

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP



Forord

Denne oppgaven inngår i et toårig masterstudium i miljø- og naturressurser ved Institutt for plante- og miljøvitenskap (IPM) ved Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB). Oppgaven tilsvarer 60 studiepoeng.

Først og fremst vil jeg takke veileder, førsteamanuensis Elin Gjengedal ved IPM, som alltid har tatt seg tid, og som hele veien har gitt god veiledning. En stor takk rettes også til Solfrid Lohne og Karl Andreas Jensen, som har utført analyser og ellers vært uunnværlige til hjelp med planlegging og gjennomføring av laboratoriearbeid, og som har tatt godt vare på masterstudentene. Jeg ønsker også å takke alle som har bidratt med laboratoriearbeid, hjelp og tips underveis; spesielt Kurt Johansen, Elin Ørmen, Irene Eriksen Dahl og Anne-Grethe Kolnes ved IPM, Åsa Sjöblom og Camilla Esberg ved Boliden og Nils Søvde ved Skog og Landskap. Tusen takk til Rune Lian for godt samarbeid, for hjelp med vanning og for å ha gjort lange labdager kortere.

Tusen takk til gode venner og min veldig kjære familie, spesielt Lars-Erik Berg, Inga Strømme, Paulito Elvrum, Lars Strømme og Line Kristin Johnsen, for hjelp med blant annet korrekturlesing. De skal også takkes for all forståelse for min manglende evne til å snakke om stort annet enn raigras og gruveavgang denne tiden. Sist, men definitivt ikke minst, vil jeg takke Ingeborg Ro Iversen, som det hadde vært svært vanskelig å skrive noen masteroppgave uten.

Mari Strømme

Ås, mai 2012

Sammendrag

Ved tilsetning av jordforbedringsmidler blir det mulig å anlegge plantedekke på gruveponier, slik at de beskyttes mot vind- og vannerosjon. Formålet med arbeidet i denne oppgaven var å undersøke egnetheten av avløpsslam i tilstandsklasse III og biokull fra mikrobølgepyrolysert CCA-behandlet og ubehandlet trevirke som tilsetning i avgang fra kobbergruven Aitik i Nord-Sverige.

Arbeidet ble utført som et kontrollert potteforsøk over 22 uker. Italiensk raigras (*Lolium multiflorum*) ble dyrket i gruveavgang fra Aitik iblandet avløpsslam og varierende mengder biokull fra ubehandlet og CCA-behandlet trevirke, samt enkelte andre tilsetninger. Plantematerialet ble høstet hver fjerde uke, og dets sammensetning av grunnstoffer ble undersøkt ved hjelp av ICP-OES og ICP-MS. Mobilitet og potensiell biotilgjengelighet av arsen, kobber og krom ble etter 14 uker undersøkt ved hjelp av en sekvensiell ekstraksjon av vekstmediet i fem trinn.

Det ble gjennom tilsetning av biokull fra CCA-behandlet trevirke tilsvarende $3,2 \text{ kg/m}^2$ tilført så mye arsen og kobber at vekstmediet med tanke på disse havnet i henholdsvis tilstandsklasse *dårlig* og *moderat* i følge Klifs helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn. Samtidig viste sekvensielle ekstraksjon av vekstmedie med tilført biokull og slam at mesteparten av både arsen, kobber og krom forelå som inert. Biokull er kjent for å kunne være svært langsomt nedbrytbart, slik at sporgrunnstoffer i inert fraksjon kan tenkes å forbli immobile i vekstmediet i lang tid.

Tilsetning av slam ble funnet å påvirke både plantevekst og opptak av arsen fra vekstmediet i svært stor grad. Planter i behandling med tilsatt slam hadde god vekst gjennom hele forsøket. Tilsetning av biokull ble ikke funnet å påvirke plantevekst. Konsentrasjon av arsen i plantematerialet ble funnet å øke lineært med mengde tilsatt biokull fra CCA-behandlet trevirke, uavhengig av tilsetning av fosfor, bor eller biokull fra ubehandlet trevirke. Slam ble funnet å begrense plantenes opptak av arsen i stor grad. Plantematerialets konsentrasjon av arsen havnet i de fleste behandlingene med tilsatt slam under grenseverdier for dyrefôr, dette i motsetning til plantematerialet fra behandling uten slam.

Konsentrasjonen av kobber og krom i plantematerialet ble funnet å være normal eller tilnærmet normal i de fleste behandlinger, og å være uavhengig av slamtilsetning. Kobber og krom så dermed ut til å være svært stabilt i vekstmediet, samt (for kobber) å få hindret overføring til plantematerialet på grunn av plantenes egen kontroll på opptak.

Det er mulig at biokullet vil ha en jordforbedrende effekt over tid, men det var ingenting i disse resultatene som tydet på det. At det ser ut til å være mulig å tilføre biokull med forhøyede konsentrasjoner av sporgrunnstoffer til gruveponi uten å forvolde skade kan derimot være interessant å undersøke videre. Hensikt med en slik tilsetning kan da for eksempel være benytte restfraksjonen fra biooljeproduksjon til å øke karbonlagring i jord.

Abstract

Protecting mine tailings material against wind and water erosion by establishment of a plant cover call for soil amendments. The aim of this work was to investigate the suitability of contaminated sewage sludge and biochar from microwave pyrolyzed CCA-treated as well as untreated wood as soil amendments in mine tailings from the Aitik copper mine in northern Sweden.

The experiment was carried out as a pot trial lasting 22 weeks. Italian ryegrass (*Lolium multiflorum*) was grown in mine tailings mixed with sludge and biochar. Amount and type of biochar added was varied, as were a variation of other additives. Trace element content was measured by ICP-OES and ICP-MS in plant material harvested every fourth week. A five-step sequential extraction procedure was carried out after 14 weeks in order to estimate immediate and potential long-term risks of bioaccumulation.

Where biochar from CCA-treated wood was added in an amount equal to 3,2 kg/m², concentrations of arsenic and copper in the growth media exceeded limits for risk of spreading to the surrounding environment. At the same time results from the sequential extraction indicated that the greatest amounts of both arsenic, copper and chromium were found as inert. As biochar may be very recalcitrant in soil, trace metals in the inert fraction may remain immobile over a long time span.

Sludge addition was found to greatly affect both plant growth and arsenic uptake from the growth medium. Plant growth in sludge-amended treatments was good throughout the experiment. Biochar addition was not found to influence plant growth. The concentration of arsenic in plant material was found to increase linearly with the amount of added biochar from CCA-treated wood, independently of addition of phosphorous, boron or biochar from untreated wood. Sludge appeared to constrain plant uptake of arsenic considerably. Arsenic concentration in plant material in most sludge-amended treatments was found to be below limits for animal feed, in contrast to plant grown in treatment without sludge, where limits were exceeded. Copper and chromium concentrations in plant material were found to be normal or close to normal in most treatments, and seemingly independent of sludge amendment. This may also indicate that copper and chromium was mainly retained in the biochar.

While it is possible that the addition of biochar may improve soil quality over time, the results from this experiment did not give any indications on this effect. However, the apparent possibility of adding biochar with elevated trace element concentration to mine tailings without causing harm to the environment may be interesting in terms of carbon sequestration or disposal of this type of residue from bio oil production.

Innhold

| | |
|---|------|
| Forord..... | II |
| Sammendrag..... | III |
| Abstract | IV |
| Ordliste..... | VIII |
| 1. Innledning..... | 1 |
| 1.1 Gruvedeponier | 1 |
| 1.2 CCA-behandlet trevirke | 1 |
| 1.3 Biokull..... | 2 |
| 1.4 Biotilgjengelighet..... | 2 |
| 1.5 Mål | 3 |
| 2. Teori..... | 5 |
| 2.1 Gruvedeponier | 5 |
| 2.1.1 Utbedring av gruveponier | 5 |
| 2.2 Forutsetninger for planters trivsel | 6 |
| 2.2.1 Jordstruktur..... | 6 |
| 2.2.2 Organisk materiale..... | 6 |
| 2.2.3 Næringsstoffer | 6 |
| 2.2.6 Forurensninger..... | 7 |
| 2.3 Aitik..... | 7 |
| 2.4 Biokull | 9 |
| 2.4.1 Pyrolyseprosessen, mikrobølgepyrolyse | 10 |
| 2.4.2 Biokull som jordforbedringsmiddel | 11 |
| 2.4.4 Biokull fra CCA-behandlet trevirke | 12 |
| 2.5 Avløpsslam som jordforbedringsmiddel | 14 |
| 2.5.1 Avløpsslammet brukt i dette arbeidet..... | 16 |
| 2.6 Biotilgjengelighet, planteopptak og skadevirkninger av utvalgte sporstoffer | 16 |
| 2.6.1 Biotilgjengelighet | 16 |
| 2.6.2 Arsen | 19 |
| 2.6.3 Kobber | 25 |
| 2.6.4 Krom..... | 26 |
| 2.8 Sekvensiell ekstraksjon av sporstoffer i jord..... | 27 |
| 2.8.1 Sekvensiell ekstraksjon av kationer i jord | 27 |
| 2.8.2 Sekvensiell ekstraksjon av anioner i jord | 28 |
| 2.7 Dekomponering ved hjelp av UltraClave® | 29 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.10 | Analyse ved hjelp av induktivt koblet plasma optisk emisjonsspektrometri (ICP-OES)..... | 30 |
| 2.11 | Analyse ved hjelp av induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS)..... | 31 |
| 3. | Metode..... | 33 |
| 3.1 | Dekomponering og analyse av prøver..... | 33 |
| 3.1.1 | Dekomponering ved hjelp av UltraClave..... | 33 |
| 3.1.2 | Analyse ved hjelp av ICP-OES..... | 34 |
| 3.1.3 | Analyse ved hjelp av ICP-MS..... | 34 |
| 3.2 | Tillaging av biokull..... | 34 |
| 3.2.1 | Forbehandling og analyse av trevirke..... | 34 |
| 3.2.2 | Mikrobølgepyrolyse og analyse av det ferdige biokullet..... | 34 |
| 3.2.3 | Elektronmikroskopfotografering av biokull..... | 35 |
| 3.3 | Forbehandling og analyse av slam..... | 35 |
| 3.4 | Forbehandling og analyse av gruveavgang..... | 35 |
| 3.5 | Tillaging av vekstmedie..... | 36 |
| 3.5.1 | Forsøksoppsett..... | 36 |
| 3.5.2 | Oppstart av vekstforsøk..... | 36 |
| 3.5.3 | Høsting, prøveopparbeiding og analyse av raigras..... | 37 |
| 3.6 | Analyse av vekstmedie..... | 37 |
| 3.6.1 | Måling av pH..... | 37 |
| 3.6.2 | Sekvensiell ekstraksjon av arsen, kobber og krom i vekstmedie..... | 37 |
| 3.6.3 | Spesiering av arsen i vekstmedie..... | 40 |
| 4. | Resultater og diskusjon..... | 41 |
| 4.1 | Kvalitetskontroller i arbeidet - presisjon og nøyaktighet i metoden..... | 41 |
| 4.2 | Vekstmediet..... | 42 |
| 4.2.1 | Biokullets struktur..... | 42 |
| 4.2.2 | Innhold av arsen, kobber og krom i biokull kontra flis - gjenfinning av sporstoffer..... | 42 |
| 4.2.3 | Innhold av relevante grunnstoffer i biokull, slam og avgang..... | 43 |
| 4.2.4 | Fordeling av kobber, krom og arsen i forskjellige fraksjoner i vekstmediet..... | 45 |
| 4.2.5 | pH i vekstmediet..... | 49 |
| 4.3 | Plantenes vekst og trivsel..... | 50 |
| 4.3.1 | Vekst og utseende..... | 50 |
| 4.3.2 | Jordstruktur og rotutvikling..... | 52 |
| 4.4 | Plantematerialets sammensetning..... | 53 |
| 4.4.1 | Plantematerialets innhold utvalgte næringsstoffer..... | 53 |
| 4.4.2 | Plantematerialets innhold av arsen..... | 56 |
| 4.4.3 | Plantenes innhold av kobber..... | 64 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| 4.4.4 Plantenes innhold av krom | 67 |
| 5. Konklusjon | 69 |
| 6. Referanser..... | 71 |
| Vedlegg | 1 |

Ordliste

Gruveavgang: Den finkornede fraksjonen av materialet som skilles fra stoffet man er ute etter ved gruvedrift

Kationbyttekapasitet: Antall mol positive ladninger adsorbert per vektenhet jord

Kjelat: Forbindelse der ligandatomer er kovalent bundet til et sentralt metallion gjennom flere enn ett atom

Seskvioksider: Brukes her om oksider og hydroksider av jern og aluminium

Spesie: Den spesifikke formen et grunnstoff befinner seg på med hensyn på isotoptilstand, oksidasjonstilstand og/eller kompleksing eller molekylstruktur

Spesiering: Et stoffs fordeling mellom ulike spesier

Spesieringsanalyse: Analyse der man identifiserer og måler spesier

1. Innledning

1.1 Gruvedeponier

Gruvedrift fører til store miljøproblemer. Ved gruvedrift i overflaten må topplaget fjernes, mens gruvedrift under bakken gjerne innebærer at store mengder avgang må deponeres (Bradshaw 2000). Det verdifulle stoffet man er på jakt etter utgjør bare en liten del av materialet som tas ut. Etter å ha skilt dette fra resten sitter man igjen med mye overflødig materiale, der avgangen, den finkornede fraksjonen, gjerne utgjør den største andelen (Forsberg 2008; VanLoon & Duffy 2005). Avgangen deponeres ofte som en slags sørpe i deponier. Dersom de ikke beskyttes på noen måte tørker deponiene ut og blir liggende som store, åpne områder med bare sand (Forsberg 2008). Slike "ørkener" er sårbare for vind- og vannerosjon (Forsberg 2008), og forurenses ofte omgivelsene med ufordelaktige sporstoffer gjennom støv og utlekking (Tordoff et al. 2000). I tillegg er de gjerne lite estetiske (Tordoff et al. 2000).

