fordampes mellom 280 – 500 °C. Fordampingen av ulike grunnstoffer vil øke med tid og temperatur. Under forkullingen av trevirke vil kulldelen absorbere mikrobølgene bedre enn det ytre trevirket og oppnå høyere temperatur. Dette fremmer pyrolyseprosessen og fører til økt fordamping ved lavere utgangstemperatur sammenlignet med konvensjonell pyrolyse. Videre tilrettelegger den økte temperaturen i kullet for økt dannelse av CO ved reaksjoner mellom CO₂ og karbon (se ligning 2.1).



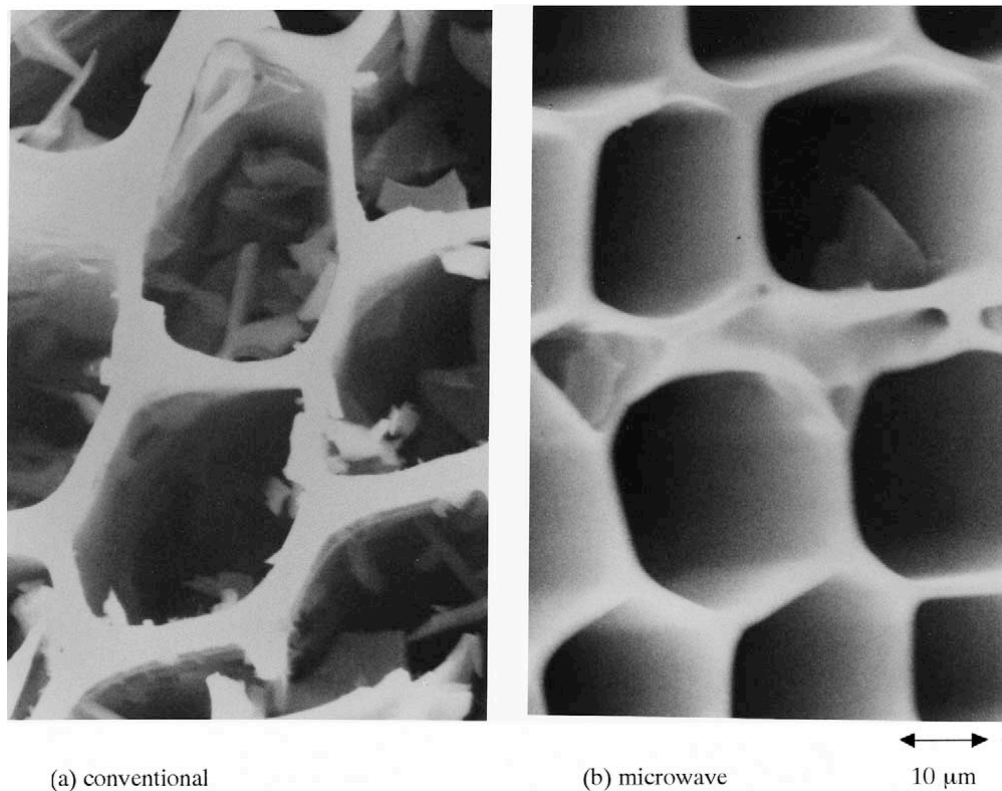
Studier gjort av (Wang et al. 2009) viser at dette fører til en mindre askerest sammenlignet med konvensjonell pyrolyse, uansett temperatur.

Gassene som blir produsert under pyrolyse er hovedsakelig H₂, CH₄, CO og CO₂. Blant disse er det kun CO og H₂ som har en brennverdi, hvor H₂ er mest energirik. Studiene gjort av Wang et al. (2009) viser at den økte temperaturen i kullet fremmer reaksjoner som øker innholdet av de ønskede gassene og reduserer innholdet av de uønskede (se ligning 2.2. og 2.3).



I tillegg til større utbytte av verdifulle gasser og mindre askerest, vil den lavere temperaturen som trengs med mikrobølgepyrolyse kreve mindre energi.

En konsekvens av sekundærreaksjonene som oppstår ved konvensjonell pyrolyse, er relativt store avsetninger av karbonpartikler i mikroporene til kullresten. Disse er et produkt av moleky spaltingen som skjer under de sekundære reaksjonene og fører til at den spesifikke overflaten blir mindre. Stor spesifikk overflate er en viktig egenskap for kull dersom kullresten skal kunne brukes som aktivt kull. Forsøk gjort av Miura et al (2004), viser at den spesifikke overflaten er opptil s 2,5 ganger større med mikrobølgepyrolyse sammenlignet med konvensjonell pyrolyse (se Figur 2.2).



Figur 2.2. Bildet viser mikroporene til askerest produsert ved konvensjonell pyrolyse (til venstre) og ved mikrobølgepyrolyse (til høyre) (Miura et al. 2004).

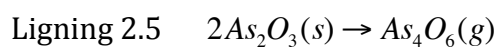
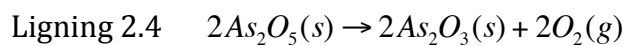
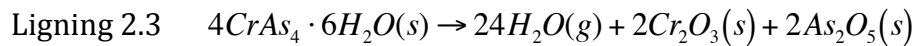
Selv om den spesifikke overflaten øker med økt temperatur, vil den begynne å minke igjen over 400 °C. Dette er trolig på grunn av at asken smelter ved høyere temperaturer og deformeres, noe som fører til at porene krymper eller lukker seg fullstendig innen temperaturen har nådd 600 °C. Likeså vil reaktiviteten øke med økt temperatur, men avta etter 600 °C på grunn av den reduserte spesifikke overflaten (Wang *et al.* 2009).

En av fordelene med mikrobølgepyrolyse er at relativt store stykker trevirke kan pyrolyseres, og man trenger dermed ikke å bruke tid og ressurser på å pulverisere trevirket først. Forsøk gjort av Miura et al. (2004) viser også at større trebiter kan gjennomgå mikrobølgepyrolyse med mindre energi per enhet enn det mindre trebiter trenger, noe som vil være både mer økonomisk og miljøvennlig. Selve prosessen går også mye raskere enn ved ordinær pyrolyse.

2.2.2 Pyrolyse av trykkimpregnert trevirke og fordelingen av arsen

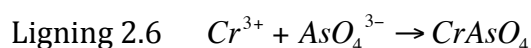
Arsenet som brukes i trykkimpregnering blir tilsatt som As_2O_5 der arsenet er i femverdig form. Undersøkelser gjort av blant annet Helsen et al. (2003) viser at det

finnes treverdig arsen i askeresten etter pyrolysing, selv ved temperaturer helt ned til 320 °C. Dette er problematisk da arsen i treverdig form er mye mer toksisk og mobilt enn femverdig arsen. I tillegg lar treverdig arsen seg lett omdanne til As_4O_6 som er en flyktig forbindelse. Dette fører til at deler av arsenet vil kunne overføres til væske- eller gassfasen og forurene disse. Helsen og Van den Bulk (2001) har konkludert med at arsen blir frigitt under pyrolysing som følge av følgende reaksjoner:



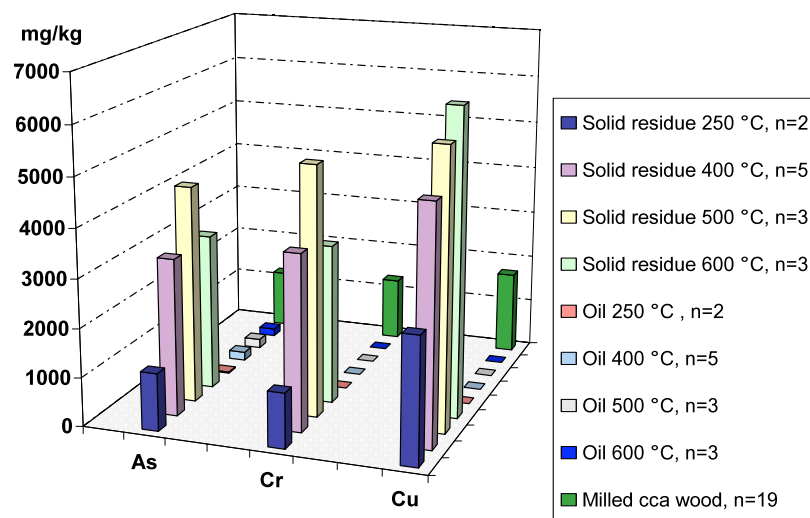
Cr_2O_3 er en treverdig kromforbindelse som er uløselig i både vann, syrer, baser og alkohol og som binder seg sterkt til askeresten (se kapittel 4.12). Kun ved temperaturer over 1000 °C dannes den seksverdige kromforbindelsen CrO_3 som er både mobil og svært giftig (Helsen & Van den Bulck 2001). Helsen et al. viste i et arbeid publisert i 2003 at ren As_2O_5 verken dekomponeres, reduseres eller blir flyktig ved temperaturer lavere enn 500 °C. Det er imidlertid mye som tyder på at tilstedeværelsen av trevirket, kullforbindelsene og pyrolysegassene hver for seg eller i kombinasjon med hverandre, påvirker den termiske oppførselen til arsenoksidene ved å skape reduserende forhold og at dette skjer allerede ved temperaturer rundt 320 °C, men dette er ennå ikke godt undersøkt.

Forsøk gjort av Kakitani (2004) tyder på at det er overskudd av arsenforbindelser som ikke har reagert med krom som er årsaken til at flyktige arsenforbindelser dannes ved lave temperaturer. Arsen reagerer med krom og danner et impregneringssalt ved følgende reaksjon:



I et pyrolyseforsøk gjort av Kakitani et al. publisert i 2004 både med trevirke med ureagerte arsenforbindelser, og med trevirke der alle slike ureagerte forbindelser var fjernet, viste resultatene at 20 % av arsenet var dampet ut allerede ved 300 °C i trevirket med ureagert arsenforbindelser. I trevirket der alt arsenoksidet var bundet til krom, var det kun neglisjerbare mengder som hadde dampet ut ved denne temperaturen.

Asken som ble brukt i dette forsøket kommer fra trykkimpregnert trevirke som har blitt pyrolysert ved 400 °C¹. Forsøk gjort av Rindal (2007) viser at det ble funnet arsen i væskefraksjonen etter mikrobølgepyrolyse av trykkimpregnert trevirke ved denne temperaturen (se figur 2.4). I mange forsøk, som med dette, har rent trevirke blitt impregnert med CCA-impregnering der og da for forsøket. Trevirket i slike forsøk kan nok ventes å inneholde større mengder ureagerte arsenforbindelser sammenlignet med trevirke som har vært utsatt for vær og vind i tiår (Kakitani et al. 2004).



Figur 2.4 Figuren viser konsentrasjonen av kobber, krom og arsen i trykkimpregnert trevirke (milled cca wood) og i væskefraksjonen (oil) og askeresten (solid residue) fra det mikrobølgepyrolyserte trykkimpregnerte trevirke. Trevirket har blitt pyrolysert ved flere ulike temperaturer (Rindal et al. 2007).

Med tanke på kullrestens absorpsjon av mikrobølgene, er det rimelig å anta at den økte temperaturen også vil fremme reaksjonene som fører til at arsen blir flyktig, slik at disse finner sted ved ennå noe lavere temperaturer enn ved konvensjonell pyrolyse.

2.2.3 Instrumentering av mikrobølgepyrolyseanlegg

Mikrobølgepyrolyseanlegget som ble brukt under dette forsøket var satt sammen av PhD-student Geoffrey Gilpin ved Instituttet for matematiske realfag og teknologi ved Universitetet for Miljø- og Biovitenskap (Rindal 2007). Anlegget bestod av en mikrobølgeovn og et vannkjølt destillasjonstårn, koblet sammen med glassrør. Trevirket varmes opp av mikrobølgene i en glassflaske i mikrobølgeovnen. Dampen ledes ut av flasken via flere seriekoblede glassrør til det vannkjølte destillasjonstårnet der de

¹ Temperaturen i pyrolyseanlegget ble målt ved hjelp av et termoelement plassert inni mikrobølgeovnen, utenfor glassflasken. Ved 400 °C viste termoelementet 410 °C.

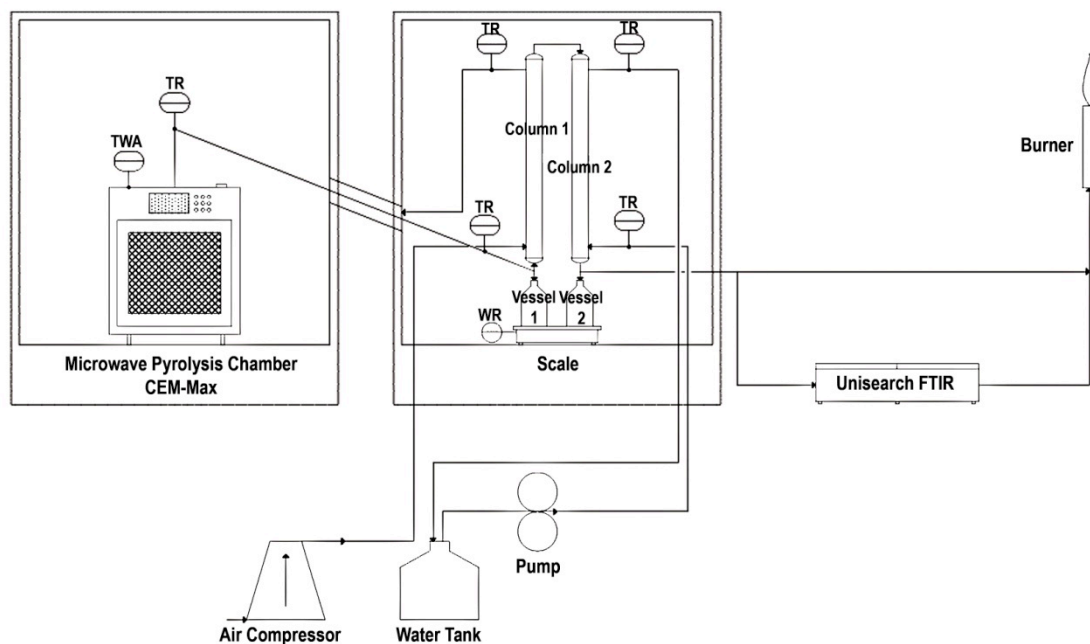
kondenserbare gassene kjøles ned til væskeform og samles opp i en ny glassflaske. De ikke-kondenserbare gassene føres videre ut i avtrekket (se figur 2.5 og 2.6).



Figur 2.5 Bilde over mikrobølgepyrolyseanlegget som ble brukt under forsøket (Rindal et al. 2007).

2.3 Bruk av aske fra pyrolysert trevirke som gjødsel

Kullignende materialer (biokull) lik den askeresten som produseres ved langsom pyrolyse finnes naturlig i jordsmonn og er en del av det organiske karbonet lagret der (Chan *et al.* 2007). Biokull har høy affinitet for plantenæringsstoffer og er svært motstandsdyktig mot mikrobiell nedbrytning og oksidering. Karbonet det inneholder kan holdes bundet i tusener av år og kan på en slik måte være med på å bøte for det økte CO₂-utslippet til atmosfæren (Gaskin *et al.* 2008; Sanchez *et al.* 2009). Askeresten etter mikrobølgepyrolysering vil ha mange av de samme egenskapene. Bruksområdene er potensielt mange, blant annet som energikilde, reduserende materiale i metallurgisk industri, aktivt kull og som jordforbedringsmiddel (Di Blasi 2008).



Figur 2.6 Skjematiske oversikt over mikrobølgepyrolyseanlegget som ble brukt under forsøket (Rindal et al. 2007).

Flere forskere enes om at askeresten fra forbrenning med pyrolyse egner seg godt som jordforbedrende middel. Både på grunn av tilførsel av organisk karbon og viktige plantenæringsstoffer til jordsmonnet, men også ved å bedre noen av jordens fysiske, kjemiske og biologiske egenskaper. Asketilsetningen skal være med på å øke pH, CEC og bedre jordens egenskaper til å holde på nitrogen (Gaskin *et al.* 2008). Sanchez og hans medarbeidere kom i 2009 frem til at en slik askerest er mye bedre egnet til å holde på næringsstoffer og gjøre de gradvis plantetilgjengelige enn det både kompost og gjødsel er.

Askeresten vil normalt være alkalisk på grunn av innholdet av karbonater.

Undersøkelser gjort av Gaskin *et al.* indikerer at treslaget som pyrolyseres også har stor innvirkning på pH. Gaskin hevder at hydrolyse av Ca, K og Mg fører til økt pH, og at konsentrasjonen av disse næringsstoffene var med på å bestemme pH i askeresten.

Næringsinnholdet i askeresten avhenger også av pyrolysetemperatur og treslag.

Konsentrasjonen av næringsstoffene vil øke med økt temperatur etter hvert som flyktige komponenter damper bort. Ett unntak gjelder for nitrogen, som er flyktig selv ved lave temperaturer. Selv om nitrogen begynner å dampe av allerede ved 200 °C, hevder Di Blasi (2008) at store deler fremdeles kan finnes i askeresten så lenge temperaturen

ikke overstiger 400 °C. Allikevel kan det være nødvendig å tilsette ekstra nitrogen i tillegg til gjødsling med aske. I et potteforsøk utført av Chan et al. (2007) ble reddikplanter gjødslet med askerest fra pyrolyserte planterester. Resultatene viste at asketilsetningen ikke førte til økt biomasse før det ble tilleggsgjødslet med nitrogen. Dette trolig på grunn av det høye C/N forholdet i jorden. Kun når det ble tilleggsgjødslet med nitrogen kunne plantene dra nytte av fordelene med asketilsetningen.

Funksjonelle grupper ved overflaten av askepartiklene er viktig for å bedre askerestens CEC. Ved 400 °C består disse gruppene trolig av O-H, C-H_n, C=O, C=C og C-H. Forsøk gjort av Wang *et al.* (2009) med furu viser at med økende temperaturer reduseres konsentrasjonen av disse gruppene, og ved 600 °C er de så godt som borte. Her også vil lave pyrolysetemperaturer være en fordel.

2.4 Relevante plantenæringsstoffer og spormetaller

2.4.1 Arsen

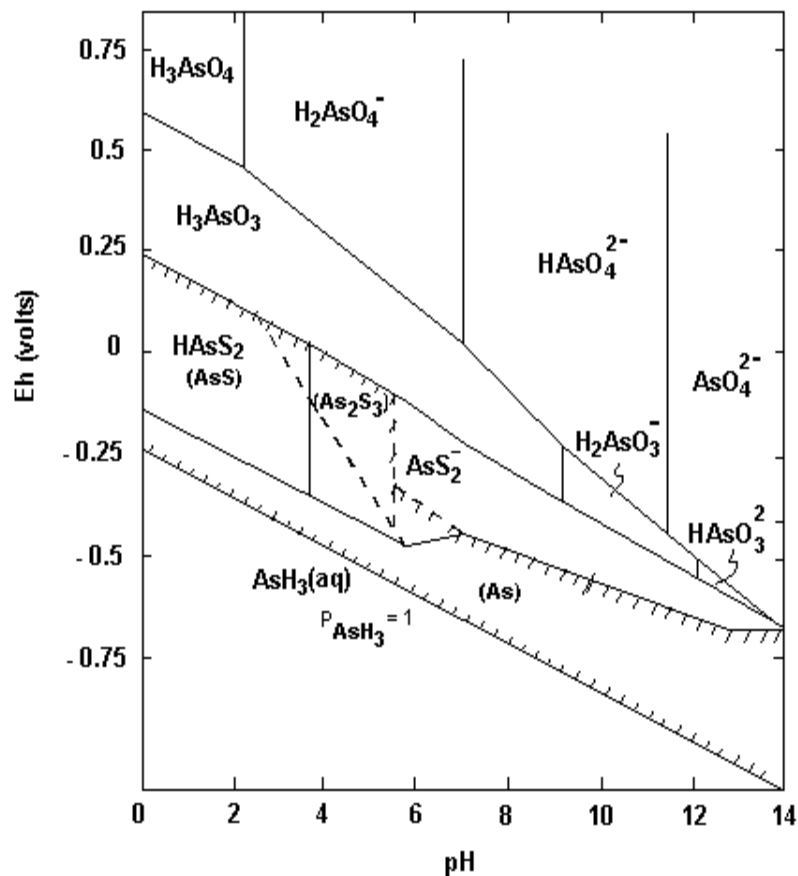
De fysiske og kjemiske egenskapene til arsen og de ulike arsenforbindelsene er langt fra et utstudert tema. Mye informasjon har allikevel blitt samlet opp av Kabata-Pendias & Pendias (2001), basert på tidligere publiserte forskningsresultater, som mesteparten av denne teorien er hentet fra.

Mobilitet og planteopptak av arsen

Arsen er et allment utbredt grunnstoff i den øvre litosfæren og er fordelt homogent i mange bergarter med en konsentrasjon på mellom 0.5-2.5 mg/kg. Arsen har en høy affinitet for å danne eller bli en bestanddel av mineraler. Det finnes over 200 arsenholdige mineraler og av disse er omlag 60 % arsenater, som er den femverdige arsenformen. Den mest utbredte er sulfidet arsenpyritt (FeAsS). Selv om arsenforbindelser og mineraler er lett løselige, begrenses bevegelsen av arsen i jord av kraftig sorpsjon til leirmineraler, organisk materiale og hydroksider.

Oksidasjonsstadiene til arsen er -3, 0, +3 og +5. As⁰ og As³⁺ vil dominere under reduserende forhold. De vanligste mobile arsenforbindelsene er anionene AsO₂⁻, AsO₄³⁻, HAsO₄²⁻ og H₂AsO₃⁻. Disse ventes å adsorberes ved pH 7-9. Den fysiske adferden til arsenat (AsO₄³⁻) ligner den til fosfat og vanadat, dette på bakgrunn av blant annet hvordan de ulike forbindelsene er bygd opp. Under de fleste forhold vil As⁵⁺ befinne seg

som H_2AsO_4^- , mens As^{3+} vil dominere som H_3AsO_3^0 ved lave pH og Eh-forhold. I sur jord vil Fe- og Al-arsenat være vanligst (se Figur 2.7).



