

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP



## Forord

Denne mastergradsoppgaven er utført ved Universitetet for Miljø- og Biovitenskap (UMB) på Ås, Institutt for plante- og miljøvitenskap (IPM) fra august 2009 til mai 2010, og teller 60 studiepoeng. Veilederen min igjennom arbeidet har vært 1. amanuensis Elin Gjengedal.

I april 2009 kontaktet jeg Elin, usikker på hva jeg ville skrive om. Jeg har alltid hatt interesse for uorganisk kjemi, og etter et kurs i bioenergi syntes jeg det virket som et spennende fagfelt. Hun var engasjert og hadde mange ideer, noe som raskt smittet over. Jeg vil takke Elin spesielt fordi hun har vært en fantastisk veileder.

Jeg vil også benytte anledningen til å takke Solfrid Lohne og Maria Hestholm Hillersøy (student) for alle de lange dagene på lab-en, Kurt Johansen og Tore Krogstad som har hjulpet til med vekstforsøket og Karl Andreas Jensen som hjalp til med å løse oppstartsproblemer forbundet med mikrobølgepyrolyseringen og tilførsel av kadmium til halm. De overnevnte tilhører IPM.

Takk til Toril Trædal på Vollebekk for hjelp med høsting og behandling av halm.

Det har vært en veldig lærerik og til tider svært utfordrende periode. Alt i alt har det vært en veldig spennende oppgave å skrive fordi det binder mange fagfelt sammen.

Et stipend fra Norsk Kjemisk Selskap (faggruppen for analytisk kjemi) ga meg sjansen til å reise på miljøtoksikologi konferanse (3. Norwegian Environmental Toxicology Symposium) i Bergen. Hannah Hildonen og jeg hadde posterpresentasjon som viste det foreløpige arbeidet vårt. Takk til de som bidro til å gjøre denne turen mulig.

Jeg er også veldig glad for at jeg hadde studiekamerat Hannah Hildonen å samarbeide med, og min kjære Øivind Gård som alltid har støttet meg.

Ås, mai 2010

Karoline Ottestad Rød

## Sammendrag

Målet med denne mastergradsoppgaven var å undersøke opptak av kadmium (Cd) i raigras (*Lolium perenne* Pl.) tilført kadmiumholdig aske fra mikrobølgepyrolysert halm. Dette ble gjort for å undersøke om asken kunne bli benyttet som gjødsel. Ved å tilbakeføre den karbonholdige askeresten, vil karbonkretsløpet ivaretas og viktige næringsstoffer blir tilbakeført til naturen.

Det ble høstet halm fra Vollebekk, Ås, den ble tilsatt kadmium og mikrobølgepyrolysert (MBP). Askeresten ble brukt i et vekstforsøk med raigras.

Gresset tilført aske vokste godt, og det var ingen tegn til mangelsymptomer eller giftvirkninger. Opptaket av sink, kalsium og magnesium var lavere i raigras tilført aske enn raigras uten aske i vekstmediet. Det er usikkert om dette skyldes påvirkning av kadmium eller høy pH. Det ble gjennomført en sekvensiell ekstraksjon av jord tilsatt kadmiumholdig aske, for få et estimat over bindingsforhold til kadmium i jorda. Kadmiuminnhold i jorda var på det meste 38 mg/kg som i henhold til KLIF sine tilstandsklasser for tungmetaller i jord er nivå 5 (meget dårlig). Det gikk frem av ekstraksjonsforsøket at 17 % av kadmiuminnholdet i jorda var mobilt. Det faktiske opptaket i planten lå på 3 % etter 6 uker. Disse tallene var lavere enn lignende forsøk med ekstraksjon av jord fra alunskifer. Dette kan tyde på at MBP asken holder sterkere på kadmium enn forurenset grunn.

Ettersom vekstforsøket gikk over en kort periode (17 uker), er det vanskelig å si noe sikkert om hvor mobilt og biotilgjengelig kadmium fra MBP aske er over tid. Ved å utføre forsøket ute i felt, og dyrke en energivekst som for eksempel pil (*Salix cinerea*) over en lengre periode, kunne resultatene sett annerledes ut.

Resultatene fra dette studiet gir likevel indikasjoner på at tilbakeføring av MBP kadmiumholdig aske har potensial som skogsgjødsel. Konsentrasjonen av kadmium i raigras etter 17 uker med vekst, var under grenseverdiene tillatt i dyrefôr. De foreløpige resultatene tyder altså på at det ikke utgjør noen fare for beitende dyr.

## Abstract

The goal of this master thesis was to investigate cadmium (Cd) uptake in ryegrass (*Lolium perenne Pl.*) that was fertilized with ash from microwave pyrolysed cadmium polluted straw. This was done to determine if the ash could be used as a fertilizer. By applying ash which was high in carbon and nutrients, the carbon cycle is completed and important nutrients are brought back to the soil.

The straw was harvested from Vollebekk, Ås, and was added cadmium before it was microwave pyrolysed (MBP). The remaining ash was then used in a growth experiment with ryegrass.

The ryegrass fertilized with ash containing cadmium, had a high growth rate and showed no signs of nutrient deficiencies or toxic effects. Ryegrass that had been added ash, had a lower uptake of sink, calcium and magnesium than ryegrass without ash. It is uncertain whether this is because of cadmium influence or due to high pH. There was also conducted a sequential extraction of the soil mixed with ash containing cadmium. This was to get an estimate of the binding relationship of cadmium in soil. The highest amount of cadmium in soil was 38 mg/kg. Which KLIF (Climate and pollution agency) classifies as a level 5 (very bad) according to their limits for heavy metals in soil. The sequential extraction showed that 17 % of cadmium was mobile in soil. The actual plant uptake was 3 % after 6 weeks. These results were lower than results from sequential extractions of soil from alum shale. This may suggest that MBP ash binds cadmium stronger than cadmium in polluted soil.

Considering the short time span of the growth experiment (17 weeks), it is difficult to be certain of how mobile and bioavailable cadmium is in MBP ash. By doing this research out in the field, using energy forest (like *Salix*) over a longer period of time, it is possible to get a more accurate result. Results from this study, do however indicate that MBP cadmium containing ash can be used as a forest fertilizer. The results so far show that the cadmium concentrations in ryegrass were under the limits for allowed cadmium concentrations in animal fodder, which means it will pose no risk for grazing animals.

## Ord og uttrykk

**Aske** (*biochar*), ved forbrenning og/eller pyrolyse av organisk materiale er det igjen en rest som består av karbonholdige og mineralske rester.

**Biosyntese**, dannelse av stoff i levende organismer ved enzymatisk reaksjon.

**daa**, symbol for enheten dekar (deka-ar), lik 10 ar (1000 m<sup>2</sup>).

**Gjødsel**, gjødsel tilføres jordsmonn med hensikt om å tilføre næring. Gjødsel kan være både organisk (karbonbasert) eller bestå av uorganiske stoffer (makro- og mikronæringsstoffer).

## Tabelliste

|  |    |
|--|----|
| Tabell 1: Analyse og karakteristikk av halm som biobrensel, (%) vektprosent av masse, oksygen regnet ut ifra differanse .....  | 3  |
| Tabell 2: Kadmiumkonsentrasjon uten observerbar giftvirkning i planter og dyr. ....  | 6  |
| Tabell 3: Gjennomsnittlig innhold av tungmetaller [mg/kg] i ulike askefraksjoner.....  | 15 |
| Tabell 4: Instrumenter og utstyr (med tilhørende produsent og bruksområde) som ble benyttet i denne masteroppgaven.....  | 23 |
| Tabell 5: Reagenser og gasser benyttet i masteroppgaven. ....  | 24 |
| Tabell 6: Sertifiserte referansematerialer og sertifiserte standardløsninger benyttet i masteroppgaven. ....   | 25 |
| Tabell 7: KLIF sine tilstandsklasser for kadmiuminnhold i jord.....  | 26 |
| Tabell 8: Kadmiuminnhold i halmen før mikrobølgepyrolysing og i asken etter pyrolyse.....  | 28 |
| Tabell 9: De ulike pottene i forsøket og hva de ble tilført av næringsstoffer (NPK og Zn). ....  | 29 |
| Tabell 10: CRM analysert som mål på nøyaktighet av analysemetode for raigras, aske og jord.....  | 35 |
| Tabell 11: Gjennomsnitt, standardavvik og relativt standardavvik for måling av kadmium og sink, for raigras i potte 4- 14 ved de ulike høstingene. ....  | 36 |
| Tabell 12: Kvantifiseringsgrensene (LQ) for kadmium og sink, bestemt ved hjelp av ICP-MS og ICP-OES. n er antall prøver. ....  | 37 |
| Tabell 13: Spiringsprosent til raigrasfrø tilført aske med ulike kadmiumkonsentrasjoner.....   | 37 |
| Tabell 14: Næringsstoffer i aske og jord benyttet i vekstforsøket.....   | 41 |
| Tabell 15: Næringsstoffer i potte 0 som ikke inneholder aske, og potte 4-6/8 som inneholder kadmiumholdig aske. Bestemmelse av næringsstoffene er oppgitt ved to høstningstidspunkter (etter 6, 17 uker). .... | 42 |
| Tabell 16: pH i jorda til de ulike pottene etter 6, 10 og 14 uker. Potte 1-14 er oppgitt med gjennomsnittlig pH og tilhørende standardavvik.....   | 45 |

## Figurliste

|   |    |
|---|----|
| Figur 1: Mikrobølgepyrolyseanlegget.....  | 10 |
| Figur 2: Skjematisk oversikt over mikrobølgepyrolyseanlegget.....   | 11 |
| Figur 3: Systemskisse av ICP-OES.....   | 19 |
| Figur 4: Systemskisse over ICP-MS. ....   | 21 |
| Figur 5: Bilder av flaske med innhold, før og etter pyrolyse. ....  | 27 |
| Figur 6: Raigras før siste høsting (etter 17 uker), og gresset etter det ble klipt. ....  | 30 |
| Figur 7: Bilde av jord tatt ved 2.høsting (etter 10 uker) med synlig rotutvikling .....   | 31 |
| Figur 8: Gjennomsnittlig vekst av raigras i gram tørrstoff per uke for raigraset plantet i de ulike pottene. Tørrstoffprosent for høstede pottter (n=24) var $12,1 \pm 0,82$ . .... | 38 |
| Figur 9: Sink og kadmium tatt opp i røtter sammenlignet med opptak i blad.....  | 39 |
| Figur 10: Kadmium tatt opp i raigras etter 6, 10, 14 og 17 uker.....  | 40 |
| Figur 11: Kadmiumkonsentrasjon og opptak av kadmium i raigras ved høsting etter 6. 10, 14 og 17 uker i potte 4-6/8. ....  | 41 |
| Figur 12: Grunnstoffer (Zn, K og Ca) i raigras sådd i jord med og uten kadmiumholdig aske.....  | 43 |
| Figur 13: Sinkkonsentrasjon i raigras etter 6, 10, 14 og 17 uker. ....  | 44 |
| Figur 14: Tilgjengelighet av plantenæringsstoffer ved forskjellig pH i jord. ....   | 45 |
| Figur 15: Bindingsforhold til kadmium i jord. ....  | 46 |

# Innhold

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Innledning</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>2. Bakgrunn og teori</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>2.1 Generelt om halm</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>2.2 Halm som biobrensel</b> .....   | <b>4</b>  |
| <b>2.3 Kadmium</b> .....   | <b>5</b>  |
| 2.3.1 Generelt om kadmium .....  | 5         |
| 2.3.2 Fysiologisk virkning .....   | 5         |
| 2.3.3 Kadmiumkilder .....  | 6         |
| 2.3.4 Biotilgjengelighet av kadmium i jord .....                             | 7         |
| <b>2.4 Mikrobølgepyrolyse</b> .....  | <b>8</b>  |
| <b>2.5 Beskrivelse av mikrobølgepyrolyseanlegget</b> .....                   | <b>10</b> |
| <b>2.6 Pyrolyseprodukter</b> .....   | <b>12</b> |
| 2.6.1 Væske.....   | 12        |
| 2.6.2 Gass .....   | 13        |
| 2.6.3 Aske .....   | 13        |
| <b>2.7 Aske som gjødsel</b> .....  | <b>14</b> |
| <b>2.8 Sekvensiell ekstraksjon</b> .....                                     | <b>16</b> |
| <b>2.9 Prøvepreparering før analyse</b> .....                                | <b>17</b> |
| <b>2.10 Instrumentell analyse</b> .....                                      | <b>18</b> |
| 2.10.1 Induktivt koblet plasma optisk emisjon spektrometri (ICP-OES) .....   | 18        |
| 2.10.2 Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS).....               | 20        |
| <b>3. Metode og materiell</b> .....  | <b>23</b> |
| <b>3.1. Materialer benyttet ved høsting, alle delforsøk og analyse</b> ..... | <b>23</b> |
| <b>3.2 Mikrobølgepyrolyse av halm</b> .....                                  | <b>25</b> |
| 3.2.1 Valg av råstoff for pyrolyse .....                                     | 25        |
| 3.2.2 Prosedyre for mikrobølgepyrolyse av halm.....                          | 25        |
| <b>3.3 Vekstforsøk</b> .....   | <b>28</b> |
| 3.3.1 Spireforsøk .....  | 28        |
| 3.3.2 Vekstforsøk og høsting .....   | 28        |
| <b>3.4 pH måling av vekstmediet</b> .....                                    | <b>30</b> |
| <b>3.5 Bestemmelse av kadmium og sink i planterøtter</b> .....               | <b>30</b> |
| <b>3.6 Sekvensiell ekstraksjon av jord</b> .....                             | <b>31</b> |
| <b>3.7 Prøvepreparering med UltraClave</b> .....                             | <b>33</b> |
| <b>3.8 Bestemmelse av grunnstoffer</b> .....                                 | <b>33</b> |



|   |           |
|---|-----------|
| 3.8.1 ICP-OES .....   | 33        |
| 3.8.2 ICP-MS.....   | 34        |
| <b>4. Resultat og diskusjon .....</b>   | <b>35</b> |
| <b>4.1 Vurdering av analysemetode .....</b>                                   | <b>35</b> |
| 4.1.1 Sertifisert referansemateriale .....                                    | 35        |
| 4.1.2 Presisjon i prøvetaking .....   | 35        |
| 4.1.3 Kvantifiseringsgrenser .....  | 36        |
| <b>4.2 Spireforsøk.....</b>   | <b>37</b> |
| <b>4.3 Plantevekst ved ulike vekstforhold .....</b>                           | <b>37</b> |
| <b>4.4 Opptak av kadmium .....</b>  | <b>39</b> |
| 4.4.1 Kadmium- og sinkkonsentrasjon i planterøtter .....                      | 39        |
| 4.4.2 Konsentrasjon og totalinnhold av kadmium i raigras .....                | 39        |
| <b>4.5 Effekt av kadmium på opptak av næringsstoffer i raigras .....</b>      | <b>41</b> |
| <b>4.6 Effekt av pH på opptak av kadmium og næringsstoffer i raigras.....</b> | <b>45</b> |
| <b>4.7 Sekvensiell ekstraksjon av jord .....</b>                              | <b>46</b> |
| <b>5. Konklusjon .....</b>  | <b>48</b> |
| <b>6. Referanser .....</b>  | <b>49</b> |
| <b>Vedlegg .....</b>  | <b>55</b> |
| 1: Beskrivelse av forsøksfeltet hvor halm ble høstet .....                    | 55        |
| 2: CRM for mikro- og makronæringsstoffer .....                                | 56        |
| 3: Vekst [g]/uke av raigras i de ulike pottene etter hver høsting. ....       | 57        |
| 4: Poster .....   | 57        |

# 1. Innledning

Avfall- og miljøkonsekvenser i forbindelse med produksjon av bioenergi, er et tema som bør utredes.

Kommersiell bioenergiproduksjon har tiltatt i de senere årene, mens forskningen på avfallstoffenes påvirkning på miljøet har vært begrenset.

Energi fra biomasse kalles bioenergi, og kan betraktes som foredlet solenergi. Biomasse dannes ved hjelp av fotosyntese, som er prosessen hvor planter og trær danner plantemateriale av CO<sub>2</sub>, vann og solenergi.

Det blir regnet som en fornybar og CO<sub>2</sub>-nøytral energikilde, forutsatt at uttaket av biomasse er mindre enn tilveksten. Krook *et al.* (2004) mener at økt bruk av bioenergi er en god strategi for å minske den generelle miljøbelastningen og utslipp av drivhusgasser. Norge har et relativt lite dyrket areal per innbygger. Av hensyn til dette, bør uttaket av bioenergi konsentreres om biprodukter og avfall fra jordbruket, som for eksempel halm. Det er et stort potensial for å utnytte halm som biobrensel og til produksjon av biogass eller bio-olje (Sandberg *et al.* 2005).

For å ivareta avfallet og biomassen sitt energiinnhold, kan det brukes termokjemisk dekomponering av avfallet i form av pyrolysing, gassifisering eller ren forbrenning. Pyrolyse er en prosess hvor råstoff varmes opp i en oksygenfri atmosfære. Det er foreløpig svært få anlegg av denne typen i drift. I denne oppgaven gjennomføres pyrolysing ved hjelp av mikrobølgeoppvarming som er et alternativ til forbrenning av biomasse. I denne prosessen dannes det energiholdige produkter som kan lagres eller omformes til høyverdige energiprodukter. Ved pyrolysing blir det dannet tre produkter: En mørk viskøs væske, gass og en karbonholdig askerest (Bridgwater *et al.* 2002).

Fra 1. juli 2009 ble det ulovlig å deponere organisk avfall (Klif 2009). Ved å mikrobølgepyrolysere det organiske avfallet kan det foredles til en høyverdig bio-olje. Dette er et fornuftig bruksområde for denne typen avfall, og mengden forventes å øke i fremtiden.

I dette mastergradsarbeidet var det ønskelig å pyrolysere et forurenset råstoff. Et alternativ for råstoff kunne vært treslag brukt til remediering av forurenset grunn, for eksempel pil (*Salix cinerex*). Ved oppstart av dette arbeidet var det imidlertid vanskelig å skaffe kadmiumforurenset trevirke og valget falt på halm som råstoff ettersom det var lett tilgjengelig. Halmen ble forurenset til ønsket nivå ved å tilsette et kadmiumsalt, deretter

ble den mikrobølgepyrolysert ved 400 °C som er lav nok temperatur til at kadmium holdes i askeresten, samtidig som det sikres en god oljekvalitet. Kadmium står på myndighetenes Obs- liste. Obs- listen er norske miljøvernmyndigheters liste over spesielt helse- og miljøfarlige stoffer som benyttes i et slikt omfang at de kan representere særlige problemer på nasjonalt nivå (Miljøstatus i Norge 2010). Kadmium er et problem, da det er et mobilt grunnstoff som kan være lett tilgjengelig for opptak i planter. Dette gjelder spesielt i sur jord (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Halm gir en askerest med en høyere pH sammenlignet med pyrolysert trevirke (Sandberg *et al.* 2005). Alternativ kunne halm blitt pyrolysert sammen med forurenset trevirke, for å oppnå en askerest med høyere pH sammenlignet med pyrolyse av kun trevirke. pH i vekstmediet påvirker planteopptaket av ulike næringsstoffer, siden biotilgjengelighet av metaller varierer med pH.

Etter å ha tatt ut bio-olje for energiformål er det ønskelig å tilbakeføre askeresten til jord. Aske fra mikrobølgepyrolyse (MBP) av et råstoff inneholder blant annet karbon, næringsstoffer og tungmetaller. I et bærekraftig jordbruk er det viktig å tilbakeføre næringsstoffer til jorda. For at bioenergi skal bli mest mulig lønnsomt, bør også restproduktet, altså asken, fra pyrolyse av biobrenselet utnyttes til et egnet formål (Grønlund 2004). En sentral problemstilling er om det er trygt å tilbakeføre askeresten fra mikrobølgepyrolyse (MBP) av et forurenset råstoff til jorda. Det er imidlertid ingen kunnskap om biotilgjengeligheten av kadmium i et vekstmedium innblandet askerest etter mikrobølgepyrolyse av halm. I tillegg til å undersøke biotilgjengelighet og opptak av kadmium, var et av målene med oppgaven å undersøke hvordan kadmium påvirker opptaket av makro- og mikronæringsstoffer. Næringsstoffene det ble sett på var sink (Zn), kalium (K), mangan (Mn), fosfor (P), svovel (S), kalsium (Ca), jern (Fe), magnesium (Mg) som alle er essensielle plantenæringsstoffer.

Biotilgjengelighet av kadmium i et vekstmedium som inneholder pyrolysert halm skulle estimeres ved sekvensiell ekstraksjon. Resultater fra denne operasjonelt definerte metoden skulle videre sammenlignes mot vekstforsøk med raigras. Dersom et metall er mobilt og tilgjengelige for planteopptak kan dette ha negative effekter både på selve planten og på dyrene som benytter planten som fôr. Hvor sterkt et metall bindes til asken vil derfor bestemme dets egnethet som gjødsel.