En strategi for å minimere den negative økologiske påvirkningen fra gruveponier er å forbedre plantenes levekår i disse områdene, slik at man igjen kan få fungerende økosystemer der (Bradshaw 2000). Ved å etablere vegetasjon på deponiene kan man oppnå stabilisering mot både vind- og vannerosjon og mot utlekking av forurensninger (Fellet et al. 2011). En utfordring ved slik revegetering er vekstforholdene i gruveavgang (Fellet et al. 2011). Gruveavgang har gjerne ikke bare høyt innhold av sporstoffer, men også dårlige vekstforhold med tanke på pH, innhold av næringsstoffer og jordstruktur (Fellet et al. 2011). Det er derfor nødvendig å tilsette jordforbedringsmidler for å forbedre avgangens fysiske og kjemiske egenskaper (Fellet et al. 2011). Siden det er snakk om svært store områder er det også spesielt viktig å gjøre det kostnadseffektivt.

1.2 CCA-behandlet trevirke

Siden 50-tallet har man behandlet tre med CCA-salter; impregneringsmidler som inneholder kobber, krom og arsen (Statens forurensningstilsyn 2003). Dette for å beskytte det mot skader fra sopp, bakterier, insekter og vann (Helsen & Van den Bulck 2005), og dermed øke treverkets levetid. Dessverre lekker kobber, krom og arsen gradvis ut av treverk i bruk (Statens forurensningstilsyn 2003). I større doser utgjør disse stoffene risiko for miljø og helse. (Statens forurensningstilsyn 2003).

Det er innført restriksjoner på bruk av CCA-impregnering til annet enn enkelte industrielle formål (Helsen & Van den Bulck 2005). I Norge ble det fra 2002 "til de fleste formål" forbudt å bruke CCA-behandlet tre (Statens forurensningstilsyn 2003). Impregnering av trevirke foregår nå med stoffer som medfører mindre miljørisiko enn CCA-saltene (Shiralipour et al. 2002; Statens forurensningstilsyn

2003). Det finnes allikevel store mengder CCA-trevirke som fortsatt er i bruk. Den endelige håndteringen av returtrevirke med CCA-impregnering vil være et viktig tema de neste tiårene, for å minimere skadene fra CCA-trevirket som allerede er produsert og skal ut av bruk (Helsen & Van den Bulck 2005).

1.3 Biokull

Trusselen fra klimaforandringer er en av årsakene til at det er interessant å legge om til bruk av fornybar energi som for eksempel biomasse i større grad. Ved pyrolyse, oppvarming i lukket beholder med liten eller ingen tilgang til oksygen, kan energien lagret i biomasse høstes som olje og gass. Oljen kan erstatte konvensjonelt fossilt drivstoff i en del situasjoner (Bridgwater et al. 1999). Pyrolysing og omdanning til biodrivstoff vil være interessant bruk av CCA-behandlet trevirke, siden dette materialet da vil bli en ressurs i stedet for et avfallsproblem. En betingelse er at arsen, kobber og krom fra det CCA-behandlede materialet ikke overføres til oljen eller gassen.

Biokull, et svært karbonrikt, fast materiale, vil også være et produkt ved pyrolyse (Lehmann & Joseph 2009). Det er vist at man ved å optimalisere pyrolysebetingelsene kan oppnå at mesteparten av arsen, krom og kobber fra trevirket forblir i biokullet ved pyrolyse, og dermed ikke forurenses oljen (Rindal 2007). På grunn av det forhøyede innholdet av disse sporstoffene vil biokull fra CCA-behandlet trevirke klassifiseres som spesialavfall eller farlig avfall. Samtidig har biokull vist seg å kunne være svært egnet som jordforbedringsmiddel i en del jordtyper, blant annet med effekten å nedsette tilgjengeligheten av sporstoffer. Det er også vist at arsen, kobber og krom som tilføres jorda med biokull fra CCA-behandlet trevirke ikke nødvendigvis gjør skade på planter der (Hildonen 2010).

1.4 Biotilgjengelighet

Når biokull fra CCA-behandlet trevirke tilsettes i jord vil mengden sporstoffer som tilsettes overstige grenser for det som er tillatt (Jord- og skogsbruksministeriet 2011). Det er altså ikke en metode som umiddelbart vil kunne settes ut i livet. Lovgivning i dag bygger gjerne på totalinnholdet av stoffer i for eksempel jord. I ulike jordtyper og under ulike forhold vil det være stor forskjell på hvor stor andel av hvert enkelt grunnstoff i jorda det faktisk er mulig for planter og jordlevende organismer å ta opp. I mange tilfeller gjelder dette bare en liten andel av grunnstoffene, slik at lovgivningen kan tenkes å være for streng.

Det er derfor interessant å diskutere *biotilgjengelighet*. Dette kan defineres som andelen av den totale konsentrasjonen av kontaminanter til stede i jorda, både i fast fase og jordløsningen, som er potensielt tilgjengelig for planteopptak eller absorpsjon av organismer i jorda (Hooda 2010). De viktigste

faktorene som påvirker biotilgjengelighet av sporstoffer i jord er generelt pH, redokstilstand, jordtekstur, mengde og type organisk materiale, mineralsammensetning, temperatur og vannforhold (Kabata-Pendias & Sadurski 2004).

1.5 Mål

I dette arbeidet ble det benyttet avgang fra kobbergruven Aitik i Nord-Sverige, der det har pågått undersøkelser av muligheter for revegetering av deponiet i flere tiår (Ledin 2006). Det ble også nylig utført et doktorgradsarbeid om bruk av avløpsslam som jordforbedringsmiddel til dette formålet (Forsberg 2008). Italiensk raigras (*Lolium multiflorum*) ble valgt som forsøksorganisme, da det både vokser raskt og er viktig som beitegress og dekkplante (Hartley & Lepp 2008). For å tilføre organisk materiale og ekstra næringsstoffer ble det benyttet avløpsslam i kvalitetsklasse III i tillegg til biokullet. At slammet er plassert i denne tilstandsklassen medfører at det kun er lov å benytte det som jordtilsetning på områder der det ikke skal dyrkes mat- eller fôrvekster, og maksimalt i et lag på 5 cm hvert 10. år. Som toppdekke på avfallsfyllinger kan man ha et lag på 15 cm. (Lovdata 2003). Det er på grunn av forhøyet innhold av kvikksølv at avløpsslammet havnet i denne klassen.

Arbeidet går inn som en del av et prosjekt ved UMB der muligheten for bruk av biokull fra CCA-behandlet trevirke som jordforbedringsmiddel undersøkes, og bygger på tidligere utført arbeid herfra. Det er tidligere undersøkt temperaturpåvirkning på fordelingen av arsen, kobber og krom ved mikrobølgepyrolyse (Rindal 2007), og plantetilgjengelighet av arsen, kobber og krom i en næringsfattig siltjord gjødslet med biokull fra CCA-behandlet trevirke (Hildonen 2010).

Delmål med oppgaven er å få svar på om avgang fra kobbergruve blandet med biokull fra CCA-behandlet trevirke og slam fra tilstandsklasse III kan utgjøre et tilfredsstillende vekstmedie for raigras, om egenskapene til biokullet og avløpsslammet kan føre til at høye konsentrasjoner av arsen, krom og kobber stabiliseres i vekstmediet og ikke overføres til planten og dermed næringskjeden, og om utvalgte andre jordtilsetninger vil kunne ha noen påvirkning på plantenes vekst og opptak av arsen, kobber og krom.

Samlet skal resultatene fra dette arbeidet bidra til å gi økt innsikt i mulighetene for å bruke biokull fra CCA-behandlet trevirke og slam fra tilstandsklasse III til revegetering av gruvedeponier.

Hovedparameterne som vil brukes for å måle dette er rask etablering av et stabilt plantedekke og liten grad av overføring av kontaminantene i gruveavgang, biokull og slam til planter og dermed næringskjeden.

Overføringsverdien av disse resultatene til andre planter og andre situasjoner, også til planter som sås i avgangen som ligger i deponi i Nord-Sverige, vil være begrenset. Siden forskjellige plantearter har

ulik evne til å tolerere forskjellige typer av vekstmedier bør planteresponsen til vekstmedie/plantesystem undersøkes for hvert tilfelle.

2. Teori

2.1 Gruvedeponier

Gruvedrift av metallholdige årer har vært utbredt verden rundt de siste hundreårene (Tordoff et al. 2000). Gruvedrift er ofte forbundet med forurensning. Dette gjelder også forlatte gruveponier, som dekker et stort, og økende, areal (Forsberg et al. 2009). Dessverre blir slike områder ofte neglisjert, selv om stabilisering og utbedring nå er påkrevd i mange land (Maddocks et al. 2004; Tordoff et al. 2000). Det er et behov for strategier som kan brukes både ved planleggingsfasen til nye gruver, og ved utbedring av disse gamle gruveområdene (Tordoff et al. 2000).

2.1.1 Utbedring av gruveponier

For å rehabilitere slike områder, som gjerne har forhøyede konsentrasjoner av enkelte sporstoffer, kan immobilisering (stabilisering) av disse grunnstoffene være en hensiktsmessig metode (Vangronsveld et al. 2009). Ved immobilisering reduseres biotilgjengelighet og mobilitet av potensielt skadelige sporstoffer. Dette kan utføres ved å tilføre avgangen materiale som enten adsorberer, kompleksere eller feller ut med sporstoffene (Kumpiene et al. 2008). Slik blir kontaminantene mindre biotilgjengelige, og risikoen for organismer minskes (Beesley et al. 2011; Vangronsveld et al. 1995). Ved immobilisering minskes også risikoen for spredning vertikalt og horisontalt gjennom utlekking og erosjon, og dermed for kontaminering av omkringliggende områder (Vangronsveld et al. 2009).

Et plantedekke kan deretter anlegges over deponiene, som en langsiktig løsning (Fellet et al. 2011). Plantedekke kan stabilisere gruveponier og beskytte mot erosjon fra vind og vann, og samtidig gjøre området mer estetisk (Bradshaw 2000; Vangronsveld et al. 1995). Et etablert plantedekke vil også føre til forbedring av jordstruktur gjennom større aggregatdannelse i jorda (Hartley & Lepp 2008), og tilførsel av organisk materiale fra plantene selv (Bradshaw 2000). Plantedekket fører til at en del av vannet som ellers ville perkolert nedover i jorda i stedet transpirerer. Det vil kunne gi mindre utlekking av forurensninger til vassdrag i områdene (Tordoff et al. 2000).

Etablering av plantedekke krever forarbeid. Deponeringen av avgang fører til at den opprinnelige vegetasjonen ødelegges, og deponiene som skapes har som nevnt gjerne dårlige vekstforhold med tanke på pH, innhold av næringsstoffer og jordstruktur (Bradshaw 2000; Fellet et al. 2011). Det som skal tilsettes gruveponiene må dermed forandre vekstmediets fysiske og kjemiske egenskaper (Fellet et al. 2011). Tilsetting av organisk materiale, gjødsel og kalk kan gi gode resultater, men blir svært kostbart over store områder (Bradshaw 2000).

2.2 Forutsetninger for planters trivsel

For planter er en del grunnstoffer nødvendige som næringsstoffer i tillegg til karbon, hydrogen og oksygen (Anke 2004). Planterøtter trenger å være i jord som har et poresystem som har god nok ventilasjon for transport av O₂ og CO₂ (Brady & Weil 2004). For at planter skal trives må poresystemet også kunne besørge tilstrekkelig med vann (Brady & Weil 2004).

2.2.1 Jordstruktur

En god jordstruktur (hvordan partiklene sitter sammen i for eksempel aggregater) er dermed viktig (Brady & Weil 2004). En god vekstjord kan grovt deles inn i omtrent 50 volumprosent fast materiale og 50 volumprosent porer, der porene igjen er delt halvt om halvt mellom luftfylte og vannfylte porer (Brady & Weil 2004). *Jordtekstur* betegner jordpartiklenes fordeling mellom størrelsesfraksjonene sand, silt og leir, og påvirker jordas egenskaper i stor grad (Brady & Weil 2004). Dette har med overflatearealet å gjøre; jo mindre partikler, jo større overflateareal i forhold til volum. Spesifikt overflateareal (altså hvor stort arealet er per enhet vekt eller volum) påvirker blant annet jordas evne til å holde på vann og næringsstoffer (Brady & Weil 2004). Vekstmedie med mye sand har lite overflateareal og dermed begrenset evne til å holde på vann og næringsstoffer (Brady & Weil 2004).

2.2.2 Organisk materiale

Innholdet av organisk materiale i jorda er viktig for jordstruktur og for jordlevende organismer (Bradshaw 2000). Organisk materiale gir både bedre vannholdingskapasitet og øker andelen plantetilgjengelig vann i jorda, og øker utvikling og stabilitet av jordstruktur (Brady & Weil 2004). Nedbrytning av organisk materiale er en viktig kilde for biotilgjengelig fosfor, svovel og særlig nitrogen for de fleste planter (Brady & Weil 2004). I tillegg øker overflatejordas kationbyttekapasitet med innhold av organisk materiale. Organisk materiale bidrar også sterkt til jordas pH-bufferevne (Brady & Weil 2004). Det er noe uenighet rundt hva som vil være det ideelle innholdet av organisk materiale i jord, men omtrent 2 % (vekt/vekt) (Brady & Weil 2004) eller 3-6 % (vekt/vekt) (Haraldsen et al. 2005) er foreslått.

2.2.3 Næringsstoffer

For å opprettholde metabolske funksjoner og fullføre livssyklusen sin må planter ha tilførsel av makronæringsstoffer, som planter trenger å inneholde fra omtrent ett gram per kg tørrstoff av, og mikronæringsstoffer, som plantene inneholder på mg-nivå per kg tørrstoff av (Aasen 1997; Havlin et al. 2005). Makronæringsstoffene er nitrogen, fosfor, kalium, svovel, kalsium og magnesium (Havlin et al. 2005). Mikronæringsstoffene som er kjent som essensielle for alle planter er jern, sink, mangan, kobber, bor, klor, molybden, nikkel, aluminium, brom, kobolt, fluor, jod, rubidium, silisium, titan og vanadium (Kabata-Pendias 2011). Mangel eller overskudd på alle disse kan føre til redusert plantevekst (Havlin et al. 2005).

De fleste jordsmonn inneholder mer enn nok næringsstoffer totalt, men mesteparten av disse foreligger som deler av strukturen til primærmineraler, organisk materiale, leir eller humus og er lite eller langsomt tilgjengelige (Brady & Weil 2004). Det er stort sett bare den lille andelen fritt løste ioner i jord som er tilgjengelige for planter, og eventuelt de ionene som er sorbert på kolloidoverflater som ligger inntil røttene (Brady & Weil 2004).