Figur 2.7 Eh-pH diagram for arsen ved 25 °C og 1 atm med total arsenkonsentrasjon på 10^{-5} mol/l og total svovelkonsentrasjon på 10^{-3} mol/l. Faste stoffer i parentes innenfor avhakkede områder indikerer løselighet $<10^{5.3}$ mol/l (Ng et al. 2001).

Kjemiske reaksjoner med arsen avhenger av hvilket oksidasjonsstadium det befinner seg i. Ved de vanligste Eh og pH forhold vil As^{5+} og As^{3+} dominere. Arsenationer blir lett fiksert av jordkomponenter som Fe- og Al-oksider, samt av leirmineraler, humus og Ca. Fikserte ioner har vanskelig for å frigis igjen og tilbakeholdningen av arsenat vil gjerne øke over tid. Av de ulike jordparametrene er mengden oksider og Eh det som i all hovedsak bestemmer sorpsjonshastigheten av arsen. pH bestemmer mengden av arsenforbindelser som kan adsorberes til overflatene.

Arsen i jord

Bakgrunnsnivået av arsen i muldlaget varierer mellom <0.1 - 93 mg/kg verden over og nivåer på 0,2 % har blitt rapportert i forurensede områder. Generelt, finnes de laveste arsennivåene i sandjord, og de høyeste i jordsmonn med mye organisk materiale. Selv

med høye nivåer, vil det meste være fiksert og utilgjengelig for planteopptak. Mobiliteten vil være proporsjonal med konsentrasjonen, men omvendt proporsjonal med tid og Fe- og Al- innhold. Fytotoksisiteten avhenger av jordens egenskaper. Den samme vekstreduksjonen som kan observeres hos planter som vokser i tung leirjord med 1000 mg As/kg, kan observeres hos planter som vokser i lett sandjord med 100 mg As/kg.

Gjødsling med fosfat skal kunne minke biotilgjengeligheten av arsen hos planter. Men det tilsatte fosfatet kan også bytte ut adsorbent eller fiksert arsen fra jordsmonnet og dermed øke mengden av biotilgjengelig arsen. Svoveltilsetning kan også minke tilgjengeligheten av arsen.

Arsenopptak av planter

Opptak av arsen i planter og hvordan metabolismen av arsen foregår er fortsatt et uavklart område som har behov for videre forskning. Zhao og medarbeidere ga i 2009 ut en rapport som oppsummerer de siste funnene på disse temaene.

Fysiologiske og elektrofysiologiske studier tyder på at arsenat og fosfat deler samme transportrute inn i høyerestående planter, en mekanisme som innebærer kotransport av fosfat eller arsenat og protoner. Transportørene har fortsatt høyere affinitet for fosfat enn arsenat. Det finnes et stort antall ulike transportører og det kan tyde på at disse har ulik selektivitet for arsenat og fosfat. Dette kan være med på å begrunne hvorfor noen planter lettere tar opp arsenat enn andre (Zhao et al. 2009).

Arsenitt som er hovedformen for arsen i jord med reduserende forhold, er mobilt og dermed også mer plantetilgjengelig. Arsenitt tas opp med vannstrømmen gjennom glyserolkanaler kjent som aquaporiner i planterøttene. Det viser seg at en underfamilie til aquaporinene, "nodulin26-like intrinsic proteins" (NIPs) kan fremme innstrømming av arsenitt inn i planterøttene. Dette er spesielt alvorlig for planter som vokser i anaerobe forhold, men selv planterøtter i aerobe forhold vil ha tilgang på anaerobe "lommer". NIPs generelt har lav eller ingen permabilitet for vannmolekyler, men har mulighet til å transportere flere uladde, løste stoffer av ulike størrelser, inkludert borsyre og kiseltsyre som er analoger til arsenitt, og dermed også arsenitt. Inne i rotcellen kan det finnes andre proteiner som leder arsenitt videre ut i retning av xylem. Arsenat som blir tatt opp kan reduseres til arsenitt inne i planten og transporteres som

arsenitt ut mot xylem. Planter som akkumulerer silisium, slik som ris, vil også kunne akkumulere arsen (Wang et al. 2010; Zhao et al. 2009).

Etter opptak i røttene, vil noe av arsenatet effluere ut til omgivelsene, lik som fosfat. Mekanismen for dette er ukjent, men det mistenkes at det skjer via anionkanaler slik som for fosfat. Inne i rotcellene blir også store deler av arsenat redusert til arsenitt før det skilles ut av røttene til omgivelsene. Det kan tyde på at det er en ganske hurtig og effektiv sirkulasjon mellom planterøttene og rotsonen der røttene tar opp arsen som arsenat, reduserer det til arsenitt og skiller det ut igjen, der det i aerob jord vil oksideres tilbake til arsenat enten kjemisk med manganoksid eller mikrobisk. Mekanismen for effluering av arsenitt fra planterøtter er ennå ikke kjent, men har vært studert i mikrober der arsenatreduksjon og arsenitteffluksjon er en viktig mekanisme for avgiftning av arsen. Én teori er at det skilles ut via aquaporinene. Om hensikten er detoksifisering hos plantene er foreløpig ukjent. Selv om arsenitt kan tas opp igjen av planterøtterne, vil arsenatreduksjon etterfulgt av arsenitteffluksjon alt i alt føre til mindre arsenkonsentrasjon i planten (Zhao et al. 2009).

Selv om arsenat er den dominerende varianten i aerob jord, vil anaerobe lommer og arsenitt utskilt av planterøtter, bakterier og sopp føre til at de to formene kan sameksistere i rotsonen, og at planter kan ta opp både arsenat og arsenitt (Zhao et al. 2009).

Flere av forsøkene viser at planter med mykorrhiza har bedre resistens mot arsen. Dette kan skyldes at planten får bedre tilgang på fosfor som kan føre til mindre arsenopptak. Bedre fosfortilgang vil også kunne føre til bedre vekst hos planten og dermed en lavere konsentrasjon av As i planten. Det mistenkes også at mykorrhiza kan begrense transporten av As fra røtter til skudd (Zhao et al. 2009).

Metabolisme

Analyse av hvilke tilstandsformer arsen befinner seg i planter, viser at mellom 92-100 % av arsenet befinner seg i den treverdige formen (arsenitt), selv om planten kun hadde blitt utsatt bare for den femverdige formen (arsenat). Dette tyder på at planter generelt har en stor kapasitet for å redusere arsenat. Ett av forsøkene kom frem til at 90 % av reduksjonene skjedde ved hjelp av enzymer og ikke kjemisk, som hadde tatt for lang tid. Selv om mekanismen for arsenatreduksjon er godt kjent for mikrober, er det fremdeles

usikkert hvilke enzymer eller andre mekanismer som er ansvarlig for reduksjonene i de ulike plantene. I planten har arsenitt høy affinitet til tiol-grupper (-SH) på proteiner og danne komplekser med disse. Toksisiteten av arsenitt antas å skyldes bindingen av arsenitt til og dermed hemming av det katalytiske setet til glutation (GSH) som er et viktig enzym. Som detoksifiseringsmekanisme har planter fytochelater (PC) som benytter seg av den samme tiolaffiniteten til å holde arsenitt unna GSH. Forsøk har vist at plantens arsenittoleranse øker med økt innhold av PC, og planter som mangler PC er mer sensitiv for arsenitt.

Hyperakkumulatører

Det er oppdaget 12 hyperakkumulatører, alle i bregnefamilien. Det forventes at det finnes flere hyperakkumulatører enn dette da svært få planter har blitt undersøkt. Det har blitt funnet over 2 % As akkumulert i planter på tørrstoffbasis, men grensen for toleranse regnes mellom 5000- 10 000 mg/kg tørrstoff. Hyperakkumulatører har generelt mye høyere As-toleranse enn andre planter. I motsetning til andre planter, kompleksbindes ikke arsenitt med PC i hyperakkumulatører. Dette, trolig fordi det koster planter 3 S for hvert As som skal bindes, noe som ville ha brukt opp lageret av S. I stedet lagres arsen som uorganisk arsenitt i vakuolene i planten. Mekanismene for dette er ikke fullt undersøkt ennå. Opptaket av arsenat er større hos hyperakkumulatørene noe som tyder på at disse transportørene har en høyere affinitet for arsenat enn hos de funnet i andre planter. Hyperakkumulatørene har også minimal utskillelse av arsenitt fra røttene slik som andre planter har. Dette kombinert med lav kompleksbinding av arsen til PC kan være årsaken til den høye translokasjonen fra røttene ut til planten.

Translokasjon

I motsetning til fosfor har arsen generelt en lav mobilitet i planten, med unntak av hyperakkumulatørene. Årsaken til dette er trolig på grunn av at arsenat raskt reduseres til arsenitt i røttene som deretter kompleksbindes til tioler, for deretter å bli lagret i vakuolene i røttene. Uorganisk arsenitt som ikke er bundet til tiol-grupper synes å være hovedsakelig det som blir transportert ut i xylemsaften. Allikevel er dette en svært liten andel av det totale arsenet som blir liggende i røttene.

Oppsummert, er opptaket av arsen i planter er en prosess styrt av transportører for essensielle og fordelaktige næringsstoffer. Den delte opptaksmekanismen for fosfat/arsenat er kjent, men opptak av arsenitt er ennå ikke godt undersøkt. Reduksjon

av arsenat styres sannsynligvis av flere mekanismer og enzymer, men disse er ennå ikke kjent. Samtidig er transportørene for effluksjon av arsenitt til omgivelsene, transport av arsenitt-tiol komplekser inn i rotvakuolene, og transporten av arsenitt inn i xylem fortsatt ukjente.

2.4.2 Kobber

Teorien er hentet fra Aasen (1997).

Kobber vil normalt sett ha en konsentrasjon mellom 10-80 mg/kg i jorden. Kobber vil binde seg sterkt til organisk materiale og er relativt lite mobilt i jorden. Konsentrasjonen i jordvæsken vil også normalt sett være lav. Tilgjengeligheten for planteopptak vil være størst mellom pH 5-6.

Kobber er et mikronæringsstoff for planter og brukes i plantens fysiologiske prosesser som fotosyntese, proteinstoffskifte og utvikling av pollen. Kobberet blir tatt opp som Cu^{2+} . Opptaket av kobber i planten er delvis aktivt, men også avhengig av konsentrasjonen i jordvæsken. I planten er ikke kobber særlig mobilt og konsentrasjonen vil derfor være mye høyere i røtter enn i de overjordiske organene. Konsentrasjonen i de overjordiske organene vil normalt være mellom 5-15 mg/kg tørrstoff. Dersom konsentrasjonen når over 20-25 mg/kg vil mange arter vise symptomer på kobberforgiftning, men dette varierer fra art til art.

Høyt kobberinnhold i jordsmonnet kan hemme opptaket av jern og mangan i planter. Dette vil vise seg som jern- og manganmangel ved stripeklorose (symptom på jernmangel), klorose og visne bladspisser (symptom på manganmangel), men også som klorose og nekrose på bladspissene og langs bladkantene uavhengig av mangel på andre næringsstoffer. Kobberoverskudd vil også forstyrre opptaket av essensielle næringsstoffer og stanse veksten av røttene.

2.4.3 Krom

Teorien er hentet fra Aasen (1997).

Krom vil vanligvis ha en konsentrasjon mellom 5-100 mg/kg i jord og bindes sterkt til leirpartikler og organisk materiale. Selv om det ikke er et nødvendig plantenæringsstoff, er det nødvendig for dyr og mennesker. Krom som blir tatt opp av planter blir sterkt bundet i røttene og bare små mengder blir overført til overjordiske organer.

Planteinnholdet av krom ligger rundt 0,02-1,0 mg/kg tørrstoff, men gressarter inneholder vanligvis mellom 0,3-0,6 mg/kg tørrstoff.

Kromskader vil vise seg ved veksthemming, klorose og nekrotiske flekker på bladene. På grunn av den lave mobiliteten i planten er det først og fremst i røttene at det blir opphopning av krom og størst skade skjer. For å minke opptaket av krom i plantene kan en gjødsle rikelig med fosfor.

2.4.4 Bor

Selv om bor ikke vil finnes i samme konsentrasjon i asken som kobber, krom og arsen, velges det allikevel å legge vekt på dette mikronæringsstoffet da det viste seg at plantene som ble gjødslet med denne asken tok opp store mengder bor (se kapittel 4.7). Teorien er hentet fra Aasen (1997).

Totalinnholdet av bor vil vanligvis ligge rundt 20-200 mg per kg i jord, men mesteparten av dette vil være i utilgjengelig form. Løselig bor finnes for det meste som udisosiert borsyre $B(OH)_3$. Dette er trolig også den formen som hovedsakelig blir tatt opp i planter. Ved pH 6 og lavere er bor sterkt utsatt for utvasking, men vil ved stigende pH bindes til leirmineraler. Opptaksprosessen er ennå ikke godt undersøkt. Bor som er tatt opp synes å bli passivt transportert gjennom planten med transpirasjonsstrømmen, og bindes svært godt i planten. For høyt innhold av bor i jorden er vanligvis ikke et problem så lenge det er normalt med nedbør og ikke for høy pH i jordsmonnet (over 7), da overskuddet vil bli vasket ut. Bor er et essensielt mikronæringsstoff for planter. Allikevel er det en snever grense mellom mangel og forgifting, der forgifting vil vise seg som avblekning og gulning i bladspissene på eldre blad.

2.5 Sekvensiell ekstraksjon

Sekvensiell ekstraksjon er en metode for å etterligne kjemiske endringer i miljøet, både naturlige og menneskeskapte, som kan løse ut ulike fraksjoner av metaller bundet til kolloider og andre partikler. Dette gjøres ved å vaske ut den samme prøven med ulike kjemikalier for å få ut det som blir omtalt som vannløselige, karbonatbundne, oksidbundne, bundet til organisk materiale og inerte fraksjoner (Steinnes & Salbu 1995). Hvilke reagenser som brukes for hver fraksjon varierer og avhenger av hvilken prøvematriks som benyttes (jord, sediment, slam og så videre) (Gleyzes et al. 2002) og om det er anioner eller kationer som skal ekstraheres (Hartley & Lepp 2008).

2.5.1 Sekvensiell ekstraksjon av kationer

Utbyttbare kationer er generelt tilgjengelige for opptak av høyerestående planter.

Utbyttingen skjer ved at hydrogenioner fra rothårene erstatter kationer fra de utbyttbare stedene i komplekset. Kationene drives ut til jordvæsken der de kan tas opp av røttene eller vaskes ut ved avrenning. Hvor lett et kation lar seg bytte ut i forhold til andre, avhenger blant annet av størrelsen på den hydratiserte radiusen sammenlignet med nærliggende kationer. Jo større radius, jo lettere lar de seg bytte ut (Brady & Weil 2004). For å ekstrahere de utbyttbare kationene kan en bruke $MgCl_2$ som reagens og kombinere den sterke kationbytteegenskapen til Mg^{2+} og den svake kompleksbindende egenskapen til Cl^- (Gleyzes et al. 2002).

Kationer bundet til karbonatholdige mineraler er følsomme for pH-endringer. Ved lav pH brytes bindingene og kationene blir tilgjengelige for planteopptak. For å ekstrahere de karbonatbundne kationene kan en bruke natriumacetat bufret til pH 5 for å simulere pH-endringer i jordsmonn. Den lave pH-verdien vil også kunne løse ut eventuelle kationer som unngikk å bli løst ut ved forrige trinn (Gleyzes et al. 2002).

Jern- og manganoksider binder lett til seg kationer, men blir termodynamisk ustabile under sure og anaerobiske forhold og løses opp. For å ekstrahere kationer bundet til jern- og manganoksider kan en bruke hydroksylamin som reagens og samtidig kontrollere konsentrasjon, pH og temperatur (Gleyzes et al. 2002). Dette vil simulere tilfeller der sur jord blir vannmettet, eksempelvis ved flom.

Mye kationer kan være bundet opp i organisk materiale slik som humus. Under oksiderende forhold kan slike organiske materialer brytes ned og kationene frigis og bli plantetilgjengelige. For å ekstrahere ut disse kationene kan en bruke hydrogenperoksid som oksiderende reagens og fortynnet salpetersyre for å hindre kationene i å binde seg til jernhydroksider. Dette vil simulere situasjoner der jordsmonnet eksempelvis blir utsatt for tørke. Ved å tilsette ammoniumacetat forhindres de nyekstraherte kationene i å adsorbere til det oksiderte mineralene (Gleyzes et al. 2002 og Tessier et al 1979).

Utover disse fire fraksjonene forventes resten av kationene å være bundet i primære og sekundære bergmineraler og ikke under noen omstendigheter være tilgjengelig for planteopptak. For å løse ut denne fraksjonene må mineralene løses opp med sterk syre (Tessier et al. 1979).

2.5.2 Sekvensiell ekstraksjon av anioner

Utbytting av overflateadsorberte anioner ligner de for kationer bortsett fra at de utbyttbare stedene er positivt ladd og byttingen skjer mellom negative ladde ioner. På grunn av dette minker den utbyttbare kapasiteten til jorden med økende pH (Brady & Weil 2004). For å ekstrahere de utbyttbare anionene kan en bruke natriumkarbonat som reagens (Hartley & Lepp 2008), for å simulere utbyttingen av anioner med CO_3^{2-} i jordsmonnet. Før dette trinnet kan en også ekstrahere anioner med vann som reagens da enkelte anioner il være vannløselige.

Enkelte anioner, slik som fosfater, arsenater, molybdater og sulfater kan inngå i reaksjoner med overflater av Fe- og Al-oksider og danne stabile komplekser der anioner er bundet direkte til metallatomet i kolloidet. På grunn av den sterke bindingen vil ikke disse anionene lett la seg bytte ut, og de regnes ikke som tilgjengelige for planteopptak med mindre pH i jordsmonnet skulle være svært høy (Brady & Weil 2004). For å ekstrahere disse anionene kan natriumhydroksid brukes som reagens for å simulere jordsmonn der pH har økt kraftig (Hartley & Lepp 2008).

Anioner bundet til karbonatholdige mineraler er mindre følsomme for pH-endringer enn det kationer er, og det kreves en relativ stor reduksjon i pH for å bryte bindingene. For å ekstrahere disse anionene kan saltsyre brukes som reagens for å simulere situasjoner der jorden har blitt sur, eksempelvis ved sur nedbør (Hartley & Lepp 2008).

Lik kationene forventes resterende anioner å være bundet opp i primære og sekundære mineraler og ikke være tilgjengelig for planteopptak i overskuelig fremtid. For å løse ut denne fraksjonen må mineralene løses opp i sterk syre (Hartley & Lepp 2008).

2.6 Oppslutning av prøver med UltraClave

Mange analyseteknikker kan ikke anvendes på fast stoff, slik at prøven må løses opp før den kan analyseres.

UltraClave kan beskrives som en mikrobølgeautoklav der prøvene utsettes for dipolrotasjon og ionisk migrasjon i et vekslende elektromagnetisk felt, der autoklaven øker trykket og dermed kokepunktet slik at det kan oppnås svært høye temperaturer. For at prøven skal kunne dekomponeres, tilsettes syre i hver prøvebeholder. Når syren blir varm, vil den bli svært aggressiv og bryte opp bindingene i prøvematerialet slik at det går i løsning.

Instrumentet består av et trykkammer som omslutter antennen som sender ut mikrobølger og et vannbad (load) som prøvebeholderne senkes ned i under dekomponeringen. Prøvebeholderne består av teflon eller kvarts som er upolart og vil ikke varmes opp av mikrobølgene. Da hele kammeret er under trykk, er det gode muligheter for trykkutligning mellom prøvebeholdere og omgivelsene fordi lokkene ikke skrues igjen, men trykkes på og har små hull i seg for gassutligning.

Vannbadet sikrer en jevn oppvarming og en like god oppslutning av alle prøvene. Vannbadet tilsettes syre (svovelsyre) for at vannmolekylene blir mindre polare når de blir varmet opp. I tillegg tilsettes hydrogenperoksid som oksiderer nitrøse gasser, som kan føre til ukontrollert trykkøkning, når NO_3^- (aq) brukes som oppslutningsyre. Dersom det skjer en kraftig eksoterm reaksjon i et av prøverørene, vil vannbadet også kunne absorbere den ekstra varmen og jevne ut temperaturen raskt.

Ved dekomponering av organisk materiale kan det forekomme kraftige eksoterme reaksjoner. Derfor bør prøver med høyt innhold av organisk materiale fuktes opp på forhånd. De fleste eksoterme reaksjonene skjer ved rundt 100 °C. Derfor kan det i noen tilfeller være lurt med et trinnvis oppvarmingsprogram med pauser underveis slik at oksidasjonen av det organiske materialet skjer gradvis og ikke eksplosivt.

Hvilken syre som beste egner seg for dekomponering, avhenger av prøvematriks. Salpetersyre vil ofte være et godt valg for å løse opp organiske forbindelser og de fleste andre grunnstoff da den i tillegg til å være sterk oksiderende, ikke fører til interferenser og inneholder ikke toksiske bestanddeler.

2.7 ICP-MS

Følgende teori er hentet fra Jensen (2009).

Induktivt koblet plasma masse spektrometri (ICP-MS) er en multigrunnstoffmetode for å bestemme sporgrunnstoffer i faste stoffer og væsker helt ned til pg/L i en rekke ulike matrikser.