## 2. Bakgrunn og teori

### 2.1 Generelt om halm

I denne oppgaven ble det tatt i bruk halm forurenset med kadmium som biobrensel. Halm er den delen av strået som er igjen etter at kornet har blitt tresket, og blir ofte sett på som et avfallsprodukt fra kornproduksjon. Halm har liten næringsverdi og består stort sett bare av ren cellulose (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>.

Gjødselverdien av halm er først og fremst knyttet til innholdet av fosfor og kalium, men halm inneholder også en del nitrogen. Mye av dette nitrogenet brukes av mikroorganismene under nedbryting av halmen.

Innholdet av fosfor er relativt lavt og stabilt, ca. 0,09 % av tørrstoffet. Kaliuminnholdet varierer mer, siden kalium kan vaskes ut fra halm under modning og etter tresking. Danske normtall er 1,2 % av tørrstoffet i bygg og 1,5 % i havre (Dansk Landbruksrådgivning 2008). Egenskaper for halm blir gjengitt i Tabell 1

Dersom halm fjernes fra åkrene, bør jorda gjødsles for å unngå tap av næringsstoffer. Halm har i tillegg en gunstig effekt på jordstrukturen og det organiske innholdet i jorda. Halm blir i liten grad brukt som biobrensel i Norge. Den blir vanligvis pløyd, harvet ned, brent på jordet eller brukt til fôr eller strø (Sandberg *et al.* 2005).

Tabell 1: Analyse og karakteristikk av halm som biobrensel, (%) vektprosent av masse, oksygen regnet ut ifra differanse (Olanders & Steenari 1995).

| Direkte analyse: utført på rått brensel          |       |
|--|-------|
| Fuktighet (%)                                    | 10,85 |
| Aske (%)   | 4,18  |
| Flyktig bestanddel (%)                           | 81,11 |
| Fast karbon (%)                                  | 3,87  |
| Element analyse: utført på tørr og askefri basis |       |
| Totalt karbon (%)                                | 50,74 |
| Hydrogen (%)                                     | 5,36  |
| Oksygen (%)                                      | 40,33 |
| Nitrogen (%)                                     | 0,58  |
| Svovel (%)                                       | 0,15  |
| Energiinnhold:                                   |       |
| Brennverdi (MJ/kg)                               | 15,66 |

## 2.2 Halm som biobrensel

Bioenergi er energikilder basert på organisk materiale. Den vanligste formen for bioenergi i Norge er vedfyring. Bioenergi avgir CO<sub>2</sub> ved forbrenning, men siden planter gjennom fotosyntese tar opp like mye CO<sub>2</sub> som de avgir ved forbrenning, sies bioenergi å være CO<sub>2</sub> nøytral. Det er ikke tatt hensyn til den energien som brukes til høsting, transport og behandling av brenselet. Et sentralt problem er om stimulering av etterspørselen etter biodrivstoff vil øke lønnsomheten ved jordbruk, ikke minst i land med mye regnskog.

Halm som biprodukt fra produksjon av korn og oljevekster utgjør en betydelig energiressurs, da 60-70 % av kornavlingen består av halm. Brutto energiinnhold i halm varierer med fuktighet. Halm med fuktighet på maks 17 % er lagerfast og har et energiinnhold på rundt 4200 kWh/tonn. Energipotensiålet til halm i Norge er beregnet til 4,5 TWh pr år (Sandberg *et al.* 2005). Halm kan brennes direkte i baller, i revet form eller foredlet til pellets eller briketter. Ettersom energiprisene har økt har halm fått en økt verdi og det har blitt lønnsomt å bruke halm som biobrensel.

Av agronomiske hensyn er det blitt anbefalt at halmen ikke bør fjernes fra jordet oftere enn hvert 3- 4 år, slik at ikke all tilførsel av organisk materiale til jorda blir fjernet. Ved å føre asken tilbake til åkeren, vil tapet av næringsstoffer i jorda reduseres (Energigården 2010). Ved vanlig forbrenning blir omtrent 4 % av tørr halm til aske. I forhold til andre biobrensler, har aske fra forbrenning av halm et lavt smeltepunkt (900- 1400 °C) som kommer av at halm inneholder mye alkalimetaller. Til sammenligning har flis/ved et askesmeltepunkt på 1100- 1400 °C (Sandberg *et al.* 2005).

Det lave smeltepunktet fører til slagging i forbrenningsanlegg. En måte å redusere slaggingen på er å "vaske" halmen. Vasking av halmen kan gjøres ved at halmen ligger ute til det har vært et regnskyll, for deretter å presse halmen. Regnet som renner gjennom halmen og ned i jorda tar med seg alkalimetaller. Lavere kaliuminnhold gir et høyere askesmeltepunkt og derfor langt bedre forbrenningsegenskaper for halmen (Sandberg *et al.* 2005).

Kvalitetskravet til halm som skal forbrennes i manuelle anlegg er forholdsvis enkelt; halmen må være tørr nok, det vil si ikke ha et høyere fuktinnhold enn 18- 20 % (Energigården 2010).

## 2.3 Kadmium

### 2.3.1 Generelt om kadmium

Kadmium befinner seg i gruppe 12 i det periodiske system, og er et metallisk grunnstoff. Naturlig forekommende kadmium består av 8 isotoper, hvorav 6 er stabile. Gjennomsnittskonsentrasjon av kadmium i jordskorpen er 0,1 mg/kg, men variasjonen mellom ulike jordtyper er stor fra 0,005 til 30 mg Cd/ kg (Bjerregaard 2005). Kadmium er et sjeldent grunnstoff. Rapporterte norske bakgrunnsnivåer er 0,1 – 1,7 (mg/kg) (Vik *et al.* 1999).

Ved sterk oppvarming i luft brenner kadmium med rød flamme og danner brun røyk av kadmiumoksid (CdO). Kadmium er basisk, og metallet løses i de fleste syrer. Det er bare noen få forbindelser hvor kadmium har oksidasjonstallet I, for eksempel  $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ . Saltene er med få unntak fargeløse og løselige i vann. Kadmium danner komplekser med blant annet ammoniakk og cyanid.

Kadmium korroderer langsomt i fuktig luft, men er bestandig i tørr luft. Ved forvitring går kadmium lett i løsning. Kadmium kan danne flere kompleksjoner  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ,  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$  og  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ . I naturen er den mest vanlige formen  $\text{Cd}^{2+}$  og i jord med pH under 9 er  $\text{Cd}^{2+}$  den dominerende tilstandsformen i jordvæsken (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Ved sterk oksidasjon kan kadmium danne mineralene CdO og  $\text{CdCO}_3$ .

Sink og kadmium har relativt like kjemiske egenskaper. I naturen forekommer kadmium hovedsakelig sammen med sink (Zn), og sinkmineraler som sinkblende ( $\text{ZnS}$ ), og sinkkarbonat (galmei;  $\text{ZnCO}_3$ ).

Sinkmalm (for eksempel sinkblende-  $\text{ZnS}$ ) kan inneholde opp til 5 % kadmium (som  $\text{CdS}$ ). Kadmium har høyere mobilitet enn sink i sure miljøer. Tiltross for at kadmium er sterkt assosiert med sink i geokjemien, har den en sterkere affinitet for svovel (S). Greenockitt ( $\text{CdS}$ ) er det eneste kadmiummineralet av betydning og det er nesten alltid funnet sammen med sinksulfid ( $\text{ZnS}$ ).

### 2.3.2 Fysiologisk virkning

Kadmium har lignende toksikologiske egenskaper som bly og kvikksølv. De største kadmiumkildene for mennesker er mat og sigarettøyk. Kadmium og sink har ulik observerbar giftvirkning på planter og dyr (se tabell 2). No Observed Effect Concentration (NOEC) betyr konsentrasjon uten observerbar effekt. Predicted

no-effect concentration (PNEC) vil si beregnet konsentrasjon uten observerbar effekt. Ved konsentrasjoner under dette forventes ingen effekt (Vik *et al.* 1999).

Tabell 2: Kadmiumkonsentrasjon uten observerbar giftvirkning i planter og dyr.

|                    | <b>Cd</b><br>[mg/kg] | <b>Zn</b><br>[mg/kg] |
|--------------------|----------------------|----------------------|
| <b>Plant NOEC</b>  | 0.35-50              | 10 – 800             |
| <b>Animal NOEC</b> | 10-326               | 200 – 560            |
| <b>PNEC</b>        | 0.4                  | 10                   |

I pattedyr akkumuleres kadmium i nyrene og kan gi kroniske nyreskader. Stoffets giftvirkning innebærer inaktivering av enzymer ved binding til svovelholdige aminosyrer (–SH-grupper) som er en viktig bestanddel i enzymene. Slike bindinger gjør at kadmium kan hemme funksjonen til en rekke biokjemiske prosesser i kroppen og biosyntese til klorofyll i planter. Hos mennesker tas kadmium opp i skjelettet istedenfor kalsium og kan medføre deformasjoner. Kadmium øker faren for skade på forplantningsevnen og kan forårsake fosterskader. 30- 40 % av innåndet kadmiumdose blir tatt opp i lungene. Dette kan forårsake akutt skade på lungene, eller over tid forårsake lungekreft. Kun 2- 6 % av en inntatt kadmiumdose tas opp i fordøyelsessystemet (Bjerregaard 2005). Svelging av kadmiumforbindelser fører nesten øyeblikkelig til mage- og tarmforgiftning med liknende symptomer som matforgiftning. Det fører derimot sjelden til dødsfall fordi stoffene virker som kraftige brekkmidler (ATSDR 2008).

### 2.3.3 Kadmiumkilder

Spredning av kadmium regnes som et stort miljøproblem, da stoffet har en giftvirkning på både mennesker og dyr. Forhøyede konsentrasjoner i miljøet kan skyldes både langtransportert og lokalt spredt kadmium. Kadmium forekommer naturlig i norsk berggrunn, blant annet i alunskifer (Wibetoe 2010).

Kadmium ble tidligere brukt til overflatebehandling av korrosjonsutsatte metaller, som pigment i fargestoffer, i batterier og akkumulatører, som stabilisator i PVC-plast og i legeringer. I dag er kadmium hovedsakelig et biprodukt av sinkproduksjon (Bjerregaard 2005). Kadmium frigjøres til atmosfæren ved metallutsmelting, forbrenning av kull, olje og forskjellige typer avfall. Avløp fra sinkproduksjon og utlekking fra galvaniseringsvirksomheter fører kadmium ut i det akvatiske miljø (Bjerregaard 2005).

En betydelig kilde til kadmium i jord er fosforgjødsel. Fosfor som brukes i mineralgjødning utvinnes fra forskjellige steder i verden. Noen av disse kildene har høye konsentrasjoner av kadmium. Kadmium fra fosforgjødsel og en nedgang i jordas pH, vil gradvis føre til at det blir mer kadmium i næringskjeden. Planterprøver fra store deler av Norge viser at korn og gress har et lavt innhold av kadmium, fra < 0,1- 0,2 mg/kg (Singh & Jeng 1994).

Landbrukstilsynet har satt grenseverdier for kadmiuminnhold i gjødning i Norge til 100 mg kadmium pr kg fosfor (P)(Landbrukstilsynet 2003).

### **2.3.4 Biotilgjengelighet av kadmium i jord**

De fleste mennesker får i seg kadmium hovedsakelig via basiskostens plantematerialer, spesielt fra poteter, kornprodukter og ris. Variasjon av plantenes opptak av kadmium er imidlertid stor (Bjerregaard 2005).

Kadmiuminnholdet i jord bestemmes av naturlig innhold, nedfall via luft og det som tilføres med gjødning og jordforbedring. Til tross for at kadmium er et ikke-essensielt element, blir det likevel tatt opp av røtter og overjordiske deler av planten.

Kadmium bindes dårlig i jord, i motsetning til tungmetaller som bly og kvikksølv. Dette medfører at kadmium er mer mobilt og lettere vaskes ut til vann og vassdrag, og gjøres biotilgjengelig for planter og dyr. Kadmium kan akkumuleres i dyr og planter, og har en halveringstid på mellom 10- 30 år (Bjerregaard 2005).

Mange undersøkelser viser at det er en lineær sammenheng mellom kadmium i plantematerialet og kadmium i vekstmediet (Bjerregaard 2005; Kabata-Pendias & Pendias 2001). De viktigste faktorene som kontrollerer kadmiumioners mobilitet er; pH (Eriksson 1990; McBride 1994), oksidasjons- potensial (Chuan *et al.* 1996) og organisk materiale (Collins *et al.* 2003). Almås (1999) gjennomførte et potteforsøk med raigras, som viste at tilførsel av organisk materiale økte opptaket av kadmium og sink.

Metalløselighet er favorisert ved sure og reduserende forhold. Effekten av pH er større enn redokspotensialet. Kadmium er for det meste absorbert til Fe- og Mn oksihydroksider. Disse bindingene er pH- avhengige, derfor frigjøres metaller ved sure forhold (Chuan *et al.* 1996). Økning i kadmium-sorpsjon til jorda ved økende pH, vil redusere mengden av plantetilgjengelig kadmium og dermed kadmiumopptak i



plantene (Andersson & Nilsson 1974; Krebs et al. 1998). Noen forsøk har indikert at ved kalking blir kadmiumopptaket redusert (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

I et pottforsøk med raigras gjennomført av Sigh & Jeng (1994) ble det tilsatt kadmium. Etter ett år ble det observert en giftvirkning ved høyeste kadmiumnivå som var på 50 mg/kg jord. Opptaket av kadmium i plantene økte raskt med økende kadmiuminnhold i jorda.

Biotilgjengeligheten til kadmium hos planter kan påvirkes av andre stoffer, blant annet sink. Sink er et essensielt grunnstoff og en viktig faktor i enzymer som er involvert i energiomsetning og celledeling. Sink er mobilt og lettløselig i jord. Vanlig sinkmengde i jord er 10- 300 mg/kg jord. Sink blir tatt opp som  $Zn^{2+}$  og sinkinnholdet i planter ligger på mellom 20 – 150 mg/kg tørrstoff. Høyere innhold enn dette vil gi giftvirkninger, og lavere innhold vil kunne føre til mangelsymptomer (Aasen, 1997). Sink kan redusere kadmiums hemming av vekst ved å redusere dens ødeleggende effekt på plantecellen. Zhong-qui *et al.* (2005) utførte vekstforsøk med sommerhvete. Moderate mengder sink hadde effekt på kadmiumakkumulasjon i planten. Kadmium og sink konkurrerer om de samme bindingssetene i membraner og transportsystem. Opptak av sink i planter minker med økende pH i jorda derfor kan det oppstå sinkmangel i sterk kalket jord (pH mot 7 og oppover) (Aasen 1997). Forskning tyder også på at fosfor har en effekt på opptak av kadmium og sink. Konsentrasjon av kadmium i hvetekorn økte med tilførsel av fosfor ved pH 5 (Zhong-qiu *et al.* 2005).

## 2.4 Mikrobølgepyrolyse

Dersom organisk materiale varmes opp til høy nok temperatur, med mangel på, eller helt uten tilførsel av oksygen, vil det spaltes til nye stoffer. Denne prosessen kalles pyrolyse og har blitt benyttet helt tilbake til egypternes tid. De brukte tjære fra pyrolyse på båtene for å beskytte treverket (Mohan *et al.* 2006).

Mikrobølger kan brukes som energikilde til å pyrolysere, og pyrolyseprosessen kalles dermed mikrobølgepyrolyse. I dette forsøket har MBP blitt benyttet for å pyrolysere halm som var forurenset med kadmium.

Den første mikrobølgeteknologien ble utviklet under andre verdenskrig i sammenheng med utvikling av radar til militært bruk. I dag benyttes mikrobølgeteknologi til flere formål, som for eksempel oppvarming av

mat, fjerning av fuktighet fra frukt og matvarer, smelting av fett i matindustrien, sterilisering av matprodukter, herding av gummi, keramikkbehandling, kontrollere viskositet i maling og lakk, kjemisk behandling, pyrometallurgi og kommunikasjonssystemer (Ku *et al.* 2001). MBP er et relativt nytt forskningsområde, både i Norge og internasjonalt. Blant annet har Domínguez *et al.* (2008) karakterisert biogass fra MBP av kloakkslam, og Ludlow-Palafox & Chase (2001) har undersøkt MBP av plastavfall. Det har også blitt undersøkt bruk av MBP på trevirke (Miura *et al.* 2004). I Norge har det nylig blitt gjort forsøk på husholdningsavfall (Filbakk 2004; Irani 2005) og CCA-(kopper, krom, arsen) impregnert returtrevirke (Rindal 2007) og maishalm til biobrenselproduksjon (Tunheim 2007).

Mikrobølger er elektromagnetiske bølger som dannes ved at et elektrisk- og et magnetisk felt som står vinkelrett på hverandre. Feltene endrer seg sinusformet med frekvensen til den elektromagnetiske bølgen. Mikrobølger genereres fra elektrisk energi (Meridith 1998). Magnetron er den vanligste mikrobølgegeneratoren brukt i industri. En magnetron er et elektronrør for generering av elektromagnetiske svingninger med svært høy frekvens.

En fordel ved å bruke mikrobølger til oppvarming, er at 70- 90 % av den tilførte energien utnyttes til oppvarming, i motsetning til konvensjonelle ovner hvor bare 10- 15 % av energien utnyttes (Valmot 2006). Hovedprinsippet med mikrobølgeoppvarming er at de polare molekylene i et ikke-ledende stoff vibrerer og kolliderer med hverandre i ett høyfrekvent mikrobølge elektromagnetisk felt. Kinetisk energi omdannes til varme, og temperaturen til molekylene som absorberer mikrobølgene øker. Energioverføring skjer ved friksjon eller "dielektrisk tap", og hele volumet oppvarmes samtidig (Krieger-Brockett 1994).

MBP er en raskere og mer uniform forbrenningsmetode enn konvensjonell pyrolyse: Varme ledes inn i produktet, istedenfor til omgivelsene inne i mikrobølgeovnen, hvor temperaturen vil være lavere enn i trevirket. Varmen i produktet vil bli ledet ut til overflaten, og overføres til omgivelsene i ovnen gjennom konveksjon og stråling. Flyktige forbindelser som dannes i produktet vil transporteres til overflaten, hvor det er lavere trykk. Dette hindrer sekundære reaksjoner mellom primære bindinger ved høy temperatur, og gir en finere porestruktur enn ved konvensjonell pyrolyse (Miura *et al.* 2004). MBP gir også kortere varmebehandlingstid, forbedrede materialeegenskaper og produktoppførsel (Ku *et al.* 2001).

Materialer har ulik evne til å absorbere mikrobølger. Eksempelvis har biomasse en svak absorpsjonsevne. Vann og kull (som etter hvert dannes ved MBP) absorberer mikrobølgeenergi i biomasse. Pyrolysingen vil dermed akselerere da det dannes stadig mer kull i prosessen (Robinson *et al.* 2009).

## 2.5 Beskrivelse av mikrobølgepyrolyseanlegget

Mikrobølgeovnen er produsert av CEM. Mikrobølgepyrolyseanlegget (MBPA) som ble benyttet i forsøket (se figur 1) er satt sammen av Geoffrey Gilpin, stipendiat ved Institutt for matematikk og teknologi (IMT), Universitetet for Miljø- og Biovitenskap på Ås.

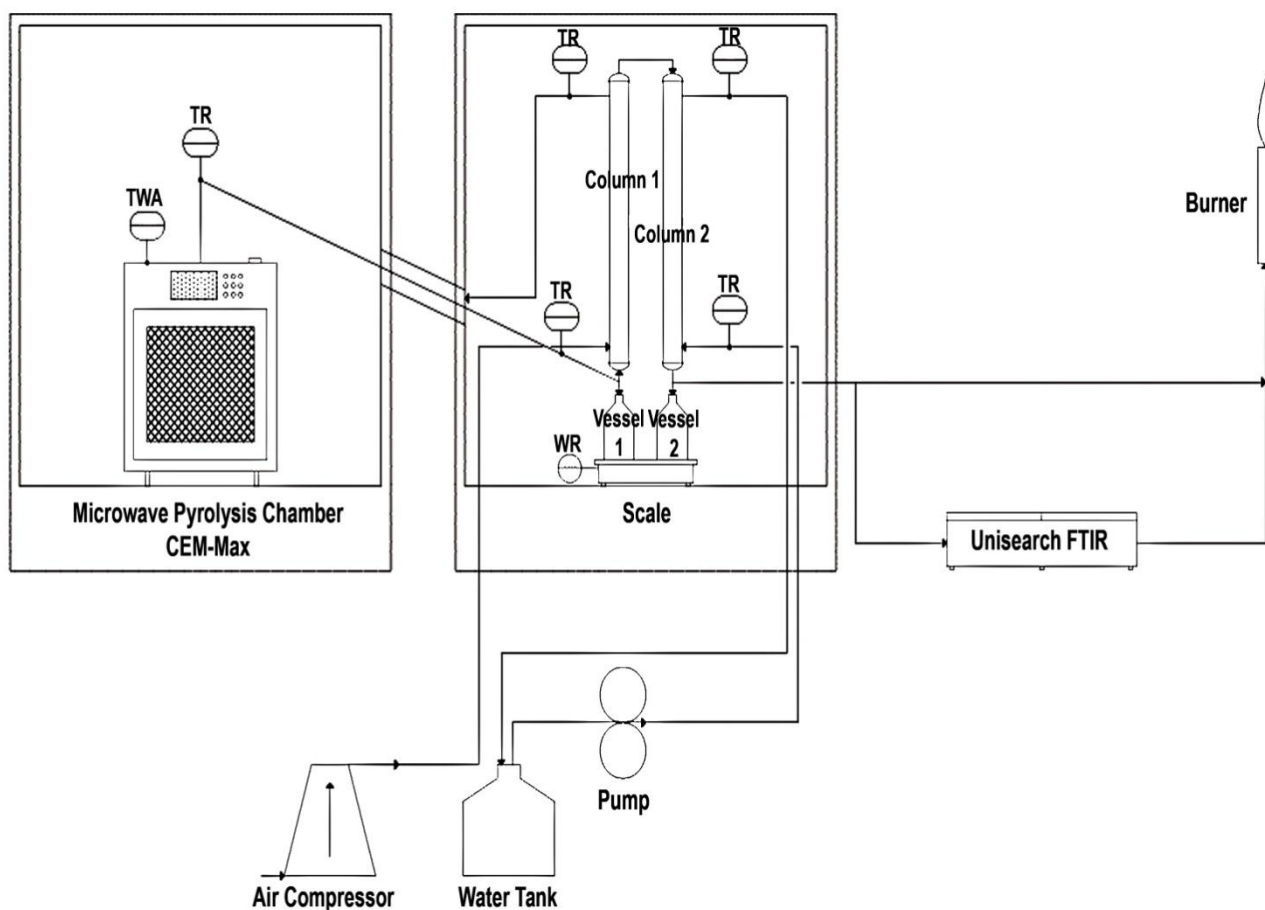
MBPA er satt sammen av to hovedkomponenter; en mikrobølgeovn og et destillasjonstårn. Figur 1 er et fotografi av MBPA som ble benyttet og gir et inntrykk av oppstillingen som ble brukt for mikrobølgepyrolysering av halm.