2.2.6 Forurensninger

Planter tar også opp grunnstoffer som ikke er essensielle (Havlin et al. 2005). Ved høyt opptak av både essensielle og ikke-essensielle sporstoffer kan toksiske effekter i planten oppstå, selv om planter stort sett tolererer for høye nivåer av et grunnstoff bedre enn for lave (Kabata-Pendias 2011). Eksempler på metabolske problemer for høyt opptak kan medføre er forandret permeabilitet av cellemembraner (kan forårsakes av blant annet brom, kobber og kvikksølv), at sporstoffet som er i overskudd utkonkurrerer essensielle metabolitter og dermed gjør at de ikke kan utføre sin metabolske funksjon (kan forårsakes av blant annet arsen og fluor), negativ påvirkning på ADP/ATP-prosesser og/eller fotosyntetiske prosesser (kan antageligvis forårsakes av alle spormetaller) (Kabata-Pendias 2011).

2.3 Aitik

Den åpne kobbergruven Aitik ligger ved Gällivare i Nord-Sverige (Boliden 2011). Dette er Sveriges største gruve (Boliden 2011). Gruvedrift startet her i 1968 med produksjon på 2 millioner tonn åre per år, og har siden økt til estimert 36 millioner tonn åre per år i 2014 (Boliden 2011). Produktet er hovedsakelig kobber, i tillegg til sølv og gull (Boliden 2011). Området rundt hovedåren består av biotitt, kvarts og muskovitt, med spredt innhold av sulfidmineraler (Forsberg 2008). Sulfidmineralene utgjøres av kobberkis (CuFeS_2), som er mineralet man er ute etter, pyritt (FeS_2) og sinkblende (ZnS) (Forsberg 2008). Området Aitik ligger i har subarktisk klima med gjennomsnittstemperatur $+0,6\text{ }^\circ\text{C}$ (sommergjennomsnitt $+13\text{ }^\circ\text{C}$, vintergjennomsnitt $-14\text{ }^\circ\text{C}$), og årlig nedbør rundt 680 mm (Lindvall & Eriksson 2003).

I gruveprosessen tas malmmaterialet ut, knuses til sand, og sulfidpartiklene skilles fra resten (Forsberg 2008). Avgangen som blir igjen når det verdifulle materialet er tatt ut pumpes ut som en oppslemmet (halvflytende) masse til et magasin (Forsberg 2008). Deponiet er svært stort, i 2006 omtrent 7 km langt og 2 km bredt (Ledin 2006). Gruveavgangen i deponiet har høyere innhold av blant annet kobber enn alminnelig sand. Når det deponerte materialet tørker ut er det nødvendig å hindre at avgangen forflytter seg til områdene rundt ved for eksempel vinderosjon (Ledin 2006). Deponiet er vurdert til å være for stort til å dekkes med annet materiale som for eksempel torv, mens det å holde deponiet under vann er vurdert som umulig av sikkerhetshensyn på grunn av potensielle damsvikter (Ledin 2006).

Stabilisering ved hjelp av jordtilsetning og etablering av plantedekke er vurdert som mulig løsning ved Aitik (Forsberg 2008). Målet vil da være å etablere et stabilt plantedekke på Aitik deponier, og helst med planter som ikke trenger oppfølging i særlig grad etter etablering. Det er, ved undersøkelser rundt revegetering av deponiet på Aitik som har pågått siden 1996, funnet at man i hvert fall må tilsette noe materiale med organisk innhold for jordforbedring før planter skal kunne overleve her (Ledin 2006).

Aitik deponier er tidligere funnet å bestå av rundt 87 % sand, 7 % silt og 6 % leir (Stjernman Forsberg & Ledin 2003), og kan dermed etter for eksempel Brady & Weil (2004) karakteriseres som sand eller leirig sand. Avgangen er næringsfattig, og kan ikke i seg selv tilføre tilstrekkelig næring til plantevekst (Forsberg 2008). Spesielt nitrogen mangler (Forsberg 2008). Kvarts og andre lyse, sakteforvitrende mineraler dominerer kornene, slik at det heller ikke kan forventes spesielt stor frigjøring av næringsstoffer over tid (Ledin 2006). Det kan likevel være noe bidrag av kalium, magnesium, kalsium, natrium og fosfater, og antageligvis nok tilførsel av Fe^{2+} (Ledin 2006). Avgangen har også en enkeltkornstruktur (Ledin 2006). Den grove tekturen gir økt risiko for uttørring, og fører også til at tilsatt gjødsel enkelt kan lekke ut (Forsberg 2008). Kun sett fra et fysisk synspunkt kan planter allikevel leve i avgangen fra Aitik, selv om forholdene er langt fra optimale (Forsberg 2008).

I tillegg til lavt næringsinnhold og dårlig jordtekstur og -struktur utgjør mulig overføring av sporstoffer fra avgangen til næringskjeder et problem ved revegetering av Aitik, særlig ved lav pH. Forsberg 2008 fant at planter dyrket i avgang fra Aitik kunne få for høyt kobberinnhold. I gravedeponier med pyritt materiale er lav pH gjerne et problem, siden forvitring av pyritt gir surhet (Bradshaw 2000). Det er bekymringsverdig om plantene tar opp for mye sporstoffer som kobber siden dette kan gi akkumulering i beitende dyr (her reinsdyr, elg og hare) (Forsberg 2008). Tilsetning av avløpsslam har vist å både kunne gi promoterende, inhiberende eller ingen effekt på hastigheten av pyritforvitring (Forsberg 2008).

For å kunne etablere plantedekke på avgangen fra Aitik behøves altså jordtilsetning som kan forbedre både struktur og næringsinnhold. Ledin (2006) fant at avløpsslam kunne brukes i så måte, da dette kan inneholde mye organisk materiale og næringsstoffer. I Figur 1 vises hvordan innblanding av slam i avgangen i et av Ledins forsøk endret avgangens egenskaper dramatisk, og også hvordan planterøttene for det meste penetrerte bare så langt ned det ble blandet slam.



Figur 1. Tverrsnitt av Aitiks avgang der det er blandet avløpsslam inn i den øverste delen, og deretter anlagt plantedekke. Fra Aitik, 2004, forsøk etablert i 1999. Fra Ledin (2006).

Forsberg (2008) undersøkte også muligheten for tilsetning av avløpsslam til Aitiks deponier, og fant at avløpsslam sammen med tilsetning av NKP-gjødsel (gjødsel med nitrogen, kalium og fosfor) kunne gi tilstrekkelig med næringsstoffer i avgangen, og også øke jordas porøsitet og vannholdingskapasitet. Forsøk der NKP ble tilsatt alene ga også tilstrekkelig med næringsstoffer i avgangen, men allikevel mye lavere biomasseproduksjon og planteoverlevelse (Forsberg 2008).

I Aitik fant Forsberg (2008) at det ved revegetering ved hjelp av tilsetning av slam kunne bli risiko forbundet med kobber, kadmium, sink og bly i avgangen. Men i denne undersøkelsen førte oksidering av gruveavgangen relativt lav pH. pH kan påvirke biotilgjengelighet av sporstoffer i stor grad (dette kommes tilbake til senere i oppgaven), så om pH kan holdes mer konstant vil ikke nødvendigvis disse stoffene utgjøre noen risiko. Konklusjonen fra arbeidet til Forsberg (2008) var at avløpsslam ut til å være et hensiktsmessig middel for revegetering av gruveavgangen til Aitik. Dersom pH holder seg rundt nøytralt, vil slamtilsetning antagelig føre til noe økt tilgjengelighet, opptak og translokasjon av en del sporstoffer, men sannsynligvis holde seg under toksisk nivå for plantene. Buffereffekten av slammet med hensyn på pH ble funnet å være begrenset (Forsberg 2008).

2.4 Biokull

Siden det er ønske om å redusere netto utslipp av karbon (som for eksempel drivhusgassene CO₂ og CH₄) til atmosfæren, er det ønsket å øke bruken av fornybar energi fra biomasse, ettersom biomasseproduksjon også forbruker karbon fra luften. Jord- og skogbruk gir i mange tilfeller avfall som ikke har mye verdi i seg selv, eller koster penger å kvitte seg med, og som derfor kan ønskes brukt til energiproduksjon (Lehmann et al. 2006). Biomasse er allerede mye brukt som energikilde ved direkte forbrenning eller gassproduksjon. Men som nevnt innledningsvis er det også mulig å utnytte energien i biomasse ved pyrolyse (Beesley et al. 2011). Selve pyrolysen skjer i et lukket system, slik at

kontrollen over utslipp til naturen kan bli bedre enn ved forbrenning. Pyrolyseproduktene er olje, gass og en fast fraksjon. Oljen og gassen som produseres ved pyrolyse av biomasse kan brukes i stedet for konvensjonelt drivstoff (Bridgwater et al. 1999).

Den faste fraksjonen som også er et produkt av pyrolyse kalles altså biokull. I denne oppgaven defineres biokull som i Lehmann & Joseph (2009) som *forkullet organisk materiale av biologisk opphav som tilsiktet tilsettes jord (for å forbedre noe i jorda)*. Biokull er vanskelig å karakterisere kjemisk siden egenskapene varierer med utgangsmateriale og produksjonsmetode (Lehmann & Joseph 2009). Det finnes allikevel fellesnevnerne, som at den organiske delen av biokullet har et svært høyt karboninnhold med mye aromatiske forbindelser (Lehmann & Joseph 2009).

Biokull kan benyttes som jordtilsetningsmiddel. Hensikten med jordtilsetningen kan være blant annet jordforbedring eller karbonlagring (Lehmann & Joseph 2009). Biokull har vist lovende resultater som jordforbedringsmiddel i en del undersøkelser. Dette kommes tilbake til senere. Karbonlagring (carbon sequestration) i jord er foreslått som metode for å begrense utslipp av karbon til atmosfæren. En større andel av karbonet fra biomassen finnes igjen som biokull etter pyrolyse (også avhengig av pyrolysebetingelsene) enn i den faste resten etter tradisjonell forbrenning (Lehmann et al. 2006), slik at det direkte karbonutslippet blir mindre (Glaser et al. 2002). Biokull er svært motstandsdyktig mot nedbrytning, og kan dermed forbli i jorda over lang tid (Chan et al. 2007).

2.4.1 Pyrolyseprosessen, mikrobølgepyrolyse

Teorien om pyrolyseprosessen er hentet fra Miura et al. (2004), om ikke annet er spesifisert.

Ved pyrolyse av biomasse brytes materialet ned, og flyktige forbindelser fordamper og skilles fra den faste fraksjonen. Pyrolyseprosessen optimaliseres etter hva man er ute etter; forskjellige forhold gir forskjellige hovedprodukter (Bridgwater et al. 1999). Blant annet favoriserer langsom pyrolyse ved lav temperatur dannelse av biokull (Bridgwater et al. 1999). Karakteren av de forskjellige produktene varierer også med betingelser som for eksempel type varmekilde. I denne oppgaven varmes materialet opp ved hjelp av mikrobølger, noe som er funnet å kunne gi biokull med stor spesifikk overflate (jordpartiklens overflateareal per masse- eller volumenhet) (Brady & Weil 2004)).

I mikrobølgepyrolyse utsettes materialet for et høyfrekvent elektromagnetisk felt. Dipolmolekyler i materialet skifter orientering avhengig av spenningsfeltet. Raske svingninger gir friksjon mellom molekylene og materialet varmes opp. Avhengig av molekylegenskaper har ulike dipolmolekyler maksimal energiabsorpsjon og dermed varmeutvikling ved forskjellige frekvenser. Trevirke består av mange forskjellige typer molekyler, slik at bare en liten andel av molekylene i det vil respondere til hver frekvens. Dermed blir absorpsjonen lite effektiv, og mikrobølgene trenger langt inn i materialet. Dette gir en mer uniform oppvarming av trevirket enn ved konvensjonelle varmekilder, der

oppvarmingen er størst utenfra for så å forflytte seg innover i trevirket ved konduksjon (varmeledning).

Ved oppvarming av materiale dannes det flyktige stoffer. Disse diffunderer ut av materialet, men om de kommer i kontakt med varme områder inne i materialet kan de ta del i sekundære reaksjoner. Dette kan føre til avsetninger inne i porene, som er uønsket når rene porer og stor spesifikk overflate ønskes. Ved konvensjonell pyrolyse der oppvarmingen skjer ved konduksjon innover i treet, slik at flyktige stoffer som dannes mot sentrum må diffundere gjennom varme områder for å komme seg ut, kan dette være et stort problem, mens ved mikrobølgepyrolyse er temperaturøkningen funnet å først skje i sentrum av materialet. De flyktige stoffene som dannes under karboniseringen diffunderer dermed gjennom områder med lavere temperatur på vei ut av materialet, og det skjer mindre sekundære reaksjoner. Biokull fra mikrobølgepyrolyse har følgelig mulighet til å få renere porer, mer åpen struktur og dermed større spesifikk overflate enn biokull laget ved konvensjonell metode.

Biokullets egenskaper, som porenes struktur, størrelsesfordeling, volum, spesifikk overflate, pH, gjødslingseffekt og biokullets totale overflateareal, avhenger også av opphavsmateriale og andre pyrolysebetingelser (Joseph et al. 2010). De viktigste faktorene i selve pyrolysen er sannsynligvis høyeste oppnådde temperatur, oppvarmingshastighet og trykk (Downie et al. 2009). Overflatearealet til biokull øker generelt med økende høyeste oppnådde temperatur til man kommer til et temperaturnivå der biokullet deformeres (Downie et al. 2009). Biokull produsert ved høy pyrolysetemperatur, over 550 °C, får generelt stor spesifikk overflate, organisert struktur med stor andel aromati (gir stor motstand mot nedbrytning), og blir gode adsorbenter (Downie et al. 2009; Joseph et al. 2010). Biokull produsert ved lavere pyrolysetemperatur beholder derimot mer av opprinnelsesmaterialets karbon og næringsstoffer som for eksempel nitrogen, kalium og svovel (Joseph et al. 2010). I tillegg får det mindre kompakt karbonstruktur, og forventes å ha høyere reaktivitet i jord og påvirke jordas fruktbarhet i større grad (Joseph et al. 2010).