Prinsippet bak metoden er å føre prøven på væskeform ved hjelp av en argon-bæregass inn i et plasma, der analytten blir omdannet til positivt ladde ioner. Ionene blir deretter ekstrahert via en "interface" og fokusert i et ionelinsesystem, før de blir separert etter masse/ladningsforhold i et massespektrometer. Til sist blir ionene detektert og målt i en detektor.

2.7.1 Instrumentering

Instrumentet brukt i dette forsøket var en Perkin Elmer Sciex Elan 6000 med konsentrisk forstøver, kvartstorch, enkel sylindrisk ionelinse, kvadrupol massespektrometer med 4 gullbelagte keramiske staver og dual-stage discrete dynode detektor.

Prøven blir ført inn i en forstøveren med en peristaltisk pumpe. Der går væsken over i aerosolform. Store dråper ($> 10 \mu\text{m}$) kolliderer med veggen i forstøverkammeret og renner ut. Forstøvergasstrømmen med prøve føres videre gjennom et lite keramisk rør gjennom en kvartstorch og midt inn i et induktivt koblet argon plasma som dannes ytterst på torchen. Plasma vil holde en temperatur på 6000-10000 K, slik at vannet i prøven fordampes, og prøven blir atomisert og ionisert umiddelbart til positive ladde ioner.

Når ionene skal transporteres fra plasma til massespektrometeret, blir de ført gjennom to koner med dyser på 1 mm. Dette fører ionestrømmen fra et område med høy temperatur og trykk, til et svært lavt trykk og romtemperatur.

Ionestrømmen sendes videre inn i massespektrometeret som består av 4 parallelle elektrisk ledende staver, der det er pålagt en varierende likestrøm og vekselstrøm parvis på stavene. Det elektromagnetiske feltet mellom stavene bestemmer banen til de ulike ionene. Dette er avhengig av ionemassen. Ved ulike kombinasjoner av frekvens og spenning, kan ioner med ønsket masse/ladningsforhold sendes gjennom til detektoren.

I detektoren blir de positive ionene trukket mot den første av mange negative og positive ladde dynoder. Kollisjonen fører til at det slås løs noen elektroner fra overflaten som trekkes mot neste dynode som er omvendt ladd, og slå løs flere elektroner.

Gjennom rekken av dynoder vil antallet elektroner øke eksponentielt og signalet blir kraftig forsterket. Signalintensiteten måles ved to steder i detektoren. Signalene måles som strøm ved høyintensitetssignaler og tellinger per sekund (cps) ved lavintensitetssignaler.

2.7.2 Interferenser

To ulike grunnstoff som har lik masse vil interferere med hverandre. Dette kalles isobar interferens. Dersom det er kalde områder i plasma, kan molekylære interferenser oppstå. Da vil ionene kunne reagere med argon eller andre matrikskomponenter og

danne ladede molekyler som kan ha samme totale masse som analytten. En tredje type interferens er dobbeltladede ioner. Da instrumentet skiller etter masse/ladning, vil dobbeltladede ioner interferere med grunnstoff som har halve massen. Ett eksempel på dette er $^{130}\text{Ba}^{2+}$ og $^{65}\text{Cu}^+$.

Mange av disse interferensene er kjente og korreksjoner kan programmeres inn i programvaren. Korreksjonene består av å enten måle på andre isotoper av analytten, optimalisere instrumentet eller tilsette en standard med kjent mengde og isotopforhold av for eksempel Ba og se hvor mye som blir detektert av detektoren. Det som blir "borte" kan antas å være dobbeltladede ioner, og dette resultatet vil også gjelde for prøvene. Dette kan korrigeres for med matematiske korreksjoner.

2.7.3 Målekontrolleringer

For å kunne beregne konsentrasjonen av grunnstoff i de ukjente prøvene, brukes en ekstern standardisering til kalibrering av instrumentet. Instrumentet kan måle kalibreringsstandardene jevnlig for å sjekke for drift. Kalibreringsstandardene blir kontrollert mot en husstandard med kjente konsentrasjoner som har blitt målt ofte.

Internstandardene inneholder isotoper av grunnstoff det ikke skal måles på og som det normalt ikke finnes mye av naturlig i prøven. Ved å tilsette lik mengde internstandard til alle prøver og standarder, kan en overvåke og korrigere for tap av analytt ved å kontrollere forholdet mellom disse to.

En Ba-Mo-standard måles for å korrigere interferenser på blant annet kobber, krom og sink.

Før analysene av prøver, må innstillingene på instrumentet optimaliseres med hensyn på blant annet linsene, temperaturen på plasma og forstøvergassen. For å gjøre dette måles bakgrunnsstøy, sensitiviteten for Mg, Rh og Pb (grunnstoffer med henholdsvis lav, middels og høy masseområde). Videre måles forholdet mellom CeO og Ce som er det grunnstoffet som lettest danner oksider. Til sist måles forholdet mellom Ba^{2+} og Ba^+ , som er det grunnstoffet som har lettest for å danne dobbeltladede ioner.

2.8 ICP-OES

Følgende teori er hentet fra (Boss & Fredeen 1997; Lohne 2009).

Optisk emisjonspektrometri med induktivt koblet plasma (ICP-OES) er en multigrunnstoffmetode for å bestemme konsentrasjonen av grunnstoffer i faste stoffer

og væsker. Dette gjøres ved å måle intensiteten på emittert lys fra grunnstoff i en prøveløsning introdusert til plasmakilden, der den termiske oppvarmingen fører til eksitasjon av atomene. Jo mer analytt det er, jo mer lys vil sendes ut.

Ulike grunnstoff vil ha varierende antall spektrallinjer som kan emittere lys. Intensiteten til de ulike linjene vil også variere. Det samme vil følsomheten som er avhengig av sannsynligheten for at overgangen fra det aktuelle energinivået faktisk skjer, og hvor mange elektroner som befinner seg på det energinivået.

Lyset som emitteres kan måles aksielt eller radielt. Radiell måling måler kun gjennom den varme, rene delen av plasma og vil gi det lengste lineære området. En kan da måle høye konsentrasjoner. Ulempen er at det ikke er lett å "mette" detektoren ved lave konsentrasjoner. Ved å måle aksielt måles det både i varme og mindre varme, og rene og mindre rene områder. På grunn av dette måles flere fotoner, og det oppnås 10 ganger lavere deteksjonsgrense. Ulempen med dette er faren for selvabsorpsjon og polyatomære forbindelser. For å minimere denne faren, bøyes den kalde plasmahalen av med lufttrykk.

Detektoren måler lysintensiteten til de ulike bølgelengdene. For å estimere konsentrasjonen av de ulike grunnstoffene, sammenlignes den målte lysintensiteten med lysintensiteten fra standarder med kjente konsentrasjoner.

2.8.1 Instrumentering

Instrumentet brukt i dette forsøket var en Perkin Elmer Optima 5300 DV med cross-flow forstøver, kvarts torch, dual view system, Echellegitter-basert optikk og SCD detektorer. Instrumentet er utstyrt med en "multicomponent spectral fitting" (MSF) programvarepakke.

Prøveintroduksjonssystemet og atomiseringen er lik den for ICP-MS beskrevet i kapittel 2.8.1. Når de eksiterte atomene når en kaldere del av plasma, vil de gå tilbake til sin grunntilstand og sende ut lys i alle retninger. Avlesningen av dette lyset skjer ved et speilsystem der lyset kan leses aksielt og/eller radielt ved å bevege på ett av speilene. Lyset sendes via speilene til et gitter som separerer de ulike bølgelengdene fra hverandre i en todimensjonal spredning. De separerte bølgelengdene treffer detektoren på bestemte punkter og nærmest "fyller" disse punktene opp med lys. Instrumentet justerer måletiden selv etter hvor høye konsentrasjoner det er av de ulike

grunnstoffene. For kort lesetid vil gi dårlig signal og for lang tid vil kunne gi feil resultat dersom detektoren blir for "full". Konsentrasjonen av et grunnstoff i prøven blir beregnet ut fra arealet under intensitetstoppen.

2.8.2 Metodeutvikling

Valg av analytt og hvilke linjer det skal måles på defineres i metoden i programvaren. Dette avhenger av intensitet, bølgelengde og deteksjonsgrense. Videre om det skal måles radielt, aksielt eller begge deler. I metoden defineres også toppene til de forskjellige linjene og hvor det skal settes punkter for bakgrunnskorreksjon.

Metodeutviklingen skjer på bakgrunn av forhåndsmåling av tillagde kalibreringsstandarder. De bør inneholde såpass høye konsentrasjoner av analyttene slik at det oppnås gode og tydelige signaler, men ikke så høye at det fører til selvabsorbans.

2.8.3 Interferenser

Spektralinterferenser eller bakgrunnsinterferenser skyldes direkte eller delvis overlapp av analyttlinjen med linjer fra andre grunnstoff. Disse står for størstedelen av alle interferenser for metoden. Hvis det er mulig, vil den enkleste måten å unngå slike interferenser på være å velge en annen bølgelengde.

Dersom prøven inneholder svært høye konsentrasjoner av enkelte komponenter, vil disse kunne emittere et kontinuerlig lys som fører til en kraftig forhøyet bakgrunn. Dette kan som oftest korrigeres med en enkel ett- eller topunkts bakgrunnskorreksjon.

Ved total overlapp eller komplekse spektrale interferenser kan en med MSF-programmet måle på en annen bølgelengde til det interfererende grunnstoffet, samt tilskuddene fra matriks og lage en korreksjonsformel (For mer utdypende teori om korreksjon av interferenser se (Boss & Fredeen 1997)).

2.8.4 Kalibrering og standardisering

For å kunne beregne konsentrasjonen av grunnstoff i de ukjente prøvene, brukes en ekstern standardisering for kalibrering av instrumentet. Denne består av én standard med grunnstoffer i det høye måleområdet (>1 mg/l), én standard med grunnstoffer i det lave måleområdet (<1 mg/l), samt en kalibreringsblank. Instrumentet kan sjekke for drift regelmessig ved å måle en "Quality Check" (QC). Dette er en 50/50- blanding av de ulike kalibreringsstandardene (ikke kalibreringsblanken). Detektoren kalibreres med en Hg-lampe.

For å få lik ionisering av analytt i både prøver og standarder, er det viktig at de har lik matriks (blant annet lik syrekonsentrasjon) og at plasma har en jevnt høy temperatur.

3. Metode

For instrumenter, materiale, utstyr, kjemikalier, gasser og sertifiserte standarder og referansemateriale brukt til dette forsøket se tabell 3.1 til 3.5.

Ionebyttet vann fremstilles ved at vannet fra det kommunale renseanlegget blir renses gjennom to ulike partikkelfilter og ved omvendt osmose gjennom en membran. Deretter blir det renses gjennom et kullfilter og et bakteriefilter. Dette vannet ble brukt til vannbad, vanning av planter, vask av utstyr og lignende. Alt vann som ble brukt til analyseformål ble videre renses med Barnstead renseanlegg (produsert av Barnstead) som består av to "mixed bed" ionebyttere og en patron som fjerner lavmolekylære, oksiderbare forbindelser (Gjengedal 2008).

3.1 Tillaging av asken

3.1.1 Forbehandling og analyse av trevirke

Det trykkimpregnerte prøvematerialet ble laget ved å kutte opp bjørkeplanker impregnert med ulik konsentrasjon av cca-impregneringsvæsken og ulik eksponeringstid til impregneringsvæsken. Trebitene ble deretter malt opp til flis på 10-20 x 3 x 2 mm (lengde x bredde x høyde). Flisen ble blandet ved risting og oppbevart i papirposer (Rindal 2007).

Prøvematerialet fra det rene trevirket ble laget av lufttørre bjørkekubber. Barken av kubbene ble spikket bort og kubbene ble kuttet opp i biter. Trebitene ble malt opp til flis med en mølle gjennom en 2 mm sikt. Det ble brukt hørselvern. Flisen ble oppbevart i plastposer.

For å sjekke homogeniteten på det trykkimpregnerte trevirket, ble det veid ut 10 paralleller av flisen på ca 0,3 gram i hver sin posisjonsbeholder med toppvekt. Tre posisjonsbeholdere ble brukt til blankprøver. I tillegg ble det veid ut 1 parallell sertifisert referansemateriale (NJV 94-5 Wood Fuel) av trevirke.

Prøvene, referansematerialet og blankprøvene ble tilsatt 5 ml HNO₃ og dekomponert på 250 °C i 20 minutter. Vannbadet bestod av 320 ml vann, 25 ml H₂O₂ og 2-3 ml H₂SO₄. Etter at dekomponeringen var ferdig, ble innholdet i

Tabell 3.1 Instrumenter, materiale og utstyr som er brukt til oppsett av forsøket. De ulike anvendelsesområdene er: Tillaging av aske (TAA), tillaging av vekstmediet (TAV), pottforsøk (PF) og sekvensiell ekstraksjon (SE).

Instrument, materiale og utstyr	Produsent/ Leverandør	Anvendelse
Mikrobølgeovn, frekvens 2450 Hz	CEM Max	TAA
Pyrolyseanlegg	Batch anlegg bygd ved UMB, Ås (Rindal et al. 2007)	TAA
Glassflasker 1L	Pyrex og Duran	TAA
Zip-lock Plastposer		TAA
Toppvekt med 3 desimaler	Sartorius	TAA, TAV, PF
Pulvertrakt		TAA
Stikksag	Wadkin Ltd	TAA
Kvern med 2,0 og 0,5 mm sikter	Fritsch	TAA
Plastposer		TAA
Kniv	Strømmeng	TAA
Trykkimpregnert trevirke av bjørk	Skog og landskap, Ås	TAA
Bjørkeved		TAA
Powercap Maske	JSP	TAA
Hørselvern		TAA
Vinylhansker	VWR	TAA, TAV
Porselensmorter		TAA
Tørkeskap	Termaks	TAV
Toppvekt med 2 desimaler	Sartorius	TAV
Filtermaske 3M9312	PCT	TAV
Plastbakke		TAV
Linjal		TAV
Porselensdigel		TAV
Syltebeger 3 L		TAV
Ca(NO ₃) ₂ (12 g N/l)	UMB	PF
K ₂ SO ₄ (12 g K/l)	UMB	PF
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (3 g P/l)	UMB	PF
Toppvekt (200 g - 15 kg)	Berkel A/S	PF
Petriskåler i styrenplast		PF
Kvartssand (Pro analysi)	Merck	PF
Trekkpapir		PF
Frø av <i>Lolium perenne</i> sp(Mondora) (2006)		PF
350 ml begerglass		PF
Digitalkamera	Olympus	PF
Plastfolie		PF
Siltjord		PF

Tabell 3.2 Instrumenter, materiale og utstyr som er brukt til prøveopparbeiding. De ulike anvendelsesområdene er: Tillaging av aske (TAA), tillaging av vekstmediet (TAV), pottforsøk (PF), pH-måling (pH) og sekvensiell ekstraksjon (SE).

Instrument, materiale og utstyr	Produsent/ Leverandør	Anvendelse
UltraClave 3	Milestone	TAA, PF, SE
Posisjonsbeholdere i teflon	Milestone	TAA, PF, SE
Toppvekt med 3 desimaler	Sartorius	TAA, PF, SE
Elektronisk pipette, 10 – 300 µl	BioHit	TAA, PF, SE
50 ml polyetylen sentrifugerør	VWR	TAV, PF, SE
15 ml polyetylen sentrifugrør	VWR	PF, SE
Vortermikser, 100-2400 1/min	VWR	PF
Tørkeskap	Binder	PF, SE
Kvern med 2 mm sikt DFH48, 95 watt, 6000 upm	Culatti	PF
Trykkluftpistol		PF
Toppvekt med 2 desimaler	Sartorius	PF
Tablettglass med lokk 50 ml	PLM	PF
Stålsikt, 4.000 mm og 0.044 mm	Retsch	PF
Plastbakke		PF, SE
Papirposer		PF
Hørselvern		PF
Saks i rustfritt stål		PF
Metallrør for jordprøver 8 mm diameter	UMB	pH
Begerglass	Kepo Lab AS	pH
Spatel		pH
10 ml sylindrisk hulmål		pH
Begerglass i plast med lokk		pH
Elektroniske pipetter (100 – 5000 µl)	BioHit	TAV, PF
Pipetter 1-5 ml og 100-1000 µl	Thermo	SE
Varmebad SUB28 (5-99 °C)	Grant	SE
Labofuge M bordsentrifuge	Heraeus	SE
Ristebord SM25 (30-300/min)	Edmund Bühler	SE
Pappbeger		SE
Polypropylen sentrifugerør, 50, Tåler 136 °C		SE
Rundfilter 58913	Whatman	SE
Minisart RC25 filter	Sartorius	SE
Sprøyte BD 20 ml	Syrunge	SE
Trakt		SE
Universal pH-papir		SE
Spruteflaske		SE
Hansker		PF, SE

Tabell 3.3 Instrumenter, materiale og utstyr som er brukt til analysering. De ulike anvendelsesområdene er: Tillaging av aske (TAA), potteforsøk (PF), pH-måling (pH) og sekvensiell ekstraksjon (SE).

Instrument, materiale og utstyr	Produsent/ Leverandør	Anvendelse
Optima 5300 DV	Perkin Elmer	TAA, PF, SE
Sciex Elan 6000	Perkin Elmer	TAA, PF, SE
Prøveveksler AS 90	Perkin Elmer	TAA, PF, SE
SA 720 pH-meter med ROSS kombinasjonselektrode	Orion	pH
Tastotherm MP 1300 temperaturføler	Impac; sist kalibrert 19.05.2005 av Nemko	TAA
Elektroniske pipetter (10 – 300 µl, 50 – 1000 µl og 100 – 5000 µl)	BioHit	TAA, PF, SE
50 ml polyetylen sentrifugerør	VWR	TAA, PF, SE
50 ml målekolber av glass	Kepo lab AS	TAA, PF, SE

Tabell 3.4 Kjemikalier og gasser som er brukt til forsøket, listet opp under kategoriene "Prøveopparbeiding" og "Analyse". De ulike anvendelsesområdene er: Tillaging av aske (TAA), potteforsøk (PF) og sekvensiell ekstraksjon (SE).

Kjemikalie/gass	Konsentrasjon	Kvalitet	Produsent	Anvendelse
Prøveopparbeiding				
Salpetersyre, HNO ₃	Minimum 65 % (V/V)	Sub boiled ultrapure	IPM, destillert fra Merck	TAA, PF, SE
Svovelsyre, H ₂ SO ₄	96 % (V/V)	Pro analysi	Merck	TAA, PF, SE
Hydrogenperoksid, H ₂ O ₂	30 % (V/V)	Pro analysi	Merck	TAA, PF, SE
Nitrogengass, N ₂		2,6	Yara	TAA, PF, SE
Natriumbikarbonat, NaHCO ₃		Pro analysi	Kebo	SE
Natriumhydroksid, NaOH			VWR	SE
Saltsyre, HCl				SE
Magnesiumklorid, MgCl ₂		Pro analysi	Merck	SE
Natriumacetat, CH ₃ COONa		Pro analysi	Merck	SE
Hydroksylamin, NH ₂ OH•HCl		Puriss	Fluko	SE
Eddiksyre, CH ₃ COOH				SE
Ammoniumacetat, CH ₃ COONH ₄		Pro analysi	Merck	SE
Analyse				
Argongass Ar		5,0	Yara	TAA, PF, SE
Salpetersyre HNO ₃	65 % (V/V)	Sub boiled ultrapure	IPM	TAA, PF, SE

Tabell 3.5 Sertifiserte standarder og referansematerialer som er brukt til forsøket, listet opp under kategoriene "Prøveopparbeiding" og "Analyse". De ulike anvendelsesområdene er: Tillaging av aske (TAA), potteforsøk (PF), pH-måling (pH) og sekvensiell ekstraksjon (SE).

Sertifisert standardløsning/ standard referansemateriale (CRM)	Produsent	Anvendelse
Prøveopparbeiding		
CRM NJV 94-5 Wood Fuel	SLU (SLU 1995b)	TAA
Internstandard av In, Tl, Te og Rh (4 mg/l) → In, Tl, Te og Rh (1000 mg/l)	IPM Spectra Pure	TAA, PF, SE
CRM NJV 94-4 Energy grass	SLU (SLU 1995a)	PF
CRM LGC6187 River sediment	LGC (LGC 2000)	SE
CRM QC Loam soil A	VKI (VKI 2004)	SE
CRM DC73350 Leaves of poplar	WSC (WSC 2004)	PF
CRM DC73349 Bush, branches and leaves	WSC (WSC 2004)	PF
Analyse		
As, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, S og Zn (1000 mg/l)	Spectra Pure	TAA, PF, SE
Ca, K og P (10 000 mg/l)	Spectra Pure	TAA, PF
Multistandard →ICP-MS-68 A, B og C (1 mg/l)	HPS	TAA, PF, SE
Molybden-Bariumstandard (250 µg/l) → Mo, Ba (1000 mg/l)	IPM Spectra Pure	TAA, PF, SE
CRM 1643e Trace Elements in Water	NIST	TAA, PF, SE
Bufferløsning pH 4,00 ved 20 °C	Merck	pH
Bufferløsning pH 7,00 ved 20 °C	Merck	pH

posisjonsbeholderne overført til hvert sitt 50 ml sentrifugerør og fortynnet til 50 ml med ionebyttet vann.