*Figur 1: Mikrobølgepyrolyseanlegget som var brukt under forsøkene. I avtrekkskap til venstre er selve mikrobølgeovnen, i skapet til høyre er destillasjonskolonnene. (Foto: Geoffrey Gilpin)*

## Komponentene i MBPA

Figur 2 er en skjematisk oversikt over de ulike komponentene i MBPA. Videre forklares også hensikten med komponentene og deres virkemåte.



Figur 2: Skjematisk oversikt over mikrobølgepyrolyseanlegget (Rindal et al. 2007).

Fra glassflasken i mikrobølgeovnen ble stoffene i dampfase ledet gjennom et isolert glassrør ut gjennom toppen på mikrobølgeovnen. Videre fortsatte de gjennom glassrøret til destillasjonstårnene (kolonnene) som mikrobølgeovnen var koblet sammen med. Kolonnene bestod av to deler:

- Den første kolonnen var uisolert, og ble luftkjølt av romtemperert luft ved at luften sirkulerte i et lukket system som omsluttet glassrørene. Luften sirkulerte i det lukkede systemet ved hjelp av en kompressor som var plassert på gulvet.
- Den andre kolonnen ble vannkjølt ved hjelp av vann som sirkulerte i et lukket system og omsluttet glassrørene. Vannet sirkulerte i kjølekretsen ved hjelp av en sirkulasjonspumpe som var plassert på gulvet.

I kolonnene kondenserte den kondenserbare andelen av dampen, og dannet en væskefraksjon som ble samlet opp i glassflasker koblet til underdelen av kolonnene. De ikke-kondenserbare gassene ble ledet gjennom kolonnen og ut gjennom avtrekket (istedenfor brenneren som ble skissert i figur 2).

## 2.6 Pyrolyseprodukter

Det blir dannet tre ulike fraksjoner ved pyrolysing; gass, væske og aske. Siden det ikke blir tilført luft, blir de nye stoffene konsentrerte og mesteparten av energien i de nye stoffene beholdes (Wang *et al.* 2009).

Fraksjonene kan brukes til andre formål, lettere transporteres og lagres, eller omdannes videre.

MBP biomasse utføres ved temperaturer mellom 200- 600 °C, avhengig av biomassen som pyrolyseres.

Mesteparten av cellulosen, hemicellulosen og noe lignin brytes ned og danner mindre og lettere molekyler i gassform. Det er mulig å regulere mengde tørrstoff, gass og væske ved å regulere mikrobølgeeffekt og pyrolysetid.

Betingelser som favoriserer dannelse av bio-olje er kort pyrolysetid, rask oppvarmingshastighet og moderate temperaturer. Ved lang forbrenningstid og lav temperatur dannes det mest kull, og ved høye temperaturer dannes det mest gass (Huber *et al.* 2006).

### 2.6.1 Væske

Gassen som dannes ved pyrolyse føres ut av kammeret hvor pyrolyseprosessen foregår. Ved avkjøling til romtemperatur vil noen av de flyktige komponentene i gassen kondenseres til væske, mens andre vil forbli i gassform. Væsken består av vann og bio-olje. Bio-oljer er ofte mørkebrune, rennende væsker med en særegen lukt. Bio-olje dannes som et resultat av flere reaksjoner, blant annet hydrolyse, dehydrering, depolymerisering, oksidasjon/reduksjon og dekarboksylering (Huber *et al.* 2006).

En rekke materialer (*feedstocks*) kan brukes for å produsere bio-olje, som for eksempel: tre, landbruksavfall og annet avfall. Bio-oljer er komplekse blandinger. Huber (2006) påviste mer en 400 forskjellige stoffer i bio-olje dannet av biomasse; deriblant syrer, alkoholer, aldehyder, estere, ketoner og aromatiske komponenter. Bio-olje kan brukes kommersielt som fyringsolje til stasjonær strøm- og varmeproduksjon. Bio-oljen kan også foredles videre til drivstoff til biler eller brukes i maling og farmasi (Huber *et al.* 2006).

### 2.6.2 Gass

Gassfraksjonen består av de ikke-kondenserbare flyktige gassene. Ved MBP av sagflis frigjøres hovedsakelig H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> og C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. CO<sub>2</sub> er en ikke brennbar gass, derfor bør innholdet av CO<sub>2</sub> være lavest mulig for at gassen skal få en høy brennverdi. Wang *et al.* (2009) fant at dannelsen av CO<sub>2</sub> var lavere ved MBP enn ved vanlig pyrolyse. Ved økende temperatur avtok dannelsen av CO<sub>2</sub>, mens dannelsen av CO økte. Av de nevnte gassene har H<sub>2</sub> høyest brennverdi. Wang *et al.* (2009) konkluderte med at de fleste flyktige komponenter ble frigjort ved temperaturer lavere enn 500 °C. Dersom gassene fanges opp i et lukket kammer og det ikke oppstår uønskede utslipp, kan gassene som dannes for eksempel brukes til boligoppvarming eller i aggregater for strømproduksjon.

### 2.6.3 Aske

Etter at pyrolyseprosessen er ferdig vil det ligge igjen en karbonholdig askerest som ikke er brennbar. Denne består av lignin og noen uorganiske stoffer (Reed & Das 1988).

Ved å øke temperaturen fra 400 °C til 700 °C blir dannelse av aske redusert. Kulletts porestørrelse blir mindre ved økende temperatur, noe som tyder på at kullet blir smeltet og deformert. Askedannelsen ved MBP er mindre enn ved konvensjonell pyrolyse (Wang *et al.*, 2009).

Askeresten kan inneholde store mengder tungmetaller, dersom temperaturen ikke er høy nok til at disse fordamper. Bare noen av tungmetallene vil følge med avgassene i forbrenning og gassifiseringsprosesser. Stoffe som blir liggende igjen i askefraksjonen er alkalimetaller og tungmetaller (Malkow, 2004). Ved forbrenning og gassifisering må disse stoffene renses ut av avgassene sekundært. Ved pyrolyse er det mulig å skille ut og konsentrere farlige stoffer slik at de for eksempel kan gjenvinnes, i stedet for å håndteres som farlig avfall. Dette argumentet gjør MBP til et interessant alternativ for behandling av avfall (Oudhuis *et al.*, 2004).

Et annet bruksområde for aske er i sementproduksjonen. Norges eneste produsent av sement, Norcem AS, mener flyveaske fra "vanlig" forbrenning er egnet som tilsetningsstoff i sement. Bruk av flyveaske i sement gir et lavere energibruk per tonn ferdig sement, som følgelig resulterer i lavere utslipp av blant annet CO<sub>2</sub>.

Dette bidrar til en mer bærekraftig byggeprosess. Dessuten reduseres mengden avfall som går til landfyllinger (Pedersen 2009).

Bruk av aske som gjødsel utdypes i kapittel 2.7; Aske som gjødsel.

## 2.7 Aske som gjødsel

Egenskapene til aske avhenger av mange faktorer: Råstoffet, forbrenningsteknologien, drifningen av anlegget og behandlingen av asken. Ved mikrobølgepyrolyse av halm dannes blant annet en askerest bestående av en høy andel karbon og uorganiske stoffer. Denne asken ble brukt i et vekstforsøk for å undersøke biotilgjengelighet av kadmium i MBP aske.

Aske fra "vanlig" forbrenning inneholder alle de viktigste mineralene og næringsstoffene, med unntak av nitrogen. Grønlund (2004) mener det er viktig å tilbakeføre en askemengde til skogen som tilsvarer den mengden aske som blir igjen etter forbrenning av biobrenselet som er tatt ut. En typisk askerest kan inneholde ca. 23 % kalsium, 8 % kalium, 3 % magnesium, 1 % fosfor og 1 % svovel og en rekke andre mineraler i små konsentrasjoner. Kalium er lett tilgjengelig for planter, og regnes for å være en av de viktigste stoffene for plantevekst (Erich 1991). Siden aske inneholder kalium ( $K_2O$ ) og kalsium ( $CaO$ ) er den egnet som gjødsel. Ifølge Grønlund (2004) er det tilstrekkelig med 100 kg aske per dekar i året for å dekke behovet til korn, dersom asken inneholder 7 % kalium.

I vanlige forbrenningsanlegg skjer det en separasjon av askefraksjoner med forskjellig kjemisk sammensetning. Bunnaske blir liggende igjen på rist etter forbrenning og utgjør ca. 75 % av total askemengde (Grønlund 2004). Flyveaske følger røykpartiklene og kan separeres i to fraksjoner: Syklonaske som legger seg som belegg i ovnen, og filteraske som felles ut i rensefilteret. Innholdet av tungmetallene kadmium, bly og kvikksølv er lavest i bunnaske og høyest i filteraske. Dette er grunnen til at bunnaske er mest aktuell å bruke som gjødsel, mens syklonaske kun kan brukes i noen tilfeller. Ved mikrobølgepyrolyse blir det dannet en askefraksjon. Denne vil være en blanding av de tre asketyperne beskrevet over. Typiske verdier for innhold av tungmetaller i bunn-, syklon- og filteraske fra forbrenningsanlegg er oppgitt i tabell 3.

Tabell 3: Gjennomsnittlig innhold av tungmetaller [mg/kg] i ulike askefraksjoner.

| Tungmetall | Bunnaske | Syklonaske | Filteraske |
|------------|----------|------------|------------|
| <b>Cu</b>  | 165      | 143        | 389        |
| <b>Zn</b>  | 433      | 1870       | 12981      |
| <b>Ni</b>  | 66       | 60         | 63         |
| <b>Cr</b>  | 326      | 158        | 231        |
| <b>Pb</b>  | 14       | 58         | 1053       |
| <b>Cd</b>  | 1,2      | 22         | 81         |
| <b>Hg</b>  | 0,01     | 0,04       | 1,5        |

Interessen for bruk av biobrensel i Norge øker stadig, noe som igjen fører til større askemengder. Det vanligste er å deponere asken, noe som tyder på at aske regnes som et avfallsprodukt og ikke en ressurs i Norge (Grønlund, 2004).

Bioenergibransjen og landbruket kan tjene mye på å bruke asken som gjødsel, istedenfor å lagre den på deponier. For at asken skal kunne benyttes i jordbruket, må innholdet av tungmetaller være på et akseptabelt nivå. Dette krever at biobrensel og aske må kontrolleres og behandles på en bestemt måte. Type behandling avhenger av pH-nivå, innhold av tungmetaller og hva asken skal brukes til.

Aske kan ha et relativt høyt pH-nivå, og brukes den som gjødsel, vil den påvirke pH-nivået i overflatejorda. Klimaet i Skandinavia er kaldt og vått, som gjør utviklingen av sur jord til en naturlig prosess. Mange næringsstoffer og tungmetaller blir raskere løst opp og senere funnet igjen i vann, andre planter, i dyr og tilslutt i mennesker. Kadmium er for eksempel mest mobilt fra pH under 6,5 (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

Amundsen *et. al* (2002) gjennomførte et vekstforsøk med raigras tilført bunnaske. Raigraset ble plantet i 8 liters plast kar med sur jord (pH 5). Mengden aske som ble tilført, ble beregnet ut ifra innholdet av kalsium og magnesium i asken. Kalkvirkningen av asken ble sammenlignet med ren CaCO<sub>3</sub>. Det ble tilsatt 250, 500 og 1000 kg aske per daa. Effekten på avlingsnivået var stort sett god, og effekten økte med økende askemengder. Kalkingseffekten ved bruk av aske viste seg å være like god som kalkningseffekten som oppnås med bruk av vanlig kalk.

Innholdet av tungmetaller i aske kan være høyt. Regelverket setter begrensninger for bruk av organisk baserte gjødselvarer i jordbruket. For aske ligger begrensningen i dens innhold av tungmetaller. Til tross for



at asken kan ha høyere tungmetallinnhold enn grenseverdiene for organisk gjødsel, kan asken brukes til gjødsling. Dette skyldes at det trengs mindre askemengder per arealenhet enn det som er tilfellet for andre gjødselvarer. Ofte vil det være hensiktsmessig å tilføre ca. 200- 400 kg aske per daa, som utgjør 10- 20 % av mengden organisk gjødsel som tillates av forskriften (Amundsen *et al.* 2002).

## 2.8 Sekvensiell ekstraksjon

Næringsstoffer og tungmetaller er bundet på ulike måter i jord. De frigjøres over tid og blir tilgjengelige for opptak i planter. Variasjon i fuktighet og temperatur påvirker også frigjøringshastigheten.

For å forstå miljøeffektene av spormetaller, er det nødvendig å forstå de forskjellige spesiene (fysisk-kjemiske formene) til metall i jord. Total metallkonsentrasjon i jord gir ikke informasjon om mobilitet og plantetilgjengelighet. For å kunne si noe om dette, er det nødvendig å vite hvilken form metallene er på. Spormetaller som kadmium, finnes som ulike spesier i jord: (i) frie eller kompleksbundne ioner eller kolloider i jordvæska (ii) karbonbundet (iii) absorbert til leiroverflater, jern eller mangan okshydroksider som er lett utbyttbart (iv) eller bundet til organisk materiale (v) spormetallene bundet i krystallstrukturen til primær- og sekundærminerale (Tessier *et al.* 1979).

Alunskifer er en sedimentær bergart som er vanlig i Oslofeltet og kan inneholde forhøyede konsentrasjoner av kadmium. Et eksempel på dette er at det ble målt opptil 50 µg kadmium/L i avrenningsvann fra deponerte alunskiferholdige masser (Aquateam 2008).

Det er gjort flere ekstraksjonsforsøk av jord fra alunskifer for å undersøke mobilitet og biotilgjengelighet av kadmium. Narwal *et al.* (1999) gjorde ekstraksjonsforsøk med alunskifer som inneholdt 1,84 mg/kg kadmium. Rundt 20- 50 % var assosiert med NH<sub>4</sub>OAc som er et mål på den utbyttbare fraksjonen. Gjennomsnittlig mobilt kadmium var 35 %. Altså var 65 % sterkt bundet til jord. Det ble konkludert med at kadmium ble lett frigjort fra jord, og kan derfor bli sett på som mobilt og biotilgjengelig. Mellum *et al.* (1998) gjennomførte jord- og planteanalyser fra områder med alunskifer. Av 50 jordprøver ble gjennomsnittlig kadmiuminnhold målt til 1,03 mg/kg. Det ble brukt 2 ulike metoder for å finne et estimat for mobilt kadmium i jord: Den ene var et ekstraksjonsforsøk med DTPA som viste at 52 % av kadmiuminnholdet var løselig i jordvæska, i den andre metoden ble det brukt NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> hvor 5 % viste seg å være plantetilgjengelig. Totalt

kadmium i korn ble målt til 0,1 mg/kg. Noe som betyr at det faktiske opptaket var ca. 10 %. Dette viser at beregning av fraksjoner ved ulike ekstraksjonsmetoder kun bør brukes som estimerer.

## 2.9 Prøvepreparering før analyse

Ved å oppslutte prøver, gjøres de tilgjengelig for analysemetodene og enkelte interferenser fjernes. Ved prøveinnføring krever mange analysemetoder at prøvene er oppløst. Det er viktig å jobbe rent gjennom hele prosessen.

Det ble brukt UltraClave for å oppslutte prøvene. Dette er et lukket system hvor det benyttes mikrobølger til å varme opp prøver som står i et vannbad. UltraClave har et trykksatt kammer med nitrogengass. Likt trykk og temperatur i alle prøvebeholdere hindrer koking og kontaminering av prøvene. Dette gir god presisjon.

Prøvene blir varmet opp ved at et vekslende elektrisk- og et magnetisk felt setter molekylene i vannbadet i bevegelse. Utviklingen av varme kommer av molekylær friksjon. Ved høy temperatur blir vannet upolart, og blir ikke lenger påvirket av det elektromagnetiske feltet som danner mikrobølger. Det blir derfor tilsatt svovelsyre ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) for å opprettholde vannets polaritet også ved høye temperaturer.

Vannbadet tilsettes hydrogenperoksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) for å oksidere de nitrøse gassene NO og  $\text{NO}_2$  til  $\text{NO}_3^-$ . Dette hindrer uønsket trykkøkning og overreaksjon. Det kan oppstå kraftige eksoterme reaksjoner under oppslutting. Prøvene blir derfor varmet opp til en viss temperatur, for så å la det gå noen minutter før videre oppvarming.

Valg av syre er viktig. Det kan enten benyttes en oksiderende eller en kompleksbindende syre. I dette forsøket ble det tatt i bruk  $\text{HNO}_3$  som er den mest brukte syra i ICP-OES og ICP-MS analyser.  $\text{HNO}_3$  blir tilsatt alle prøvebeholderne. Det blir minimalt med organisk rest ved bruk av  $\text{HNO}_3$  og høy temperatur. Lite organiske stoffer igjen i prøvene gir god nøyaktighet i oppslutningsprosessen.

## 2.10 Instrumentell analyse

### 2.10.1 Induktivt koblet plasma optisk emisjon spektrometri (ICP-OES)

#### Instrumentering

Prinsippet bak ICP-OES er at et atom blir eksitert av en eksitasjonskilde og sender ut foton ( $h\nu$ ) med en karakteristisk frekvens ( $\nu$ ) og bølgelengde ( $\lambda$ ) når det går tilbake til grunntilstand. Denne prosessen kan skrives som:

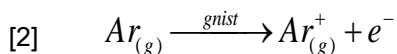
$$[1] \quad hc/\lambda = E_1 - E_2$$

, der  $c$  er lysfarten og  $h$  er Planck's konstant ( $6,62608 \times 10^{-34}$  Js) (Boss & Fredeen 1997).

Eksitasjonskilden i ICP-OES er et induktivt koblet plasma (ICP) og grunnstoffene vil foreligge som atomer eller ladede ioner i plasmaet.

Prøven går fra en prøveveksler til en forstøver, hvor prøven treffer en strøm av argongass. Prøven og argongassen treffer hverandre med en vinkel på  $90^\circ$ . Dette fører til at prøven blir til en fin aerosol. Store dråper treffer veggene i forstøveren og går til avfall. Prøven går videre inn i plasma som består av en delvis ionisert argongass og holder en temperatur på 6000- 10000 K. En kvartstorch som befinner seg inne i en avkjølt kobberspole danner og opprettholder argonplasma.

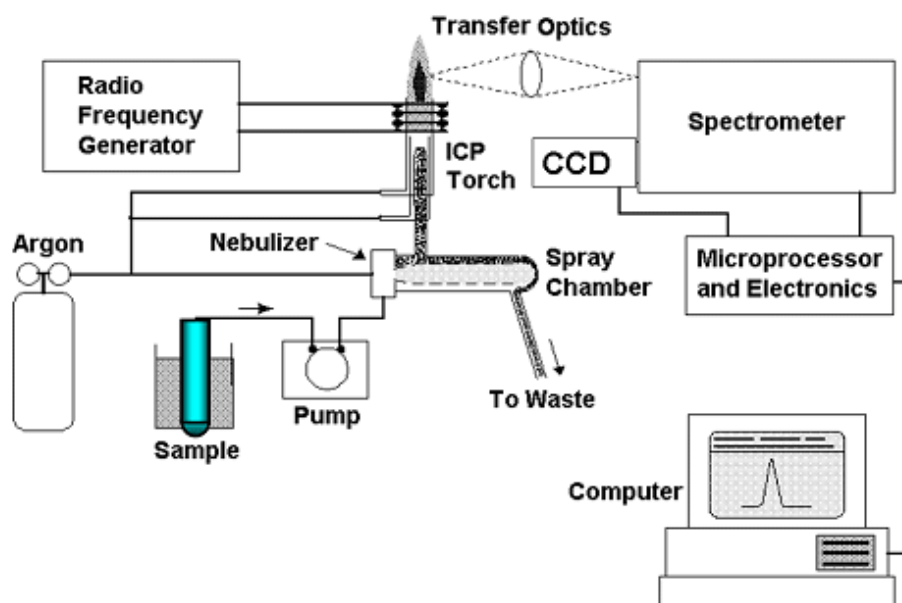
En torch består av tre konsentriske rør med en gasstrøm av argon i hvert rør. Det blir tilført et radiofrekvent potensial til spolen og et oscillerende elektromagnetisk felt dannes rundt torchen. En gnist over torchen starter plasma, ved at elektroner slås løs fra argonatomet.