2.4.2 Biokull som jordforbedringsmiddel

Som nevnt påvirker det spesifikke overflatearealet til et jordsmonn blant annet vann- og luftforhold, sirkulasjon av næringsstoffer og mikrobiell aktivitet (Downie et al. 2009). Biokull har stor spesifikk overflate, høy ladningstetthet og mange forskjellige funksjonelle grupper, og kan således gi bedre vannholdingskapasitet (Joseph et al. 2010; Steinbeiss et al. 2009). Biokull er også vist å kunne ha en forhøyende effekt på pH, gi bedre jordstruktur og forbedre vekstvilkårene for mikroorganismer i jord (Fowles 2007; Beesley et al. 2011).

Biokull kan øke kationbyttekapasiteten i jord (Fellet et al. 2011). Dette kan føre til større andel biotilgjengelige næringsstoffer (Fowles 2007). Biokull har vist seg å kunne øke tilgjengeligheten av fosfor, totalnitrogen og viktige kationer (Glaser et al. 2002). På grunn av den høye ladningstettheten kan biokull ha stor evne til næringsstoffretensjon, slik at tilsatte næringsstoffer utnyttes mer effektivt,

og lekker mindre ut (Lehmann & Joseph 2009). Om biokullet i seg selv er med på å tilføre næringsstoffer til jorda avhenger i stor grad av næringsinnholdet i materialet det er laget av. Siden dyregjødsel generelt inneholder mer næringsstoffer enn plantemateriale er det vist at biokull fra avfall etter dyrehold kan ha mye større gjødselvirkning enn biokull fra plantemateriale (Chan et al. 2008; Uchimiya et al. 2010). Gjødselvirkingen avhenger også av næringsstoff, for eksempel er kalium fra biokull vist å gjerne være biotilgjengelig (Joseph et al. 2010). I tillegg til egenskapene biokullet får fra opphavsmateriale og pyrolysebetingelser, avhenger reaksjonene det får i jord av partikkelstørrelsen på biokullet, hvordan det tilføres jorda, jordas egenskaper i seg selv og områdets klima (Joseph et al. 2010).

På tross av alle de mulig fordelaktige egenskapene til biokull i jord er det funnet store variasjoner i planteresponsen til tilsatt biokull. Biokulltilsetning til jord har blitt vist både å øke og senke biomasseproduksjonen (Beesley et al. 2011). Biokull kan blant annet ved kompleksering føre til lavere biotilgjengelighet av næringsstoffer (Beesley et al. 2011). Det er også vist at det i en del tilfeller må tilsettes organisk eller uorganisk gjødsel sammen med biokull for at vekstvilkår i jord skal forbedres (Beesley et al. 2011).

2.4.2.2 Biokullets egenskaper i jord med hensyn på forurensninger

Biotilgjengelighet og utlekking av grunnstoffer som anses å være forurensninger i jord kan som andre grunnstoffer påvirkes av tilsetning av biokull. Den store spesifikke overflaten til biokull kan øke metalladsorpsjonen ved tilsetning til jord, mens grupper på overflaten også kan kompleksere metallioner og gjøre dem mindre biotilgjengelige på den måten (Beesley et al. 2011). Det er altså en mulighet å tilsette biokull til kontaminert jord for å immobilisere kontaminantene. Men siden både høyere og lavere mobilitet av diverse sporstoffer i jord er påvist etter tilsetning av biokull er effekten av biokulltilsetning vanskelig å forutsi (Beesley et al. 2011). Det er foreløpig også stor usikkerhet rundt langtidseffektene av biokulltilsetning i jord (Jones et al. 2012), og lite litteratur om biokulltilsetningens langtidseffekter med tanke på metallimmobilisering og forbedring av sandig jord som gruveponier. Siden det ikke er realistisk å kunne fjerne biokull fra jorda etter tilsetning (Jones et al. 2012), bør mulige følger undersøkes nøye for hvert tilfelle før bruk av biokull som jordtilsetningsmiddel.

2.4.4 Biokull fra CCA-behandlet trevirke

Det meste av trykkimpregnert trevirke som ble tatt i bruk før 2002 inneholder CCA-impregneringsmidler (Statens forurensningstilsyn 2003). Som returtre klassifiseres dette som farlig avfall (Statens forurensningstilsyn 2003). Det kan anslås at om lag 70 % av den tilsatte mengden arsen, kobber og krom fortsatt befinner seg i trevirke som har vært i bruk i 20-30 år (Statens forurensningstilsyn 2003).

Det er vanlig å forbrenne returtre for å kunne utnytte energien i det og samtidig unngå et avfallsproblem (Kakitani et al. 2004). CCA-behandlet returtre kan ikke brennes privat, ettersom både gasser som avgis under forbrenningen og asken som etterlates utgjør en helserisiko (Statens forurensningstilsyn 2003). Eventuell forbrenning må derfor foregå i egnet anlegg med røykgassrensing (Statens forurensningstilsyn 2003). Asken etter en slik forbrenning vil ha oppkonsentrerte verdier av arsen, kobber og krom, og skal behandles som farlig avfall (Statens forurensningstilsyn 2003). CCA-behandlet trevirke kan også deponeres, men på grunn av risiko forbundet med utlekking og avrenning av impregneringsstoffene er ikke alle deponier egnede (Statens forurensningstilsyn 2003). Returtre med CCA er et avfallsproblem blant annet i Europa (Helsen & Van den Bulck 2005). I følge Helsen et al. (1997) kan volumet av CCA-impregnert tre til deponering etter hvert overstige deponiplassen i for eksempel Tyskland og Frankrike.

I stedet for å deponere eller forbrenne CCA-behandlet returtre kan det være hensiktsmessig å bruke det i en pyrolyseprosess for produksjon av bioolje. Ved pyrolyse tilføres det ikke noe oksidasjonsmiddel, og en mindre andel av arsen, kobber og krom forsvinner fra den faste fraksjonen enn ved forbrenning (Van den Broeck et al. 1997). En betingelse for å kunne benytte CCA-behandlet trevirke i produksjon av bioolje er at kun svært små mengder arsen, kobber og krom ender i biooljen, slik at den blir trygg å bruke. Siden arsen, kobber og krom oppkonsentreres i biokullet reduseres også volumet av materiale med innhold av disse stoffene betraktelig.

Det er rapportert svært stort spenn i hvor mye av arsenet i CCA-trevirke som fordampes under pyrolyse (Helsen & Van den Bulck 2005). Dette avhenger blant annet av pyrolysebetingelser som temperatur og tid, og av impregneringsmetode (Helsen & Van den Bulck 2005). Det er ønskelig å finne en temperatur som er høy nok til at ønskelige reaksjoner foregår slik at materialet blir brutt ned, men lav nok til at kun en svært begrenset mengde arsen fordamper. Hata et al. (2003) fant at deler av arsenet kunne fordampe allerede ved pyrolysetemperaturer under 200 °C. Kobber og krom fordamper generelt i mye mindre grad, og er dermed sjelden noe problem i forhold til arsen (Helsen & Van den Bulck 2005).

Mikrobølgeovnen og pyrolysebetingelsene som er benyttet i dette forsøket er beskrevet og optimalisert i Rindal (2007). Rindal fant at væske- og gassfraksjonene økte ved økende temperatur opp til 500 °C, mens mengden tørrstoff sank ved økende temperatur (målt fra 250 °C til 600 °C). Det ble også funnet at mesteparten av arsen, kobber og krom i trevirket ble værende i biokullet ved pyrolyse. Noe arsen ble funnet å overføres til væskefraksjonen ved 400 °C. På bakgrunn av forsøket av Rindal og annen litteratur ble det valgt en pyrolysetemperatur på 400 °C for å få en relativt stor biokullfraksjon, med stor spesifikk overflate, men samtidig unngå å få mer fordamping av arsen, kobber og krom enn nødvendig, og unngå smelting av cellestruktur som kan forekomme ved for høy temperatur (Brown 2009; Rindal 2007). Trevirket som ble benyttet i dette forsøket ble behandlet med CCA-salter under

selve forsøket. Det er ventet at CCA-behandlet trevirke som har vært i bruk utendørs i flere år gir mindre fordamping av arsen ved pyrolyse enn nylaget CCA-trevirke (Kakitani et al. 2004).

I forsøket utført av Hildonen (2010) med biokull som jordtilsetningsmiddel i næringsfattig siltjord ble det vist at hverken biokull fra ubehandlet eller CCA-behandlet trevirke førte til noen stor pH-endring i jord med nær nøytral pH. Det ble tilsynelatende funnet noe høyere biomasseproduksjon i behandlinger uten biokull enn med, men det var ingen dramatisk forskjell. Tilsetning av biokull fra CCA-behandlet trevirke ga like god vekst som tilsetning av biokull fra ubehandlet trevirke. Det ble også funnet at raigras dyrket i behandlinger tilsatt biokull fra CCA-behandlet trevirke tilsvarende 4,5 kg/m² over en periode på 17 uker ikke fikk høyere innhold av arsen, kobber og krom enn tillatt nivå i dyrefôr.

2.5 Avløpsslam som jordforbedringsmiddel

Avløpsslam er mulig å tilføre jord som jordforbedringsmiddel. Avløpsslam er partikler som skiller fra avløpsvann og deretter gjennomgår ulike etterbehandlinger (Haraldsen et al. 2005). Slammets egenskaper avhenger av opphavsmateriale og behandling, men innholdet av organisk materiale, fosfor, nitrogen og mikronæringsstoffer er generelt høyt (Kumpiene 2010). Avløpsslam kan hjelpe på både jordstruktur og næringsinnhold i gruveavgang. Siden gruveavgang gjerne består av næringsfattig sand, behøves både organisk materiale og næringsstoffer tilført for å etablere et godt vekstmiljø for planter. Tilsetning av organisk materiale har størst effekt når jorda den tilsettes til utgangspunktet er moldfattig, det vil si med 0-3 % (vekt/vekt) organisk materiale (Haraldsen et al. 2005). Det vil være tilstrekkelig med 2 eller 3-6 % (vekt/vekt) organisk materiale for de fleste typer grøntanlegg, (Brady & Weil 2010; Haraldsen et al. 2005).

En annen årsak til at bruk av avløpsslam som jordforbedringsmiddel er interessant er at avløpsslam utgjør et stort avfallsproblem (Forsberg et al. 2009). Det er regler mot dumping av slam i havet og mot deponering på land (Kumpiene 2010), så å kvitte seg med avløpsslam på en trygg måte er en miljøutfordring verden over (Singh & Agrawal 2008). I mange tilfeller kan avløpsslam følgelig erverves uten vederlag (Haraldsen et al. 2005).

Sporstoffers mobilitet i jord påvirkes av tilsetning av organisk materiale, men på hvilken måte dette skjer avhenger i stor grad av det organiske materialets egenskaper (Kumpiene 2010). Studier har vist at planteopptak av sporstoffer fra gruveavgang både kan øke og minke ved tilsetning av avløpsslam (Forsberg 2008). Den faste delen av organisk materiale kan immobilisere sporstoffene (Forsberg et al. 2009). Løst organisk karbon (DOC) som organiske syrer med lav molekylvekt kan danne komplekser med sporstoffene, noe som kan gi større tilgjengelighet for planteopptak (Forsberg 2008). Samtidig spiller pH også inn. Ved høy pH kan organisk materiale løses og slik øke andelen mobile sporstoffer,

mens lav pH kan gi mindre adsorpsjon av sporstoffer som opptrer som anioner i jordløsningen (for eksempel arsen), slik at en større andel av disse blir biotilgjengelige (Kumpiene 2010).

En del avløpsslam kan inneholde seskvioksider. Det er vist at materiale med seskvioksider kan være effektivt til å binde både kationiske og anioniske sporstoffer, blant annet arsen, kadmium, kobber, nikkel, bly og sink (Lombi et al. 2004). Prosessene som ligger bak er blant annet adsorpsjon til overflatebytteplassene, medfelling og dannelse av sekundærminerale. Interaksjon mellom jernoksider og stoffer i jorda kan også være negativt for plantevekst, siden konsentrasjonene av kalsium, kalium og magnesium i jordløsningen kan reduseres ved tilsetning av jern (Kumpiene 2010). Grunnstoffer som immobiliseres av metalloksider kan løses igjen hvis stabiliteten til metalloksidene blir mindre, for eksempel ved endring av pH og redoksforhold i jorda (Kumpiene 2010).

Bruk av avløpsslam som jordtilsetningsmiddel er noe omdiskutert, mye grunnet at effekten av tilsetningen kan være vanskelig å forutsi (McBride 2003). Slammets innhold og egenskaper kan variere svært mye med produksjonssted, behandling og sesong (Singh & Agrawal 2008). Det er også vanskelig å forutsi avløpsslams påvirkning på sporstoffers biotilgjengelighet kun på bakgrunn av tidligere forsøk. Ikke bare fordi sammensetningen av slammet i seg selv kan variere, men fordi opptakmekanismer for sporstoffer er plantespesifikke (McBride 2003).

I gruveavgang fra Aitik tilsatt slam (i forhold til kun NKP) fant Forsberg (2008) at andelen sterkt bundet arsen, kobber og nikkel i vekstmediet økte (Forsberg 2008). Likevel ble konsentrasjon av arsen og kobber, i tillegg til av aluminium, krom, bly og sink høyere i plantene (Forsberg 2008). I forhold til bare NKP ble det også vist at slamtilsetning kunne både føre til høyere og lavere planteopptak av kobber. Det høyere planteopptaket kan ha vært forårsaket av dannelse av organiske komplekser med kobber, mens lavere planteopptak kan ha vært på grunn av den høyere andelen spesifikt adsorbent kobber (Forsberg 2008). Ledin (2006) diskuterte også bruk av avløpsslam til revegetering av Aitik's gruvedeponier. Teoretiske problemer som ble nevnt her var avrenning av nitrogen og fosfor, at påvirkningen på løseligheten til sporstoffer i avgangen var usikker, og at innhold av sporstoffer i slammet selv kunne påvirke vekstforholdene negativt. Det ble i Forsberg (2008) foreslått å benytte jordtilsetning med mindre innhold av potensielt skadelige sporstoffer enn avløpsslam, som for eksempel torv. Men det ble nevnt at dette er en dyr løsning, som også sannsynligvis vil kreve gjentatte tilsetninger av mineralgjødsel (Forsberg 2008). I tillegg er torv en begrenset ressurs, og siden torvmyr er et viktig lager for organisk karbon, kan bruk av torv i stedet for slam føre til høyere utslipp av CO₂ (Haraldsen et al. 2005). Ett av målene ved revegetering av gruveavgang bør være å ikke forbruke materialer som kan bli begrensede faktorer i matproduksjon senere.