Til analysen på ICP-OES ble det laget 2 kalibreringsstandarder der Standard 1 var fortynnet ut fra sertifiserte standardløsninger av de grunnstoffene som skulle bestemmes i høye konsentrasjoner (>1 mg/l) og Standard 2 fortynnet ut fra sertifiserte standardløsninger av grunnstoff som skulle bestemmes i lave konsentrasjoner (<1 mg/l)(se Vedlegg 1 for utfyllende informasjon om konsentrasjoner i kalibreringsstandarder). Begge standardene ble laget ved å pipettere ut de sertifiserte standardløsningene i 100 ml glasskolber, tilsette HNO₃ til lik syrekonsentrasjon som prøvene og fyller opp med ionebyttet vann til 100 ml på øyemål. Etter at kolbene hadde blitt blandet godt ble innholdet overført til hvert sitt sentrifugerør. Det ble også laget en kalibreringsblank med kun salpetersyre og vann. Til sist ble det laget en QC (Quality Check) ved å

pipettere ut 20 ml fra Standard 1 og Standard 2 i et eget sentrifugerør og blande godt.

Prøvene, blankprøvene, referansematerialet, kalibreringsstandardene og QC ble satt i rekkefølge i prøveveksleren. I programvaren ble metoden definert ved å velge ut de anbefalte bølgelengdene som ville gi best intensitet for de grunnstoffene som skulle bestemmes. Instrumentet ble optimalisert ut ifra dette.

3.1.2 Mikrobølgepyrolysering av trevirke

Det ble veid ut ca 200 g flis i 1 L glassflaske. Flisen ble pyrolysert ved 400°C i minst 2 timer. Temperaturen ble valgt på bakgrunn av tidligere forsøk på utbytte av olje versus tap av arsen, krom og kobber over i væskefase gjort av Rindal med medarbeidere (2007). Det ble brukt separate glassflasker til flisen fra ubehandlet trevirke og til flis fra trykkimpregnert trevirke. Glassflaskene var nye og ble syrevasket før bruk. Asken ble samlet opp og oppbevart i plastposer med zip-lock. Temperaturen i ovnen ble kontrollert i ett tilfelle ved å plassere en temperaturføler i mikrobølgeovnen, men utenfor glassflasken. Temperaturføleren viste 410 °C når det ble pyrolysert på 400 °C. Som omtalt i kapittel 2.2.1 vil temperaturen i trevirket ha vært høyere enn omgivelsene på grunn av mikrobølgenes interaksjon med trevirket og den nydannede kullresten. Det er uvisst hvor mye høyere temperaturen har vært.

3.1.3 Etterbehandling av asken

Da flisen av det trykkimpregnerte trevirket var mye større enn flisen fra det rene trevirket, ble askeresten fra det trykkimpregnerte trevirket knust for å få tilnærmet lik partikkelstørrelse som askeresten fra det rene trevirket. Askeresten ble malt med en morter i avtrekkskap, litt om gangen. Det ble benyttet hansker og heldekkende maske med tilgang på filtrert luft.

3.1.4 Analyse av asken

Både aske fra rent trevirke og det trykkimpregnert trevirket ble analysert for å bestemme innholdet av kobber, krom, arsen og plantenæringsstoffer i asketilsetningen. Begge asketyperne ble dekomponert som beskrevet i kapittel 3.1.1, men ble også tilsatt 2,5 ml ionebyttet vann og 250 µl internstandard før dekomponering.

Askeprøvene ble analysert på ICP-OES som beskrevet i kapittel 3.1.1.

ANALYSE PÅ ICP-MS

Før analysen ble prøver, standarder og blanker fortynnet fem ganger på øyemål med ionebyttet vann. Askeprøvene fra det trykkimpregnerte trevirket ble fortynnet 50 ganger på grunn av det høye innholdet av kobber, krom og arsen. Det ble laget en kalibreringsstandard i 100 ml glasskolbe som bestod av 20 µg/L ABC-standard (multistandard) og 2 % HNO₃, fortynnet til 100 ml med ionebyttet vann på øyemål. Kalibreringsblanken ble laget på samme måte, men med 20 µg/l internstandard i stedet for ABC-standard.

Prøver, standarder, blanker, kalibreringsstandard og kalibreringsblank, samt kontrollstandard og Ba-Mo-standard, ble satt i rekkefølge i prøveveksleren. Før analysen ble metoden definert i programvaren ved å velge ut hvilke masser det skulle måles på, ut fra hvilke analytter som skulle bestemmes og potensielle interferenser. Instrumentet ble optimalisert slik at kriteriene for å gjennomføre analyser ble oppnådd (se Vedlegg 2).

3.2 Spiringsforsøk

For å avgjøre hvilken askekonsentrasjon som skulle iblandes jorden i potteforsøket, ble det utført et spiringsforsøk med frø av raigras. I tre petriskåler ble det blandet ut aske fra trykkimpregnert trevirke i kvartssand til henholdsvis 5, 10 og 15 vektprosent askeinnhold. Totalvekten av kvartssand og aske var 20 g. Det ble også laget til en petriskål med bare kvartssand. Det ble lagt trekkpapir i bunnen av hver skål for å holde bedre på fuktighet. Til hver skål ble det tilsatt 20 frø og fuktet godt med ionebyttet vann. Petriskålene ble dekket til med plast som ble påført noen luftehull. Skålene ble oppfuktet etter behov.

Etter 1 uke var det petriskålen med 10 % askeinnhold som overlegent hadde spirt best og det ble antatt at et fullskala dyrkningsforsøk med 10 vektprosent askeinnhold i vekstmediet ville føre til spiring hos de aller fleste av frøene, spesielt da denne asken ville være utblandet med ren aske i varierende grad (se Tabell 3.4).

Tabell 3.4 Antall frø av raigras som spirte delvis, fullt eller ikke spirte i petriskåler med 0, 5, 10 og 15 % aske fra mikrobølgepyrolysert trykkimpregnert trevirke.

Behandling	Full spiring (Antall frø)	Delvis spiring (Antall frø)	Ingen spiring (Antall frø)
Blank	4	10	5
5 % aske	7	6	6
10 % aske	18	3	1
15 % aske	9	2	8

3.3 Tillaging av vekstmediet

Til potteforsøket ble det valgt en siltjord "Qvale" fra Romerike. Denne jorden skulle være næringsfattig og egne seg godt til kontrollerte potteforsøk. På grunn av mengden jord som trengtes, ble en annen siltjord som skulle ligne Qvale i jordparametre valgt i tillegg (for utfyllende informasjon om jorden se vedlegg 3.1 og 3.2).

3.3.1 Bestemmelse av tørrstoffinnholdet i jorden

Tørrstoffinnholdet til jorden ble bestemt ved å veie ut nøyaktig ca 100 g jord i en digel og la stå i tørkeskap i 3 døgn ved 60 °C. Etter tørking ble tørrstoffinnholdet beregnet til 86 %.

3.3.2 Utblanding av jord og aske

Det ble i hver potte veid ut 0,8 kg av jord 2 i bunnen av potten og 2,2 kg av jord 1 øverst. Jordtypene ble ikke blandet. Ved hjelp av linjal ble de øverste 5 cm av jorden tatt ut av 1 potte og veid på toppvekt til 1207 g. Dette ble brukt som mal for å fjerne det øverste "rotsjiktet" av jorden på de andre pottene. Fra hver potte ble 1207 g jord tatt ut og tilsatt ulike mengder aske fra rent trevirke og trykkimpregnert trevirke til totalt 105 g aske (se Tabell 3.5). Dette skulle tilsvare ca 10 vekt % av jordmassen. Asken og jorden ble blandet godt sammen for hånd i store brett. Det ble benyttet hansker og maske, og arbeidet ble utført under avtrekk. Jord- og askeblandingen ble deretter ført tilbake i pottene. Det ble også laget til en potte uten asketilsetning som kontroll.

3.3.3 Analyse av jorden

Selv om det fantes informasjon om innhold av noen plantenæringsstoffer i siltjorden, ble den likevel analysert for enkelte mikronæringsstoffer. Det ble veid ut 10 parallelle prøver av lufttørket jord på ca 0,5 gram, som ble oppsluttet slik som beskrevet i kapittel 3.1.1, men i 10 minutter ekstra ved 260 °C og med 250

µl internstandard i tillegg. De ferdige oppsluttede jordprøvene ble analysert på ICP-MS slik som beskrevet i kapittel 3.1.4, men ble fortynnet ti ganger istedenfor fem på grunn av høyt jerninnhold.

Tabell 3.5 Tabellen viser blandingsforhold mellom aske fra rent trevirke (ren aske) og fra trykkimpregnert trevirke (CCA-aske) i de ulike forsøkpottene.

Potte	Andel CCA-aske	Ren aske (g)	CCA-aske (g)	Total askemengde (g)
101	0	105	0	105
102	1/6	87,5	17,5	105
103	1/4	79	26	105
104	1/4	79	26	105
105	1/4	79	26	105
106	1/4	79	26	105
107	1/4	79	26	105
108	1/2	52,5	52,5	105
109	1/2	52,5	52,5	105
110	1/2	52,5	52,5	105
111	1/2	52,5	52,5	105
112	1/2	52,5	52,5	105
113	1/2	52,5	52,5	105
114	1	0	105	105

3.4 Potteforsøk med raigras (*Lolium perenne* sp.)

Hver av pottene ble sådd med 0,3 g frø av raigras ved at det øverste jordlageret ble samlet i et lite begerglass, frøene spredd godt utover pottene og den avlagte jorden ble lagt løst over frøene. Pottene ble gjødslet med 25 ml nitrogengjødsel ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) som tilsvarte 20 kg N/daa, 25 ml kaliumgjødsel (K_2SO_4) som tilsvarte 20 kg K/daa og 25 ml fosforgjødsel ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) som tilsvarte 5 kg/daa. Fem av pottene (Potte 109-113) som inneholdt halvt om halvt med aske fra rent trevirke og aske fra trykkimpregnert trevirke ble tilsatt dobbel mengde fosforgjødsel. Pottene ble vannet med ionebyttet vann fra begerglass. Den første uken ble pottene vannet opp til 3.6 kg (jord og potte) nesten daglig. Den neste uken ble de vannet opp til 3.7 kg. Deretter ble pottene veid og vannet opp til 4.0 kg som er 60 % av vannmetningskapasiteten, 3 dager i uken. Plasseringen av pottene ble rotert ukentlig og hver uke ble veksten dokumentert ved fotografering. Etter hver innhøsting ble pottene gjødslet på nytt med 25 ml nitrogengjødsel og 25 ml kaliumgjødsel (se Tabell 3.6 for ulike parametre for vekstforhold på planterommet).

Tabell 3.6 Ulike parametre for vekstforhold på planterom. Lyset, i form av hvitt lys, kommer fra flere høytrykks halogenlamper.

Parameter	Verdi
Temperatur dag/natt	20°C/16°C
Lysintensitet	200 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
Antall timer med lys	16

3.4.1 Innhøsting, prøveoppbeiding og analyse av gress

På grunn av tiden det tok for plantene å spire, ble første innhøsting seks uker etter såing. Deretter hver 4 uke. Gresset ble på øyemål klippet ned til ca tre cm. Gresset fra hver potte ble samlet opp og lagt i separate papirposer. Papirposene med gresset ble deretter veid, lagt i tørkeskap og tørket på 60 °C i 3 døgn.

Etter at plantematerialet var tørket, ble innholdet i hver papirpose veid på nytt, kvernet til 2 mm fraksjoner og overført til 50 ml tablettglass med lokk. Mellom hver prøve ble kvernen blåst ren med lufttrykk og det ble derfor brukt hørselvern.

Det ble veid ut en prøve av hvert glass med gress, samt fem parallelle prøver av gresset som hadde blitt dyrket i vekstmediet med størst andel aske fra trykkimpregnert trevirke. Det ble veid ut ca 0,3 gram nøyaktig. Prøvene ble dekomponert som beskrevet i kapittel 3.1.1, men prøvene ble først fuktet opp med 2,5 ml ionebyttet vann og ristet opp med vortermikser før syren ble tilsatt. Det ble kun tilsatt 3,5 ml HNO_3 samt 250 μl internstandard.

Prøvene ble analysert på ICP-OES og ICP-MS som beskrevet i henholdsvis kapittel 3.1.1 og 3.1.4.

3.4.2 Prøveoppbeiding og analyse av røtter

Etter 10 uker ble en av pottene med 25 % CCA-aske tatt ut for å analysere røttene. Gresset ble klippet helt ned før vekstmediet ble spredt forsiktig utover i en plastbakke og røttene plukket ut for hånd. Til dette ble det benyttet hansker. Røttene ble deretter lagt i en sikt, litt om gangen, og dusjet forsiktig med vanlig kranvann for å vaske bort jord og askerester. Røttene ble så lagt i en papirpose, veid og tørket i tørkeskap i tre døgn ved 60 °C. Det ble veid ut 8 parallelle prøver

av røttene på ca 0,3 gram. Prøvene ble dekomponert og analysert på ICP-OES og ICP-MS som beskrevet for gress i kapittel 3.4.1.

3.5 Måling av pH i vekstmediet og asken

pH i vekstmediet ble målt i hver potte før innhøsting. Dette ble utført etter Norsk standard for dyrket jord (Krogstad 2004). Før å få tatt en representativ prøve av hele vekstmediet ble det hentet ut jord ved hjelp av et tilpasset hult rør som ble stukket ned i potten, vridd om og dratt ut på 2 ulike steder i potten. Jorden ble overført til et begerglass og blandet godt ved hjelp av en spatel. Ved bruk av et sylindrisk hulmål ble 10 ml av vekstmediet overført til et begerglass i plast. Det ble tilsatt 25 ml destillert vann og begerglassene ble ristet godt for hånd. Begerglassene fikk stå 1 døgn før de ble ristet opp på nytt. pH ble målt etter at prøvene hadde fått stå til sedimentering i 15 minutter.

Oppbevaringsløsningen ble skylt av pH-elektroden med ionebyttet vann. Før prøvene kunne måles ble instrumentet kalibrert til pH 4 og pH 8. Deretter ble prøvene målt. Elektroden ble skylt godt med ionebyttet vann og tørket med papir mellom hver måling.

pH i asken fra rent trevirke og i asken fra det trykkimpregnerte trevirket ble målt på samme måte.

3.6 Sekvensiell ekstraksjon

Etter 10 uker ble en av pottene med 25 % aske fra trykkimpregnert trevirke tatt ut for å gjennomføre sekvensiell ekstraksjon av arsen, krom og kobber.

Vekstmediet ble helt over i en plastbakke og plantematerialet ble plukket bort for hånd. Det ble benyttet hansker. Vekstmediet ble først blandet godt for hånd og aggregatene klemt i stykker før det ble tatt ut jord fra forskjellige steder i bakken over i et pappbeger. Dette for å få et homogent og representativt uttak. Jorden i pappbegeret ble tørket i varmeskap i tre døgn på 60 °C. Det ble veid ut 6 parallelle prøver på 1.00 gram i hvert sitt sentrifugerør til sekvensiell ekstraksjon av arsen og 6 parallelle prøver til kobber og krom. Det ble også benyttet tre sentrifugerør til blankprøver for hver av de to ulike ekstraksjonsmetodene som fulgte hele prosedyren. For å minimere tap av prøve

ble de samme sentrifugerørene, heretter kalt prøverørene benyttet gjennom hele prosessen.

Under de ulike ekstraksjonstrinnene:

- Ristebordet var alltid innstilt på 175 rpm.
- Sentrifugeprogrammet var 2800 rpm i 10 minutter.
- Supernanten fra hvert trinn ble fjernet forsiktig fra jordprøven med en manuell pipette. Væsken ble filtrert gjennom et filterpapir i en trakt over til nye prøverør. Synlige jordpartikler på filterpapiret ble spylt tilbake til prøverøret med en spruteflaske med så lite vann som mulig.
- For hver vask ble prøvebeholderne tilsatt 30 ml vann, ristet på ristebord i minst 30 minutter og sentrifugert. Vaskevannet ble varsomt fjernet med en manuell pipette med hensyn på å unngå tap av prøven.
- Alt av vann som var i kontakt med prøven kom fra Barnsteanlegget.

3.6.1 Sekvensiell ekstraksjon av arsen

Metoden er modifisert etter (Hartley & Lepp 2008).

TRINN 1. VANNLØSELIG EKSTRAHERBART ARSEN

Prøvene ble tilsatt 30 ml vann og ristet i 16 timer. Deretter ble prøvene sentrifugert, filtrert og vasket.

TRINN 2. OVERFLATEADSORBERT ARSEN

Prøvene ble tilsatt 30 ml NaHCO_3 (0,5 M) og ristet i 16 timer. Deretter ble prøvene sentrifugert, filtrert og vasket.

TRINN 3. FE- OG AL-ASSOSIERT ARSEN

Prøvene ble tilsatt 30 ml NaOH (0,1 M) og ristet i 16 timer. Deretter ble prøvene sentrifugert, filtrert og vasket.

TRINN 4. KARBONATBUNDET ARSEN

Prøvene ble tilsatt 30 ml HCl (1 M) og ristet i 16 timer. Deretter ble prøvene sentrifugert, filtrert og vasket.

TRINN 5. INERT ARSEN

Prøvene ble tørket i tørkeskap ved 50 °C i 72 timer. Deretter ble prøvene oppsluttet som beskrevet i kapittel 3.1.1, men i 10 minutter ekstra ved 260 °C og med 250 µl internstandard i tillegg.

3.6.2 Sekvensiell ekstraksjon av kobber og krom

Metoden er modifisert etter Hartley & Lepp (2008).

TRINN 1. UTBYTTBARE KATIONER

Prøvene ble tilsatt 8 ml MgCl₂ (1 M). pH til reagensen ble justert til 7,0 med NaOH tilsatt dråpevis. Prøvene ble ristet i 60 min. Deretter ble prøvene sentrifugert, filtrert og vasket.

TRINN 2. KARBONATBUNDNE KATIONER

Prøvene ble tilsatt 25 ml CH₃COONa (1 M). pH til reagensen ble justert til 5 ved å tilsette CH₃COOH dråpevis. Prøvene ble ristet i 5 timer. Deretter ble prøvene sentrifugert, filtrert og vasket.

TRINN 3. FE-MN-OKSIDBUNDNE KATIONER

Prøvene ble tilsatt 20 ml av NH₂OH•HCl utblandet i 25 % CH₃COOH w/v (0,04 M). pH til reagensen ble kontrollert til 2. Prøvene ble ristet opp og varmet i vannbad ved 96 °C i 6 timer. Deretter ble prøvene sentrifugert, filtrert og vasket.

TRINN 4. KATIONER BUNDET TIL ORGANISK MATERIALE

Prøvene ble tilsatt 3 ml HNO₃ (0,02 M) og 5 ml H₂O₂ (30 % w/v). Prøvene ble ristet opp og varmet i vannbad ved 85 °C i 2 timer. Deretter ble prøvene tilsatt 3 ml H₂O₂ (30 % w/v), ristet opp og varmet videre i vannbad i 3 timer. Til sist ble prøvene tilsatt 5 ml CH₃COONH₄, ristet opp og satt til side i 30 minutter. Deretter ble prøvene sentrifugert, filtrert og vasket.

TRINN 5. INERTE KATIONER

Se TRINN 5. INERT AS.

3.6.3 Analyse av ekstraksjonstrinnene

Supernanten fra trinn 1-3 og den oppsluttede prøven fra trinn 5 fra ekstraksjonen av arsen ble analysert med ICP-MS som beskrevet i kapittel 3.1.4. Trinn 1-3 ble først tilsatt internstandard til 20 µg/l og salpetersyre til 2 %.

Supernanten fra trinn 3 felte ut etter syretilsetningen og måtte filtreres før analyse. Trinn 4 ble estimert ut ifra innholdet av de øvrige trinnene samt ut fra totalinnholdet av arsen i vekstmediet (se nedenfor). Dette fordi prøver med klor som matriks ikke egner seg for analyse på ICP-MS og fordi konsentrasjonen var for lav til å bli bestemt på ICP-OES.

Trinn 1-5 fra krom- og kobber ekstraksjonen ble analysert med ICP-OES som beskrevet i kapittel 3.1.1. I tillegg ble 3 nye parallelle prøver av det tørkede og siktede vekstmediet veid ut, oppsluttet og analysert med ICP-OES for å bestemme totalinnholdet av As, Cr og Cu. Det ble veid ut ca 0,5 gram.

4. Resultater og diskusjon

4.1 Presisjon og nøyaktighet i metoden

Nøyaktigheten i metoden ble bestemt ved å analysere sertifiserte referansematerialer med så lik matriks som prøvene som mulig, og med tilnærmet likt innhold av analytt som det som var forventet å finne i prøvene. De bestemte verdiene fra de ulike sertifiserte referansematerialene var innenfor eller så vidt utenfor det sertifiserte området. I enkelte tilfeller stemte de målte verdiene av bor og krom dårlig overens med det sertifiserte området for "Leaves of poplar", men da de havnet innenfor det sertifiserte området for "Bush branches and leaves" og "Energy grass" ble krom og borverdiene i prøvene ansett som troverdige. På samme vis stemte de målte verdiene av krom dårlig overens med det sertifiserte området for "Loam", men havnet innenfor det sertifiserte området for "River sediment". Gjennomsnittet av de målte verdiene for de ulike sertifiserte referansematerialene finnes i vedlegg 4.1 og 4.2.

Presisjon i metoden ble bestemt ved å lage til fem parallelle potter for behandlingen med én del cca-aske og tre deler aske fra ubehandlet trevirke og fem parallelle potter for behandlingen med ekstra fosforgjødsel. Etter den andre innhøstingen ble to av de fem pottene med en til fire deler cca-aske tatt ut for å analysere røttene og foreta sekvensiell ekstraksjon, slik at det gjenstod tre potter for å bestemme presisjonen for resten av forsøket. I tillegg ble homogeniteten av gresset i én potte bestemt ved å analysere fem parallelle prøver. Gjennomsnittet og standardavviket av de målte verdiene for kobber, krom, arsen og øvrige plantenæringsstoffer er gitt i vedlegg 5. Da alle pottene har blitt høstet og bearbeidet på samme måte før analyse, antas disse standardavvikene å være representative for de øvrige pottebehandlingene.