I spolens elektromagnetiske felt vil ionenes hastighet øke og kolliderer med nye argonatomer som strømmer ut fra torchen. Plasma dannes på grunn av friksjon mellom de ladede argonionene. Det går en gasstrøm (ca. 15 L/ min) i ytterkanten av torchen, som hindrer at plasmaet kommer i kontakt med torchveggene. Forstøvergassen inneholder en aerosol med prøvemateriale og strømmer (ca. 1 L/ min) igjennom et lite keramisk rør midt i torchen (Lohne 2009).

I plasmaet blir atomene i prøven eksitert. Atomene de-eksiterer og sender ut lys med en bestemt bølgelengde som måles av en detektor. Måleområdet til detektoren er mellom 190 til 400/500 nm.

Optima 5300 DV har et såkalt *dual-view system* (DV), som gjør det mulig å detektere emisjonen både radielt og aksielt. Radiel måling benyttes dersom man har høy konsentrasjon av et stoff. Temperaturen i plasmaet er mer stabil ved radiel måling og gir det lengste lineære området på grunn av større observasjonssone. Aksiel avlesning brukes dersom det er lave konsentrasjoner av et stoff og gir ca. 10 ganger lavere deteksjonsgrenser. Ulempen ved aksiel avlesning er at lysveien går gjennom den "kalde" enden av plasmaet hvor det kan forekomme selvabsorpsjon og dannelse av polyatomære forbindelser. Dette er løst ved at den kalde "halen" på plasmaet blir blåst bort med luft (*shear gas*). Dermed avleses bare den varmeste delen av plasmaet. For å skille mellom de ulike bølgelengdene blir det brukt et Echellegittetbasert optikk og SCD detektor. SCD detektor er en type CCD (*charge-coupled device*) detektor (Boss & Fredeen 1997). Figur 3 inneholder en skisse av instrumentet med tilhørende komponenter.



Figur 3: Systemskisse av ICP-OES.

(Hentet fra: [http://www.aandb.com.tw/Page0001/icp\\_oes\\_01\\_optima\\_7x00\\_dv.html](http://www.aandb.com.tw/Page0001/icp_oes_01_optima_7x00_dv.html))

## **Interferenser**

Interferens er en fellesbetegnelse på alt som fører til at signalet fra en analytt i en prøve blir ulikt signalet fra samme konsentrasjon av analytt i kalibreringsløsningen.

ICP-OES er en teknikk som gir relativt få interferenser. Det benyttes induktivt koblet plasma som er mer egnet enn andre ionisasjonskilder, fordi det oppnås en høyere og mer stabil temperatur og færre matriksinterferenser. Den høye temperaturen fjerner kjemisk interferens.

De fleste interferensene skyldes spektralinterferens. Dette oppstår dersom det er overlapp av ioner eller atomer, fordi de sender ut lys i samme bølgelengdeområde det blir målt på. Direkte overlapp fører til at analyttkonsentrasjonen i prøven blir estimert for høyt.

Ioniseringsinterferens oppstår dersom det er mye ioner i prøven. Antall ioner i plasma avhenger av temperaturen i plasma. Det er mulig å måle på ionelinjer eller atomlinjer. Det er viktig at standardprøvene og prøvene inneholder like mye salter, slik at ioniseringen blir lik. Det er mulig å tilsette en ionisasjonsbuffer, som består av reagenser som blir lettere ionisert enn analytten. Ved å måle radielt blir ioniseringsinterferensene mindre.

Høye konsentrasjoner av enkeltkomponenter kan ofte være årsaken til interferens. Disse kan emitte et kontinuerlig lys som kan gi en kraftig bakgrunnsforhøyning. Det kan korrigeres for ved å bruke bakgrunnskorreksjon. Det kan benyttes noe som kalles 2-punkts bakgrunnskorreksjon dersom linjen til det grunnstoffet det måles på er konstant på hver side og det grunnstoffet som overlapper har en skrå linje.

Optima 5300 DV har et program som kalles MSF (*multicomponent spectral fitting*), dette er en siste utvei dersom det ikke er mulig å gjøre en bakgrunnskorreksjon. Det er en matematisk modell som fjerner interferenssignalet fra analyttsignalet. Modellen er bygd ved å måle rene løsninger av analytt, blank og interferens i *worst case* konsentrasjoner. Dermed kan den matematiske modellen fjerne bakgrunnsstøy.

## **2.10.2 Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS)**

### **Instrumentering**

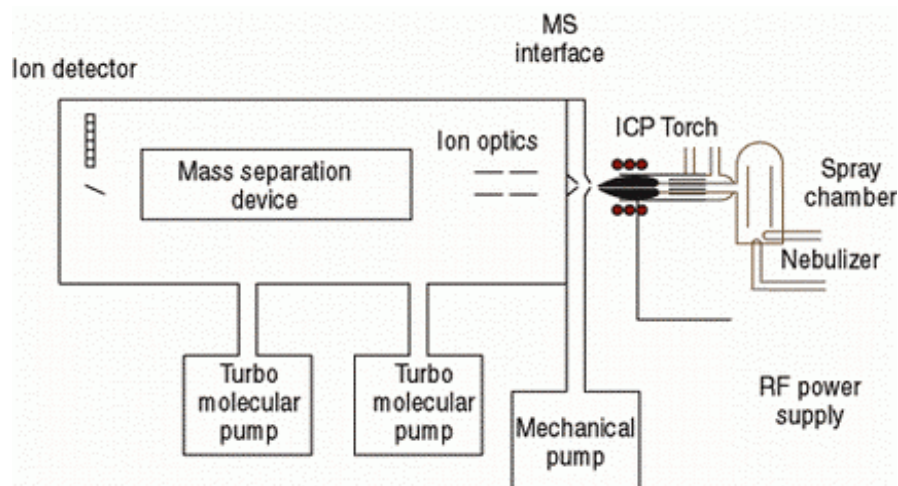
ICP-MS teller antall ioner med en gitt masse, istedenfor å måle emittert lys (som i optiske teknikker). ICP-MS kombinerer høy temperatur ICP torch med et massespektrometer. Massespektrometer er et instrument som separerer ioner på grunnlag av masse- /ladningsforhold.

I denne oppgaven ble det brukt et kvadrupol massespektrometer som er bygd opp av fire parallelle elektrisk ledende staver med et lag av gull (2 positive og 2 negative), som parvis blir pålagt veksel- og likestrøm. Det

dannes et elektromagnetisk felt mellom stavene som avgjør banen til ionene, og det blir mulig å skille ut ion med ønsket masse/ladning til å gå gjennom massespektrometeret. Ioner med uønsket masse/ladning treffer staven og blir konvertert til nøytrale molekyler.

Detektoren teller individuelle ioner som har passert gjennom kvadrupolen. Den kalles en *dual-stage discrete dynode detector*, og fungerer ved at de positivt ladde ionene blir dratt mot den negativt ladde dynoden og slår løs elektroner på overflaten. Det oppstår en kjedereaksjon der stadig flere elektroner løsriveres. Styrken på signalet vil være proporsjonalt med antall løsrevne elektroner, og er et mål på grunnstoff i prøven.

Detektoren kan måle en strøm på opptil 2 millioner tellinger per sekund. Figur 4 inneholder en skisse av instrumentet med tilhørende komponenter.



Figur 4: Systemskisse over ICP-MS.

(Hentet fra: [www.spectroscopymag.com](http://www.spectroscopymag.com))

## **Interferenser**

De mest vanligste interferensene i ICP-MS er isobare og molekylære. Isobare interferenser oppstår når grunnstoffene har lik masse som analytten. De fleste grunnstoffer har isotoper fri for isobar overlapp fra nabogrunnstoff, det er derfor enklest å velge en annen isotop uten interferenser. Isobare interferenser kan korrigeres for ved å måle på en annen isotop til det interfererende grunnstoffet og trekke dette signalet fra analytten ved hjelp av det kjente forholdet mellom isotopene til den interfererende stoffet.

Molekylære interferenser oppstår dersom prøve- og matriksioner rekombinerer med argon eller andre matrikskomponenter som oksygen, nitrogen og karbon i kalde soner av plasma. Molekylære interferenser er forutsigbare, og den enkleste måten å unngå dette på er ved å måle på en annen isotop. Dersom dette ikke

er mulig kan interferensen korrigeres for ved å måle på en interferensløsning og finne en egnet korreksjonsfaktor som kan gjøres automatisk i programvaren. Det må gjennomføres en matematisk korreksjon dersom det er interferenser på alle massene. Dette utføres som regel på  $^{111,114}\text{Cd}$  fordi  $^{95,98}\text{Mo}^{16}\text{O}$  har samme masse.

Dobbeltladete ioner er mindre vanlig enn de øvrige interferensene. Dersom grunnstoffer har en lav 2. ioniseringsenergi kan det dannes toverdige ioner. Fordi spektrometeret skiller etter masse/ladning vil disse interferere med analytten som har halve massen. Ved å ha lavere effekt på spolen så kan dannelsen av dobbeltladete ioner bli mindre (Jensen 2009a).

## 3. Metode og materiell

### 3.1. Materialer benyttet ved høsting, alle delforsøk og analyse.

Tabell 4 gir en oversikt over instrumenter og utstyr benyttet i denne oppgaven. Det blir også oppgitt bruksområde, altså i hvilken sammenheng instrumentene og utstyret ble benyttet i metoden.

Tabell 4: Instrumenter og utstyr (med tilhørende produsent og bruksområde) som ble benyttet i denne masteroppgaven.

| Instrumenter og utstyr                          | Produsent/opphav                       | Bruksområde                 |
|---|--|-----------------------------|
| Håndsigd  | Ukjent                                 | Høsting av halm             |
| Papirposer                                      | Peterson                               | Høsting av halm             |
| Treskemaskin                                    | Kurt pelz                              | Behandling av Halm          |
| Kvern (2 mm)                                    | Retsch                                 | Behandling av Halm          |
| Toppvekt (3 desimaler)                          | KERN <sub>ITB</sub> , KERN & Sohn GmbH | Pyrolyse                    |
| Glassflasker (1 L)                              | Pyrex                                  | Pyrolyse                    |
| Hansker   | Iron wear                              | Pyrolyse                    |
| Masker  | 3M                                     | Pyrolyse                    |
| Potter  | Ukjent                                 | Vekstforsøk                 |
| Raigrasfrø ( <i>Lolium perenne Pl.</i> )        | Modora                                 | Vekstforsøk                 |
| Quale jord                                      | Romeriket, Akershus                    | Vekstforsøk                 |
| Polyetylen sentrifugerør (50 mL)                | VWR                                    | Ekstraksjonsforsøk, analyse |
| Vannbad   | Grant sub 28                           | Ekstraksjonsforsøk          |
| Blauband filter ø 125 mm                        | Whatman                                | Ekstraksjonsforsøk          |
| Briller   | VWR                                    | Ekstraksjonsforsøk          |
| Vinylhansker                                    | VWR                                    | Ekstraksjonsforsøk          |
| Tørkeskap                                       | Termaks                                | Ekstraksjonsforsøk          |
| Sikt 4,00 mm                                    | Retsch                                 | Ekstraksjonsforsøk          |
| pH-papir (pH 0- 14)                             | Merck                                  | Ekstraksjonsforsøk          |
| Toppvekt (3 desimaler)                          | Sartorius                              | Oppslutting                 |
| Pipetter (10-300 µL, 50- 1000 µL, 100- 5000 µL) | Biohit                                 | Analyse                     |
| Målekolber i glass<br>50 mL og 100 mL           | KEBO                                   | Analyse                     |
| Plastrør (14 mL)                                | Greiner                                | Analyse på ICP-MS           |
| Mikrobølgeovn, frekvens 2450 Hz                 | CEM Max                                | Pyrolyse                    |
| Pyrolyseanlegg plassert i avtrekkskap           | Batch anlegg bygd ved UMB, Ås          | Pyrolyse                    |



Fortsettelse på tabell 4 fra side 23.

| <b>Instrumenter og utstyr</b>                                    | <b>Produsent/opphav</b>                 | <b>Bruksområde</b>                       |
|--|---|--|
| Tastotherm Mp 1300 temperaturføler                               | Impac sist kalibrert 19/5 2005 av Nemko | Pyrolyse                                 |
| Kvern DFH48, 95Watt upm (2 mm)                                   | Culatti                                 | Oppmaling av raigras og røtter           |
| pH meter (modell SA720)  | Orion                                   | pH-måling                                |
| Kombinasjonselektrode  | ROSS                                    | pH-måling                                |
| Labofuge M sentrifuge  | Heraeus                                 | Ekstraksjonsforsøk                       |
| Ristemaskin SM 25  | Edmund Buhler                           | Ekstraksjonsforsøk                       |
| UltraClave   | Milestone                               | Oppslutting                              |
| OPTIMA 5300 DV med Echellegitter og SCD detektor                 | Perkin Elmer                            | Bestemmelse av Zn og makronæringsstoffer |
| Sciex 6000 med AS-90 prøveveksler og kvadropol massespektrometer | Perkin Elmer                            | Bestemmelse av Cd                        |

Tabell 5 gir en oversikt over alle reagenser og gasser benyttet i oppgaven, og deres bruksområder.

Tabell 5: Reagenser og gasser benyttet i masteroppgaven.

| <b>Reagenser og gasser</b>   | <b>Produsent</b>           | <b>Bruksområde</b>          |
|--|----------------------------|-----------------------------|
| Kadmiumklorid, CdCl <sub>2</sub> , p.a.- kvalitet                            | MERCK                      | Tilsatt til halm            |
| Bufferløsninger pH 4 og pH 7   | MERCK                      | pH-måling                   |
| Magnesiumklorid-heksahydrat, MgCl <sub>2</sub> , p.a.- kvalitet              | MERCK                      | Ekstraksjonsforsøk          |
| Natriumacetat, CH <sub>3</sub> COONa, p.a.- kvalitet                         | MERCK                      | Ekstraksjonsforsøk          |
| Eddiksyre, CH <sub>3</sub> COOH  | MERCK                      | Ekstraksjonsforsøk          |
| Hydroxylamine hydroklorid, H <sub>3</sub> NO· HCl                            | Fluka Chemika              | Ekstraksjonsforsøk          |
| Salpetersyre, HNO <sub>3</sub> 69 % (V/V), sub boiled ultrapure              | UMB (destillert fra MERCK) | Ekstraksjonsforsøk, analyse |
| Hydrogenperoksid, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % (V/V), teknisk kvalitet | MERCK                      | Ekstraksjonsforsøk, analyse |
| Ammoniumacetat, CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , p.a.- kvalitet          | MERCK                      | Ekstraksjonsforsøk          |
| Natriumhydroksid, NaOH   | VWR                        | Ekstraksjonsforsøk          |
| Svovelsyre, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96 % (V/V), p.a.-kvalitet         | MERCK                      | Oppslutting                 |
| Nitrogengass 2.6   | Yara                       | Oppslutting                 |
| Argongass 5.0  | Yara                       | Analyse                     |

For å undersøke nøyaktigheten i analysemetoden ble det brukt flere typer sertifiserte referansematerialer som er oppgitt i tabell 6. Det ble brukt ulike referansematerialer for de forskjellige prøvene. Dette skyldes at

referansematerialet som benyttes må inneholde sporstoffene som skal bestemmes i metoden i det samme konsentrasjonsområde som prøvematerialet.

Tabell 6: Sertifiserte referansematerialer og sertifiserte standardløsninger benyttet i masteroppgaven.

| Sertifisert materiale  | Produsent   | Bruksområde                        |
|--|-------------|------------------------------------|
| Internstandard (IS) (48 mg/L Te, 4 mg/L In, Tl, Rh og 2 % HNO <sub>3</sub> ) | Spectrapure | Beskrevet i kapittel 3.7           |
| Sertifiserte standardløsninger (1000 mg/L)                                   | Spectrapure | Stamløsning for analyse            |
| ICP-MS-68 A,B,C (1 mg/L)   | HPS         | Kalibreringsløsning, multistandard |
| Wood fuel (SUAS 1995)  | SLU         | Analyse av aske                    |
| Energy grass (SUAS 1992)   | SLU         | Analyse av Raigras                 |
| Bush branches and leaves (NCS 2004a)   | WSC         | Analyse av Raigras                 |
| Leaves of poplar (NCS 2004b)   | WSC         | Analyse av Raigras                 |
| Slam og jord (Eurofins A/S 2004)   | VKI         | Totalbestemmelse i vekstmedium     |
| River sediment (LGC 2000)  | LGC         | Totalbestemmelse i vekstmedium     |

## 3.2 Mikrobølgepyrolyse av halm

### 3.2.1 Valg av råstoff for pyrolyse

I utgangspunktet var det planlagt å benytte halm dyrket på mark med alunskifer. I kapittel 2.8 blir det beskrevet hvordan mark med alunskifer kan inneholde forhøyde verdier av kadmium. Halm høstet i område med alunskifer var ikke tilgjengelig ved oppstart av dette arbeidet. I stedet ble det benyttet halm høstet fra et forsøksjorde ved Vollebekk på Ås. Dette forsøksjorget har tidligere blitt tilsatt kadmium (arbeidene er ikke publisert). Senest i 2007 ble det tilsatt 381 mg Cd/kg P per anleggstrute. Hver anleggstrute ble tilført P dose på 3 kg/daa og var på 45 m<sup>2</sup>. Dette tilsvarer et fosforinnhold på 0,135 kg og et kadmiuminnhold på totalt 51,4 mg per anleggstrute. Se vedlegg 1 for mer informasjon om forsøksjorget.

### 3.2.2 Prosedyre for mikrobølgepyrolyse av halm

Halmen ble høstet med håndsigd og deretter tørket i tørkeskap ved 60 °C. Det ble tørket til 95 % tørrstoff i løpet av to døgn. Kornet ble fjernet og halmen ble malt opp til 2 mm. Den ble deretter syreoppløst i UltraClave og tilslutt analysert på ICP-OES og ICP-MS. Det gikk frem av analyseresultatene at halmen ikke var tilstrekkelig forurenset med kadmium. Halmen inneholdt kun 0,13 mg Cd/kg.

I forsøket var det ønskelig å studere biotilgjengelighet av kadmium fra et betraktelig mer forurenset materiale, og det ble derfor besluttet å tilføre halmen mer kadmium før pyrolyse. Det ble tilført en løsning med CdCl<sub>2</sub> løst ut i vann med kjent kadmiumkonsentrasjon til 200 g oppmalt halm. Løseligheten til kadmiumklorid i vann er 1400 g/ L (20 °C) (VWR 2005). For å bestemme mengden kadmium som skulle tilsettes halmen, ble det tatt utgangspunkt i KLIF sine tilstandsklasser, gjengitt i tabell 7. De kjente konsentrasjonene av kadmium som ble tilført halmen var 20 mg/kg, 100 mg/kg og 500 mg/kg. Dette tilsvarer tilstandsklasse 4 og 5 (Statens forurensningstilsyn 2008).

Tabell 7: KLIF sine tilstandsklasser for kadmiuminnhold i jord.

|                   | Tilstandsklasser                |                        |                        |                          |                       |
|-------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|
|                   | 1<br>Meget god                  | 2<br>God               | 3<br>Mindre god        | 4<br>Dårlig              | 5<br>Meget dårlig     |
| <b>Risikonivå</b> | Ingen risiko for helse og miljø | Ingen risiko for helse | Liten risiko for helse | Middels risiko for helse | Stor risiko for helse |
| <b>Cd [mg/kg]</b> | < 1,5                           | 1,5-10                 | 10-15                  | 15-30                    | 30-1000               |

Løsningen med CdCl<sub>2</sub> og halm ble godt blandet, og fikk en flytende konsistens. Blandingen ble plassert noen døgn i tørkeskap ved 60 °C til den hadde tørket inn. Klor (Cl<sub>2</sub>) er gass ved romtemperatur og vil derfor fordampe fra halmblandingen.

Glassflaskene som skulle inneholde den pyrolyserte halmen, og etter hvert asken, ble syrevasket før bruk. Resten av glassutstyret var det ikke nødvendig å vaske, da oljen (kondensatet) ikke skulle analyseres i dette forsøket.