2.5.1 Avløpsslammet brukt i dette arbeidet

Avløpsslammet som ble brukt i denne oppgaven var kalkstabilisert, og AVR var brukt som fellingskjemikalie (Borgeraas 2010). AVR inneholder treverdige aluminium og jern, minimum 8 % Al^{3+} og 0,5 % Fe^{3+} (Kemira Chemicals AS 2010). Slammet var også stabilisert ved langtidslagring, det vil si at det hadde ligget i haug i minst to år ved bruk (Haraldsen et al. 2005). Fellingskjemikaliet med jern og aluminium brukes for å felle ut mye av fosforet som finnes i avløpsslam (Haraldsen et al. 2005). Dette gir forbindelser som er tungtløselige (Haraldsen et al. 2005). Noe fosfor kan likevel frigjøres og bli plantetilgjengelig, særlig ved pH over 8 (Haraldsen et al. 2005). Mesteparten av nitrogenet i slam vil være bundet i organisk materiale, og ikke være biotilgjengelig (Haraldsen et al. 2005). Nitrogenet frigjøres langsomt ved nedbrytning av det organiske materialet, slik at det vil bli en viss tilførsel av nitrogen fra slammet over tid (Haraldsen et al. 2005). Nitrogen må gjerne tilsettes i tillegg uansett for å få høye nok nivå. I følge Haraldsen (2005) kan kalkstabilisert avløpsslam gi stor kalkingseffekt.

Forskrift om gjødselvarer med videre av organisk opphav, satt av Landbruks- og Matdepartementet i 2003, omhandler blant annet hvor mye avløpsslam av forskjellig kvalitet som kan benyttes til forskjellige formål (Haraldsen et al. 2005). Dette for at jord i grøntanlegg ikke skal få for stor anrikning av bestemte stoffer (Haraldsen et al. 2005). Siden avløpsslammet som ble benyttet i denne oppgaven ble oppgitt fra produsent å tilhøre kvalitetsklasse III, eller den dårligste kvalitetsklassen, kan det ikke brukes i jordbruk, hager eller parker (Haraldsen et al. 2005). Det kan derimot brukes på grøntarealer (områder der det ikke dyrkes mat og det er lite ferdsel) (Haraldsen et al. 2005).

2.6 Biotilgjengelighet, planteopptak og skadevirkninger av utvalgte sporstoffer

2.6.1 Biotilgjengelighet

Biotilgjengelighet kan altså defineres som den totale konsentrasjonen av et stoff i jorda som er potensielt tilgjengelig for planteopptak eller absorpsjon av organismer i jorda (Hooda 2010), og jordfaktorene som i størst grad bestemmer sporstoffets biotilgjengelighet er generelt pH, redokstilstand, jordtekstur, mengde og type organisk materiale, mineralsammensetning, temperatur og vannforhold (Kabata-Pendias & Sadurski 2004). Sporstoffets *spesiering* kan også være avgjørende (Hooda 2010). I følge International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) brukes "spesie" som betegnelse på den spesifikke formen et grunnstoff befinner seg på med hensyn på isotoptilstand, oksidasjonstilstand, elektrontilstand, kompleksing og molekylstruktur (Templeton et al. 2000). Spesieringen av et sporstoff betegner dermed grunnstoffets fordeling mellom forskjellige spesier (Hooda 2010).

I jord kan sporstoffer finne seg i jordløsningen (som frie ioner eller organiske eller uorganiske komplekser), adsorbent som ioner eller forbindelser til leir og organiske kolloider, i karbonater,

fosfater eller komplekser med organisk materiale, okkludert i sekundærminerale og utfelte oksider, eller i matriksen i primærminerale (Hooda 2010). Det er fortrinnsvis sporstoffene i jordvæsken som tas opp i planter og jordlevende organismer (Hooda 2010). Disse sporstoffene er vanligvis i en rask likevekt med den delen av de adsorberte sporstoffene som er bundet til jorda bare gjennom elektrostatiske tiltrekninger (Brady & Weil 2004; Hooda 2010). Ionene som bindes på denne måten beskyttes mot utvasking, men kan fortsatt være tilgjengelige for planteopptak (Brady & Weil 2004). Disse to fraksjonene, den løste og den elektrostatiske bundne, utgjør dermed den labile fraksjonen av et sporstoff i jorda, og er gjerne de viktigste for planteopptak (Hooda 2010).

Jordkolloider kan ha svært mange ladningsplasser, og dermed evne til å adsorbere svært mange ioner ved hjelp av elektrostatiske tiltrekning (Brady & Weil 2004). Prosessen der de elektrostatiske adsorberte ionene løses ved at ioner med tilsvarende ladning fra jordløsningen tar deres plass på kolloidet kalles ionebytte (Brady & Weil 2004). Ladningsplassene på jordkolloidenes overflate er enten konstante eller pH-avhengige. De pH-avhengige ladningene er positive eller negative etter som protoner adsorberes eller desorberes til funksjonelle grupper på kolloidoverflatene. Adsorpsjon og ionebytte skjer med både kationer og anioner, men de fleste jordsmonn har stor overvekt av negative ladningsplasser. Det er altså generelt mye større adsorpsjon av kationer enn anioner i jord.

De andre fraksjonene, som den andel av et sporstoff som er kovalent bundet til jordkolloider, påvirker som oftest ikke biotilgjengelighet i særlig grad. På lang sikt kan allikevel sporstoffer frigis fra de mer utilgjengelige fraksjonene i jorda (Brady & Weil 2004). For at disse fraksjonene skal bli mer tilgjengelig over kortere tid, må det skje drastiske endringer av jordas kjemiske eller fysiske tilstand, som for eksempel en dramatisk endring i pH eller redokspotensiale (Brady & Weil 2004).

Ut over forhold i jorda og sporstoffets spesiering vil planteopptak også avhenge av plantene selv. Opptaksmekanismer for sporstoffer er ofte plantespesifikke (Forsberg 2008). For mange sporstoffer i jord er plantens egen kontroll avgjørende for planteopptaket (McBride 2003). Andre organismer har andre opptaksmekanismer enn planter, og kan dermed påvirkes annerledes av endringer i jordløsningen enn planter (McBride 2003). Kjemiske forhold i jordløsningen er altså viktige, men vil ikke bestemme alle aspekter ved overføring av sporstoffer til næringskjeden (McBride 2003).

Som beskrevet under kapittel 2.1.1 kan man forsøke å redusere biotilgjengeligheten av grunnstoffer ved å tilsette jordforbedringsmidler (Kumpiene 2010). Hensikten med jordforbedringsmidlene er da å minimere planteopptak og avrenningen til grunnvann av de gitte sporstoffene (Kumpiene 2010). I følge Kumpiene et al. (2008) kan mekanismene for denne immobiliseringen være adsorpsjon til mineraloverflater, dannelse av komplekser med organiske ligander, overflateutfelling, ionebytting, utfelling som salter eller medfelling.

2.6.1.1 Sporstoffer som kationer eller anioner i jord

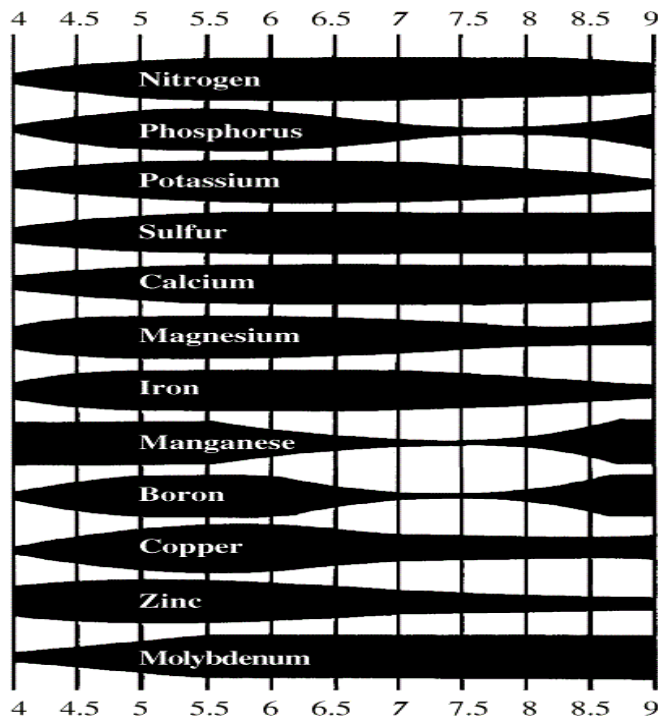
Teorien er hentet fra Brady & Weil (2004), om ikke annet er spesifisert.

Siden blant andre jern, sink, mangan, kobber og nikkel helst opptrer som kationer i jordløsningen, påvirkes også biotilgjengeligheten deres til en viss grad på samme måte. De er mest løselige og tilgjengelige i sure forhold, når flere av de pH-avhengige ladningsplassene har positiv ladning på grunn av protonering. I jordløsningen er de kationiske sporstoffene ved lav pH gjerne til stede som enkle kationer, som hydroksidioner ved noe høyere pH og som uløselige hydroksider eller oksider ved høyere pH igjen. Biotilgjengeligheten synker altså etter hvert som pH øker. For planter er gjerne pH 6 - 7 i jorda gunstig, siden mikronæringsstoffene som opptrer som kationer da gjerne er løselige nok til at planten kan ta opp tilstrekkelig, men ikke så løselige at det lett kan bli toksisk nivå av dem.

Med tanke på oksidasjonstilstand, er mange av de kationiske mikronæringsstoffene i jord ved normal pH mest løselige i redusert form. Organisk materiale og biokull kan også påvirke tilgjengeligheten til kationer i jord. Sporstoffer i kationform i jord kan reagere med organisk materiale og forme komplekser. Et eksempel på slike komplekser er kjelater, organometalliske komplekser som gjerne er tilgjengelige for planteopptak (planter kan enten ta opp hele kjelater, eller løse metallionet fra kjelatet), men beskyttet mot å undergå andre reaksjoner i jorda. Organisk materiale har vist seg både å kunne øke og senke tilgjengeligheten av kationer i jord. Biokull har blitt vist å kunne senke mobiliteten av kationer i jord (Beesley et al. 2011). Men siden biokull gjerne har pH 7 - 9, er det ved tilsetning til sur jord ikke lett å vite om mobiliteten blir dårligere på grunn av økt pH, eller om sorpsjon eller andre reaksjoner med selve biokullet er årsaken (Beesley et al. 2011).

Sporstoffer som gjerne opptrer i anionform i jord er arsen, bor, krom, selen, klor og molybden. I motsetning til kationene har de ikke spesielt mye til felles. Men som for kationer adsorberes de til jordkolloider ved adsorpsjon og spesifikk kovalent binding. Elektrostatisk adsorberte anioner vil som tilsvarende kationer være utbyttbare, mens kovalent binding gir mindre utbyttbare og tilgjengelige sporstoffer. Blant annet fosfat og arsenat danner komplekser ved kovalent binding til protonerte hydroksylgrupper i jorda.

I Figur 2 indikeres hvordan plantetilgjengeligheten av ulike makro- og mikronæringsstoffer kan variere med jordas surhetsgrad. Slike figurer må brukes med forsiktighet, da de ikke er veldig presise, og også fordi det er mye annet enn pH som bestemmer plantetilgjengelighet. figuren gir allikevel en grov oversikt over forventet tilgjengelighet.



Figur 2. Plantetilgjengelighet av utvalgte grunnstoffer ved varierende pH i jorda. Tykkelsen på søylene betegner tilgjengelighet. Fra University of Arizona (1998).

2.6.2 Arsen

Arsen er et halvmetall. I ukontaminert jord er den gjennomsnittlige konsentrasjonen av arsen omtrent 5 mg/kg, men rapporterte bakgrunnsnivåer varierer stort (Kabata-Pendias 2011). I Norge er bakgrunnsverdien av arsen 0,7-8,8 mg/kg (Statens forurensningstilsyn 2003; Vik 1999). I følge Klifs veileder for helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn er normverdien for arsen 8 mg/kg (Hansen & Danielsberg 2009). Dette betyr at under 8 mg/kg anses sannsynligheten for at arsen skal utgjøre noen risiko for helse og miljø som svært liten (Hansen & Danielsberg 2009). Arsen i jord forekommer både naturlig som for eksempel fra forvitring, og fra antropogene kilder som gruvedrift og industri (Arai 2010). Arsen brukes blant annet i pesticider (mindre nå enn før, på grunn av innsikt i arsens giftige egenskaper), impregnering av trevirke, fotoelektrisk utstyr og glass (Kabata-Pendias 2011). Arsen finnes ofte i områder med jern, kobber og bly i grunnen (Kabata-Pendias 2011).

Arsen forekommer i mange tilstandsformer, og flere av disse er funnet å kunne være toksiske for både planter og dyr. Spesieringen av arsen bestemmer også interaksjonene det får i jord, og dermed biotilgjengeligheten (Gebel 1997; Sheppard 1992). Kunnskap om totalinnholdet av arsen i jorda vil følgelig ikke gi noen god indikasjon på risiko (Stoeppler 2004). Siden biotilgjengelighet og dermed giftighet varierer, varierer også grensene for hvilke arsennivå i jord som er funnet å gi toksiske effekter på planter (Sheppard 1992). Det som i noen studier er funnet å være toksisk nivå overlapper med det

andre har funnet å være bakgrunnsnivå, uten påvirkning på planter eller til og med gunstig for plantevekst (Sheppard 1992).