4.2 Homogeniteten av kobber, krom og arsen

Analyser av det oppmalte impregnerte trevirket inneholdt ca 1 g As, Cr og Cu per kg trevirke, men dette var svært inhomogent (se tabell 4.1). Dette skyldes nok at trevirket har trukket til seg impregneringsvæsken ujevnt. Eksempelvis vil det midtre av trevirket nok ha trukket til seg mindre enn selve overflaten av trevirket.

Tabell 4.1 Gjennomsnittlig konsentrasjon, standardavvik og relativt standardavvik (%) av As, Cr og Cu i oppmalt trevirke impregnert med ukjent og muligens varierende konsentrasjon av CCA-impregnering, i askerest av CCA-impregnert trevirke, mikrobølgepyrolysert på 400 °C og i vekstmediet bestående av 10 vektprosent aske iblandet de øverste 5 cm av siltjord (¼ aske fra CCA-impregnert trevirke og ¾ aske fra ubehandlet trevirke). n=antall paralleller.

Grunnstoff	Trevirke (n=10)		Aske (n=3)		Vekstmediet (n=6)	
	g/kg	%	g/kg	%	mg/kg	%
As	0,9±0,37	42	2,43±0,0038	0,2	23±6,6	29
Cr	0,9±0,41	45	3,05±0,035	1,2	40±11	25
Cu	1,0±0,14	13	3,85±0,040	1,0	50±10	22

Etter at det trykkimpregnerte trevirket hadde blitt pyrolysert og asken blandet godt, var innholdet av As, Cr og Cu oppkonsentrert til henholdsvis 2,4, 3,1 og 3,9 gram per kilo aske. Det hadde også fordelt seg mye mer homogent i asken enn det som var tilfellet i trevirket, og det relative standardavviket hadde gått ned fra mellom 13-42 % i det trykkimpregnerte trevirket til 0,2-1,2 % i asken (se tabell 4.1).

Selv om det trykkimpregnerte trevirket har vært svært inhomogent med tanke på As, Cr og Cu, vil nok dette ha hatt en ubetydelig påvirkning på homogeniteten av disse grunnstoffene i potteforsøket da det relative standardavviket var såpass lavt i asken som skulle utblandes i vekstmediet.

Homogeniteten av As, Cr og Cu i det askeutblandede sjiktet ble ikke undersøkt. I forbindelse med den sekvensielle ekstraksjonen ble totalinnholdet av As, Cr og Cu undersøkt i én potte der ¼ av asketilsetningen var aske fra trykkimpregnert trevirke. Dette ble målt fra hele vekstmediet som hadde blitt siktet, blandet og tørket på forhånd. Her hadde det relative standardavviket steget til mellom 22 og 29 % (se tabell 4.1). Selv om As, Cr og Cu fordelte seg mindre homogent i vekstmediet enn i asken, vil i alle tilfeller hver potte ha fått den mengden som var tiltenkt på grunn av den gode homogeniteten i asken. Under den sekvensielle ekstraksjonen som ble utført etter 10 uker ble det observert at planterøttene hadde bredt seg godt og tett gjennom hele potten, slik at en noe ujevn fordeling av As, Cr og Cu i potten ikke skulle ha nevneverdig betydning for potteforsøket (se figur 4.1).



Figur 4.1 Bildet viser utbredelsen av røtter fra raigras i potten som har blitt tilsatt 10 vektprosent aske der 1/4 er aske fra trykkimpregnert trevirke og 3/4 er aske fra rent trevirke. Til venstre er vekstmediet sett fra undersiden (bunnen av potten). Til høyre er vekstmediet sett fra siden og gresset klippet helt ned.

4.3 Innhold av kobber, krom arsen og andre plantenæringsstoffer i vekstmediet

Innholdet av Cu, Cr og As i asken fra det trykkimpregnerte trevirket overskred maksimumsgrensene av disse stoffene i de norske og finske forskriftene (se tabell 1.1 og 1.2) henholdsvis 4, 20 og 200 ganger og kan dermed ikke godkjennes som et organisk gjødselsprodukt i skog. Selv når asken blandes 1 til 6 med aske fra ubehandlet trevirke er det kun kobberkonsentrasjonen som kan godkjennes (se vedlegg 6).

Da sammensetningen av asken avhenger av blant annet innholdet i utgangsmaterialet, kan innhold av næringsstoffer i asken fra ubehandlet trevirke variere i forhold til asken fra trykkimpregnert trevirke. For å kunne si noe om innholdet og opptaket av essensielle næringsstoffer i planten, er det fordelaktig å kjenne til utgangspunktet av disse grunnstoffene i de ulike delene av vekstmediet. Innholdet av ulike essensielle plantenæringsstoffer samt krom og arsen i jorden og asken som ble brukt i forsøket er listet opp i tabell 4.2.

Asken fra det trykkimpregnerte trevirket vil helt klart føre til en forøkning av kobber, krom og arsen i jorden. Da kobber er et essensielt mikronæringsstoff kan dette være fordelaktig for planter som kan være utsatt for kobbermangel i områder som har lavt innhold av kobber i jorden.

Tabell 4.2 Gjennomsnittlig konsentrasjon og standardavvik av makro- og mikronæringsstoffer, samt krom og arsen i aske fra rent trevirke, aske fra CCA-impregnert trevirke og i siltjord. Verdier etterfulgt av * er hentet fra tidligere analyser gjort ved Institutt for Plante- og Miljøfag ved UMB. Forkortelsen i.b. betyr ikke bestemt.

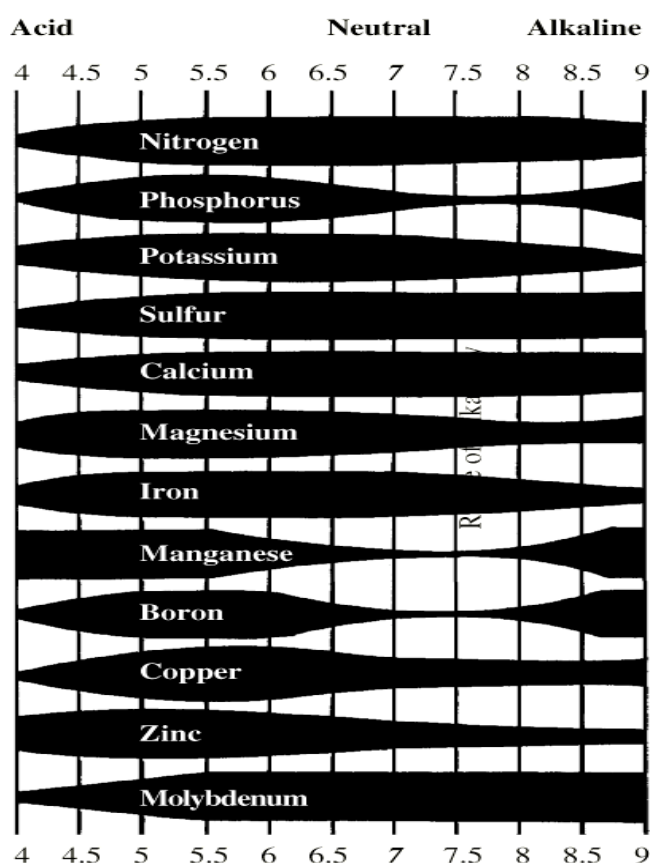
Næringsstoff	Ren aske: gjennomsnitt og SD (n=3)	CCA-aske: gjennomsnitt og SD (n=3)	Siltjord: gjennomsnitt og SD (n=10)
B (mg/kg)	11,3±0,57	6,5±0,54	10,5±0,44
Ca (g/kg)	2,88±0,090	2,15±0,026	5,5*
Cu (mg/kg)	18±1,2	3850±40	12±1,6
Fe (g/kg)	0,21±0,056	0,19±0,032	15*
K (g/kg)	2,09±0,037	0,517±0,0057	3,4*
Mg (g/kg)	0,85±0,017	0,460±0,0038	3,2*
Mn (g/kg)	0,37±0,011	0,099±0,0023	0,17*
Mo (mg/kg)	0,25±0,046	0,34±0,010	0,037±0,0060
Ni (mg/kg)	2,5±0,47	0,23±0,015	6,6±0,29
P (g/kg)	0,362±0,0059	i.b.	0,53*
S (g/kg)	0,080±0,0023	0,140±0,0040	0,28*
Zn (g/kg)	0,055±0,0017	0,16±0,011	0,027*
Andre grunnstoff			
As (mg/kg)	8,9±0,94	2430±3,8	1,7±0,15
Cr (mg/kg)	15±2,6	3050±35	20,9±0,71

Generelt vil ikke asketilførselen bidra til forhøyede totalverdier av plantenæringsstoffer i vekstmediet i noen stor grad. Det vites for øvrig ikke hvor stor andel av plantenæringsstoffene som er plantetilgjengelig i verken jord eller aske. Selv om bidraget av plantenæringsstoffer ikke er så stort, kan den plantetilgjengelige andelen være betydelig sammenlignet med jorden og dermed gi bedre plantevekst. Dette vil i så fall kunne vise seg i form av ulikheter mellom potten uten asketilsetning og i potten med aske fra ubehandlet trevirke, som ikke ville ha hatt negativ påvirkning fra de høye kobber, krom og arsenverdiene i vekstmediet. Selv potten som kun har fått én del aske fra trykkimpregnert trevirke til fem deler fra ubehandlet trevirke vil ha betydelig økt innhold av kobber, krom og arsen i vekstmediet sammenlignet med potten som kun har fått aske fra ubehandlet trevirke (se vedlegg 6). I dette studiet var det ingen synlige forskjell mellom potten uten asketilsetning og potten tilsatt aske fra ubehandlet trevirke.

4.4 Plantenes vekstforhold og trivsel

4.4.1 pH i vekstmediet

pH i asken fra det trykkimpregnerte trevirket og i asken fra det rene trevirket ble målt til henholdsvis 6,5 og 7,6. Mellom den første og den tredje innhøstingen steg pH i potten med ren aske fra 6,7 til 6,9. Potten med bare aske fra trykkimpregnert trevirke steg fra 6,6 til 6,9, i mens potten uten asketilsetning steg fra 6,3 til 6,8. Det kan tyde på at asketilsetningen har gitt en svak, nesten ubetydelig kalkningseffekt, men at denne jevner seg mer ut over tid da det er potten uten asketilsetning som øker mest i pH. Etersom pH ligger rundt 7 i alle pottene betyr dette at det er relativt gode pH-forhold for opptak av de fleste plantenæringsstoffene, bortsett fra fosfor, mangan, bor og til dels sink og kobber (se figur 4.2).



Figur 4.2 Forholdet mellom plantetilgjengeligheten av næringsstoffer og pH. Jo tykkere felt, jo større plantetilgjengelighet (Arizona Cooperative Extension 1998).

Da jorden som ble brukt i dette pottforsøket i utgangspunktet hadde en relativt nøytral pH, vil ikke en basisk aske ha ført til økt planteopptak av næringsstoffer

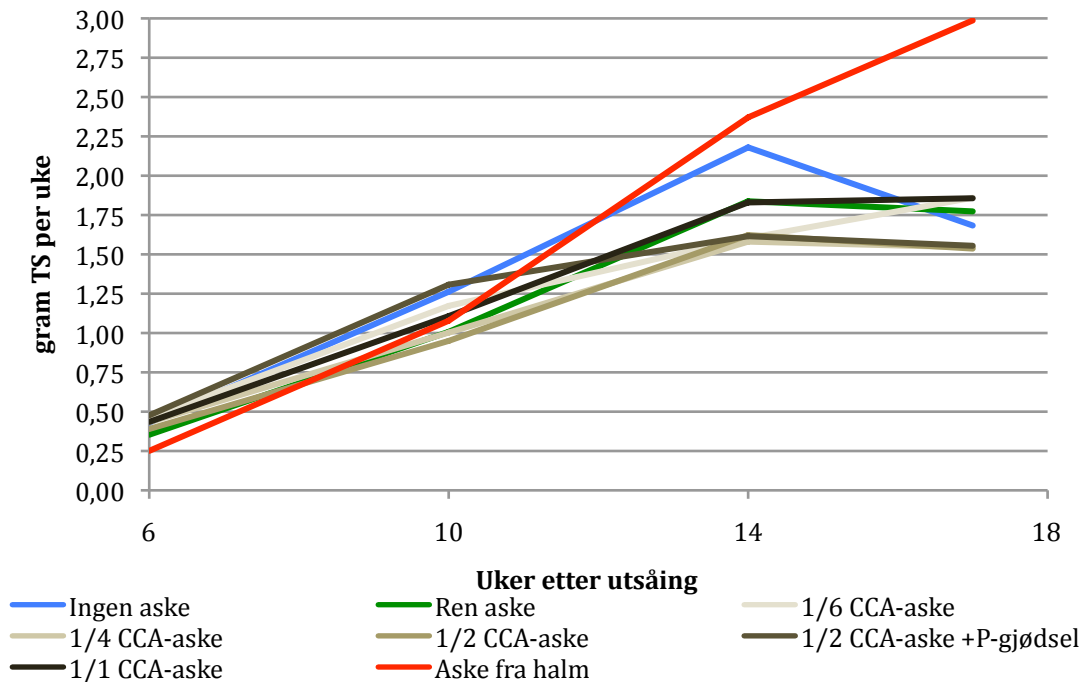
uten at dette går på bekostning av opptaket av andre. Dersom asken skulle tilsettes en jord med lav pH ville kalkningseffekten ha spilt en mye større rolle for planteopptaket av næringsstoffer.

Da arsenat, som er den plantetilgjengelige formen av arsen i aerob jord og ligner fosfat, vil den følgelig ventes å bli mindre plantetilgjengelig med økende pH. I så tilfelle vil det kunne være en ulempe med lav kalkningseffekt på den tilsatte asken. Jo lavere pH det er på jorden som skal tilsettes aske, jo mer arsen vil plantene ta opp. Krom vil også være mest plantetilgjengelig ved lavere pH, slik at en god kalkningseffekt av asken vil være fordelaktig med hensyn på å redusere kromopptaket.

4.4.2 Vekst

Plantene i alle behandlingene hadde en kraftig økning i biomasse fra første til tredje innhøstning. Fra tredje innhøstning ser det ut som om veksten har stabilisert seg på mellom 1,5-2 g tørrstoff per uke (se figur 4.3). Etter den fjerde innhøstningen virker det som om gresset vokser saktere sammenlignet med samme tidspunkt etter tidligere innhøstninger (se figur 4.5). Tørrstoff etter fjerde innhøstning ble ikke målt, men gresset virket noe tykkere slik at den totale biomassen muligens ikke er så forskjellig.

Det var lite som skilte de ulike behandlingene, og hvor det vokste mest varierte mellom hver innhøstning. Det kan se ut som om potten uten askebehandling har vokst noe bedre enn pottene med asketilsetning. Dette kan tyde på at det økte innholdet av kobber, krom og arsen ikke har påvirket veksten til plantene hittil. I et lignende pottforsøk der de ulike pottene ble gjødslet med mikrobølgepyrolysert aske i fra halm (Hildonen et al. 2010; Rød 2010) (se figur 4.3) var veksten svakere tidlig i pottforsøket, men hadde en brattere vekstkurve over tid og ser ikke ut til å stabilisere seg på et like tidlig tidspunkt som pottene gjødslet med aske fra trevirke. Denne asken hadde en vesentligere høyere pH på 8,5, noe som kan være med på å forklare vekstforskjellen, men kan også avhenge av innholdet av næringsstoffer i asken.



Figur 4.3 Vekst av raigras (*Lolium perenne* sp.) i gram tørrstoff per uke, etter utsåing. Målingene er gjort etter hver innhøsting etter 6, 10, 14 og 17 uker. Presisjon for enkelte av behandlingene er vist i vedlegg 7. Linjen som viser "aske fra halm" er et beregnet gjennomsnitt av flere ulike behandlinger fra et parallelt potteforsøk med dette arbeidet, men utført med aske fra pyrolysert halm forurenset med kadmium (Rød 2010).

4.4.3 Vannforbruk

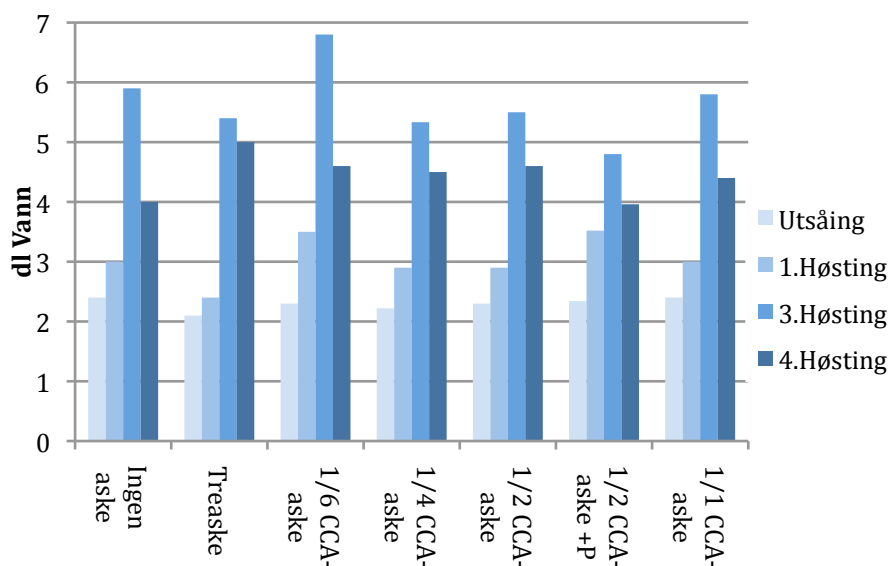
Akkurat som økningen av biomassen, økte også plantenes behov for vann kraftig fra utsåing og frem til tredje innhøsting. Etter den fjerde innhøstingen gikk vannbehovet noe ned (se figur 4.4).

Vannbehovet til plantene henger nok sammen med veksten og skiller seg ikke nevneverdig mellom de ulike behandlingene. Det at vannbehovet går ned tyder på at veksten har stabilisert seg eller reduseres, men da dette er likt for alle behandlingene er det lite som tyder på at det er relatert til asketilsetningen.

4.4.4 Tegn på mangelsykdommer

Det var ikke noen synlige tegn på mangelsymptomer eller symptomer på forgiftning hos plantene, bortsett fra noe redusert vekst sammenlignet med potten uten asketilsetning og pottene gjødslet med aske fra halm (se figur 4.3). Da veksten til potten uten asketilsetning etter 17 uker hadde lagt seg på samme nivå som veksten til de andre pottebehandlingene, ser denne vekstforskjellen ut til å kunne skyldes tilfeldigheter, eller det at det gir mer fordelaktige

vekstforhold uten asketilsetning generelt i startfasen. Bildene i figur 4.5 er tatt etter 13 og 20 uker, og viser at alle plantene vokser ganske likt og at ingen ser ut til å ha synlige mangelsymptomer selv om det er generelt dårligere vekst hos alle pottebehandlingene etter fjerde innhøstingen.



Figur 4.4 Vannforbruket i dl til de ulike pottebehandlingene tre uker etter utsåing og to uker etter første, tredje og fjerde høsting. Det tilsatte vannvolumet er det volumet for å nå 60 % av total vannmetning. For standardavviket til enkelte av behandlingene se vedlegg 8.

Selv om plantene ikke ser ut til å ha mangelsymptomer eller symptomer på forgiftning på dette tidspunktet, kan symptomer oppstå senere da slikt kan utvikles over tid. Dette skyldes blant annet at opptaket av enkelte næringsstoffer og sporstoffer øker over tid slik som hos både bor og kobber (se figur 4.6 og 4.7). Dette vil kunne vise seg senere som symptomer på forgiftning av kobber og bor, og/eller som mangel av jern og mangan på grunn av det høye kobberinnholdet.

4.5 Innhold av plantenæringsstoffer i gress

Det ble undersøkt om de høye konsentrasjonene av kobber, krom og arsen kunne ha noen påvirkning på opptaket og innholdet av andre essensielle plantenæringsstoffer i raigras. Endret opptaksmønster kan føre til enten mangel eller forgiftning av disse næringsstoffene i planten, som igjen kan påvirke beitende dyr på en negativ måte.



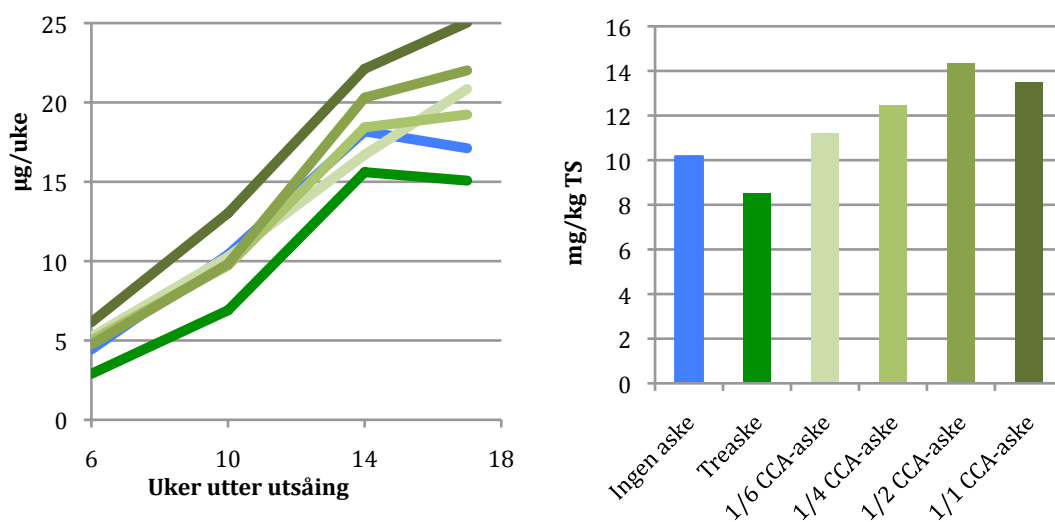
Figur 4.5 Fotografi av raigras (*Lolium perenne* sp.) som har fått ulik sammensetning av aske fra ubehandlet trevirke og trykkimpregnert trevirke. Over fra venstre: Ingen aske, treaske, 1/6 CCA-aske, 1/4 CCA-aske, 1/2 CCA-aske og 1/1 CCA-aske. Bildet er tatt 13 uker etter utsåing, tre uker etter andre innhøstingen. Under fra venstre: Ingen aske, treaske, 1/1 CCA-aske. Bildet er tatt 20 uker etter utsåing, tre uker etter fjerde innhøsting.