Ved hjelp av en toppvekt ble det veid inn ca. 200 g kadmiumholdig halm i glassflasker. Glassflasken med kadmiumholdig halm ble deretter plassert i mikrobølgeovnen og pyrolysert i minimum 2 timer. Stoffene i halmen fordampet etter hvert som temperaturen nådde kokepunktet for de ulike stoffene. Guo *et al.* (2002) utførte pyrolyseforsøk med kull, hvor det viste seg at kadmium var flyktig ved rundt 500 °C. Temperaturen til mikrobølgeovnen ble stilt inn på 400 °C. Det var viktig at temperaturen ikke var for høy, da dette kunne føre til at kadmium fordampet. Temperaturen ble målt inne i mikrobølgeovnen med en ekstern temperaturføler, for å undersøke om temperaturføleren til mikrobølgeovnen var korrekt. Den eksterne temperaturføleren ble plassert inne i mikrobølgeovnen, men utenfor glassflaskene. Denne målte 410 °C.

Fra 200 g oppmalt halm ble det dannet 30- 50 g karbonholdig aske. Det vil si at 15- 25 % av halmen ble omdannet til aske. Figur 5 viser bilder av flasker med innhold før og etter pyrolyse. Det gule belegget i flasken er trolig kadmiumsulfid (CdS) som kan dannes fra kadmiumsalter og sulfidioner.



Figur 5: Bilder av flaske med innhold, før og etter pyrolyse. (Foto: Rød, 2009)

For å få tilstrekkelig med aske til vekstforsøket måtte det pyrolyseres minimum 3 runder med 200 g halm med de ulike kadmiumkonsentrasjonene. For den kadmiumfrie halmen og halmen med høyest kadmiumkonsentrasjon (500 mg/kg) var det nødvendig med flere enn 3 runder. Det var behov for mer av denne asken, fordi det skulle være 11 pottes (paralleller) med 50 % aske med den høyeste konsentrasjonen og 50 % ren aske. Disse måtte blandes for å få nok aske til vekstforsøket. Som nevnt i kapittel 3.2.1 ble det høstet halm fra et forsøksjorde på Vollebekk på Ås. Før det ble avdekket at denne halmen ikke inneholdt kadmium av betydning, hadde allerede en del blitt pyrolysert. Denne asken ble dermed betegnet som "ren", og ble blandet med den kadmiumholdige asken. Aske med lik kadmiumkonsentrasjon ble godt blandet, lagret i plastposer og merket. Tabell 8 inneholder kadmiumkonsentrasjonene i asken etter pyrolyse.

Kadmiumkonsentrasjonen i asken var høyere enn kadmiumkonsentrasjonen i halmen før den ble pyrolysert. Dette skyldes at kadmiumet ble igjen i askeresten og at halmen fikk en vektreduksjon etter den ble omdannet til aske. Kadmium ble oppkonsentrert i askeresten.

Tabell 8: Kadmiuminnhold i halmen før mikrobølgepyrolysing, og i asken etter pyrolyse.

| Cd konsentrasjon i halm [mg/kg] | Cd konsentrasjon i aske (n=3) [mg/kg] |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| 0                               | 0,2 ± 0,35                            |
| 20                              | 40 ± 14                               |
| 100                             | 450 ± 77                              |
| 500 <sup>*)</sup>               | 480 ± 81                              |

<sup>\*)</sup>Opprinnelig 500 mg/kg, men ble blandet 50/50 med ren aske

Etter bruk av MBP utstyret, ble glassrørene og glassflaskene rengjort med 6 M natriumhydroksid (NaOH).

### 3.3 Vekstforsøk

#### 3.3.1 Spireforsøk

I forkant av vekstforsøket ble det gjennomført et spireforsøk. Dette ble gjort for å undersøke om raigras ville spire til tross for en forhøyelse i pH og tilførsel av kadmium. Det ble tilført 10 % aske og 90 % ren kvartsand til 3 bokser. Asken som ble tilført hver av de 3 boksene hadde ulik kadmiumkonsentrasjon: 40, 450 og 1000 mg/kg. Hver boks ble tilført 20 raigrasfrø.

#### 3.3.2 Vekstforsøk og høsting

Det ble valg å benytte raigras i vekstforsøket. Fordelen med å bruke raigras er at det vokser raskt (både med hensyn på lengde og masse), tåler flere høstinger og gir god respons på gjødsling av ulike stoffer. Det er ikke uvanlig å gjennomføre 4- 6 høstinger av raigras i et forsøk (Krogstad, 2010).

Det ble benyttet et vekstom på Institutt for plante- og miljøvitenskap ved UMB. Vekstommet var utstyrt med hvitt lys fra høytrykk halogenlamper (Kolorarc KRC 400/T/H/960/E40), med en lysintensitet på 200  $\mu\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$ . I rommet var det lagt inn en styring med 16 timers dagmodus og 8 timer nattmodus. Rommet hadde en lufttemperatur på 20 °C om dagen, mens den om natten var på 15 °C.

Det ble benyttet potter med en diameter på 17 cm (grunnflate) og 16 cm høyde. Hver enkelt potte ble fylt med 3 kg jord. De øverste 5 cm (tilsvarte 1,207 kg) ble tatt ut og blandet med 105 g aske. Aske og jord ble blandet godt før frøene ble sådd. Ved en tilbakeføring av aske til for eksempel et dyrkingsfelt for energiskog, vil asken bli spredt på jordoverflaten, derfor ble asken bare blandet inn i de 5 øverste cm. For å regne ut

kadmiuminnholdet i jorda (etter den var blitt blandet med aske), ble kadmiuminnholdet i asken dividert med vekten av tilført aske og innblandet jord. For eksempel i potte nr. 4- 14 er det:

$$[3] \quad 480 \text{ [mg Cd/kg aske]} * 0,105 \text{ [kg aske]} / 1,312 \text{ [kg jord]} = \underline{\underline{38,4 \text{ [mg Cd/kg jord]}}}$$

Det ble totalt benyttet 14 pottene, hvor jorda inneholdt ulike konsentrasjoner av kadmium. Potte 0 ble ikke tilført aske. I potte 1 ble det tilført "ren aske", de resterende pottene ble tilført aske med høyere kadmiumkonsentrasjon. Potte 4- 14 ble tilført samme kadmiumkonsentrasjon, men fikk ulik behandling med hensyn på tilførsel av næringsstoffer. Innholdet i de forskjellige pottene blir gjengitt i tabell 9. Pottene ble tilført NPK (nitrogen, fosfor og kalium) og sink. Plantene ble vannet 3 ganger i uken med ionefritt vann, med opptil 60 % av jordas vannmetningsevne.

Tabell 9: De ulike pottene i forsøket og hva de ble tilført av næringsstoffer (NPK og Zn).

| Potte nr. | Tilført gjødsel <sup>*)</sup> | Cd innhold i jord etter tilførsel av aske [mg/kg] |
|-----------|-------------------------------|---|
| 0         | Full NPK                      | 0   |
| 1         | Full NPK                      | 0,02  |
| 2         | Full NPK                      | 4   |
| 3         | Full NPK                      | 36  |
| 4-8       | Full NPK                      | 38  |
| 9-11      | Dobbel Zn                     | 38  |
| 12-14     | Halv NPK                      | 38  |

<sup>\*)</sup>Full NPK- Nitrogen ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) tilsatt: 151,2 mg/kg, Fosfor ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  \* aq tilsatt: 37,8 mg/kg, Kalium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) tilsatt: 151, 2 mg/kg.

Dobbel Zn- Sink ( $\text{ZnCl}_2$ ) tilsatt: 29 mg /kg, tilsatt 2 ganger; ved planting og etter 3 høsting.

Halv NPK- halvparten av konsentrasjonene tilsatt ved "Full NPK", benyttes i landbruket.

Det ble utført 4 høstinger i løpet av perioden. Den første ble gjennomført 6 uker etter frøene ble sådd, og deretter ble det høstet etter 10, 14 og 17 uker. Gresset ble klippet med saks ca. 3 cm fra jordoverflaten. Figur 6 viser bilder av gresset før og etter siste høsting. Gresset høstet fra hver enkelt potte ble lagt i en papirpose og tørket til konstant vekt. Papirposene sto 3 døgn i tørkeskap med en temperatur på 60 °C. Etter tørking ble hver pose veid for tørrvekt. Graset ble kvernet opp til 2 mm, oppsluttet i UltraClave og analysert med hensyn på kadmium og sink på ICP-OES og ICP-MS. Andre makro- og mikronæringsstoffer ble også bestemt (på ICP-OES).



Figur 6: Raigras før siste høsting (etter 17 uker), og gresset etter det var klipt. (Foto: Rød, 2010)

### 3.4 pH måling av vekstmediet

Før 1- 3 høsting ble det gjennomført pH-målinger av vekstmediet til de ulike pottene. pH-målingene ble utført etter metode beskrevet av Krogstad (2004). 10 mg jord fra en potte ble blandet med 25 mL MilliQ vann (resistans  $> 18 \text{ M}\Omega$ ) (Barnstead) i et 50 mL målebeger i plast, med lokk. Dette ble gjort for hver av de 14 pottene. Prøvene ble ristet godt og sto over natten. Neste dag ble de ristet igjen og sto i ca. 15 min før pH ble målt. pH-meter med kombinasjonselektrode ble benyttet for å utføre målingene. Utstyret brukt for pH-måling ble kalibrert med to bufferløsninger (se tabell 5). Elektroden ble skylt grundig med ionefritt vann mellom hver måling. Dette for å oppnå så nøyaktige resultater som mulig.

### 3.5 Bestemmelse av kadmium og sink i planterøtter

Potte 7 og 8, som er to av fem parallelle potter, ble valgt ut for bestemmelse av kadmium og sink i røtter og jord. Jordsjiktet som inneholdt aske var svært synlig (se figur 7). Asken som opprinnelig var blandet inn i de øverste 5 cm, hadde fordelt seg lengre ned i potten. Aske transporteres dypere ned i jordmassene ved vanning. Jorda ble senere benyttet i et ekstraksjonsforsøk (se kapittel 3.6). All jord med røtter ble tømt på et Brett. Røttene ble plukket ut av jorda, men noen av røttene var så tynne at det var umulig å få de med.

Deretter ble de plassert i en sikt og dusjet med vanlig springvann for å fjerne jordpartikler. Ionefritt vann ble ikke benyttet, da det kunne trukket ut ioner fra røttene.

Våtvekt av røttene ble målt til 24 g. Etter å ha tørket i 1 døgn veide de 2,5 g. Dette gir en tørrstoffprosent på 10,4. Røttene ble deretter malt opp, oppløst med UltraClave og tilslutt analysert på ICP-OES og ICP-MS.



Figur 7: Bilde av jord tatt ved 2.høsting (etter 10 uker) med synlig rotutvikling. (Foto: Rød, 2010)

### 3.6 Sekvensiell ekstraksjon av jord

I dette kapittelet beskrives et ekstraksjonsforsøk som ble gjennomført for å undersøke hvor mye kadmium som var potensielt plantetilgjengelig.

Ekstraksjonsforsøkene besto av 4 steg og ble utført over 4 dager. Metoden til Hartley & Lepp (2008) for ekstraksjon av kationer ble benyttet. I følge Hartley & Lepp er kadmium som blir løst ut i steg 1 og 2 plantetilgjengelig. Etter at de fire fraksjonene er fjernet, gjenstår primær- og sekundærmineraler som kan inneholde spormetaller i krystallstrukturen. Denne fraksjonen er inert.

Jorda fra to pottar (de samme pottene som røttene ble hentet fra, se kapittel 3.5) ble godt blandet. Deretter ble 3 dL jord tatt ut og tørket ved 60 °C i tørkeskap i fem dager. Jorda ble siktet og det ble veid ut seks paralleller med 1 g jord i 50 mL polyetylen sentrifugerør. Mellom hvert steg ble prøvene vasket med 30 mL ionefritt vann, og ristet i 30 minutter. Deretter ble prøvene sentrifugert ved 2800 rpm i 10 minutter.

Vaskevannet ble tilslutt fjernet med en pipette. I teksten som følger, blir de 4 stegene for ekstraksjon av kationer beskrevet nærmere:



#### Steg 1: Ekstraksjon av utbyttbar kadmium

Det ble tilsatt 8 mL, 1 M magnesiumklorid ( $\text{MgCl}_2$ ) til hver av de seks parallelle jordprøvene. Løsningen med magnesiumklorid skulle ha pH 7. Grunnet fortykning med MilliQ vann (resistans  $> 18 \text{ M}\Omega$ ) (Barnstead) med pH 5, måtte pH justeres oppover ved å tilsette et par dråper natriumhydroksid ( $\text{NaOH}$ ). Jordløsningen ble ristet på ristemaskin i 60 minutter og deretter sentrifugert ved 2800 rpm i 10 minutter. Væskefraksjonen ble deretter pipettert ut og filtrert gjennom et filterpapir over i nye sentrifugerør. Det satt noe jord- og askepartikler fast igjen i filteret. Disse ble skylt tilbake til sentrifugerøret med en spruteflaske som inneholdt ionefritt vann.

#### Steg 2: Ekstraksjon av karbonbundet kadmium

Jorda fra steg 1 ble tilsatt 25 mL, 1 M natriumacetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), pH lå på 7 og ble justert til pH 5 ved bruk av eddiksyre ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). De parallelle prøvene ble ristet i fem timer, deretter sentrifugert og væsken pipettert ut som beskrevet i steg 1.

#### Steg 3: Ekstraksjon av Fe- og Mn-oxid bundet kadmium

Det ble tilsatt 20 mL, 0,04 M  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  med 25 % eddiksyre til jorda fra steg 2. pH lå på 2 og måtte ikke justeres. Prøvene ble plassert i vannbad på  $96 \text{ }^\circ\text{C}$  i 6 timer. Jorda var sedimentert, altså var det ikke nødvendig å sentrifugere. Væsken ble pipettert ut som beskrevet i steg 1 og 2.

#### Steg 4: Ekstraksjon av organisk bundet kadmium

Jorda fra steg 3 ble tilsatt 3 mL  $\text{HNO}_3$  (0,02 M) og 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 % w/v). Prøvene ble plassert i vannbad ved  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  i to timer. Deretter ble de tilsatt 3 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 % v/v), ristet for hånd og plassert i vannbad i tre timer. Etter at prøvene var tatt ut av vannbadet, ble de tilsatt 5 mL  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (3,2 M). Videre ble prøvene ristet for hånd og sto 30 minutter i romtemperatur. Prøvene ble sentrifugert og væsken pipettert og filtrert slik som tidligere beskrevet.

Jorda ble vasket og vaskevannet fjernet før jordprøvene ble plassert i tørkeskap ved  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  i 72 timer. 0,5 g jord ble oppluttet på UltraClave og deretter analysert på ICP-MS og ICP-OES.

Ekstratene fra steg 1- 4 ble ikke oppluttet men målt direkte på ICP-OES.

## 3.7 Prøvepreparering med UltraClave

Dette kapitlet tar for seg opparbeiding av prøver. De ulike prøvene måtte oppluttes før de kunne analyseres på ICP-OES eller ICP-MS. Det ble benyttet teflonbeholdere som ble syrevasket i salpetersyre før og etter prøvepreparering.

Det ble veid inn plante- og jordprøver på henholdsvis 0,3 g og 0,5 g i 40-posisjonsbeholdere. Det ble veid inn sertifisert standard referansemateriale, med samme vekt som plante- og jordprøvene. Ved opplutting av planteprøvene ble det tilsatt 2,0 mL ionefritt vann og 3, 5 mL HNO<sub>3</sub>. Ved opplutting av jord ble det tilsatt 5 mL HNO<sub>3</sub>. Til alle prøvene ble det tilsatt 250,00 µg/L internstandard (IS).

Konsentrasjonene av stoffene i IS deles på konsentrasjonene til analytten, ettersom dette forholdet er konstant. Det gjøres for å korrigere for tap av analytt, som kan oppstå ved for eksempel prøvepreparering.

Det ble i tillegg oppluttet 3 blankprøver, disse fulgte hele prosedyren.

Vannbadet i UltraClaven inneholdt ca. 320 mL vann, 2- 3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4(l)</sub> og 25 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dekomponering tok omtrent 100 min. Maks temperatur ved opplutting av planteprøver var 250 °C, for jordprøver 260 °C. Maks trykk var ca. 160 bar. Prøvene ble overført og fortynnet i 50 mL sentrifugerør (Jensen 2009b).

## 3.8 Bestemmelse av grunnstoffer

### 3.8.1 ICP-OES

Kalibreringsløsningen til ICP-OES ble laget i 100 mL målekolber ut fra en stamløsning (se tabell 6). Det ble laget to standarder; en som inneholdt 0,5 mg/L kadmium (for analyse av røtter ble det brukt 1 mg/L kadmium) og en uten kadmium.

Løsningene ble fortynnet med ionefritt vann og tilsatt 7,0 mL HNO<sub>3</sub> til samme syrekonsentrasjon (14 %) som i prøver og blankprøver. Deretter ble løsningene overført til 50 mL polyetylenbeholdere. I analysen ble intensiteten målt ved spektrallinjene til hvert av grunnstoffene (anbefalt i programvaren til instrumentet). Resultatene i kapittel 4 er regnet ut på grunnlag av gjennomsnittet av de to anbefalte bølgelengdene til hvert grunnstoff.

Rett før analyse av prøvene ble lyset til en kvikksølvlampe med en kjent bølgelengde målt. Kvikksøvlampen sender ut en eksakt emisjonslinje som blir brukt til bølgelengdekalibrering. Deretter ble kalibreringsløsningene analysert og det ble laget en kalibreringskurve. På grunn av høyt bakgrunnssignal, ble det utført bakgrunnskorreksjon for alle data i analysen. For sink og makronæringsstoffer ble det målt *radielt*. For kadmium ble det målt *aksielt*, ettersom det var forventet lave konsentrasjoner.

### **3.8.2 ICP-MS**

For ICP-MS analysen ble kalibreringsløsningene laget av en A, B, C multistandard på 20 µg/L for de ulike grunnstoffene. Prøvene ble fortynnet 1+ 4 i 14 mL plastrør.

Ved analyse av de ulike prøvene på ICP-MS ble det korrigert for interferenser på  $^{111,114}\text{Cd}$  (fra  $^{95,98}\text{Mo}^{16}\text{O}$ ) og  $^{66,68}\text{Zn}$  (fra  $\text{Ba}^{2+}$ ). Det ble gjort driftkorreksjoner. Kadmiumverdiene i kapittel 4 er regnet ut ifra verdiene for isotopene  $^{111,114}\text{Cd}$ .

## 4. Resultat og diskusjon

### 4.1 Vurdering av analysemetode

#### 4.1.1 Sertifisert referansemateriale

Resultatene fra bestemmelse av sink i raigras ble for høye ved analyse på ICP-MS. Resultatene lå utenfor det sertifiserte området. Derfor ble resultatene fra ICP-OES tatt i bruk for dette grunnstoffet. Se tabell 10 for sertifisert referansemateriale (CRM) brukt i forsøket. Se tabell i vedlegg 2 for sertifiserte verdier bestemmelse av makro- og mikronæringsstoffer i raigras.

Tabell 10: CRM analysert som mål på nøyaktighet av analysemetode for raigras, aske og jord.

| Metode  | CRM                     | Analytt | Gjennomsnitt ± SD<br>[mg/kg] | Sertifisert verdi<br>[mg/kg] |
|---------|-------------------------|---------|------------------------------|------------------------------|
| ICP-MS  | Energy grass<br>(n=4)   | Cd      | 0,104 ± 0,0053               | 0,09 ± 0,023                 |
|         | Bush<br>(n=3)           | Cd      | 0,23 ± 0,015                 | 0,14 ± 0,06                  |
|         | Poppel<br>(n=3)         | Cd      | 0,34 ± 0,068                 | 0,32 ± 0,07                  |
|         | Energy grass<br>(n=4)   | Zn      | 44,9 ± 0,32                  | 42 ± 4,2                     |
|         | Bush<br>(n=3)           | Zn      | 21,1 ± 0,72                  | 20,6 ± 2,2                   |
| ICP-OES | Wood fuel<br>(n=1)      | Cd      | 0,28                         | 0,27 ± 0,028                 |
|         | River sediment<br>(n=1) | Cd      | 2,3 <sup>*)</sup>            | 2,7 ± 0,3                    |
|         | Poppel<br>(n=3)         | Zn      | 30 ± 7,9                     | 37 ± 3                       |
|         | Wood fuel<br>(n=1)      | Zn      | 43                           | 38 ± 8,5                     |

\*) Utenfor det sertifiserte området.

#### 4.1.2 Presisjon i prøvetaking

Ved bestemmelse av kadmium i raigras (fra hver høsting), ble det målt 5 paralleller av gress fra potte 11 for å undersøke homogenitet i raigras i en enkelt potte. Gresset viste seg å være homogent. Eksempelvis ble det målt 0,69 mg Cd/ kg med standardavvik på 0,022 som gir et relativt standardavvik på rundt 3 %. Tabell 11 viser gjennomsnitt med standardavvik og relativt standardavvik for de parallelle pottene i forsøket ved de ulike høstingene.