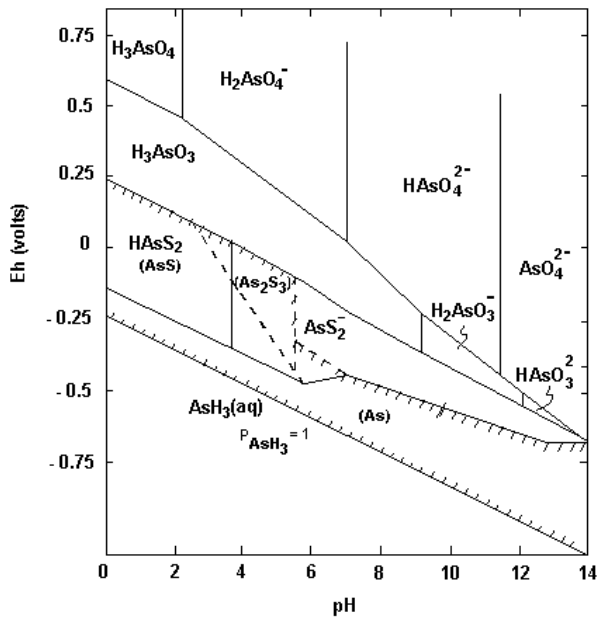
De vanligste arsenforbindelsene er oksider, hydroksider eller oksyanioner (Wilson et al. 2010). I jordløsningen opptrer arsen både som kation og anion (Stoeppler 2004), men anionformene er vanligst (Kabata-Pendias & Sadurski 2004; Kabata-Pendias 2011).

Arsen har s^2p^3 -konfigurasjon i ytre orbital, og finnes derfor i oksidasjonstilstandene -3 til +5 (Wilson et al. 2010). De fire viktigste oksidasjonstilstandene er As(-III), As(0), As(III) (arsenitt) og As(V) (arsenat) (Kabata-Pendias 2011). Med tanke på risiko er As(V)- og As(III)-forbindelser de viktigste uorganiske arsenforbindelsene i jord (Smith et al. 1998). Disse er vannløselige, og kan skifte valensstatus etter pH og redoksforhold (Smith et al. 1998). As(III) er ansett som mer mobilt og giftig i jord enn As(V) (Gebel 1997; Kabata-Pendias 2011).

Arsen forekommer både i organiske og uorganiske forbindelser i jord. Av organisk arsen er de metylerte As-spesiene mest utbredt i jord, vann og organismer (Wilson et al. 2010). Organisk arsen er generelt mindre giftig for planter og dyr enn uorganisk arsen. Toksisiteten av arsenspesier følger generelt rekkefølgen organoarsenspesier (for eksempel metylerte spesier) < arsenater < arsenitter (Wilson et al. 2010). Det er som oftest de uorganiske arsenformene som dominerer i naturen (Wilson et al. 2010). I denne oppgaven er det hovedsakelig uorganiske arsenformer som diskuteres.

2.6.2.1 Spesiering av arsen i jord

Redoksforhold og pH påvirker oksidasjonstilstandene og reaksjonene til arsen i stor grad. I **Figur 3** er det vist et Eh/pH-diagram for arsen, der det er indikert hvilken arsenspesie som er ventet å dominere ved ulike kombinasjoner av redoksforhold og surhetsgrad.



Figur 3. Eh/pH-diagram for As ved 25 °C, 1 atm, tot-As 10^{-5} mol/L og tot-S 10^{-3} mol/L. Krysskravering indikerer løselighet mindre enn 105,3 mol/L, mens fast stoff indikeres ved parentes i krysskravert område. Fra Ferguson & Gavis (1972), referert i Ng et al. (2001).

I aerobt miljø i jord (Eh over 200 mV) i pH-området 5-8 er As(V) den dominerende arsenspesien (Smith et al. 1998; Wilson et al. 2010). Ved reduserende forhold dominerer As(III) (Smith et al. 1998; Wilson et al. 2010). I reduserende miljø kan As(V) reduseres til As(III), mens As(III) oksideres raskt til As(V) under oksiderende forhold (Wilson et al. 2010; Zhao et al. 2009). Det kan også finnes noe av de metylerte arsenspesiene MMA (monometylarsenat) og DMA (dimetylarsenat) i jord, men det er sjeldent spesielt mye av disse (Zhao et al. 2009). Arsen assosieres sterkt med og binder sterkt til oksygen og hydroksid, og oksyanionformen er viktig i de fleste reaksjonene i naturen (Wilson et al. 2010). I jord med normal pH (4-8 eller 9) er de termodynamisk mest stabile uorganiske arsenspesiene H_2AsO_4^- (As(V)), HAsO_4^{2-} (As(V)) og H_3AsO_3 (As(III)) (Smith et al. 1998; Wilson et al. 2010).

Naturlige systemer er ikke i likevekt, så pH/pE-diagrammer og -forhold vil ikke være tilstrekkelig til å forutsi spesiering av arsen. Spesieringen påvirkes også blant annet av kinetiske forskjeller og oksidasjons- eller reduksjonsmidler til stede (Wilson et al. 2010). Mikroorganismer kan også påvirke spesieringen av arsen gjennom å øke hastigheten på redoksreaksjoner, og ved metylering eller annen alkylering av arsenforbindelser (Kabata-Pendias 2011).

2.6.2.2 Arsen i jord: mobilitet og tilgjengelighet

Arsen bindes gjerne sterkt i jord, og finnes derfor generelt i liten grad i jordløsningen (Zhao et al. 2009). Det er stort sett adsorpsjonsreaksjoner som bestemmer mobiliteten til arsen i oksiderende systemer i jord (Jain et al. 1999). Som andre anioner kan arsen adsorberes til jord ved ionebytte og kovalent binding (Brady & Weil 2004). Kovalent binding, som holder arsen lite biotilgjengelig, er viktigst for både treverdig og femverdig arsen i jord (Kabata-Pendias 2011).

Bestanddelene som er funnet å være de viktigste for retensjonen av arsen i jord er seskvioksider og leir (Ng et al. 2001). Spesielt jernoksider utmerker seg som viktige. Både As(V) og As(III) adsorberes sterkt til jernoksider (Dixit & Hering 2003; Jain et al. 1999). Aluminiumoksider er gjerne viktigere i sur jord enn ved høyere pH (Ng et al. 2001). Arsen som er adsorbent til blant annet jernoksider kan bli frigjort under reduserende forhold, som ved flom (gov). Adsorpsjon av arsen til oksider avhenger blant annet av type oksid, arsenspesie, pH, oksidasjonsforhold, jordtekstur, overflateladning og jordløsningens ionesammensetning (Smith et al. 1998; Wilson et al. 2010).

Arsen kan også være assosiert med leirmineralfraksjonen i jorda. Både mengde og type leir i jorda har vist seg å påvirke adsorpsjonen av arsen (Smith et al. 1998). Anionadsorpsjon til leirmineraler skjer gjerne ved type spesifikk adsorpsjon, og avhenger blant annet av pH og spesie (Wilson et al. 2010). Leir har gjerne størst påvirkning på arsens tilgjengelighet i sur jord (Ng et al. 2001). Leir kan også ha en hinne av seskvioksider, noe som har vist seg å kunne øke adsorpsjon av arsenat (Wilson et al. 2010; Smith et al. 1998).

Arsen adsorberes også til fosfor- og kalsiumforbindelser og organisk materiale (Kabata-Pendias 2011). Adsorpsjon til karbonater kan være viktig i jord med høy pH, gjerne over 9 (Ng et al. 2001). Organisk materiale har ikke entydig påvirkning på arsen i jord. Det er vist at organisk materiale og løst organisk materiale også kan løse ut adsorbent arsen fra jorda, fordi det kan konkurrere om utbyttbare ladningsplasser (Jiang et al. 2005).

Selv om det stort sett ser ut til å være adsorpsjonsreaksjoner som binder arsen i jorda, forekommer også noe utfellingsprosesser (Ng et al. 2001). Disse er generelt mindre viktige for mobiliteten til arsen enn adsorpsjonsprosesser, men kan allikevel ha en viss påvirkning i alkaline jordsmonn eller i jordsmonn med spesielt høy arsenkonsentrasjon (Wilson et al. 2010). Utfellingen kan også skje med jernoksider (Ng et al. 2001). Disse kan løses igjen ved reduserende forhold (Ng et al. 2001).

Som anion vil arsen generelt bli mer mobilt ved høy pH, siden antallet positive ladningsplasser i jorda minker (Brady & Weil 2004). Arsen, som da også i økende grad vil være deprotonert, vil derfor bindes svakere (Smith et al. 1998). Samtidig vil arsenanioner protoneres ved lavere pH, slik at flere av dem blir nøytrale, og dermed mer mobile (Wilson et al. 2010). Selve pH-påvirkningen er forskjellig for forskjellige arsenspesier (Smith et al. 1998). Generelt er de mest mobile arsenformene AsO_2^- , AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} og H_2AsO_4^- . Disse adsorberer mest ved pH 7-9 (Kabata-Pendias 2011).

Fytotoksisk effekt av arsen er forventet å være størst i sandig jord. Det er vist at samme mengde uorganisk arsen kan være fem ganger giftigere i sandjord enn i leirjord (Sheppard 1992; Smith et al. 1998). Årsaken er at sandige jordtyper generelt har lavt innhold av seskvioksider og leir, og derfor kan binde arsen i mindre grad (Smith et al. 1998). Jernoksider har vært det jordforbedringsmiddelet som har vist størst potensiale for arsenimmobilisering i kontaminert jord (Hartley & Lepp 2008).

2.6.2.3 Påvirkning fra andre grunnstoffer: Fosfor

Fosforinnholdet i jorda kan påvirke både arsenets reaksjoner i jord og planteopptaket av arsen. Som nevnt er de mest stabile arsenatformene ved normal pH H_2AsO_4^- og HAsO_4^{2-} (Wilson et al. 2010). Disse spesiene er direkte analoger til de korresponderende fosfatspesiene. Spesielt i aerobe systemer oppfører dermed arsen og fosfor seg ganske likt biogeokjemisk (Kabata-Pendias 2011). Dette kan føre til mobilisering av arsen i jord: Fosfat konkurrerer effektivt med arsen om sorpsjonsplasser på jernoksidminerale (Dixit & Hering 2003). Det er vist at tilsetning av fosfor i jord kan fortrenge adsorbent arsen, og på denne måten mobilisere det (Lombi et al. 2004; Smith et al. 1998). Dette kan spesielt være aktuelt ved tilsetning av fosfat i sandige jordtyper, der det er færre bindingsplasser å konkurrere om.

Ved utbedring av områder som er kontaminert med arsen kan likheten til arsenat og fosfat føre til ekstra utfordringer med tanke på tilgjengelighet av fosfor. Ved tilsetning av materialer som skal immobilisere arsen, for eksempel jernrike materialer, kan det føre til immobilisering av også fosfor, og dermed mulig fosforunderskudd (Lombi et al. 2004).

På tross av fosfats mulige mobiliserende effekt på arsenat har planteopptaket av arsen vist seg både å kunne øke og minke som følge av fosfortilsetning i jord (Shiralipour et al. 2002; Smith et al. 1998). Bakgrunnen for dette er plantens egne mekanismer. Arsenat tas opp av høyere planter via samme transportsystem som fosfat (Zhao et al. 2009). Dette systemet har høyere affinitet for fosfat enn arsenat (Zhao et al. 2009). Fosfat konkurrerer dermed også med arsenat om plassene på rotoverflater (Stoeppler 2004). Dette fører til at toksisiteten til arsenat kan synke drastisk om det er mye fosfat til stede (Kabata-Pendias 2011). I jordsmonn som har lite fosfor kan opptakssystemet for fosfor stimuleres til ekstra opptak, og arsenopptaket dermed øke (Hartley & Lepp 2008).

2.6.2.4 Påvirkning fra andre grunnstoffer: Bor

Det er ikke kjent at planteopptak av arsen og bor påvirker hverandre. I Hildonen (2010) ble det likevel funnet en lineær sammenheng med korrelasjonsfaktor på 0,9 mellom konsentrasjon av bor og arsen i plantemateriale av raigras gjødslet med ulike mengdeforhold biokull fra ubehandlet og CCA-impregnert trevirke.

I jord med lav til nøytral pH forekommer bor for det meste som udisosiert borsyre (B(OH)_3) (Aasen 1997). Ved høyere pH danner borsyren anioner som B(OH)_4^- (Aasen 1997). Bor adsorberer sterkere i jord enn mange andre anioniske grunnstoffer (Kabata-Pendias 2011). Spesielt seskvioksider, leir og organisk materiale immobiliserer bor i jord (Kabata-Pendias 2011). Adsorpsjonen er spesielt effektiv ved pH 7-9, og bor har sin minste tilgjengelighet her. I planter tas bor antageligvis opp som udisosiert borsyre, og transporteres deretter tilsynelatende passivt i transpirasjonsstrømmen inne i planten (Aasen 1997). Treverdige arsen som As(OH)_3 er analogt til udisosiert borsyre, slik at det ikke er usannsynlig at disse deler transportrute inn i planten.

2.6.2.5 Arsen og biokull

Siden arsen gjerne opptrer som anion i jord, vil biokull kunne påvirke biotilgjengeligheten av arsen annerledes enn hva som skjer med kationiske sporstoffer (Beesley et al. 2011). Upåvirket eller økende mobilitet av arsen er funnet mange steder etter tilsetning av biokull (Beesley et al. 2011). I følge Beesley et al. (2011) er det derfor funnet at det med tanke på arsen kan være hensiktsmessig å tilsette noe annet sammen med biokullet. Det som blir forslått i Beesley et al. er jernoksider eller kompost i kombinasjon med aluminiumrikt materiale.

2.6.2.6 Planteopptak av arsen

Planteopptaket av arsen påvirkes av de løselige arsenspesiene som er til stede i jorda, jordas egenskaper, redoksforhold, pH, mikrobiell aktivitet og planteart (Stoeppler 2004). Siden arsen ikke er et essensielt næringsstoff for planter, er det at arsen tas opp en utilsiktet følge av transportsystemene som finnes for andre grunnstoffer (Zhao et al. 2009). Det er flere steder funnet et lineært forhold mellom arseninnholdet i planter og konsentrasjonen i jord (Kabata-Pendias 2011). Dette gjelder både for totalarsen og løselige arsenspesier (Kabata-Pendias 2011).

Treverdige og femverdige arsenspesier tas opp i planter på forskjellig måte. Mens As(V) tas opp via fosfatopptakssystemet til planter, tas As(III) tilsynelatende opp via akvaporinkanaler (Zhao et al. 2009). De metylerte arsenspesiene MMA og DMA kan også tas opp av planter, men mindre effektivt enn As(V) og As(III) (Zhao et al. 2009).