Asketilsetningen i dette tilfellet synes å ha ført til en liten økning av innholdet av jern, kalium, fosfor og svovel, og en liten nedgang av nikkel og sink. Disse endringene synes å skyldes asketilsetningen generelt (se vedlegg 9 for utfyllende informasjon om konsentrasjon av plantenæringsstoffene). Det var kun innholdet av bor og kobber som ble vesentlig høyere med økende konsentrasjon av aske fra trykkimpregnert trevirke.

4.6 Innhold av kobber

Etter 17 uker ble det bestemt en kobberkonsentrasjon på 13,5 mg per kg tørrstoff i planter gjødslet med aske fra trykkimpregnert trevirke mot 8,5 mg per kg tørrstoff i planter gjødslet med aske fra ubehandlet trevirke (se figur 4.6). Dette ligger rett over konsentrasjonsområdet for normalinnholdet i raigras som

ligger i området 6-12 mg per kg tørrstoff, men under grensen til kobberforgiftning i planter generelt som ligger mellom 20-25 mg per kg (Aasen 1997). Ut fra figur 4.6 kan det se ut som om kobberkonsentrasjonen i de ulike behandlingene øker over tid og at raten for økningen er uavhengig av kobberkonsentrasjonen i asken. Selv om konsentrasjonen øker noe med økt mengde kobber i vekstmediet, ser det ikke ut til å øke proporsjonalt som for bor og arsen (se figur 4.7 og 4.9).

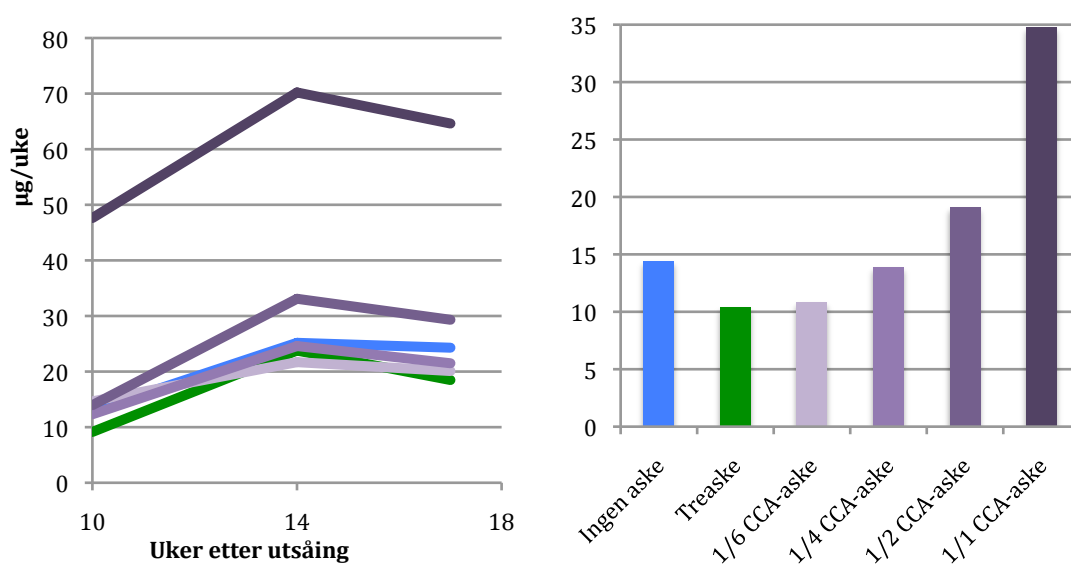


Figur 4.6 Konsentrasjonen av kobber i planter gjødslet med 10 vektprosent aske med varierende sammensetninger av aske fra trykkimpregnert trevirke og aske fra ubehandlet trevirke. Opptak vises som µg per vekstuke mellom innhøstinger, per uke etter utsåing (til venstre). Konsentrasjon vises som mg per kg tørrstoff etter 17 uker (til høyre). Analysene ble utført på gress klippet ned til 3 cm henholdsvis 6, 10, 14 og 17 uker etter utsåing.

Dersom kobberkonsentrasjonen i plantene fortsetter å øke, kan dette føre til kobberforgiftning i plantene gjødslet med de høyeste andelene av aske fra trykkimpregnert trevirke. Maksimumsinnholdet av kobber i fôrvarer er i norske forskrifter satt til 35 mg per kg, men er for sau anbefalt til 25 mg per kg (National Research 1980) da sau har lav kobbertoleranse og kan lett bli forgiftet (Elve 2009). Kobberkonsentrasjonene i raigraset var langt under disse verdiene, men på grunn av uvissheten i det endelige opptaket er det viktig å være føre var da sau i Norge beiter relativt fritt og kan komme til å beite på askegjødslende områder.

4.7 Innhold av bor

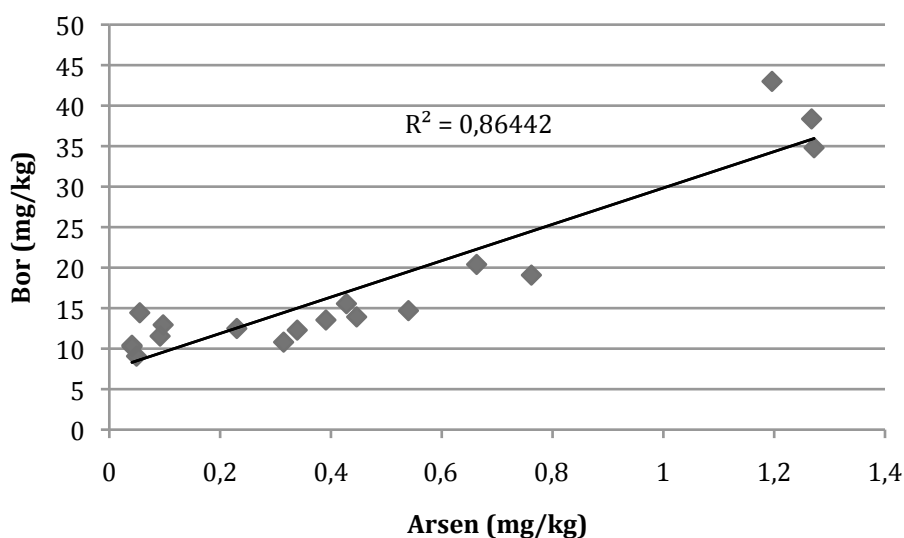
Konsentrasjonen av bor etter 17 uker ble bestemt til 35 mg per kg tørrstoff i planter gjødslet med den høyeste konsentrasjonen av aske fra trykkimpregnert trevirke, mot 10 mg per kg tørrstoff i planter gjødslet med aske fra ubehandlet trevirke. Dette er uventet da det ikke er påvist høye konsentrasjoner av bor i asken fra trykkimpregnert trevirke sammenlignet med asken fra ubehandlet trevirke (se tabell 4.2). Det er ikke kjent at høye konsentrasjoner av kobber, krom eller arsen i vekstmediet skal kunne påvirke opptaket av bor i planten, men allikevel øker konsentrasjonen av bor i gresset med økt mengde kobber, krom og arsen i vekstmediet (se figur 4.7).



Figur 4.7 Konsentrasjonen av bor i planter gjødslet med 10 vektprosent aske med varierende sammensetninger av aske fra trykkimpregnert trevirke og aske fra ubehandlet trevirke. Opptak vises som µg per vekststue mellom innhøstinger, per uke etter utsåing (til venstre). Konsentrasjon vises som mg per kg tørrstoff etter 17 uker (til høyre). Analysene ble utført på gress klippet ned til 3 cm henholdsvis 10, 14 og 17 uker etter utsåing.

Normalverdien av bor i raigras ligger mellom 6-12 mg/kg tørrstoff (Aasen 1997). Flere av behandlingene overstiger normalverdien, men også potten uten asketilsetning. Figur 4.7 kan gi inntrykk av at borinnholdet i plantene øker proporsjonalt med tilsatt kobber, krom og arseninnhold i vekstmediet. Som nevnt, skal ikke høye verdier av krom eller kobber påvirke opptaket av bor i planten. Planteopptaket av arsen og bor er ikke godt nok studert, slik at en

sammenheng her kan ikke utelukkes. Korrelasjonen mellom bor og arsen er presentert i figur 4.8.



Figur 4.8 Korrelasjonen mellom konsentrasjonen av bor og arsen i raigras (*Lolium perenne* sp) gjødslet med 10 vektprosent aske med ulik fordeling av aske fra ubehandlet trevirke og trykkimpregnert (CCA) trevirke. Verdiene er fra tre innhøstninger, henholdsvis 10, 14 og 17 uker etter utsåing.

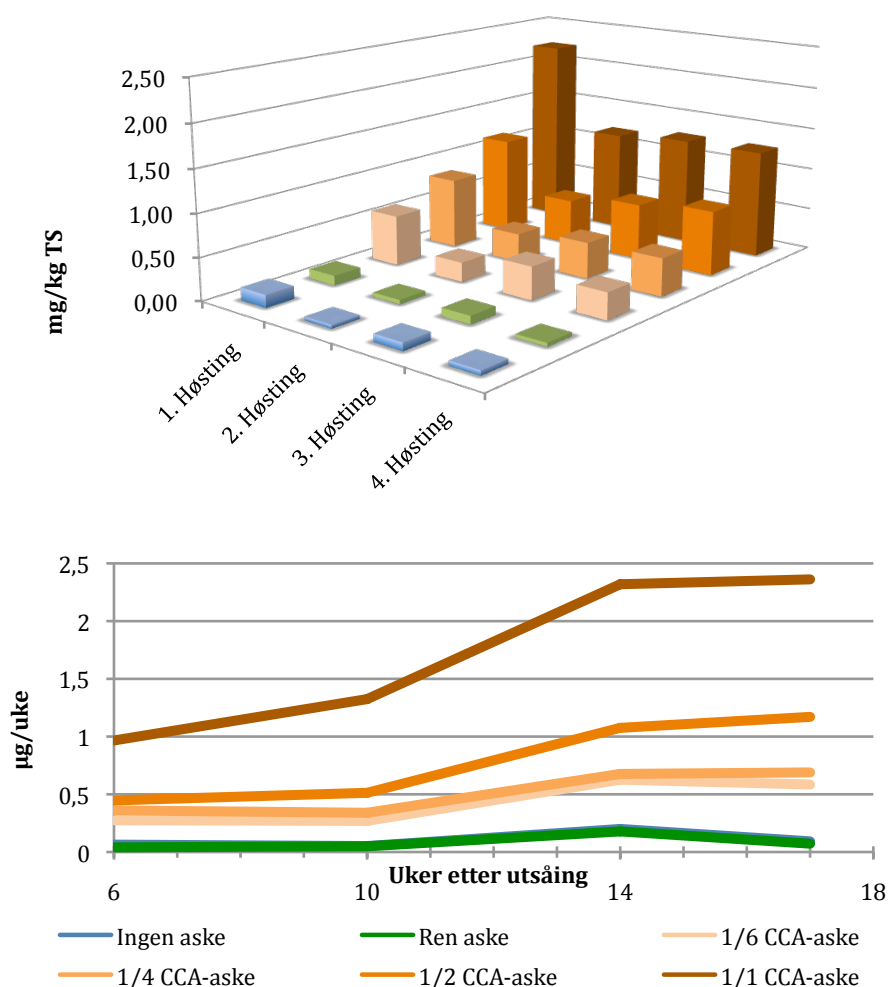
Ut i fra figur 4.8 kan det se ut som om det er en positiv korrelasjon mellom opptaket av arsen og bor i raigras. Korrelasjonsfaktoren er på 0,9 som må anses som relativt god. Arsenitt (AsIII) og udisosiert borsyre er analoge til hverandre og kan ha felles transportrute inn i planterøttene via NIPs-porinene. I så tilfelle kan det tenkes at planten tar opp overskudd av bor som en beskyttelsesmekanisme mot arsen. Dette vil være positivt så lenge boropptaket ikke fører til borforgiftning i planten. Maksimumskonsentrasjonen av bor i den totale dyredietten generelt er foreslått til 150 mg/kg (National Research 1980), slik at borinnholdet i plantene gjødslet med bare aske fra trykkimpregnert trevirke fortsatt ligger langt under denne grensen.

4.8 Innhold av arsen i gress

Totalkonsentrasjonen av arsen i gress etter hver innhøsting og opptaket per uke er presentert i figur 4.9.

Figuren tyder på at konsentrasjonen i gresset har vært høyest ved den første innhøstningen før den har gått ned og mer eller mindre stabilisert seg etter andre innhøstingen. Videre tyder figuren på at opptaket av arsen har fordoblet

seg fra første til tredje innhøsting (uke 6 til uke 14), men ser deretter ut til å ha stabilisert seg.



Figur 4.9 Over: Konsentrasjonen av arsen i raigras (*Lolium Perenne sp*) gjødslet med 10 vektprosent aske med ulike blandingsforhold mellom aske fra trykkimpregnert trevirke og ubehandlet trevirke. Innhøstingene var henholdsvis 6, 10, 14 og 17 uker etter utsåing. Under: De samme verdiene korrigert for vekten av gresset (tørrstoff) og antall uker mellom innhøstingene.

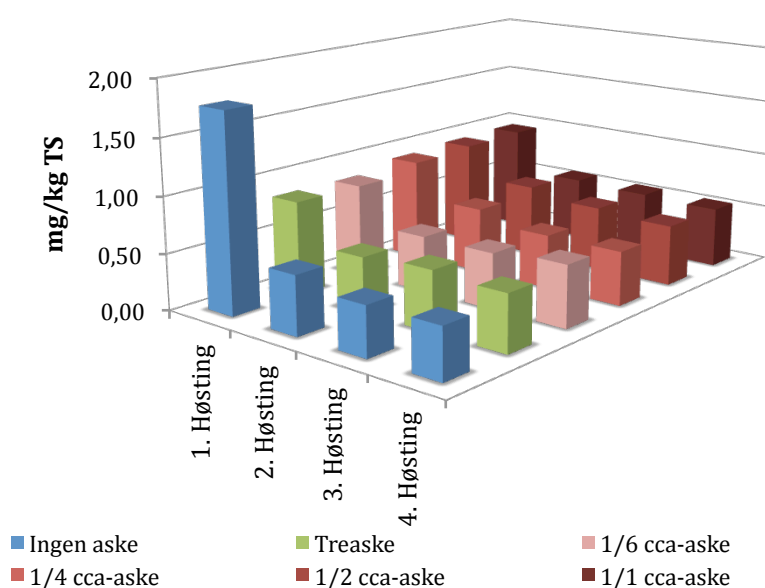
Selv om opptaket har vært lavest i begynnelsen, har det ført til de høyeste konsentrasjonene i gresset trolig på grunn av den svake veksten i begynnelsen av forsøket (se figur 4.3). Ingen av arsenkonsentrasjonene i gresset oversteg myndighetenes øvre grenseverdi for arsen i dyrefôr på 2 mg/kg⁽²⁾, selv om det var nær denne grensen ved første innhøstning. Dersom opptaket og konsentrasjonen har stabiliserer seg slik det ser ut til, kan det virke som om

² Konsentrasjonen på 2 mg/kg gjelder fôrvarer med 12 % vanninnhold.

arseninnholdet i gresset ikke vil komme til å ha noen negativ effekt på beitende dyr, men dette kan ikke slås fast på et så tidlig stadium.

4.9 Krominnhold i gress

Kromkonsentrasjonen i gresset varierte ikke mye mellom de ulike pottebehandlingene bortsett fra gresset fra potten uten asketilsetning som hadde et svært høyt innhold av krom etter den første innhøstningen (se figur 4.10).



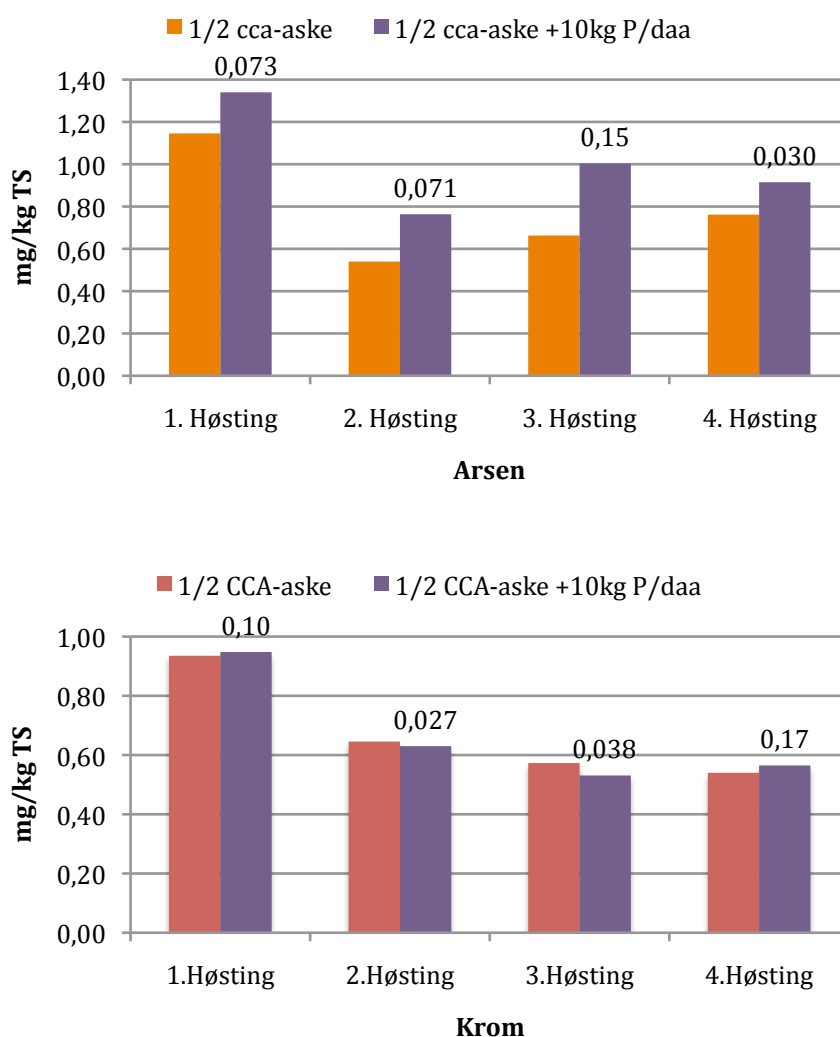
Figur 4.10 Konsentrasjonen av krom i raigras (*Lolium Perenne sp*) gjødslet med 10 vektprosent aske med ulike blandingsforhold mellom aske fra trykkimpregnert trevirke og ubehandlet trevirke. Innhøstingene var henholdsvis 6, 10, 14 og 17 uker etter utsåing.

Som for arsen var konsentrasjonen i alle pottene høyest etter første innhøsting, da veksten til gresset var minst. Et faktum at konsentrasjonen i gresset holder seg jevnt mellom de senere innhøstingene uansett konsentrasjon i vekstmediet, tyder på at plantene kontrollerer opptaket av krom til gresset etter behov.

4.10 Effekten av ekstra fosforgjødsling

Enkelte av pottene ble gjødslet med ekstra fosfor, da det i litteraturen ble foreslått at det kan minke opptaket av både arsen og krom. Ut i fra figur 4.11 ser det ikke ut som om fosforgjødselen har hatt noen påvirkning på opptaket av

krom til gresset. De små variablene kan ikke regnes å være signifikante ulike hverandre.



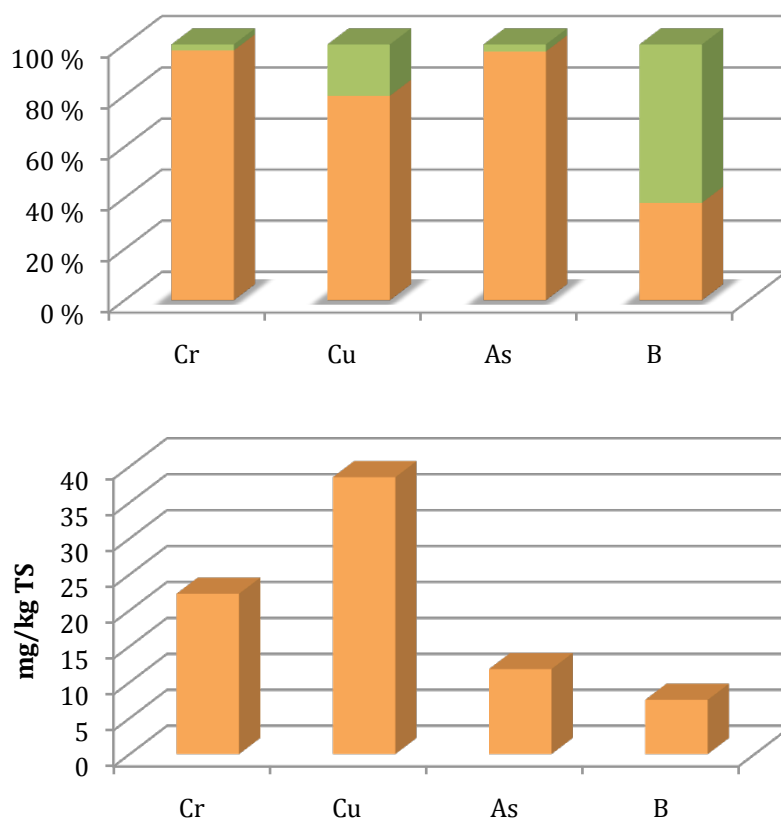
Figur 4.11 Konsentrasjon av arsen (over) og krom (under) i to ulike pottebehandlinger av raigras (*Lolium perenne* sp). Begge behandlingene er gjødslet med 10 vektprosent aske, halvt om halvt med aske fra trykkimpregnert trevirke og fra ubehandlet trevirke. En av behandlingene ble gjødslet med dobbel mengde fosfor (se kapittel 3.4). Standardavviket for en av behandlingene er gitt over stolpen.