Tabell 11: Gjennomsnitt, standardavvik og relativt standardavvik for måling av kadmium og sink, for raigras i potte 4-14 ved de ulike høstingene.

| Metode  | Analytt | Høsting | Potte nr.         | Gjennomsnitt ± STD<br>[mg/kg] | Relativt standardavvik<br>[%] |
|---------|---------|---------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| ICP-MS  | Cd      | 1       | 4-8               | 0,7 ± 0,13                    | 19                            |
|         |         |         | 9-11              | 0,7 ± 0,14                    | 20                            |
|         |         |         | 12-14             | 0,61 ± 0,075                  | 12                            |
|         |         | 2       | 4-8               | 0,76 ± 0,095                  | 13                            |
|         |         |         | 9-11              | 0,7 ± 0,14                    | 20                            |
|         |         |         | 12-14             | 0,6 ± 0,10                    | 17                            |
|         |         | 3       | 4-6 <sup>*)</sup> | 0,6 ± 0,10                    | 17                            |
|         |         |         | 9-11              | 0,65 ± 0,067                  | 10                            |
|         |         |         | 12-14             | 0,58 ± 0,056                  | 10                            |
|         |         | 4       | 4-6 <sup>*)</sup> | 0,48 ± 0,075                  | 16                            |
|         |         |         | 9-11              | 0,56 ± 0,024                  | 4                             |
|         |         |         | 12-14             | 0,34 ± 0,030                  | 9                             |
| ICP-OES | Zn      | 1       | 4-8               | 24 ± 2,8                      | 12                            |
|         |         |         | 9-11              | 27 ± 1,7                      | 6                             |
|         |         |         | 12-14             | 26 ± 2,9                      | 11                            |
|         |         | 2       | 4-8               | 22,2 ± 0,92                   | 4                             |
|         |         |         | 9-11              | 23 ± 1,7                      | 7                             |
|         |         |         | 12-14             | 21 ± 2,2                      | 10                            |
|         |         | 3       | 4-6 <sup>*)</sup> | 17 ± 1,9                      | 11                            |
|         |         |         | 9-11              | 20 ± 1,4                      | 7                             |
|         |         |         | 12-14             | 16,9 ± 0,87                   | 5                             |
|         |         | 4       | 4-6 <sup>*)</sup> | 15 ± 1,9                      | 13                            |
|         |         |         | 9-11              | 22 ± 1,6                      | 7                             |
|         |         |         | 12-14             | 13,9 ± 0,24                   | 2                             |

<sup>\*)</sup> Etter 2 høsting ble potte 7-8 fjernet for å gjøre jord- og rotanalyser.

### 4.1.3 Kvantifiseringsgrenser

Kvantifiseringsgrensene (LQ) var regnet ut som 10x standardavviket til grunnstoffenes verdier i metodeblank. Dersom analytten har konsentrasjoner over kvantifiseringsgrensen, kan den kvantifiseres med en viss måleusikkerhet. Blankprøvene vil bli påvirket av eventuelle forurensninger og fanger opp både tilfeldige og systematiske feil i metoden. I denne oppgaven estimerer blankprøvene disse feilene gjennom oppslutting og analyse.

Resultatene for kadmium i raigras var over kvantifiseringsgrensen ved bestemmelse på ICP-MS, ved bestemmelse på ICP-OES lå resultatene under kvantifiseringsgrensen. Resultatene fra ICP-OES ble brukt til bestemmelse av sink og makronæringsstoffer (se tabell 15). Alle resultatene lå over LQ. Tabell 12 viser

kvantifiseringsgrensen for kadmium og sink. ICP-MS bestemmelse av sink er ikke tatt med da disse resultatene lå utenfor det sertifiserte området (se kapittel 4.1.1).

Tabell 12: Kvantifiseringsgrensene (LQ) for kadmium og sink, bestemt ved hjelp av ICP-MS og ICP-OES. *n* er antall prøver.

| Metode                  | Analytt | LQ [mg/kg] |
|-------------------------|---------|------------|
| ICP-OES ( <i>n</i> =12) | Zn      | 1,01       |
| ICP-MS ( <i>n</i> =12)  | Cd      | 0,11       |

## 4.2 Spireforsøk

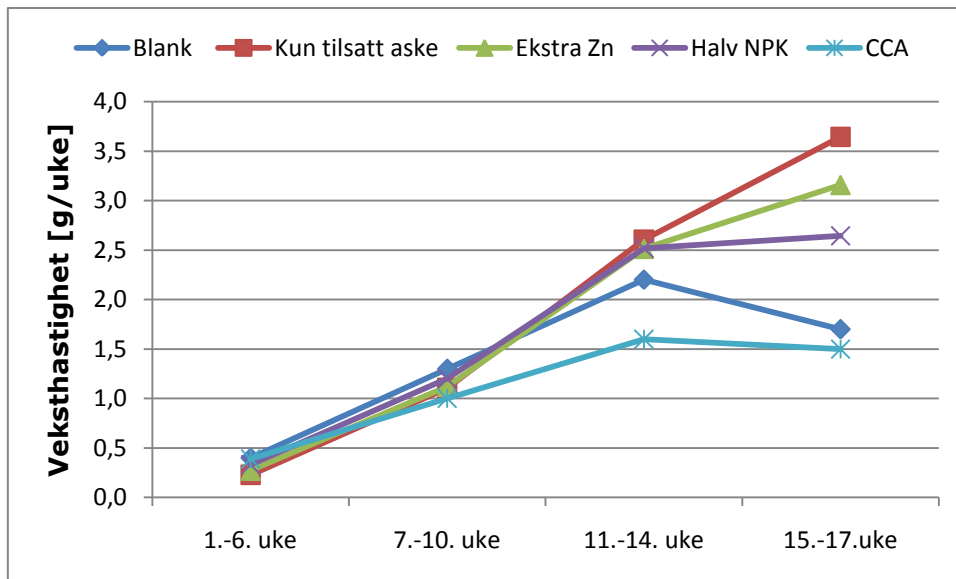
Hensikten med spireforsøket var å undersøke om det var mulig for raigras å spire ved tilførsel av alkalisk kadmiumholdig aske. Frø fra raigras sådd i kvartsand spirte ved alle kadmiumkonsentrasjoner. Tabell 13 oppgir spiringsprosenten, som angir hvor mange prosent av de tilførte frøene som spiret. Det tok cirka 1 uke før det begynte å spire. For frøene som ble sådd i den høyeste kadmiumkonsentrasjonen, tok det noen dager lenger enn ved de andre konsentrasjonene. Resultatene viser at frø fra raigras spirer ved tilførsel av alkalisk (pH 10,5) og kadmiumholdig aske.

Tabell 13: Spiringsprosent til raigrasfrø tilført aske med ulike kadmiumkonsentrasjoner.

| Aske<br>[mg Cd/ kg] | Spiringsprosent<br>[%] |
|---------------------|------------------------|
| 40                  | 70                     |
| 450                 | 60                     |
| 1000                | 50                     |

## 4.3 Plantevekst ved ulike vekstforhold

I løpet av de første 14 ukene ble det observert en økning i vekst for raigraset i samtlige pletter (se figur 8). Et vekstforsøk (tilsvarende det som ble utført i denne oppgaven) ble gjennomført med aske fra CCA-(kobber, krom, arsen) impregnert trevirke (Hildonen 2010). Resultater fra dette forsøket er også tatt med.



Figur 8: Gjennomsnittlig vekst av raigras i gram tørrstoff per uke for raigraset plantet i de ulike pottene. Tørrstoffprosent for høstede pottes (n=24) var  $12,1 \pm 0,82$ .

I figur 8 fremstilles veksthastigheten ved 5 forskjellige vekstforhold: "Blank" (potte 0), "Kun tilsatt aske" (potte 4-8), "Ekstra sink" (potte 9-11), "Halv NPK" (potte 12-14) og veksten til raigras tilført CCA- aske. Det var lik vekst i samtlige pottes de første 6 ukene. I de påfølgende ukene var det en jevn økning i veksthastighet for samtlige behandlinger, helt frem til 3. høsting (uke14). På dette tidspunktet hadde raigraset i pottene med størst tilsatt askemengde den største veksten. Raigras i pottene som ble tilført ekstra sink hadde også relativ stor vekst, deretter pottene med redusert mengde tilførte næringsstoffer. Raigraset i potten uten tilsatt aske (potte 0) hadde noe mindre veksthastighet etter 14 uker.

I tillegg til dette, ble det observert en reduksjon i vekst for raigraset i potten tilført CCA- aske. Av resultatene fra vekstforsøkene med CCA-aske kunne det generelt observeres en dårligere vekst enn i vekstforsøkene gjennomført i denne oppgaven (unntatt de 6 første ukene). CCA- aske hadde noe lavere pH (6,5) enn aske fra halm. Raigras i forsøket med CCA-aske spirte ca. 1 uke før raigraset i pottene med tilsatt halmaske, og hadde en hurtigere vekst frem mot første høsting. Etter 1. høsting, vokste raigraset i pottene med halmaske hurtigere enn raigraset i pottene med CCA- aske. Høy pH i pottene tilsatt halmaske kan ha ført til at det tok lengre tid for frøene å spire og gro i starten. Etter at rotsystemet vokste og trengte forbi sjiktet med aske, vokste raigras plantet i halmaske bedre.

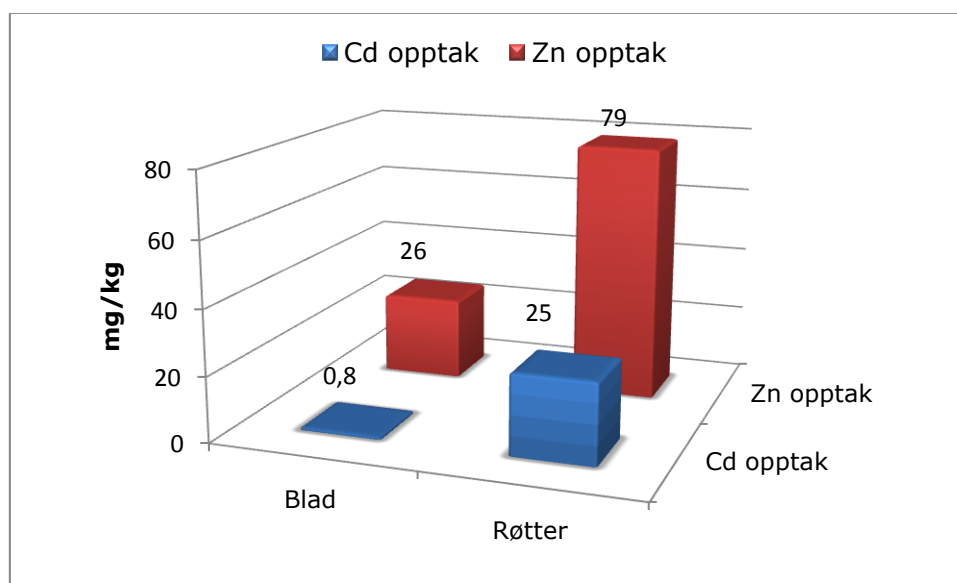
Den økende veksten i pottene tilført aske fra MBP av halm kan indikere at denne type aske fungerer godt som gjødsel, se vedlegg 3 for en oversikt over veksten i de ulike pottene.

## 4.4 Opptak av kadmium

### 4.4.1 Kadmium- og sinkkonsentrasjon i planterøtter

Det ble akkumulert lite kadmium i den overjordiske delen av planten, sammenlignet med røttene (se figur 9).

Ifølge Kabata-Pendias & Pendias (2001) er det vanlig at røttene inneholder mer sink og kadmium enn den overjordiske delen. Da det var vanskelig å fjerne all jord og aske fra røttene, kan dette ha påvirket bestemmelsen av kadmium- og sinkinnhold. Det kan derfor ha blitt bestemt noe høyere verdier enn det faktiske innholdet i røttene.



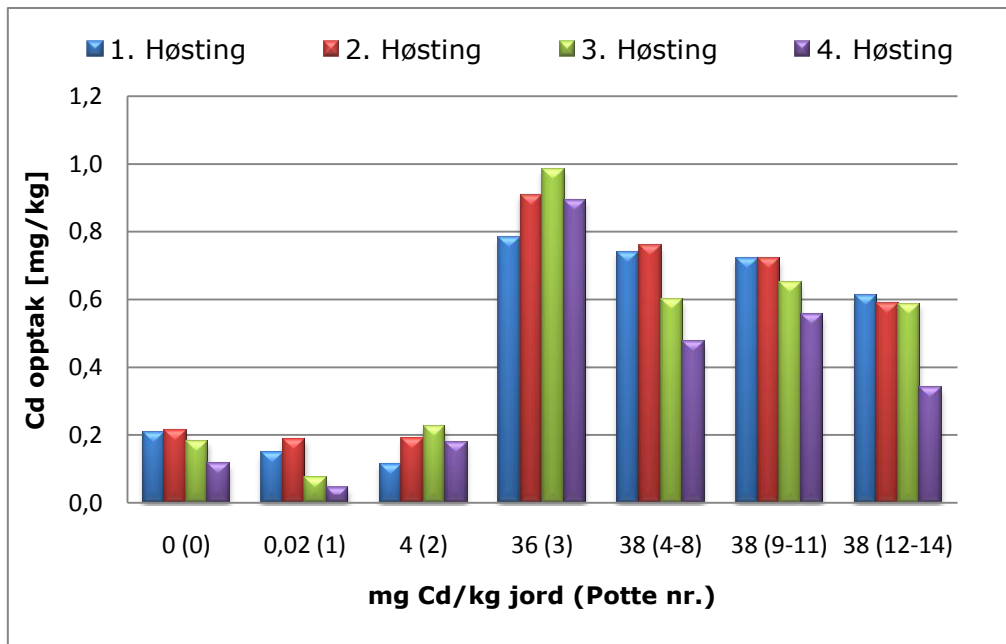
Figur 9: Sink og kadmium tatt opp i røtter sammenlignet med opptak i blad.

### 4.4.2 Konsentrasjon og totalinnhold av kadmium i raigras

For å få en idé om hvor mye kadmium raigras kan ta opp, gjennomførte Lehoczky & Kiss (2002) et potteforsøk som viste at raigras tok opp 0,2 til 1,4 mg Cd/kg, avhengig av kadmiuminnholdet i jorda. Jorda var fra industri og gruveområder og inneholdt mellom 0,1 til 6,3 mg Cd/kg. Forsøket gikk over en forholdsvis kort periode (4 uker). I dette forsøket varierte opptak av kadmium i raigras fra 0,04 (< 0,11) til 0,98 mg Cd/kg.

Kadmiumkonsentrasjonen i raigraset ved ulike vekstforhold (for de ulike pottene) og høstingstidspunkter blir gjengitt i figur 10. Dette illustrerer hvordan kadmiumkonsentrasjonen i raigras påvirkes ved de ulike vekstforholdene i pottene.

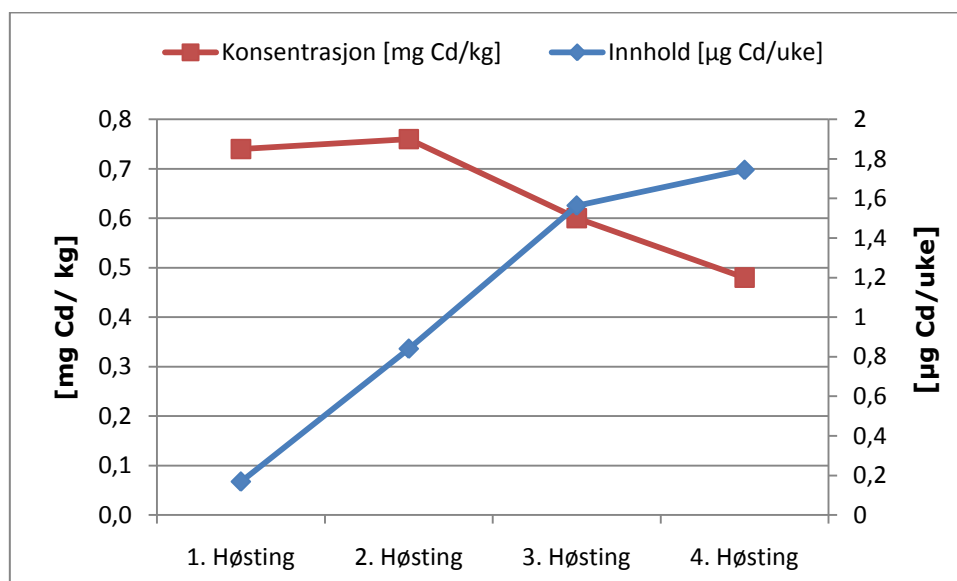




Figur 10: Kadmium tatt opp i raigras etter 6, 10, 14 og 17 uker.

Det fremgår av resultatene at det har vært et økende opptak av kadmium i potte 2 og 3 frem til 3. høsting (se tabell 9 for nærmere forklaring av innholdet i de ulike pottene). Raigraset i pottene med den høyeste kadmiumkonsentrasjonen i jord (4-8), ekstra tilførsel av sink (potte 9-11) og halvert mengde NPK (potte 12-14), ser derimot ut til å ha fått en lavere kadmiumkonsentrasjon over tid. Halvert tilførsel av NPK har i dette forsøket ført til det laveste opptaket av kadmium (av potte 4-14 med det høyeste kadmiuminnholdet i jord).

For å beregne hvor mye kadmium som ble tatt opp i planten totalt, må konsentrasjonen multipliseres med planteveksten mellom høstingstidspunktene. Totalt kadmiuminnhold og kadmiumkonsentrasjon for raigras plantet i potte 4- 8, blir gjengitt i figur 11.



Figur 11: Kadmiumkonsentrasjon og opptak av kadmium i raigras ved høsting etter 6, 10, 14 og 17 uker i potte 4-6/8.

Det fremgår av figur 11 at kadmiumkonsentrasjonen i raigras avtar over tid, mens den totale mengden kadmium tatt opp i raigraset øker. Forklaringen på dette er den sterkt økende veksten raigras har hatt (se figur 8).

Kadmiumkonsentrasjonen i raigraset overstiger ikke grenseverdien for innhold i fôrvarer som er satt til 1,14 mg/kg tørrstoff (Lovdata 2006).

#### 4.5 Effekt av kadmium på opptak av næringsstoffer i raigras

Tabell 14 viser hva jord og aske innholdt av næringsstoffer, og mengden næringsstoffer som var forventet å være plantetilgjengelig i jorda. Metoden brukt for å bestemme plantetilgjengelige stoffer, var en ekstraksjonsmetode med AL-løsning (ammoniumacetat-laktat, pH 3,75) (Egner *et al.* 1960). Totalinnhold av næringsstoffer i jord ble målt på ICP-OES av laboratoriepersonalet ved UMB.

Tabell 14: Næringsstoffer i aske og jord benyttet i vekstforsøket.

|                                    | Innhold av grunnstoffer [mg/kg] |                 |             |                 |               |                |             |               |
|------------------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------|-----------------|---------------|----------------|-------------|---------------|
|                                    | Zn                              | K               | Mn          | P               | S             | Ca             | Fe          | Mg            |
| <b>Aske</b>                        | 90<br>±33                       | 80000<br>±30000 | 800<br>±280 | 11000<br>± 4100 | 2700<br>± 970 | 10000<br>±3500 | 600<br>±190 | 4000<br>±1400 |
| <b>Jord</b>                        | 27                              | 3350            | 165         | 530             | Ukjent        | 5450           | 14000       | 3200          |
| <b>Plantetilgjengelig (i jord)</b> | Ukjent                          | 110             | Ukjent      | 110             | Ukjent        | 1270           | Ukjent      | 70            |

Tabell 15 viser næringsstoffer tatt opp i raigras i potte 0 som ikke var tilsatt aske, og i potte 4-6/8 som var tilsatt kadmiumholdig aske, ved første og siste høsting.