Arsen er kjent som metabolsk inhibitor (Kabata-Pendias 2011), og kan gi diverse toksiske effekter. Både As(III) og As(V) kan være toksisk for planter (Zhao et al. 2009). En del av arsenets toksikologiske effekter kan komme av enzyminhibering, siden arsen har høy affinitet for thioler (Gebel 1997). Den vanligste effekten av arsenforgiftning på planter er vekstreduksjon, men også symptomer som bladvisning, fiolett farge, misfarging og nedsatt vekst av røtter og celleplasmolyse forekommer (Kabata-Pendias 2011; Stoeppler 2004). Det er stor variasjon i hvor mye arsen planter tolererer. I følge Stoeppler (2004) er det rapportert at grensen for hvilket arseninnhold i bladmaterialet som gir 10 % vekstminking varierer i hvert fall fra 1 til 20 mg arsen per kg tørrstoff for forskjellige arter. For planter generelt oppgir (Kabata-Pendias 2011) at normalt innhold av arsen i bladmateriale er 1-1.7 mg/kg, mens toksisk nivå er 5-20 mg/kg. For gress er det funnet at er normal konsentrasjon av arsen i bladmateriale fra gress som har grodd i ukontaminert jord ligger mellom 280 og 330 µg/kg (Kabata-Pendias 2011).

Innholdet av arsen er fordelt svært forskjellig i de forskjellige delene i planten (Stoeppler 2004). Planter akkumulerer gjerne de høyeste arsenkonsentrasjonene i røttene, og det er liten translokasjon fra røtter til blader (Smith et al. 1998; Zhao et al. 2009). Akkumuleringen av arsen i de overjordiske delene av planter er derfor generelt lav.

2.6.2.7 Arsen og dyr

Grenseverdien for arsen i fôrvarer til dyr er satt til 2 mg/kg (ved vanninnhold 12 %) (Lovdata 2002). På grunn av den begrensede translokasjonen av arsen i planter, blir arsennivået i planten gjerne fytotoksisk for planten selv før konsentrasjonen i de overjordiske delene blir høyt nok til at mennesker og dyr kan ta skade av å spise det. Arsenforgiftning fra planter til dyr er antatt å være veldig uvanlig (Kabata-Pendias 2011). Ved beiting på arsenkontaminert gruveavgang kan det derimot tenkes at det løse vekstmediet fører til økt risiko for at dyr får med seg jord når de spiser gress.

2.6.3 Kobber

Kobber er essensielt mikronæringsstoff for nesten alle dyr og høyerestående planter (Hough 2010). Kobber har funksjoner i blant annet respirasjon, proteinstoffskifte og fotosyntese (Aasen 1997). Planteopptaket av kobber er delvis aktivt, og delvis avhengig av konsentrasjonen i jordløsningen (Aasen 1997; McBride 2003).

I jord er totalinnholdet av kobber vanligvis 10-80 mg/kg, men mesteparten av dette er bundet i mineralform (Aasen 1997). Bakgrunnsverdiene i Norge er 6-27 mg/kg (Statens forurensningstilsyn 2003; Vik 1999). Normverdien for kobber i jord er i Norge 100 mg/kg tørrstoff (Hansen & Danielsberg 2009).

Kobber forekommer i to oksidasjonstilstander, Cu(I) og Cu(II) (Aasen 1997). Toverdig kobber er det vanligste i de øverste jordlagene (Aasen 1997). I jordløsningen foreligger kobber vanligvis som frie ioner (Cu^{2+}) i sur jord og som organiske komplekser i kalkrik jord (Aasen 1997). Både ioner og små komplekser kan tas opp av planter (Aasen 1997).

Kobber er et av de minst mobile sporstoffene i jord siden det sorberer sterkt til (spesielt) organisk materiale, leirminerale og seksvioksider (Hough 2010). Immobiliseringen av kobber i jorda skjer ved adsorpsjon, okklusjon, medfelling, kjelatdannelse og kompleksing med organisk materiale, og ved mikrobiell fiksering (Hough 2010). pH påvirker adsorpsjon, siden alle mineraler kan adsorbere kobberioner fra jordløsningen om de har riktig overflateladning (Hough 2010). Kobber er mest plantetilgjengelig ved pH 5-6 (Aasen 1997).

I de fleste planter er normalt kobberinnhold i overjordiske plantedeler mellom 5 og 15 mg/kg tørrstoff, mens det for raigras er normalt med 6-12 mg/kg tørrstoff (Aasen 1997). Det er stor variasjon i kobbertoleranse både mellom arter og sorter, men skadelige effekter oppstår gjerne ved innhold over 20-25 mg/kg tørrstoff i overjordiske plantedeler (Aasen 1997). På grunn av begrenset translokasjon vil kobberinnholdet i røttene i slike situasjoner være nesten ti ganger så høyt (Aasen 1997; Poschenrieder et al. 2001). Selv om man ikke ser så høyt innhold av kobber i overjordiske plantedeler kan det dermed likevel ha skjedd stor rotskade på grunn av høyt kobbernivå (McBride 2003).

Kobberoverskudd påvirker planterøtter negativt ved at ytre cellemembraner ødelegges slik at opptaket av næringsstoffer forstyrres (Aasen 1997). Kobberoverskudd i jorda kan derfor hemme planteopptak av jern og mangan (Aasen 1997). I tillegg kan kobberoverskudd i planten nedsette funksjonen til mange enzymer (Aasen 1997). Symptomer på kobberoverskudd er ofte som symptomene ved jern- eller manganmangel, altså klorose og nekrose i de ytre delene av bladet, hemmet frøspiring og nedsatt rotvekst (Aasen 1997). Mye kobber i jorda kan også føre til mindre tilgjengelig fosfor på grunn av dannelse av uløselig kobberfosfat (Lombi et al. 2004).

2.6.4 Krom

Krom er ikke påvist å være et essensielt næringsstoff for planter (Ma & Hooda 2010). Det kan derimot være skadelig i for høye konsentrasjoner (Ma & Hooda 2010). I Norge er bakgrunnskonsentrasjoner av krom (total) 3-30 mg/kg (Statens forurensningstilsyn 2003; Vik 1999). Normverdi for krom i jord i Norge er < 50 mg/kg tørrstoff for Cr(III) og < 2 mg/kg tørrstoff for Cr(VI) (Hansen & Danielsberg 2009). Vanligvis er mesteparten av krom i jord bundet i tungtløselige forbindelser eller sterkt bundet til leirfraksjonen, jernoksider eller organisk materiale (Aasen 1997; Kabata-Pendias 2011)

De vanligste oksidasjonstilstandene for krom er Cr(III) og Cr(VI) (Ma & Hooda 2010). Mens Cr(III) er sett som "fordelaktig næringsstoff" (positivt, men ikke nødvendig) i spormengder for mennesker og dyr, er Cr(VI) sterkt oksiderende og giftig for planter og dyr (Ma & Hooda 2010). Cr(III) er den mest stabile isotopen av krom (Ma & Hooda 2010). Denne er lite løselig i jord, og overføres ikke fra vekstmedie til næringskjede i særlig grad (Ma & Hooda 2010). Seksverdig krom er derimot veldig mobilt (Ma & Hooda 2010), og løses både ved lav og høy pH (Kabata-Pendias 2011). Heldigvis forekommer Cr(VI) helst bare i jord med sterkt oksiderende forhold og lite organisk materiale (Ma & Hooda 2010). Organisk materiale spiller også en rolle i reduksjonen fra treverdig til seksverdig krom (Kabata-Pendias 2011).

Normalt krominnhold i gressarter er gjerne 0,3-0,6 mg/kg tørrstoff (Aasen 1997). Kromskade på planter kan sees i jord som inneholder svært mye krom (Aasen 1997). Symptomer er nedsatt vekst, klorose og små, brunrøde til purpurfargede blad (Aasen 1997). Også for krom er det er liten grad av translokasjon fra røtter til overjordiske deler i planter (Aasen 1997; Ma & Hooda 2010). Det er dermed vanskelig å bruke analyse av overjordiske plantedeler til å undersøke kromforgiftning, siden mesteparten av akkumulasjonen og skaden vil skje i røttene (Aasen 1997). Krominnholdet i planter avhenger først og fremst av konsentrasjonen av løselig krom i jorda (Kabata-Pendias 2011).

2.8 Sekvensiell ekstraksjon av sporstoffer i jord

Siden totalinnholdet av sporstoffer i jord ikke nødvendigvis sier noe særlig om biotilgjengelighet og toksisitet, er det bedre å undersøke de forskjellige fraksjonene av sporstoffet i jorda (Hooda 2010). Kjemiske tester som for eksempel sekvensiell ekstraksjon kan være nyttig for å få et grovt estimat av fordelingen av grunnstoff mellom forskjellige spesier. I sekvensiell ekstraksjon blir det brukt en serie av (forsøksvis) selektive reagenser som skal løse en spesifikk fase av materialet, og dermed også grunnstoffet bundet i denne fraksjonen (Gleyzes et al. 2002). Det må brukes forskjellige reagenser for kationer og anioner, siden disse oppfører seg forskjellig i jord.

Å benytte resultater fra sekvensiell ekstraksjon er omdiskutert. Det er ingen allment utbredt enighet om hvordan man utfører sekvensiell ekstraksjon på best mulig måte, og det finnes svært mange forskjellige metoder (Hooda 2010). Resultater oppnådd ved bruk av forskjellige metoder kan vanskelig sammenlignes. Et annet argument er at forbehandlingen av prøven vil påvirke fordelingen av grunnstoffer (Gleyzes et al. 2002). Sekvensiell ekstraksjon som metode kritiseres også for reagenser med utilstrekkelig selektivitet, at det lett skjer readsorpsjon og redistribuering av grunnstoffene mens ekstraksjonene foregår, og av mangel på kvalitetskontroll (Gleyzes et al. 2002). Det er vanligere og vanligere å supplere de kjemiske testene med biokjemiske, mikrobiologiske og plantebaserte tester for å estimere biotilgjengelighet (Hartley & Lepp 2008).

2.8.1 Sekvensiell ekstraksjon av kationer i jord

I Gleyzes et al. (2002) deles kationer i jord inn i fem kategorier: utbyttbart, karbonatbundet (løselig i syre), bundet til seksvioksider (reducerbart), bundet til organisk materiale (oksidert) og en restfraksjon.

Teorien er hentet fra Gleyzes et al. (2002), om ikke annet er spesifisert.

Trinn 1: Kationer ekstraherbart ved hjelp av magnesiumklorid (MgCl_2)

Fraksjonen som anses som utbyttbart er andelen svakt bundet grunnstoff som holdes til jorda kun ved svake elektrostatiske interaksjoner (Brady & Weil 2004). Utbyttbare kationer er vanligvis tilgjengelig for opptak av mikroorganismer og høyerestående planter (Brady & Weil 2004). For å løse ut denne fraksjonen brukes elektrolytter i vandig løsning, og da gjerne MgCl_2 (1 mol/L). Dette er fordi Mg^{2+} har stor kapasitet til å bytte ut andre ioner, mens Cl^- fungerer som en svak kompleksbinder.

Trinn 2: Kationer ekstraherbart ved hjelp av natriumacetat (CH_3COONa)

Den karbonatbundne fraksjonen av kationer kan løses ved å senke pH, siden karbonater er følsomme for pH-ending. Dette kan gjøres ved pH 5, vanligvis i en bufret løsning av eddiksyre og natriumacetat. Også noe kationer som er spesifikt sorbert til leir, organisk materiale og seskvioksider kan løses her, sammen med eventuelle utbyttbare kationer som ikke ble ekstrahert i trinn 1, mens ikke alle typer karbonater løses fullstendig.

Trinn 3: Kationer ekstraherbart i hydroksylamin (NH_2OH)

Den seskvioksidbundne fraksjonen kan løses ved å forandre Eh- og pH-forholdene. Et eksempel på fremgangsmåte er å benytte hydroksylamin som reduksjonsmiddel, og eddiksyre som komplekseringsmiddel som hjelper med å holde ionene som frigjøres på en løselig form.

Trinn 4: Kationer ekstraherbart ved hjelp av hydrogenperoksid (H_2O_2) og salpetersyre (HNO_3)

Fraksjonen som er bundet til organisk materiale kan gjerne frigjøres ved å utsette materialet for oksiderende forhold. Eksempel på oksidasjonsmiddel er H_2O_2 . Dette brukes gjerne sammen med HNO_3 , for å forebygge at det noe av grunnstoffet man er ute etter bindes til jern. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ brukes for å kompleksere underveis slik at det ikke skal skje readsorpsjon. Denne fraksjonen kan gjerne kalles oksiderbar fraksjon, siden mange oksidasjonsmidler også oksiderer sulfider samtidig.

Trinn 5: Restfraksjonen

Restfraksjonen består stort sett av grunnstoff i strukturen i primær- og sekundærminerale. Den kan løses ved å ødelegge mineralene ved hjelp av sterk syre som for eksempel HNO_3 .

2.8.2 Sekvensiell ekstraksjon av anioner i jord

Teorien er hentet fra Gleyzes et al. (2002), om ikke annet er spesifisert.

Fraksjoner for anioner i jord kan deles inn i vannløselig, utbyttbar, aluminium- og jernassosiert, karbonatassosiert og en restfraksjon.

Trinn 1: Vannløselig arsen

Enkelte anioner kan være vannløselige, og ekstraheres ved hjelp av vann.

Trinn 2: Arsen ekstraherbart ved hjelp av natriumbikarbonat (NaHCO_3)

Arsenet som ekstraheres ved hjelp av natriumbikarbonat skal tilsvare den overflateadsorberte fraksjonen. Dette vil si fraksjonen som er adsorbent uspesifikt, og som dermed regnes som utbyttbart. Ved tilsetning av natriumbikarbonat kan arsen i denne fraksjonen ekstraheres.

Trinn 3: Arsen ekstraherbart ved hjelp av natriumhydroksid (NaOH)

Arsen som er assosiert med jern og aluminium ved kovalent binding kan løses ved svært høy pH (Brady & Weil 2004). NaOH eller KOH kan dermed benyttes som ekstraksjonsmiddel for denne fraksjonen.

Trinn 4: Arsen ekstraherbart ved hjelp av saltsyre (HCl)

Ved relativt lav pH skal man kunne ekstrahere arsen som er bundet til karbonater. En sterk syre som HCl kan dermed benyttes for å ekstrahere karbonatbundet arsen.