For arsen ser det ut til at den ekstra fosforgjødslingen har ført til et økt opptak til gresset, selv om opptakstransportørene skal ha en høyere affinitet for fosfat. En forklaring på dette kan være at den ekstra tilførselen av fosfor har byttet ut noe av det overflateadsorberte arsenet fra askeresten og gjort den tilgjengelig for planteopptak. Da en slik gjødsling kan slå ut begge veier i forhold til arsenopptak, bør dette undersøkes grundig for hvert enkelt tilfelle før en eventuell fosforgjødsling settes i gang.

4.11 Fordelingen av kobber, krom og arsen i planten

Målingene som har vært diskutert så langt, har ikke vært på opptak i planten, men det som har blitt overført fra røttene til gresset. Den eneste målingen av røttene som ble gjort, stammer fra behandlingen med én del aske fra trykkimpregnert trevirke til tre deler aske fra ubehandlet trevirke.

Konsentrasjonen av kobber, krom, arsen og bor i røttene, samt den prosentvise fordelingen mellom gress og røtter, er presentert i figur 4.12.



Figur 4.12 Over: Den prosentvise fordelingen av krom, kobber, arsen og bor mellom gress klippet ned til 3 cm og røtter i raigras (*Lolium perenne sp*) gjødslet med 10 vektprosent aske der en del er aske fra trykkimpregnert trevirke og tre deler er aske fra ubehandlet trevirke. Under: Konsentrasjonen av krom, kobber, arsen og bor i de samme røttene i mg per kg tørrstoff.

Figur 4.12 (øverst) tyder på at mesteparten av det som er tatt opp av krom og arsen og store deler av kobber, befinner seg i røttene. Bor har en mer jevn fordeling mellom gress og røtter, men med den største andelen i gresset. Fordelingen av de undersøkte grunnstoffene er som forventet. Hverken kobber, krom eller arsen er særlig mobile i planten og lite vil bli overført til de

overjordiske delene. Bor derimot, følger transpirasjonsstrømmen og vil binde seg i de øvre plantedelene.

Konsentrasjonen av kobber, krom og arsen var følgelig mye høyere i røttene enn i gresset. Før røttene kunne analyseres måtte de spyles rene for jord og askepartikler. Enkelte røtter hadde også vokst gjennom jordaggregater slik at det var vanskelig å separere røttene fra vekstmediet. Derfor er det ikke usannsynlig at jord- og askepartikler har blitt analysert med asken. Dette vil i så fall gi forhøyede verdier av kobber, krom og arsen som det var rikelig av i vekstmediet.

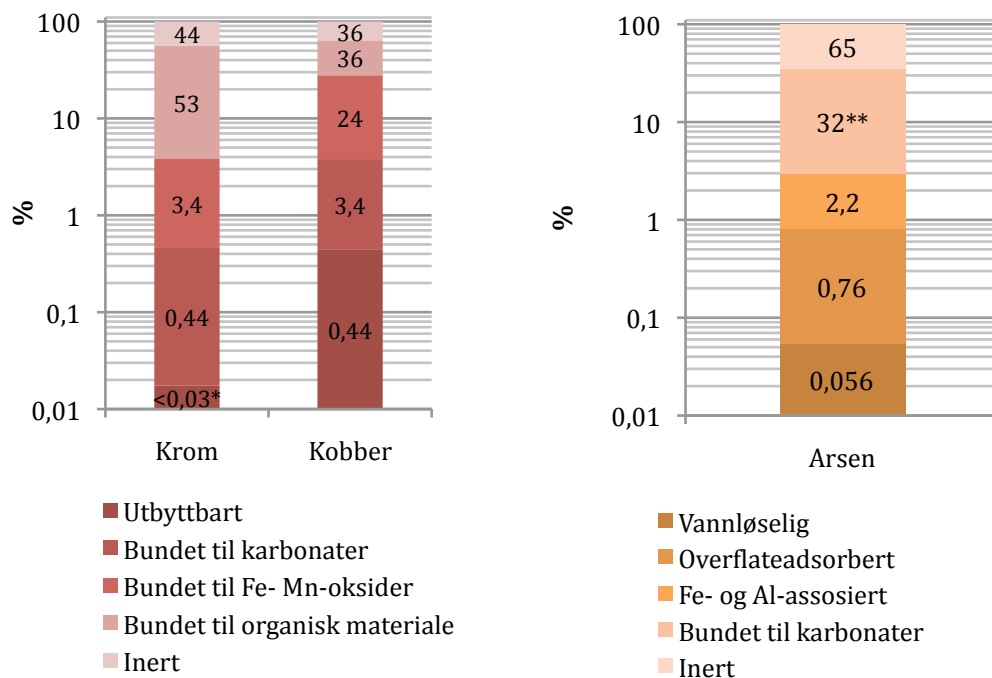
Konsentrasjonen av arsen i røttene ble målt til 12 mg per kg og overstiger myndighetenes øvre grenseverdi for arsen i dyrefôr. Dette kan være problematisk da røtter er en næringskilde for mange dyr, og ikke minst jordlevende organismer. En anbefalte maksimumskonsentrasjon av arsen i dyrefôr er foreslått til 100 mg per kg (National Research 1980). Dette er langt over den bestemte verdien, men gjelder for enkelte pattedyr slik at maksimumskonsentrasjonen for andre organismer kan være annerledes. Videre kan arsenkonsentrasjonen i de andre pottebehandlingene være mye høyere. Her er det behov for flere undersøkelser.

Høye konsentrasjoner av krom og kobber i røttene kan også by på de samme problemene og det vil være viktig å ta hensyn til grenseverdiene for toksisitet for utsatte organismer. I tillegg, vil en stor andel av organismene som har røtter som næringskilde, ha vekstmediet som habitat (meitemark, muldvarp og så videre) og bli utsatt for høye konsentrasjoner både gjennom føde og ved direkte kontakt.

Videre, er det ikke lett å si noe om konsentrasjonene av disse grunnstoffene i røttene, da det hverken er gjort målinger på de andre pottebehandlingene eller andre innhøstinger. Dette trengs det mer undersøkelser på.

4.12 Plantetilgjengelighet av arsen, krom og kobber

For å bestemme hvor mye arsen, krom og kobber som var tilgjengelig for planteopptak og dermed også for avrenning med jordvæsken, ble det utført en sekvensiell ekstraksjon av vekstmediet. Målingene av de ulike ekstraktene er presentert i figur 4.13.



Figur 4.13 Figuren viser den logaritmiske skalaen over den prosentiske fordelingen av anionet arsen (høyre i figuren) og kationene krom og kobber (til venstre i figuren) i ulike ekstraherbare fraksjoner. *Målingen ble mindre enn kvantifiseringsgrensen for krom og er beregnet ut ifra den. **Verdien er matematisk beregnet ut i fra de andre fraksjonene og totalinnholdet i vekstmediet.

Figur 4.13 viser at minimalt av krom er utbyttbart eller bundet til karbonater. Om lag 3 % er oksidbundet, 50 % til organisk materiale og mer enn 40 % er inert. Det samme gjelder for kobber, men med om lag 10 ganger høyere verdier i de tre første fraksjonene. Andelen arsen som er vannløselig eller overflateadsorbent er også minimal. Om lag 2 % er oksidbundet, 30 % karbonatbundet og mer enn 60 % er inert.

Under forholdsvis normale jordsmonnsforhold med tanke på pH og redoks, vil det trolig være kun de små fraksjonene av vannløselig og overflateadsorbent arsen, og utbyttbar og karbonatbundet krom og kobber som vil være tilgjengelig for planteopptak eller avrenning med jordvæsken. Dette utgjør om lag 1 % av arsenet, 4 % av kobberet og 0,5 % av krom i vekstmediet. Dersom pH skulle bli svært høy kan det oksidbundet arsenet byttes ut, men dette er fortsatt bare 2 %. Ved svært lav pH kan det karbonatbundne arsenet frigis og dersom den sure jorden blir vannmettet, vil de oksidbundne kationene også løses ut. Dette vil utgjøre om lag 30 % av arsenet og kobberet, men fortsatt bare 4 % av krom.

Resten av arsenet ble bestemt til å være inert og burde ikke bli tilgjengelig for planteopptak eller avrenning på svært lang tid. Biokull, som denne askeresten ligner på, er i teorien omtalt som svært motstandsdyktig mot nedbrytning og at det skal holde godt på næringsstoffer. Derfor er det ikke overraskende at så lite av det tilsatte kobber, krom og arsenet kan regnes som plantetilgjengelig. Dette betyr at askeresten kan tenkes å være en relativt god oppbevaringsmetode for kobber, krom og arsen som avfallsprodukter.

5. Konklusjon og forslag til videre arbeid

Gjødsling av raigras med aske fra trykkimpregnert trevirke ser ikke ut til å ha påvirket veksten til gresset på noen negativ måte, selv ikke ved den høyeste konsentrasjonen av kobber, krom og arsen. Veksten i pottene tilsatt aske, både med og uten cca, var noe dårligere enn i potten uten asketilsetning. Samtidig var det ikke noe forskjell mellom de ulike askebehandlingene slik at vekstreduksjonen kan trolig ikke skyldes den økte konsentrasjonen av Cu, Cr og As.

Den sekvensielle ekstraksjonen viste at svært lite av kobber, krom og arsen var plantetilgjengelig innenfor normale Eh- og pH-variasjoner og at dette kan skyldes askens egenskaper som er lik den for biokull. Biokull-liknende aske vil holde godt på næringsstoffene og frigi de langsomt slik at gjødslingseffekten blir svak, men langvarig.

Hverken kobber, krom eller arsenkonsentrasjonene i gresset overskred det som kan regnes som toksisk i dyrefôr, men kobberkonsentrasjonen økte så kraftig over tid at den kan tenkes å nå toksiske nivåer for sårbare arter slik som sau. Det virker ganske strengt å sammenligne konsentrasjonen av tungmetaller i mat som dyr finner selv, med fôrvarer som blir gitt til dyr. Ville dyr har i større grad mulighet til å variere beiteområdet sitt. Arsenkonsentrasjonen har økt med økende mengde arsen i vekstmediet, men ser ut til å stabilisere seg etter hvert slik at faren for at konsentrasjonen skal nå toksiske nivåer er mindre enn for kobber. Kromkonsentrasjonen i gresset derimot, endret seg ikke med økt konsentrasjon i vekstmediet, slik som var tilfellet med kobber og arsen.

Borkonsentrasjonen i gresset viste seg å øke med økt mengde arsen i vekstmediet. Det var også en positiv korrelasjon mellom bor- og arsenkonsentrasjonen i gresset. Dette kan tyde på at raigras bruker bor som en forsvarsmekanisme mot arsenforgiftning, men dette må undersøkes nærmere.

Ekstra fosforgjødsling viste seg å ikke påvirke konsentrasjonen av krom i gresset. Kromkonsentrasjonen var uansett stabil uavhengig av kromkonsentrasjonen i vekstmediet. Muligens kan fosfor ha hatt en påvirkning

på opptaket av krom i røttene, men dette må undersøkes nærmere. Arsenkonsentrasjonen i gresset viste seg å øke med ekstra fosforgjødsel, trolig på grunn av at fosfor har byttet ut noe av utbyttbart arsen i vekstmediet og gjort det plantetilgjengelig.

Det viste seg å være relativt høye verdier av kobber, krom og arsen i røttene sammenlignet med bladene. Dette kan få negative konsekvenser for dyr som har røtter som en del av dietten. Da det bare ble sett på røttene fra behandlingen med en fjerdedels aske fra trykkimpregnert trevirke, og bare én gang etter ti uker, er det vanskelig å si noe om askens effekt på røttene over tid og opptaket av kobber, krom og arsen med økt konsentrasjon av disse stoffene i vekstmediet. Dette trengs det også mer forskning på.

Det er mye som tyder på at aske fra trykkimpregnert trevirke kan brukes som jordforbedrende middel for å tilbakeføre noen av plantenæringsstoffer og spare samfunnet for nok et kostbart avfallsprodukt. Før dette kan gjennomføres, kreves det som nevnt forsøk som får gå over lenger tid for å dokumentere langtidseffektene av en slik tilsetning. Det må også forskes mer på opptak og konsentrasjoner i røttene da det er der de høyeste konsentrasjonene vil være. Samtidig er det viktig å undersøke opptaket i andre typer planter og organismer slik som sopp, meitemarker og mikroorganismer som er viktige nøkkelarter i økosystemet.

Med de regelverkene som finnes i Norge i dag, blir det vanskelig å gjennomføre en tilbakeføring av askeresten. Det kan virke som om forskriftene har satt maksimumskonsentrasjonen av tungmetaller utelukkende som en totalkonsentrasjon for toksisitet av hvert enkelt metall, uten å ta hensyn til hva som faktisk er tilgjengelig for opptak og avrenning. Risikoen for at en forurensning skal gi en negativ effekt i flora og fauna avhenger av spesieringen til metallet, som igjen er med på å bestemme toksisiteten. Da spesieringen påvirkes av mange ulike fysiske, kjemiske og biologiske faktorer, burde forskriftene ha blitt skrevet om til å inkludere flere av disse.

I alle tilfeller vil verden være mer kompleks enn det våre forskrifter kan håpe på å bli. Uansett er det viktig å følge føre-var-prinsippet som i dette tilfelle vil

innebære å bruke mindre aske per areal eller å blande ut asken med aske fra ubehandlet trevirke for å påse at miljøhensynet blir tilstrekkelig ivaretatt.

6. Kilder

- Aasen, I. (1997). *Mangelsjukdomar og andre ernæringsforstyrrelser hos kulturplanter: årsaker - symptom - rådgjerder*. [Oslo]: Landbruksforl. 95 s.
- Arizona Cooperative Extension (red.). (1998). *Arizona master gardener manual*.
- Bhattacharya, P., Mukherjee, A. B., Jacks, G. & Nordqvist, S. (2002). Metal contamination at a wood preservation site: characterisation and experimental studies on remediation. *Science of the Total Environment*, 290 (1-3): 165-180.
- Boss, C., B. & Fredeen, K., J. (1997). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Perkin Elmer (red.): Perkin Elmer.
- Brady, N. C. & Weil, R. R. (2004). *Elements of the nature and properties of soils*. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall. 606 s.
- Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A. & Joseph, S. (2007). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45 (8): 629-634.
- Di Blasi, C. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (1): 47-90.
- Elve, B., E. (2009). *Kobber (Cu) i fôr til storfé, geit og sau: Felleskjøpet*. Tilgjengelig fra: <http://www.fkra.no/droevtygger/kobber-cu-i-for-til-storfe-geit-og-sau-article902-209.html> (lest 04.05).
- Gaskin, J. W., Steiner, C., Harris, K., Das, K. C. & Bibens, B. (2008). Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the Asabe*, 51 (6): 2061-2069.
- Gjengedal, E. (2008). *Prøvetaking, prøveopparbeiding og bestemming av enkle fysikalsk-kjemiske variable*. Institutt for plante- og miljøvitenskap (red.): Universitetet for Miljø- og biovitenskap.
- Gjengedal, E. (2009). *Personlig meddelelse*. Institutt for Plante- og Miljøvitenskap, Universitetet for Miljø- og Biovitenskap, Ås.
- Gleyzes, C., Tellier, S. & Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 21 (6-7): 451-467.
- Harstad, H., Ø. (2006). *Hva skjer med impregnert trevirke? I: NIR* (red.). Kristiansund: NIR. Tilgjengelig fra: <http://www.nir.no/artikkel.aspx?AId=467&back=1&Mid1=160&Mid2=330&Mid3=331> (lest 7.3).
- Hartley, W. & Lepp, N. W. (2008). Effect of in situ soil amendments on arsenic uptake in successive harvests of ryegrass (*Lolium perenne* cv Elka) grown in amended As-polluted soils. *Environmental Pollution*, 156 (3): 1030-1040.
- Helgeland Avfallsforedling IKS. (2010). *Hva er farlig avfall?*: Helgeland Avfallsforedling IKS. Tilgjengelig fra: <http://www.haf.no/public.aspx?pageid=37084> (lest 7.3).
- Helsen, J., Van den Bulck, E., Van Bael, M. K. & Mullens, J. (2003). *Arsenic release during pyrolysis of CCA treated wood waste: current state of knowledge*: Elsevier Science Bv. 613-633 s.
- Helsen, L. & Van den Bulck, E. (2001). *Low-temperature pyrolysis as a possible technique for the disposal of CCA treated wood waste: metal behaviour*. Heverlee: Katholieke Universiteit Leuven, Department of Mechanical Engineering. 16 s.

- Hildonen, H., Rød, K., O., Norheim, A., Heyerdahl, P. H. & Gjengedal, E. (2010). *Plant-Availability of Trace Elements in Soil Fertilized with Ash Residue of Microwave-Pyrolysed Contaminated Feedstock*. Institutt for plante- og miljøvitenskap & Institutt for matematiske og teknologiske fag (red.). Ås: Universitetet for miljø- og biovitenskap.
- Hjellnes COWI AS. (2001). Impregnert trevirke som avfall, Klassifisering og disponering. Oslo. 47 s.
- Hynönen, T., Moilanen, M., Makkonen, T., Äijälä, O. & Häggman, B. (2008). Gödsling med aska. I: Makkonen, T. (red.). Tapiio: Skogbrukets utvecklingscentral. 28 s.
- Jensen, K. A. (2009). *Induktiv Koblet Plasma Massespektrometri*: Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap, Ås.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2001). *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, Fla.: CRC Press. 413 s. s.
- Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T. & Imamura, Y. (2004). Two possible pathways for the release of arsenic during pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. *Journal of Hazardous Materials*, 113 (1-3): 249-254.
- Krogstad, T. (2004). *Beskrivelse av metoder til emnet. JORD 212. Jordanalyser*. Institutt for plante- og miljøvitenskap (red.). Ås.
- Landbruks- og matdepartementet. (2003). *Forskrift om gjødselvarer mv. av organisk opphav*.
- LGC. (2000). *Certificate of Measurement, River Sediment, Certified Reference Material LGC6187*. Teddington: LGC.
- Lohne, S. (2009). *Metodeutvikling på ICP-OES*: Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap, Ås.
- Lovdata. (2004). *Forskrift om begrensning i bruk av helse- og miljøfarlige kjemikalier og andre produkter (produktforskriften)*. Tilgjengelig fra: <http://www.lovdata.no/cgi-wift/ldles?doc=/sf/sf/sf-20040601-0922.html> (lest 26.01).
- McDonald, D. (2009). *Soil Organic Matter*. Hobart: Department of Primary Industries, Parks, water and Environment,. Tilgjengelig fra: <http://www.dpiw.tas.gov.au/inter-nsf/WebPages/TPRY-5YW6YZ?open> (lest 10.05).
- Miljøverndepartementet. (2008). *Forbud mot deponering av nedbrytbart avfall*. Oslo: Regjeringen.no,. Tilgjengelig fra: <http://www.regjeringen.no/nb/dep/md/presesenter/pressemeldinger/2008/orbud-mot-deponering-av-nedbrytbart-avf.html?id=520348> (lest 6.3).
- Miura, M., Kaga, H., Sakurai, A., Kakuchi, T. & Takahashi, K. (2004). Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (1): 187-199.
- National Research, C. (1980). *Mineral tolerance of domestic animals*. Washington, D.C.: National Academy of Sciences. vii,577 s. s.
- Ng, J., Gomez-Camirero, A., Howe, P., Hughes, M., Kenyon, E., Lewis, D. R., Moore, M., Aitio, A. & Becking, G. (2001). Arsenic and arsenic compounds. Geneva: WHO.
- Rindal, B., B. (2007). Mikrobølgepyrolyse av Trykkinpregnert Trevirke for Produksjon av Bioolje - Foredling av Arsen, Krom, Kopar i Tørrstoff- og Væskefraksjon Avhengig av Pyrolysetemperatur. *UMB*.
- Rindal, B., B., Gjengedal, E., Gilpin, G. & Heyerdahl, P. (2007). *Arsenic, chromium and copper in products from microwave-heating pyrolysis of cca contaminated wood*

- waste. Institutt for plante- og miljøvitenskap & Institutt for matematiske og teknologiske fag (red.). Ås: Universitetet for miljø og biovitenskap.
- Rød, K., O. (2010). *Plantetilgjengelighet av kadmium i jord gjødslet med aske fra mikrobølgepyrolysert forurenset halm*. Ås: Universitet for Miljø- og Biovitenskap, Institutt for Plante- og Miljøfag. 70 s.
- Sanchez, M. E., Lindao, E., Margaleff, D., Martinez, O. & Moran, A. (2009). Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 (1-2): 142-144.
- SLU. (1995a). *Certificate, Energy Grass (Phalaris arundinaceae L.), Reference Material NJV 94-4*. Department of Agricultural Research for Northern Sweden (red.). Umeå: Swedish University of Agricultural Sciences.
- SLU. (1995b). *Certificate, Wood Fuel reference Material NJV 94-5*. Department of Agricultural Research for Northern Sweden (red.). Umeå: Swedish University og Agricultural Sciences.
- Statens Forurensningstilsyn. (2009a). *Arsen*: Statens Forurensningstilsyn. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Noen-farlige-kjemikalier/Arsen/> (lest 08.01).
- Statens Forurensningstilsyn. (2009b). *Kobber*. I: Statens Forurensningstilsyn (red.): Statens Forurensningstilsyn. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Noen-farlige-kjemikalier/Kobber/#B> (lest 08.01).
- Statens Forurensningstilsyn. (2009c). *Krom*: Statens Forurensningstilsyn,. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Noen-farlige-kjemikalier/Krom/> (lest 08.01).
- Steinnes, E. & Salbu, B. (1995). *Trace elements in natural waters*. Boca Raton, Fla.: CRC Press. 302 s. s.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. (1979b). Sequential Extraction Procedure for the Speciation og Particulate Trace-Metals *Analytical Chemistry*, 51 (7): 844-851.
- VKI. (2004). *Certificerede Reference Materialer, Slam og Jord*: Eurofins A/S.
- Wang, X., Ma, L. Q., Rathinasabapathi, B., Liu, Y. G. & Zeng, G. M. (2010). Uptake and translocation of arsenite and arsenate by *Pteris vittata* L.: Effects of silicon, boron and mercury. *Environmental and Experimental Botany*, 68 (2): 222-229.
- Wang, X. H., Chen, H. P., Ding, X. J., Yang, H. P., Zhang, S. H. & Shen, Y. Q. (2009). Properties of gas and char from microwave pyrolysis of pine sawdust. *Bioresources*, 4 (3): 946-959.
- WSC. (2004). *certificate of Certified Reference Materials, NCS DC 73347 - NCS DC 73351*. Beijing: China National Analysis Center for Iron and Steel.
- Zhao, F. J., Ma, J. F., Meharg, A. A. & McGrath, S. P. (2009). Arsenic uptake and metabolism in plants. *New Phytologist*, 181 (4): 777-794.