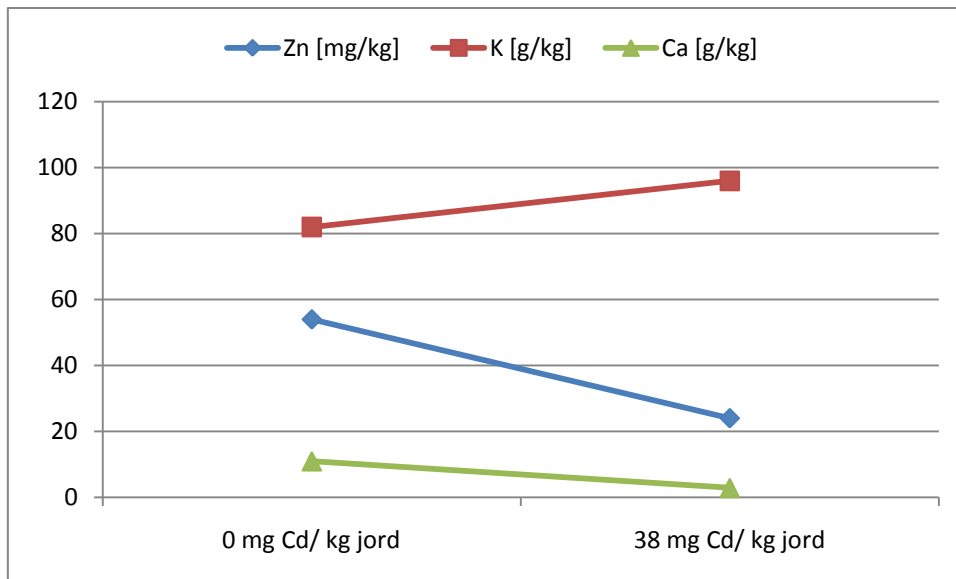
Tabell 15: Næringsstoffer i potte 0 som ikke inneholder aske, og potte 4-6/8 som inneholder kadmiumholdig aske. Bestemmelse av næringsstoffene er oppgitt ved to høstningstidspunkter (etter 6, 17 uker).

| Potte nr.               | Høstings-tidspunkt | Innhold av grunnstoffer [mg/kg] |              |          |            |            |            |           |            |
|-------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------|----------|------------|------------|------------|-----------|------------|
|                         |                    | Zn                              | K            | Mn       | P          | S          | Ca         | Fe        | Mg         |
| Potte 0                 | Uke 6              | 54                              | 82000        | 49       | 2900       | 3370       | 11000      | 128       | 3080       |
|                         | Uke 17             | 36                              | 54000        | 9        | 2700       | 4300       | 12800      | 74        | 3300       |
| Potte 4-8               | Uke 6              | 24 ± 2,8                        | 96000 ± 1600 | 53 ± 8,0 | 3150 ± 83  | 3310 ± 48  | 2900 ± 700 | 110 ± 7,8 | 1800 ± 250 |
| Potte 4-6 <sup>*)</sup> | Uke 17             | 15 ± 1,9                        | 60000 ± 6000 | 29 ± 3,7 | 3100 ± 230 | 2800 ± 130 | 6500 ± 890 | 72 ± 6,0  | 1690 ± 27  |
| LQ                      |                    | 1,0                             | 295          | 0,1      | 4,8        | 27,8       | 8,2        | 0,5       | 2,9        |

\*) Etter 2 høsting ble potte 7- 8 fjernet for å gjøre jord- og rotanalyse.

Opptaket av kalsium i raigras har vært mye høyere i potte 0 (som ikke var tilført aske), enn pottene med tilført aske. Opptak av kalium har vært litt høyere i pottene tilført aske. Ettersom det var høyt innhold av kalium i asken, hadde det kanskje vært forventet at mer kalium ble tatt opp i plantene. Opptak av sink har vært lavere i pottene tilført kadmiumholdig aske. Opptak av magnesium har vært noe lavere. Opptak av fosfor og svovel ser ut til å være upåvirket av tilførsel av aske.

Figur 12 illustrerer hvordan sink og kalsium innholdet har gått ned, og opptak av kalium gått opp i raigras tilsatt alkalisk kadmiumholdig aske.

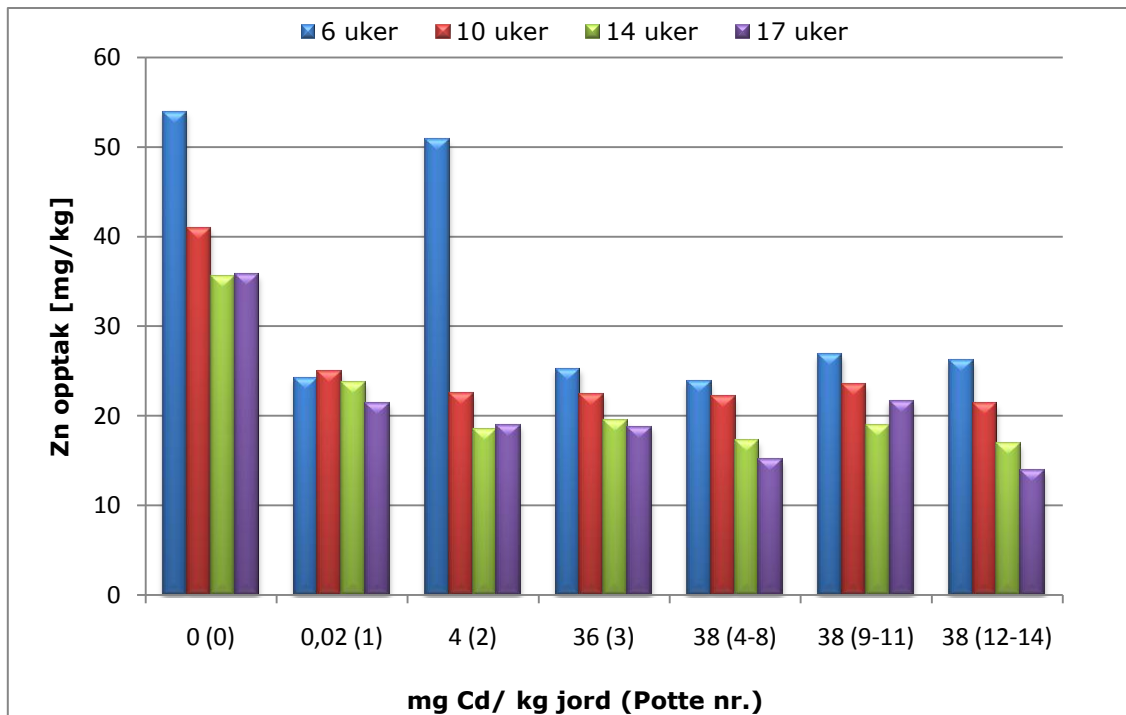


Figur 12: Grunnstoffer (Zn, K og Ca) i raigras sådd i jord med og uten kadmiumholdig aske.

Et annet forsøk viste at opptak av to-verdige kationer som kalsium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) og magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) i potet (*Solanum tuberosum* L.), blir redusert ved tilførsel av to-verdige kadmiumioner ( $\text{Cd}^{2+}$ ) (Gonçalves *et al.* 2009). Denne observasjonen ser ut til å samsvare med resultatene fra dette forsøket. Det ser ut til at kadmium kan påvirke opptak av kalsium, magnesium og sink negativt. En annen årsak til lavere magnesiumopptak i raigras tilført aske, kan være at kalium og kalsium hemmer opptaket av magnesium (Aarnes 2005).

Zhang *et al.* (2002) tilførte kadmium til jord i et vekstforsøk med hvete (*Triticum aestivum* L.). Resultatene fra dette forsøket viste at tilførsel av kadmium reduserte opptaket av fosfor til selve planten, men førte til en akkumulasjon i røttene. Opptak av kalium, sink, mangan i planter og røtter ble redusert. Opptak av jern var upåvirket.

Kabata-Pendias & Pendias (2001) konkluderer med at interaksjon mellom sink og kadmium er omdiskutert: det er rapportert både synergistiske og antagonistiske effekter mellom de to grunnstoffene når det gjelder opptak i planter. I figur 13 blir sinkkonsentrasjon i raigraset i potte 0 -14, ved ulike høstingstidspunkter gjengitt. Dette illustrerer hvordan sinkkonsentrasjonen ble påvirket ved de ulike vekstforholdene.



Figur 13: Sinkkonsentrasjon i raigras etter 6, 10, 14 og 17 uker.

Av resultatene kan den samme trenden observeres for raigraset plantet i alle pottene: Sinkkonsentrasjonen i raigras ser ut til å minke over tid. Potte 0 (som ikke ble tilsatt alkalisk aske) har en høyere sinkkonsentrasjon, noe som trolig kommer av at det er en lavere pH i denne potten enn i de øvrige pottene. Potte 1 er tilsatt "ren aske", den inneholder derfor svært lite kadmium og denne potten har hatt et lavere opptak enn potte 0. Den mest signifikante forskjellen mellom disse pottene er pH-verdien. Økende pH i jord ser ut til å påvirke sinkopptaket til planter negativt som beskrevet av Aasen (1997). Ifølge Kabata-Pendias & Pendias (2001) fører økt pH (pH over 7) til begrenset sinkopptak.

Ettersom sink ble tilsatt som løsning på jordoverflaten, kan dette ha ført til en lite homogen fordeling av stoffet i det øverste jordlaget. Derfor kan det ikke forventes at det blir tatt opp like mye sink i alle pottene. Raigraset i potte 9-11 (som var tilsatt ekstra sink) har ikke hatt et høyere opptak enn raigraset dyrket i de øvrige pottene. Mulige årsaker til dette er at kadmium hemmer sinkopptak, eller at sink bindes sterkt til jorda.

Resultatene i dette forsøket viser at kadmiuminnholdet i jorda ikke har påvirket opptaket av næringsstoffer merkbart i løpet av perioden. Det ble ikke observert noen mangelsymptomer. Sinkkonsentrasjonen var

høyest i gresset som ikke ble tilført alkalisk kadmiumholdig aske. Det er vanskelig å si noe sikkert om kadmium- og sinkinteraksjon.

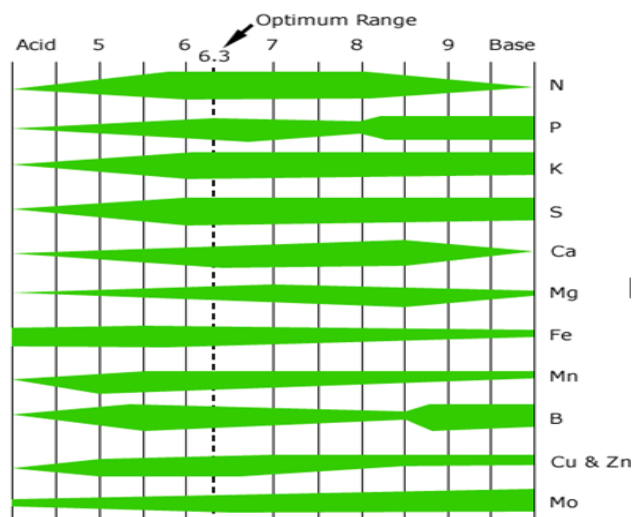
#### 4.6 Effekt av pH på opptak av kadmium og næringsstoffer i raigras

pH- nivået i jorda med og uten tilførsel av aske, er gjengitt i tabell 16. Potte 0 ble ikke tilsatt aske, potte 1-14 ble tilsatt aske. I potte 0 lå jordas pH- nivå på 6,3. I de øvrige pottene (1- 14) økte pH-nivået til 8,2 ved innblanding av halmaske. Askens pH- nivå ble målt til 10,5.

Tabell 16: pH i jorda til de ulike pottene etter 6, 10 og 14 uker. Potte 1-14 er oppgitt med gjennomsnittlig pH og tilhørende standardavvik.

| Potte nr. | pH i jord  |            |            |
|-----------|------------|------------|------------|
|           | 6 uker     | 10 uker    | 14 uker    |
| 0         | 6,3        | 6,7        | 6,8        |
| 1-14      | 8,2 ± 0,17 | 8,2 ± 0,20 | 8,5 ± 0,10 |

Økende pH-nivå gjør kadmium mindre mobilt, altså mindre plantetilgjengelig (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Ulikt pH-nivå i pottene, kan også ha påvirket biotilgjengelighet av næringsstoffer. I pottene med og uten halmaske har pottene en pH på henholdsvis 8,5 og 6,8 etter 14 uker. Ifølge figur 14 er jern, mangan og sink mindre plantetilgjengelig ved pH-nivået i pottene tilført kadmiumholdig aske, enn i potten hvor det ikke ble tilført aske.



Figur 14: Tilgjengelighet av plantenæringsstoffer ved forskjellig pH i jord.

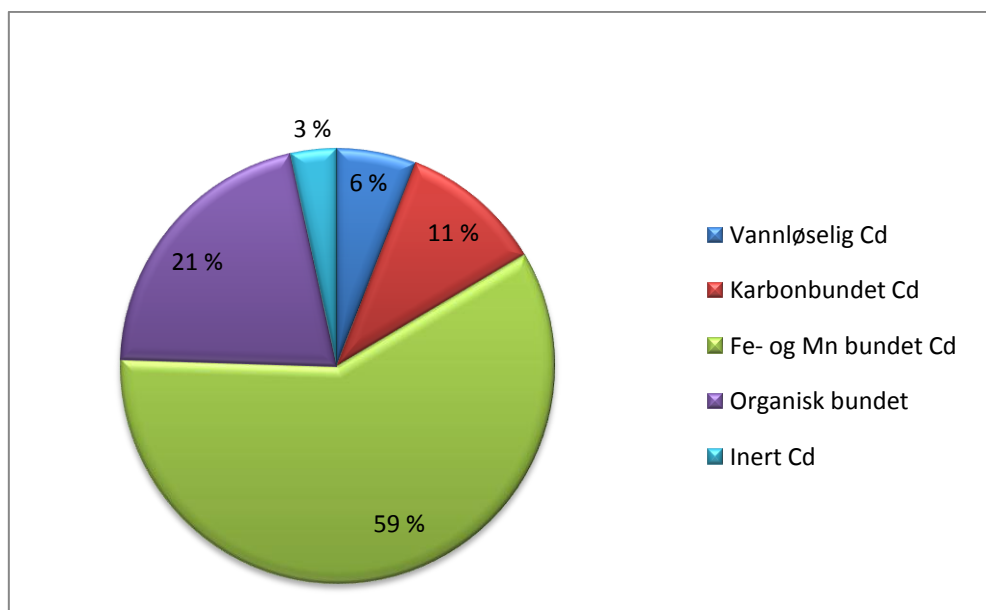
(hentet fra: [http://www.hydroponics.co.nz/pH\\_chart.html](http://www.hydroponics.co.nz/pH_chart.html))

Aske har en kalkningseffekt på skog- og jordbruksarealer, i tillegg til at det tilfører jorda næringsstoffer (Sandberg *et al.* 2005). Mange jordbruksarealer er forsuret som følge av blant annet ammoniumbasert gjødsling. Ved å tilføre aske til jorda, kan man øke pH-nivået med opptil flere enheter. Resultatene fra vekstforsøket i denne oppgaven viser en tydelig vekstforskjell i potte 0 (som ikke inneholder aske) i forhold til de øvrige pottene hvor det ble tilført aske. Flere amerikanske studier har konkludert med at dette er en økonomisk lønnsom og sikker metode for å øke jordas produktivitet (Campbell 1990; Etiegni *et al.* 1991; Meyers & Kopecky 1998).

Til tross for at undersøkelser viser at kadmium og høy pH kan ha en negativ effekt på opptak av næringsstoffer, observeres det ikke noen merkbar påvirkning i denne oppgaven. En mulig årsak til dette er at asken inneholder så høye konsentrasjoner av næringsstoffer kompenserer for den eventuelle negative effekten kadmium eller pH vil ha på opptaket.

#### 4.7 Sekvensiell ekstraksjon av jord

Figur 15 inneholder et kakediagram som viser bindingsforholdene til kadmium i vekstmediet, altså resultatene for ekstraksjon av kadmiumholdig jord. Av ekstraksjonsresultatene gikk det frem at kadmium er svakt bundet til mineralstrukturer og anses som mobilt. Det kan antas at 17 % av kadmiuminnholdet i jorda er plantetilgjengelig, og består av vannløselig og karbonbundet fraksjon.



Figur 15: Bindingsforhold til kadmium i jord.

I ekstraksjonsforsøket ble jord (3kg) fra hele potten blandet. Totalt kadmium var 19,3 mg/kg når alle stegene i ekstraksjonsforsøket summert. Totalinnholdet av kadmium i jorda før ekstraksjonsforsøket ble målt til 23,6 mg/kg. Dette betyr at noe kadmium har blitt borte i de ulike vasketrinnene. Ettersom ekstraksjonsforsøket ble gjort på prøver tatt fra hele potten, og ikke bare de 5 øverste cm (ca. 1,2 kg), ble 23,6 mg Cd/kg i jord benyttet for å regne ut opptakskoeffisienten. Opptakskoeffisient (blad/jord) var 3 % for kadmium etter 6 uker.

Det ble estimert at 17 % av kadmium i jorda er utbyttbart. Det er ikke dermed sagt at 17 % av totalt kadmium i jord blir tatt opp av planten. Kadmium blir frigjort fra aske over tid, mens vekstforsøket i denne oppgaven gikk over en forholdsvis kort periode. Dette kan forklare hvorfor opptakskoeffisienten er såpass mye lavere enn estimert plantetilgjengelig kadmium i jorda.

Estimert plantetilgjengelig kadmium var lavere i dette forsøket, enn ved andre forsøk. Maiz *et al.* (2000) gjennomførte 2 ulike ekstraksjonsforsøk av jord tatt fra forskjellige lokasjoner utsatt for kadmiumforurensning, hvor gjennomsnittlig pH i jord var 7.7. Den første metoden bestod av 2 steg og det viste seg at 30 % var mobilt. Ved bruk av Tessier *et al.* (1979) sin metode var 51 % mobilt (flere lignende forsøk er beskrevet i kapittel 3.6). Dette kan være en indikasjon på at kadmium er sterkere bundet til aske fra MBP, enn kadmium i forurenset grunn. Ettersom det ble benyttet ulike reagenser i forsøkene beskrevet i kapittel 3.6, er det vanskelig å si noe sikkert om kadmium er sterkere bundet til aske fra MBP.



## 5. Konklusjon

Dette mastergradsarbeidet indikerer at kadmiumholdig aske fra mikrobølgepyrolysert halm kan tilbakeføres til skog. Asken hadde en kalkningseffekt og tilførte viktige makronæringsstoffer til raigraset. Dette tyder på at pyrolyseaske har potensial som gjødsel. Det er viktig å merke seg at forsøket gikk over en forholdsvis kort periode, og bare en art ble studert.

Ved økende vekst av raigras ble det tatt opp større mengder kadmium. I de fleste tilfellene minket likevel kadmiumkonsentrasjonen noe over tid, noe som skyldes den kraftige veksten. Av de ulike behandlingene (ekstra sink, og halvert NPK), var det pottene med halvert NPK som hadde det laveste opptaket av kadmium. Kadmium tatt opp i raigras oversteg ikke grenseverdiene satt for kadmium i fôrvarer, og er derfor ikke til skade for beitende dyr. Opptaket av sink, kalsium og magnesium var lavere i raigras tilført aske enn raigras uten aske i vekstmediet. Det er usikkert om dette skyldes påvirkning av kadmium eller grunnet høyt pH-nivå. Rotoptak av kadmium begrenser bruk av asken på arealer der det høstes rotvekster, men som tidligere nevnt kan den benyttes som gjødsel i skogbruket til for eksempel dyrking av energiskog. Det kom frem av ekstraksjonsforsøket at 17 % av kadmium var mobilt. Sammenlignet med andre ekstraksjonsforsøk kan det tyde på at kadmium er sterkere bundet til MBP aske enn til jord fra alunskifer.

Den største begrensningen for denne oppgaven var tid. For å få en bedre indikasjon på kadmiumopptaket, hadde det vært ideelt om forsøkene gikk over en lengre tidsperiode. Det kunne vært interessant å pyrolysere en blanding av forurenset trevirke og halm. Halmasken vil gi en askerest med høyere pH som gjør tungmetaller mindre mobile i jord. Dersom tid ikke er en begrensende faktor, kan det i vekstforsøket plantes *Salix*-arter som benyttes til energiskog (hurtigvoksende skog dyrket spesielt for produksjon av biobrensel).

Det er ikke forsket nok på aske som gjødsel. De fysiske egenskapene til MBP aske, og hvordan den påvirker jordsmonnet, bør undersøkes nærmere. Noen forsøk viser at jord tilført aske får et høyere organisk innhold og derfor høyere vannkapasitet. Det er også antydning at ved å tilføre aske, holder jord sterkere på næringsstoffer (Sohi *et al.* 2009).

## 6. Referanser

- Aarnes, H. (2005). *Plantefysiologi. Mineralnæring*. Oslo. Tilgjengelig fra: <http://www.bio.uio.no/plfys/haa/plfys/mineral/mineral.htm>.
- Aasen, I. (1997). Mangelsjukdomar og andre næringsforstyringar hos kulturplanter.
- Almås, Å. R. (1999). *Mobility and lability of cadmium and zinc in soils in relation to plant uptake: effects of temperature and organic matter*. Ås, Institutt for jord- og vannfag, Norges landbrukshøgskole.
- Andersson, A. & Nilsson, K. O. (1974). Influence of Lime and Soil pH on Cd Availability to Plants. *Ambio*, 3 (5): 198-200.
- Aquateam. (2008). Konsekvenser ved å deponere alunskifer. *Fakta-ark nr. 4*, Fylkesmannen i Oslo og Akershus. Miljøvernavdelingen.
- ATSDR. (2008). *Draft toxicological profile for cadmium*, U.S Department of Health and Human Services. Tilgjengelig fra: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.html>.
- Bjerregaard, P. (2005). *Økotoksikologi*. København, Gyldendal. 253 s.
- Boss, C. B. & Fredeen, K. J. (1997). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma optical Emmision spectrometry*. 3 utg.
- Bridgwater, A. V., Toft, A. J. & Brammer, J. G. (2002). A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6 (3): 181-246.
- Campbell, A. G. (1990). Recycling and disposing of wood ash. *Tappi journal (USA)*: 141-146.
- Chuan, M. C., Shu, G. Y. & Liu, J. C. (1996). Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. *Water, Air, & Soil Pollution*, 90 (3): 543-556.
- Collins, R. N., Merrington, G., McLaughlin, M. J. & Morel, J.-L. (2003). Organic Ligand and pH Effects on Isotopically Exchangeable Cadmium in Polluted Soils. *Soil Sci Soc Am J*, 67 (1): 112-121.
- Dansk Landbrugsrådgivning. (2008). *Gødningsværdi af halm*. Landscentret. 1 s.
- Domínguez, A., Fernández, Y., Fidalgo, B., Pis, J. J. & Menéndez, J. A. (2008). Bio-syngas production with low concentrations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge. *Chemosphere*, 70 (3): 397-403.