Vedlegg

Vedlegg 1 Tabellen viser konsentrasjonssammensetningen av kalibreringsstandardene brukt for å analysere prøver av aske, trykkimpregnert trevirke, gress, røtter og ulike trinn fra sekvensiell ekstraksjon av kationer og anioner. Verdiene er i mg/l. 2 verdier separert med "/" indikerer at det har blitt brukt 2 ulike konsentrasjoner.

Standard-løsning	Aske		CCA-impregnert trevirke		Gress og røtter		Sekvensiell ekstraksjon	
	Std 1	Std 2	Std 1	Std 2	Std 1	Std 2	Std 1	Std 2
Fe	5				5			
Zn	5				5			
Mg	10				10			
S	10				10			
P	50				50			
Ca	100				100			
K	100				100/400			
Cu		0,5	10	1		0,5/1	10	1
Cr		1	10	1		1	10	1
Mn		1				1		
As		1	10	1		1	10	1

Vedlegg 2 Tabellen viser ulike kriterier for optimal analyse ved Elan 6000 Series, ICP-MS.

Parameter	Kriterium
Bakgrunn	<30 cps ved masse 220
Rh sensitivitet	>150 000 cps
Mg sensitivitet	>20 000 cps
Pb sensitivitet	>100 000
CeO/Ce	≤0,03
Ba ⁺⁺ /Ba ⁺	≤0,03

Vedlegg 3.1 Ulike jordparametre for siltjorden "Qvale". Analysene er utført med ICP-OES ved instituttet for plante- og miljøfag ved Universitetet for Miljø- og biovitenskap.

Jordparameter	Benevning	"Qvale" fra Romerike
Volumvekt	kg/l	1,08
Glødetap	%	5,27
Total C	%	2,5
Total N	%	0,15
pH		6,1
P-AL	mg/100 g	11
K-AL	mg/100 g	11
Mg-AL	mg/100 g	7
Ca-AL	mg/100 g	127
Na-AL	mg/100 g	1,6
K-HNO ₃	mg/100 g	33
Leire	%	7
Silt	%	81
Sand	%	12

Vedlegg 3.2 Totalinnhold av ulike grunnstoff i siltjorden "Qvale". Analysene er utført med ICP-OES ved instituttet for plante- og miljøfag ved Universitetet for Miljø- og biovitenskap.

Analytt	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Zn
	g/kg	g/kg	mg/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
Qvale	15,6	5,5	6,5	15,0	3,4	3,2	0,17	0,18	0,53	0,027

Vedlegg 4.1 Tabellen viser hvilke sertifiserte referansematerialer (SRM) som er brukt under forsøket. Til hvert SRM er det listet opp det sertifiserte området for de bestemte analyttene, samt gjennomsnittet og standardavviket for alle målingene som har blitt gjort. Se vedlegg 4.2 for oversikt over hvilke grunnstoff som er bestemt på hvilket instrument.

Analytt	Energy grass NJV 94-4		Wood fuel NJV 94-5	
	Sertifisert område	Gjennomsnitt og SD (n=4)	Sertifisert område	Målt verdi (n=1)
As (mg/kg)	0,4 ±0,12	0,4±0,10	0,8±0,24	0,8
Ca (%)	0,21±0,0128	0,210±0,0082	0,35±0,022	0,32
Cr (mg/kg)	3,4±0,68	3,8±0,10	0,8±0,30	1,0
Cu (mg/kg)	6,8±0,46	7,30±0,083	2,2±0,30	2,0
Fe (%)	0,106±0,0063	0,12±0,011	0,007±0,0016	0,0067
K (%)	0,38±0,021	0,375±0,0053	0,09±0,017	0,11
Mg (%)	0,088±0,0074	0,094±0,0079	0,030±0,0018	0,033
Mn (%)	0,016±0,0016	0,013±0,0072	0,021±0,0038	0,017
P (%)	0,109±0,0090	0,115±0,0038	0,021±0,0028	0,022
S (%)	0,132±0,0097	0,145±0,0040	0,018±0,0039	0,017
Zn (mg/kg)	42±4,2	44,5±0,63	38±8,5	39

DC 73348 Bush branches and leaves			DC73350 Leaves of poplar	
Analytt	Sertifisert område	Gjennomsnitt og SD (n=3)	Sertifisert område	Gjennomsnitt og SD (n=3)
As µg/g	0,95±0,12	0,928±0,0036	0,37±0,09	0,38±0,031
B µg/g	34±7	39,1±0,87	53±5	64,3±0,40
Ca	2,22±0,13	2,30±0,069	1,81±0,13	1,79±0,078
Cr µg/g	2,3±0,3	2,22±0,023	0,55±0,07	0,8±0,10
Cu µg/g	5,2±0,5	4,98±0,017	9,3±1,0	9,0±0,12
Fe µg/g	1020±67	1020±15	274±17	247±30
K %	0,85±0,05	0,88±0,023	1,38±0,07	1,45±0,042
Mg %	0,287±0,018	0,295±0,0091	0,65±0,05	0,65±0,025
Mn µg/g	58±6	60±3,1	45±4	45±2,8
Mo µg/g	0,26±0,04	0,31±0,033	0,18±0,01	0,21±0,026
Ni µg/g	1,7±0,4	1,85±0,083	1,9±0,3	1,5±0,68
P µg/g	830±40	840±22	1680±60	1650±39
S %	0,32±0,03	0,345±0,0059	0,35±0,04	0,36±0,012
Zn µg/g	20,6±2,2	21,3±0,88	37±3	37,2±0,59
QC LOAM SOIL A			River sediment LGC6187	
Analytt	Indikert verdi	Gjennomsnitt (n=2)	Sertifisert område	Gjennomsnitt (n=2)
As mg/kg	5	12 (OES) 4,3 (MS)	24,0±3,2	23,4 (OES og MS)
Cr mg/kg	10	26 (OES)	2,7±0,3	90,3 (OES)
Cu mg/kg	10	10 (OES)	84,0±9,4	78,0 (OES)

Vedlegg 4.2 Tabellen viser hvilke grunnstoff som har blitt bestemt og hvilken analysemetode som er brukt.

Grunnstoff	Instrument
As	ICP-MS/ICP-OES
B	ICP-MS
Ca	ICP-OES
Cr	ICP-MS/ICP-OES
Cu	ICP-MS/ICP-OES
Fe	ICP-OES
K	ICP-OES
Mg	ICP-OES
Mn	ICP-OES
Mo	ICP-MS
Ni	ICP-MS
P	ICP-OES
S	ICP-OES
Zn	ICP-OES

Vedlegg 5 Tabellen viser det relative standardavviket (%) av ulike analytter for gress og røtter fra potten gjødslet med 1 til 4 cca-aske. n betyr antall parallelle prøver.

Analytt	1.Høsting n=5	2.Høsting n=5	3.Høsting n=3	4.Høsting n=3	Røtter n=7
As	11	7,8	8,0	7,8	11
B		8,2	15	8,5	2,8
Ca	1,2	6,5	4,3	3,4	
Cr	6,4	5,2	11	5,7	8,6
Cu	3,5	4,3	7,9	1,3	4,7
Fe	7,2	6,2	1,3	1,9	
K	2,9	6,9	2,7	5,3	
Mg	1,8	7,8	11	16	
Mn	13	11	13	15	
Mo			3,3	4,8	
Ni			10	1,4	
P	9,3	10	9,0	5,3	
S	2,0	8,1	7,2	0,62	
Zn	8,8	4,7	2,3	4,2	

Vedlegg 6 Gjennomsnittlig konsentrasjon og standardavvik av enkelte plantenæringsstoffer og sporstoffer i aske fra rent trevirke og i aske fra cca-impregnert trevirke, samt beregnet konsentrasjon i askeblandinger for ulike behandlingsledd i potteforsøk (g/kg). i.b betyr ikke bestemt.

Analytt	Ren aske:	CCA-aske:						Faktor
	gjennomsnitt og SD (n=3)	gjennomsnitt og SD (n=3)	0	1/6	1/4	1/2	1/1	
As	0,0089±0,00094	2,43±0,0038	0,0089	0,4	0,6	1,2	2,4	270
Ca	2,88±0,090	2,15±0,026	2,88	2,76	2,70	2,52	2,15	0,747
Cr	0,015±0,0026	3,05±0,035	0,015	0,5	0,8	1,5	3,1	210
Cu	0,018±0,0012	3,85±0,040	0,018	0,66	0,98	1,9	3,9	220
Fe	0,21±0,056	0,19±0,032	0,21	0,20	0,20	0,20	0,19	0,90
K	2,09±0,037	0,517±0,0057	2,09	1,83	1,70	1,30	0,52	0,25
Mg	0,85±0,017	0,460±0,0038	0,85	0,78	0,75	0,65	0,46	0,54
Mn	0,37±0,011	0,099±0,0023	0,37	0,33	0,30	0,23	0,10	0,27
Na	0,087±0,013	0,137±0,0024	0,087	0,095	0,10	0,11	0,14	1,6
P	0,362±0,0059	i.b	0,36	-	--	--	--	--
S	0,080±0,0023	0,140±0,0040	0,080	0,090	0,095	0,11	0,14	1,8
Zn	0,055±0,0017	0,16±0,011	0,055	0,073	0,082	0,11	0,16	2,9

Vedlegg 7 Vekst av raigras (*Lolium perenne* sp.) i gram tørrstoff per antall vekstuker etter utsåing (1.Høsting) eller innhøsting (2 til 4.Høsting). 1.Høsting var etter 6 uker, 2.Høsting etter 10 uker, 3.Høsting etter 14 uker og 4.Høsting etter 17 uker.

Behandling	1.Høsting (g/uke)	2.Høsting (g/uke)	3.Høsting (g/uke)	4.Høsting (g/uke)
Ingen aske	0,43	1,3	2,2	1,7
Treaske	0,35	1,0	1,8	1,8
1/6 CCA-aske	0,46	1,2	1,6	1,9
1/4 CCA-aske	0,43±0,046*	1,0±0,12*	1,6±0,11 [^]	1,5±0,22 [^]
1/2 CCA-aske	0,39	1,0	1,6	1,5
1/2 CCA-aske	0,48±0,041*	1,31±0,046*	1,62±0,090*	1,6±0,15*
+P-gjødsel				
1/1 CCA-aske	0,44	1,1	1,8	1,9

*n=5

[^]n=3

Vedlegg 8 Vannforbruket i tilsatt dl til de ulike pottebehandlingene. Tidspunktene er 3 uker etter utsåing og 2 uker etter henholdsvis 1. 3. og 4.Høsting. Enkelte av pottebehandlingene har beregnet standardavviket på tilsatt volum vann.

Behandling	Tilsatt volum vann (dl)			
	Utsåing	1.Høsting	3.Høsting	4.Høsting
Ingen aske	2,4	3,0	5,9	4,0
Treaske	2,1	2,4	5,4	5,0
1/6 CCA-aske	2,3	3,5	6,8	4,6
1/4 CCA-aske	2,22±0,084*	2,9±0,25*	5,3±0,76 [^]	4,5±0,17 [^]
1/2 CCA-aske	2,3	2,9	5,5	4,6
1/2 CCA-aske +P-gjødsel	2,3±0,25*	3,5±0,24*	4,8±0,62*	4,0±0,15*
1/1 CCA-aske	2,4	3,0	5,8	4,4

*n=5

[^]n=3

Vedlegg 9 Innhold av noen essensielle plantenæringsstoffer i raigras (*Lolium perenne* sp.) i potteforsøk der de øverste 5 cm av vekstmediet er tilsatt 10 vektprosent aske fra enten mikrobølgepyrolysert ubehandlet trevirke (Treaske) eller fra cca-impregnert trevirke (cca-aske). "Ingen aske" viser til potte uten asketilsetning. Analysene ble utført ved tredje innhøsting, 14 uker etter utsåing. "Normal" viser normalt innhold av næringsstoff i raigras i stengel med blad ved begynnende blomstring, kuttet 5 cm over bakken (Aasen 1997). i.b betyr ikke bestemt.

Næringsstoff	Normal	Ingen aske n=1	Treaske n=1	cca-aske n=5
B (mg/kg)	6-12	12	13	38,4±0,86
Ca (g/kg)	6-12	12	11	13,0±0,22
Cu (mg/kg)	6-12	8,3	8,5	12,1±0,10
Fe (mg/kg)	50-250	64	72	75,0±0,66
K (g/kg)	25-35	44	61	52,0±0,66
Mg (g/kg)	2,0-5,0	3,0	2,6	3,32±0,051
Mn (mg/kg)	40-150	9	9	10,1±0,11
Mo (mg/kg)	0,15-0,50	1,4	1,6	1,75±0,045
Ni (mg/kg)	i.b	0,58	0,48	0,45±0,019
P (g/kg)	3,5-5,0	1,8	2,2	2,02±0,025
S (g/kg)	i.b	3,3	4,1	4,21±0,042
Zn (mg/kg)	20-50	36	33	33,7±0,57

Vedlegg 10 Poster "Plant-Availability of Trace Elements in Soil Fertilized with Ash Residue of Microwave-Pyrolysed Contaminated Feedstock" presentert ved det 3. Nasjonale Miljøtoksikologisymposiumet (3rd Norwegian Environmental Toxicology Symposium – 3. NETS) 2010, Bergen.

Hannah Hildonen¹, Karoline Ottestad Rød¹, Arnstein Norheim², Petter H. Heyerdahl² and Elin Gjengedal

¹Department of Plant and Environmental Sciences, Norwegian University of Life Sciences, N-1432 Aas, Norway

²Department of Mathematical Science and Technology, Norwegian University of Life Sciences, N-1432 Aas, Norway

Introduction

Microwave pyrolysis (MWP) is suggested as a promising method to convert waste materials into fuels. After ban of trading and depositing copper, chrome and arsenic (cca-) treated wood products, and eventually depositing organic wastes in general, the amount of waste from these products are expected to increase significantly during the years to come. In order to develop MWP to be a sustainable technology for material conversion and fuel recovery it is necessary to identify the sinks for the inorganic pollutants. The Norwegian Climate and Pollution Agency include both As, Cr, and Cd in the list of prioritised hazardous substances.

The scope of the present work is limited to investigate the potential and safety of recycling the pyrolysis ash residue as a fertilizer in forestry. Will the hazardous elements be available for plant uptake and thus to animals grazing the forest floor vegetation?

Method

Dried cca-treated wood, was milled and homogenized. About 200 g of fragmented wood was pyrolyzed in a small-scale microwave pyrolysis oven. Dried and milled straw was added additional cadmium, then dried again, and finally homogenized before pyrolysis. In the present work the pyrolysis process temperature was set to 400 °C; sufficient low to retain the contaminants in the ash residue and secure an adequate fuel quality.

After MWP the plant-availability of (i): Cd, and (ii): Cu, Cr, and As in soil fertilized with contaminated ash was investigated in two similar pot growth experiments. The two different ash residues were applied to ryegrass (*Lolium sp.*) grown in moraine soil.

Ryegrass was harvested after 6 weeks and further on in 4 weeks intervals. The increment of growth and the corresponding content of nutrients and metals were determined in pots with different concentrations of hazardous trace elements. After 10 weeks 2 pots were subjected to a sequential chemical extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.



Figure 1. Ryegrass (*Lolium sp.*) is a common grazing crop as well as cover plant to create parkland.

Results and Discussion

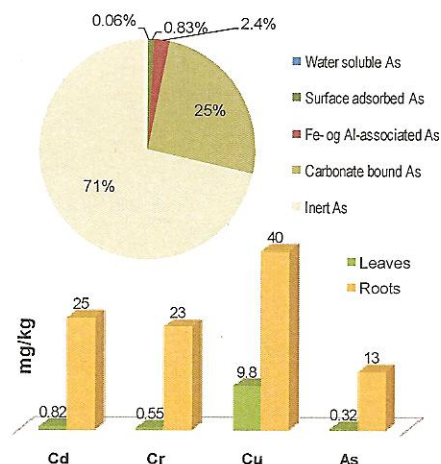


Figure 2. A five step sequential extraction scheme (Hartley & Lepp, 2008) showed strong binding (96 %) between arsenic and biochar. Less than 4 % of As is actually available for plant uptake.

Figure 3. Translocation of metals from root to leaves (mg/kg). Pot receiving biochar containing 1/1 Cd (i.e. 400 mg Cd/kg soil) and 1/4 cca (i.e. 67 mg Cr, 84 mg Cu, 53 mg As per kg soil) respectively.

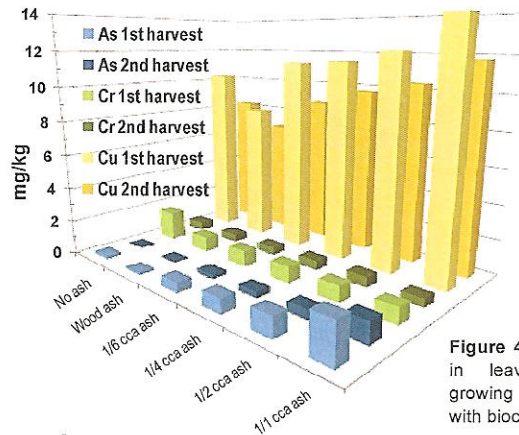
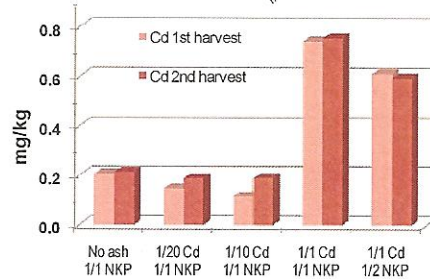


Figure 4. Uptake of metals in leaves of ryegrass growing in pots fertilized with biochar from



a) cca-treated wood; all pots with 1/1 NKP, 1/1 cca ash equals 266mg Cr, 335mg Cu, 211mg As per kg soil and

b) straw contaminated with cadmium; 1/1 Cd equals 400 mg Cd/kg soil. NKP is nitrogen, potassium and phosphorus fertilizer.

A decreased content of metals in second harvest may be explained by enhanced growth, increasing from 0.4 g/week the first 6 weeks to about 1 g/week the last 4 weeks. Ryegrass cultivated on cca biochar showed a rapid germination and more efficient growth compared with biochar from straw. This, probably due to the increase in soil pH from about 6.5 to 8.2 after mixing with biochar from straw, while addition of cca biochar did not alter soil pH.

Accumulation of metals in ryegrass was low, with roots containing the greatest quantities of metals (fig. 3). No element exceeded limits for metals in grass fodder (Regulation given in Lovdata).

Considering As, a strong bonding between metal and biochar was demonstrated in the sequential extraction scheme (fig.2). A comparison of the speciation results with the actual plant content of metals (fig. 4) show a transfer coefficient (leaves/soil ratio) of 0.2 % for Cd, 1 % for As, 0.4 % for Cr, and 4 % for Cu in ryegrass grown on the most polluted biochar mixed with moraine soil and harvested after 6 weeks.

Conclusion and Continuation

Soil nutrient depletion is a common consequence of intensive forestry. The possibility of returning ash residues to forest grounds, e.g. in cultivation of energy forest, and thus converting a costly waste product into a valuable resource of fertilizer, could be an important step towards a sustainable future.

MWP biochar show a strong detention of metals. No element exceeded the limits for metals in grass fodder. Still, the uptake of hazardous trace elements vary among species. Thus a continuation of the present study with plant growth trials including other test species as well as significance of mycorrhiza is suggested.

References

Hartley, W. & N.W. Lepp (2008) Effect of *in situ* soil amendments on arsenic uptake in successive harvests of ryegrass (*Lolium perenne cv Eika*) grown in amended As-polluted soils *Environmental Pollution* 156, 1030-1040.