Egner, H., Riehm & Domingo, W. R. (1960). Untersuchungen über die chemische Boden-Analyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden. *Annals of the Royal Swedish Agricultural College*, 26: 199-215.

Energigården. (2010). *Halm som biobrensel*, Landbruksweb. Tilgjengelig fra:  
<http://www.energigarden.no/omEnergigarden/proff/halm.html>

Eriksson, J. E. (1990). Effects of nitrogen-containing fertilizers on solubility and plant uptake of cadmium. *Water, Air, & Soil Pollution*, 49 (3): 355-368.

Etiegni, L., Campbell, A. G. & Mahler, R. L. (1991). Evaluation of wood ash disposal on agricultural land. Potential as a soil additive and liming agent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 22 (3): 243 - 256.

Eurofins A/S. (2004). *Slam og jord VKI referencematerial*. Danmark.

Filbakk, T. S. (2004). *Mikrobølgepyrolyse av husholdningsavfall fra FolloRen*. Ås, Norges landbrukshøgskole, Institutt for matematiske realfag og teknologi. 108 s.

Gonçalves, J. F., Antes, F. G., Maldaner, J., Pereira, L. B., Tabaldi, L. A., Rauber, R., Rossato, L. V., Bisognin, D. A., Dressler, V. L., de Moraes Flores, É. M. & Nicoloso, F. T. (2009). Cadmium and mineral nutrient accumulation in potato plantlets grown under cadmium stress in two different experimental culture conditions. *Plant Physiology and Biochemistry*, 47 (9): 814-821.

Grønlund, A. (2004). Avfall som ressurs 1. Aske fra biobrensel som gjødsel i samfunnet? *Jordforsk nytt*.

Guo, R., Yang, J., Liu, D. & Liu, Z. (2002). Transformation behavior of trace elements during coal pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 77-78: 137-143.

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.

Hildonen, H. (2010). *Plantetilgjengelighet av kobber, krom og arsen i jord gjødslet med askeresten fra CCA-imprignert og mikrobølgepyrolysert trevirke*. Ås, Universitetet for Miljø- og Biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap.

Huber, G. W., Iborra, S. & Corma, A. (2006). Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, 106 (9): 4044-4098.

Irani, Z. R. (2005). *Content of hazardous trace elements in gas, liquid and solid products of microwave-heating pyrolysis of solid waste*. Ås, Universitetet for Miljø- og Biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap. 60 s.

- Jensen, K. (2009a). *Induktivt koblet plasma massespektrometri. Laboratorieoppgave i Kjm340 Instrumentell uorganisk analyse*. Ås, Universitetet for Miljø- og Biovitenskap. 10 s.
- Jensen, K. (2009b). *Lukket dekomponering med ULTRACLAVE. Laboratorieoppgave i Kjm340 Instrumentell uorganisk analyse*. Ås, Universitetet for Miljø- og Biovitenskap. 3 s.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2001). *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, Fla., CRC Press. 413 s.
- Klif. (2009). *Deponiforbud fra juli 2009*. Tilgjengelig fra: [http://www.klif.no/artikkel\\_\\_\\_42840.aspx?cid=3292](http://www.klif.no/artikkel___42840.aspx?cid=3292).
- Krebs, R., Gupta, S. K., Furrer, G. & Schulin, R. (1998). Solubility and Plant Uptake of Metals with and without Liming of Sludge-Amended Soils. *J Environ Qual*, 27 (1): 18-23.
- Krieger-Brockett, B. (1994). Microwave pyrolysis of biomass. *Research on Chemical Intermediates*, 20 (1): 39-49.
- Krogstad, T. (2004). Beskrivelse av metoder til emnet. Jord 212. Jordanalyse. ÅS, Universitetet for Miljø- og Biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap
- Krook, J., Martensson, A. & Eklund, M. (2004). Metal contamination in recovered waste wood used as energy source in Sweden. *Resources Conservation and Recycling*, 41 (1): 1-14.
- Ku, H. S., Siores, E. & Ball, J. A. R. (2001). Review - microwave processing of materials: part I. *The Hong Kong Institution of Engineers, Transactions*, 8 (3): 31-37.
- Landbrukstilsynet. (2003). *Tilførte mengder kadmium i mineralgjødsel og kalk 1992-2002* Tilgjengelig fra: [http://landbrukstilsynet.mattilsynet.no/dokument.cfm?m\\_id=68&d\\_id=1153](http://landbrukstilsynet.mattilsynet.no/dokument.cfm?m_id=68&d_id=1153).
- Lehoczky, Á. & Kiss, Z. (2002). CADMIUM AND ZINC UPTAKE BY RYEGRASS (*LOLIUM PERENNE L.*) IN RELATION TO SOIL METALS. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33 (15): 3177 - 3187.
- LGC. (2000). *River sediment LGC6187*. The department of trade and industry, UK.
- Lohne, S. (2009). *Metodeutvikling på ICP-OES. Laboratorieoppgave i Kjm340 Instrumentell uorganisk analyse*. Ås, Universitetet for Miljø- og Biovitenskap. 5 s.
- Lovdata. (2006). *Forskrift om endring i forskrift om fôrvarer*. Justisdepartementet og Det juridiske fakultet ved Universitetet i Oslo.
- Ludlow-Palafox, C. & Chase, H. A. (2001). Microwave-Induced Pyrolysis of Plastic Wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (22): 4749-4756.

- Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, R. & Millán, E. (2000). Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*, 110 (1): 3-9.
- Mcbride, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*, Oxford University Press.
- Mellum, H. K., Arnesen, A. K. M. & Singh, B. R. (1998). Extractability and plant uptake of heavy metals in alum shale soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29 (9): 1183 - 1198.
- Meridith, R. (1998). *Engineers handbook of industrial microwave heating*. IEE Power.
- Meyers, N. L. & Kopecky, M. J. (1998). Industrial wood ash as a soil amendment for crop production *Tappi journal (USA)*.
- Miljøstatus i Norge. (2010). *Hva er Obs-listen?*, Klima- og forurensningsdirektoratet. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Kjemikalieilister/Obs-listen/Hva-er-Obs-listen/>.
- 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.
- Mohan, D., Pittman, C. U. & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20 (3): 848-889.
- Narwal, R. P., Singh, B. R. & Salbu, B. (1999). Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30 (7): 1209-1230.
- NCS. (2004a). *Bush branches and leaves reference material PC 73348*. China National Analysis for Iron and Steel.
- NCS. (2004b). *Leaves of Poplar reference material DC73350*. China National Analysis for Iron and Steel.
- Olanders, B. & Steenari, B.-M. (1995). Characterization of ashes from wood and straw. *Biomass and Bioenergy*, 8 (2): 105-115.
- Pedersen, P. H. (2009). *Flyveaske i sement er en god miljøløsning*, Byggeindustrien. Tilgjengelig fra: <http://www.bygg.no/id/49208.0>.
- Reed, T. B. & Das, A. (1988). Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems. 140 s.
- Rindal, B. B. (2007). *Mikrobølgjepyrolyse av trykkimpregnert trevirke for produksjon av bioolje: fordeling av arsen, krom og kopar i tørrstoff- og væskefraksjon avhengig av pyrolysetemperatur*. Ås, Universitetet for miljø- og biovitenskap. 54 s.

- Robinson, J. P., Kingman, S. W., Barranco, R., Snape, C. E. & Al-Sayegh, H. (2009). Microwave Pyrolysis of Wood Pellets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2): 459-463.
- Sandberg, E., Sørensen, H., Soma, M., Lunnan, A., Noreng, K. & Liodden, O. J. (2005). *Bioenergi, miljø, teknikk og marked*. Brandbu, Energigården.
- Singh, B. R. & Jeng, A. S. (1994). Opptak av kadmium, bly og kvikksølv i raigras. *Fagnytt. Jordfag* (3): 2.
- Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E. & Bol, R. (2009). Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report 05/09*. 65 s.
- Statens forurensningstilsyn. (2008). Revidert forurensningsforskrift kap. 2 og ny veileder. 20 s.
- SUAS. (1992). *Energy grass (Phalaris arundinaceae L.) reference material NJV 94-4*. Swedish university of agricultural sciences, Sverige.
- SUAS. (1995). *Wood Fuel reference material NJV 94-5*. Swedish university of agricultural sciences, Sverige.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 (7): 844-851.
- Tunheim, A. I. M. (2007). *Destructive distillation of corn stover by microwave pyrolysis for the production of biofuels*. Ås, Universitetet for miljø- og biovitenskap. 80 s.
- Valmot, O. R. (2006). Mikrobølger til mer enn mat. Tilgjengelig fra:  
<http://www.tu.no/innsikt/nyeteknologier/article61376.ece>.
- Vik, E. A., Breedveld, G. & Farestveit, T. (1999). Veiledning om risikovurdering av forurenset grunn. 103 s.
- VWR. (2005). *HMS-Datablad, Kadmiumklorid*. Tilgjengelig fra:  
[http://www.bioingenior.net/kjemiroam\\_HTML/media/kadmiumklorid.pdf](http://www.bioingenior.net/kjemiroam_HTML/media/kadmiumklorid.pdf).
- Wang, X.-H., Chen, H.-P., Ding, X.-J., Yang, H.-P., Zhang, S.-H. & Shen, Y.-Q. (2009). Microwave pyrolysis gas and char. *BioResources*, 4(3): 946-959.
- Wibetoe, G. (2010). *Kadmium*, Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo. Tilgjengelig fra:  
<http://www.kjemi.uio.no/periodesystemet/vis.php?e=Cd&vis=alt>.
- Zhang, G., Fukami, M. & Sekimoto, H. (2002). Influence of cadmium on mineral concentrations and yield components in wheat genotypes differing in Cd tolerance at seedling stage. *Field Crops Research*, 77 (2-3): 93-98.

Zhong-qiu, Z., Yong-guan, Z. & Yun-long, C. (2005). Effects of zinc on cadmium uptake by spring wheat (*Triticum aestivum*, L.): long-time hydroponic study and short-time<sup>109</sup>Cd tracing study. *Journal of Zhejiang University - Science A*, 6 (7): 643-648.

# Vedlegg

## 1: Beskrivelse av forsøksfeltet hvor halm ble høstet

Beskrivelse av forsøket (E78 Cd forsøk), laget av Toril Trædal i 2007. Ansvarlig for forsøket: Bal Ram Singh. Skifte: Kjerringjordet V c. I denne mastergradsoppgaven ble halm høstet fra kadmium level 3.

### **The experiment was established in 1992:**

#### **Test parameters:**

#### **pH / Lime level:**

Type lime added: Dolomitt, 31,5% CaO

A: No lime added

B: Added 200 kg/daa to the Cd 1 plots

C: Added 200 kg/daa to the Cd 2 plots

D: added 200 kg/daa to the Cd 3 plots

#### **Cadmium level:**(P dose for all plots is 3 kg/daa)

Cd 1: 1 mg Cd/kg P

Cd 2: 90 mg Cd/kg P

Cd 3: 381 mg Cd/kg P

1992: Crop: Oat. Soil samples were taken from each plot before lime and fertilizers were added before harrowing and sowing. The area was ploughed in September, after harvesting.

1993: Crop: Wheat. Treatment as in -92, but no lime added. Bad yield on the A-blocs, probably due to low pH and subsequently, much weeds. Ploughed in October

1994: Crop: Oat. Treatment as in -93, but harrowed 3 times. Ploughed in October.

1995: Crop: Barley. Treatment as in -94, but 215 kg/daa lime granulert dolomitt) was added to all the plots before ploughing in October.

1996: Crop: Oat. Treatment as previous year.

1997: Crop: Oat. Treatment as previous year.

1998: Crop: Oat. Treatment as previous year. New type of fertilizer: Cd 2 type 37 and Cd 3 type 348.

1999: Crop: Oat. Treatment as before.

2000: Crop: Oat. Treatment as before. New type of fertilizer: Cd 2 type 35 and Cd 3 type 9.

2001: Crop: Oat. Treatment as before, but not ploughed.

2002: Ploughed in April. Other treatment as before. Crop: Oat. New type of fertilizer: Cd 2 type 38 and Cd 3 type 10.

2003: As in 2002, but ploughed in May.

2004: As in 2003, but also ploughed in October.

2005: As in 2004, ploughed in November

2006: Treatment as before, but all the plots were given Fullgjødtsel 21-4-10, and no fertilizer containing CD were added.

2007: Crop: Oat. Treatment as before. New type of fertilizer: Cd 2 type 36 and Cd 3 type 16. The fertilizer was added after harrowing and before sowing

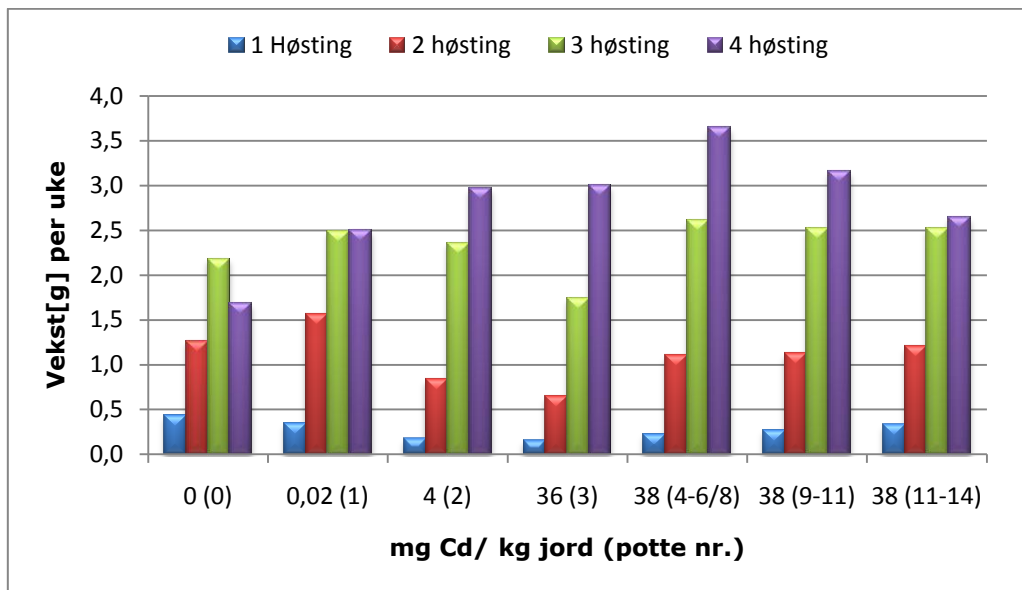


## 2: CRM for mikro- og makronæringsstoffer

Sertifisert referanse materiale analysert på ICP-OES. Bestemmelse av ulike analytter med gjennomsnitt og standardavvik. Og sertifisert verdi.

| CRM                                  | Analytt | Gjennomsnitt ± SD<br>[mg/kg] | Sertifisert verdi<br>[mg/kg] |
|--------------------------------------|---------|------------------------------|------------------------------|
| Energy grass<br>(n=4)                | Ca      | 2090 ± 62                    | 2100 ± 180                   |
|                                      | K       | 3670 ± 83                    | 3800 ± 210                   |
|                                      | Mg      | 900 ± 110                    | 880 ± 74                     |
|                                      | P       | 1140 ± 25                    | 1090 ± 90                    |
|                                      | S       | 1430 ± 49                    | 1320 ± 97                    |
|                                      | Fe      | 1170 ± 90                    | 1060 ± 63                    |
|                                      | Mn      | 163 ± 9,0                    | 160 ± 16,0                   |
| Poppel<br>(n=1)                      | Ca      | 18716                        | 18100 ± 1300                 |
|                                      | K       | 14658                        | 13800 ± 700                  |
|                                      | Mg      | 6742                         | 6500 ± 500                   |
|                                      | P       | 1687                         | 1680 ± 60                    |
|                                      | S       | 3728                         | 3500 ± 400                   |
|                                      | Fe      | 250                          | 274 ± 17                     |
|                                      | Mn      | 47                           | 45 ± 4                       |
| Bush branches<br>and leaves<br>(n=1) | Ca      | 23676                        | 22200 ± 1300                 |
|                                      | K       | 8979                         | 8500 ± 500                   |
|                                      | Mg      | 3031                         | 2870 ± 180                   |
|                                      | P       | 842                          | 830 ± 40                     |
|                                      | S       | 3510                         | 3200 ± 300                   |
|                                      | Fe      | 1010                         | 1020 ± 67                    |
|                                      | Mn      | 63                           | 58 ± 6                       |
| Wood fuel<br>(n=1)                   | Ca      | 3486                         | 3500 ± 220                   |
|                                      | K       | 1196                         | -                            |
|                                      | Mg      | 349                          | 300 ± 18                     |
|                                      | P       | 224                          | 210 ± 28                     |
|                                      | S       | 183                          | 18 ± 3,9                     |
|                                      | Fe      | 73                           | 70 ± 16                      |
|                                      | Mn      | 190                          | 210 ± 38                     |

### 3: Vekst [g]/uke av raigras i de ulike pottene etter hver høsting.



### 4: Poster

Posteren ble presentert ved 3. Nasjonale Miljøtoksikologisymposium (3. Norwegian Environmental Toxicology Symposium - 3. NETS) i Bergen, 15- 16 April 2010.

Det er oppgitt feil kadmiumkonsentrasjon i vekstmediet på posteren, i stedet for 400 mg Cd/ kg jord skulle det vært oppgitt 38 mg Cd/ kg jord.

# PLANT-AVAILABILITY OF TRACE ELEMENTS IN SOIL FERTILIZED WITH ASH RESIDUE OF MICROWAVE-PYROLYZED CONTAMINATED FEEDSTOCK

Hannah Hildonen<sup>1</sup>, Karoline Ottestad Rød<sup>1</sup>, Arnstein Norheim<sup>2</sup>, Petter H. Heyerdahl<sup>2</sup> and Elin Gjengedal

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

<sup>2</sup>Department 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

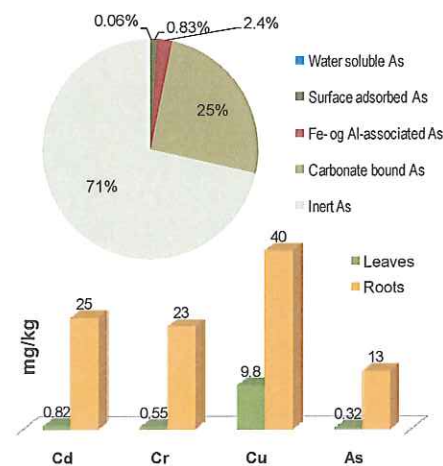


Figure 2. A five step sequential extraction scheme (Hartley & Lepp, 2008) showed strong binding (96 %) between arsenic and biochar. Less than 4 % of As is actually available for plant uptake.

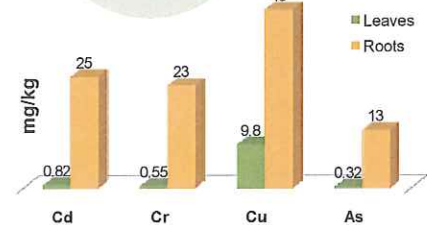


Figure 3. Translocation of metals from root to leaves (mg/kg). Pot receiving biochar containing 1/1 Cd (i.e. 400 mg Cd/kg soil) and 1/4 cca (i.e. 67 mg Cr, 84 mg Cu, 53 mg As per kg soil) respectively.

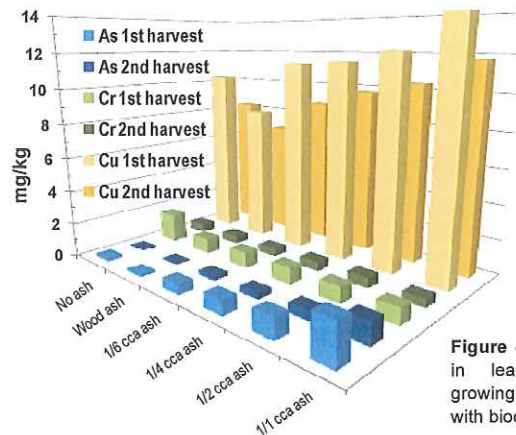
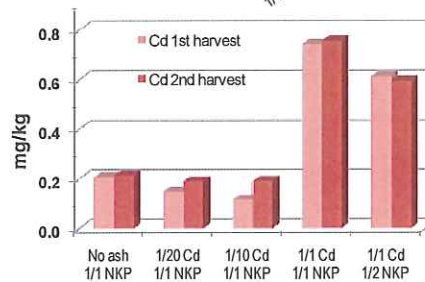


Figure 4. Uptake of metals in leaves of ryegrass growing in pots fertilized with biochar from



a) cca-treated wood; all pots with 1/1 NKP, 1/1 cca ash equals 268mg 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 Elka*) grown in amended As-polluted soils *Environmental Pollution* 156, 1030-1040.