Trinn 5: Restfraksjonen

Restfraksjonen, det som er igjen i vekstmediet når det som ekstraheres ut i de andre trinnene er fjernet, antas å være arsenet som er bundet opp i strukturen i primær- og sekundærminerale. Dette kan løses ved hjelp av dekomponering med sterk syre. Restfraksjonen betegner arsenet som ikke forventes å bli biotilgjengelig på lang tid.

2.7 Dekomponering ved hjelp av UltraClave®

Teorien er hentet fra Lohne (2011) og Jensen (2011b).

Før analyse på ICP-OES eller ICP-MS må prøver dekomponeres til homogene løsninger, for eksempel ved hjelp av en UltraClave. Dette for å unngå partikler som tetter igjen slanger, og for å fjerne organisk materiale som ellers kan gi interferenser. I UltraClave dekomponeres prøvene i et lukket kammer ved hjelp av høy temperatur og tilsatt oksiderende syre. Prøvebeholderne plasseres i et lukket kammer, trykkesett med nitrogen og varmes opp ved hjelp av mikrobølger.

Prøvene er nedsenket i en "load", et vannbad tilsatt svovelsyre (H_2SO_4) og hydrogenperoksid (H_2O_2). Når load utsettes for mikrobølger vil vannmolekyler og ioner bevege seg med det vekslende

elektromagnetiske feltet, og varmeenergi produseres som følge av friksjon. Prøvene blir nedsenket i load for å sikre at alle får samme temperaturbehandling under dekomponering. Ved hjelp av trykksetting av kammeret i UltraClave unngår man at load og prøver koker også ved høye temperaturer, og man unngår krysskontaminering av prøvene. H_2SO_4 er tilsatt loaden for å opprettholde polaritet i løsningen ved høy temperatur, der vannmolekylene ellers blir mindre polare. H_2O_2 tilsettes load fordi det oksiderer nitrøse gasser (NO_x) som omdannes til NO_3^- , og dermed motvirker en uønsket ytterligere trykkøkning. Selve prøvene tilsettes oksiderende syre for mer effektiv dekomponering. I dette forsøket ble det benyttet HNO_3 , som er svært oksiderende og ved høy temperatur effektivt oksiderer organisk materiale i prøvene. Organisk rest i prøvene kan ellers gi interferenser ved analyse. Enkelte materialer ble dekomponert med hydrogenfluorid (HF) i tillegg. Dette er en syre som brukes til å løse silikater (Harris 2010).

2.10 Analyse ved hjelp av induktivt koblet plasma optisk emisjonsspektrometri (ICP-OES)

Atomspektroskopi er samlebetegnelsen for analysemetoder der grunnstoffer skilles fra hverandre på basis av hvilke bølgelengder de emitterer eller absorberer stråling ved (Harris 2010). Slike metoder kan være effektive og fungere over store konsentrasjonsområder, og blir derfor svært mye brukt (Harris 2010).

Når energi tilføres et atom, gjennom kollisjon med en annen partikkel eller absorpsjon av elektromagnetisk stråling, kan det eksiteres til en høyere energitilstand (Boss & Freedon 1997). Denne tilstanden er mindre stabil enn grunntilstanden, så atomet vil returnere til grunntilstanden enten ved å sende ut elektromagnetisk stråling i form av et foton eller gjennom en kollisjon med en annen partikkel (Boss & Freedon 1997). Siden hvert grunnstoff har et unikt "sett" med forskjellige energitilstander, og dermed også med bølgelengder det emitterer eller absorberer elektromagnetisk stråling ved, kan emisjon eller absorpsjon av elektromagnetisk stråling brukes til å skille grunnstoffer fra hverandre (Boss & Freedon 1997). I atomspektroskopi innhentes kvalitativ informasjon (identifisering av grunnstoffer) ved å undersøke ved hvilke bølgelengder det emitteres eller absorberes stråling, mens kvantitativ informasjon om de enkelte grunnstoffene innhentes ved å undersøke hvor mye stråling som emitteres eller absorberes ved de forskjellige bølgelengdene (Boss & Freedon 1997).

I emisjonsspektrometri utsettes prøven for svært høy temperatur (Boss & Freedon 1997). Dette fører til at grunnstoffene i den fordampede prøven atomiseres, men også til at atomene som dannes kolliderer med hverandre i tilstrekkelig grad til at en del av dem eksiteres (Skoog et al. 2007). Atomene eller ionene går raskt tilbake til lavere energitilstander ved å emitte stråling, og denne strålingen måles (Boss & Freedon 1997). Grunnstoffer med mange energinivåer, og dermed mange overganger mellom

energinivåer, emitterer lys ved flere bølgelengder enn grunnstoffer med færre energinivåer (Lohne 2009).

Prøveinnføringssystemet i ICP-OES består av en forstøver og et spraykammer. Prøvene fordampes fra løsningsmiddelet i plasma, en ionisert gass som holder svært høy temperatur (Boss). Her vil prøven atomiseres og/eller ioniseres og deretter eksiteres (Boss & Freedden 1997). Når atomene eller ionene deretter stråler ut energi omgjøres strålingen til elektriske signaler som konverteres og kan leses av som konsentrasjon (Boss & Freedden 1997).

I dette arbeidet ble det benyttet en Perkin Elmer Optima 5300 DV med "crossflow"-forstøver, argonplasma, "dual view"-system for å kunne lese av både radielt og aksielt fra plasmaet, echellegitter for å separere stålingen fra de forskjellige grunnstoffene og SCD-detektor ("segmented array charge-coupled device detector").

2.11 Analyse ved hjelp av induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS)

Teorien er hentet fra Jensen (2011a).

I ICP-MS brukes masse/ladningsforhold til å skille grunnstoffer fra hverandre. Prøven tilsettes et induktivt koblet argonplasma, ionisert til monovalente ioner ved fjerning av et elektron før de separeres etter masse/ladningsforhold

Prøvene analyseres i form av væske, som ved hjelp av en forstøver omdannes til aerosoler i en argonbæregass. Ved hjelp av en peristaltisk pumpe føres prøvene inn i et argonplasma, en delvis ionisert argongass med svært høy temperatur. Her blir prøven fordampet, overført til atomform og ionisert (Jensen 2011a). I argonplasmaet ioniseres gjerne mer enn 90 % av hvert grunnstoff, og de fleste ionene som produseres er monovalente.

Fra argonplasmaet fraktes ionene via et kontaktflateområde ("interface") og et ionelinsesystem. I kontaktflateområdet skilles ionene fra fotoner og mesteparten av argonatomene fra plasmaet. I ionelinsesystemet separeres de positivt ladde ionene fra matriks. Ionstrålen rettes deretter mot massespektrometeret, der de separeres ved hjelp av et komplekst elektromagnetisk felt som bare slipper igjennom ioner med et bestemt masse/ladningsforhold. Ved å forandre det elektriske feltets kombinasjon av spenning og frekvens endres også hvilke ioner som slipper igjennom massespektrometeret. Signalet fra ionene som kommer gjennom massespektrometeret detekteres og forsterkes vanligvis gjennom en elektronmultiplikator, der ionene som kommer inn fører til at elektroner frigjøres og så multipliseres til en målbar puls.

I dette forsøket ble det til analyse ved ICP-MS benyttet en Perkin Elmer Sciex Elan 6000 med konsentrisk forstøver, enkel sylindrisk ionelinse, kvadrupolt massespektrometer med gullbelagte keramiske staver og en tostegs avgrenset (discrete) dynodedetektor.

3. Metode

Instrumenter, utstyr og materiale brukt til oppsett av forsøket, prøveopparbeiding og analyse finnes i vedlegg 1-4. Oversikt over sertifiserte referansematerialer benyttet under arbeidet og deres sertifiserte områder finnes i vedlegg 5.

Til vanning og vask av utstyr ble det brukt ionebyttet vann. Dette er fremstilt ved UMB, i en prosess der kommunalt vann renses ved hjelp av partikkelfiltre, omvendt osmose gjennom en membran, kullfilter og bakteriefilter. Til analysene ble det benyttet vann som i tillegg var renses i et renseanlegg fra Barnstead bestående av to "mixed bed"-ionebyttere og en patron som fjerner lavmolekylære, oksiderbare forbindelser.

Pipettene som ble brukt var enten elektroniske pipetter fra BioHit (kalibrert av leverandør) eller Finnpipetter som ble kalibrert før bruk.

3.1 Dekomponering og analyse av prøver

3.1.1 Dekomponering ved hjelp av UltraClave

For dekomponering ble 0,2-0,3 g materiale av prøver og referansematerialer nøyaktig veid ut i posisjonsbeholdere av teflon ved hjelp av toppvekt med tre desimaler. Det ble laget til tre eller fem posisjonsbeholdere til blankprøver. Prøvene ble tilsatt syre, vann og 250 µL internstandard og dekomponert ved 250 °C i 20 minutter, i load bestående av 320 mL vann, 25 mL 30 % (vekt/vekt) H₂O₂ og 3 mL 96 % (vekt/vekt) H₂SO₄. Før dekomponering ble kammeret trykksatt med 50 bar ved hjelp av nitrogengass.

Type og mengde syre og mengde vann tilsatt i selve prøvebeholderne og temperaturprogram benyttet ved dekomponering i UltraClave ble variert etter prøvenes natur. Avgang ble tilsatt 1 mL HF (aq) (30 % vekt/volum), 5 mL 65 % (vekt/vekt) HNO₃ og dekomponert ved 260 °C i 30 minutter. Avløpsslam, treflis og biokull ble tilsatt 1 mL HF, 5 mL HNO₃ og 2 mL vann og dekomponert ved 260 °C i 30 minutter. Prøver av det ferdige vekstmediet og av restfraksjonen fra sekvensiell ekstraksjon ble tilsatt 5 mL HNO₃ og dekomponert ved 260 °C i 30 minutter. Plantematerialet ble tilsatt 5 mL HNO₃, 2 mL vann og dekomponert ved 250 grader i 20 minutter.

Etter dekomponering ble prøvene overført til 50 mL sentrifugerør og fortynnet til 50 mL med ione-fritt vann. Prøvene som ble dekomponert med HF ble i tillegg tilsatt 6 mL konsentrert borsyre før fortynning.

3.1.2 Analyse ved hjelp av ICP-OES

Prøvene ble analysert ved bruk av ICP-OES. Den instrumentelle analysen ble utført av Solfrid Lohne ved UMB-IPM.

3.1.3 Analyse ved hjelp av ICP-MS

Det ble laget til kalibreringsstandard av ABC-standard (20 µg/L ABC-standard (multistandard), 200 µg/L bor) og kalibreringsblank med internstandard, begge med samme syrekonsentrasjon som prøvene. Det ble i tillegg benyttet kalibreringsstandard og Ba/Mo-standard for å kunne korrigere for drift og interferenser. I ekstraktene fra sekvensiell ekstraksjon ble det benyttet ABCSS-standard i stedet for ABC-standard. Analysen ble utført av Karl Andreas Jensen ved UMB-IPM. Oversikt over hvilke grunnstoffer som ble bestemt ved hjelp av henholdsvis ICP-MS og ICP-OES finnes i vedlegg 6.

3.2 Tillaging av biokull

3.2.1 Forbehandling og analyse av trevirke

Til produksjon av biokull fra CCA-behandlet trevirke ble det benyttet materiale i impregneringsklasse A. Denne klassen betegner materiale som er tenkt brukt i kontakt med jord eller ferskvann, og er behandlet med mer CCA-salter enn for eksempel tre som ikke skal være i kontakt med jord (Statens forurensningstilsyn 2003). Opphavet til materialet var en omtrent 15 år gammel terrasse av furu. Trevirket ble tørket i tørkeskap ved 60 °C i tre døgn. Det tørkede trevirket ble deretter delt i mindre biter ved hjelp av sag, og malt til flis i kvern med sikt med 2 mm store hull. Som ubehandlet trevirke ble det benyttet fyringsbriketter fra ukjent opphav. Disse ble knust ved hjelp av slegge og deretter porselensmorter og pistill. Trebitene og flisene ble oppbevart i store plastbakker.

Trevirket ble dekomponert ved hjelp av UltraClave og analysert ved ICP-OES og ICP-MS som beskrevet i kapittel 3.1.1, 3.1.2 og 3.1.3.

3.2.2 Mikrobølgepyrolyse og analyse av det ferdige biokullet

Anlegget som ble benyttet for mikrobølgepyrolyse er montert av tidligere doktorgradsstipendiat Geoffrey Gilpin ved Institutt for matematiske realfag og teknologi ved UMB (Rindal 2007). I anlegget varmes materialet opp i en glassflaske inne i en mikrobølgeovn, og stoffene som fordampes ledes gjennom seriekoblede glassrør til et vannkjølt destillasjonstårn. Her kondenserer de kondenserbare gassene og samles i en glassflaske, mens de ikke-kondenserbare gassene blir ledet videre ut i avtrekkskap.

Flisene av CCA-behandlet og ubehandlet trevirke ble overført til lutvaskede 1 L glassflasker ved hjelp av metallskje og plasttrakt. De ble deretter pyrolysert ved 400 °C i to timer. De samme flaskene ble brukt gjennom hele forsøket, men etter pyrolyse av CCA-behandlet materiale ble flaskene vasket med

lut før de ble brukt til pyrolyse av ubehandlet trevirke. Før bruk i vekstforsøk ble biokullet homogenisert i en roterende trommel i omtrent 30 minutter. Trommelen var godt vasket med vann og etanol. Biokullet ble deretter oppbevart i plastposer med ziplock.

Prøver av biokullet ble dekomponert ved hjelp av UltraClave og analysert ved ICP-OES og ICP-MS som beskrevet i kapittel 3.1.1, 3.1.2 og 3.1.3. I tillegg ble prøver av biokullet analysert ved forbrenningsanalyse for innhold av nitrogen og karbon av Irene Eriksen Dahl ved UMB-IPM.

3.2.3 Elektronmikroskopfotografering av biokull

Prøver av biokull fra ubehandlet og CCA-behandlet materiale ble undersøkt ved bruk av elektronmikroskop (scanning electron microscope - SEM) av Elin Ørmen ved UMB. Partikler av biokull ble lagt på aluminiumsstubber med dobbeltsidig karbonteip, enten hele eller knekt i to og festet med lim. De ble deretter dekket med gull- og palladiumcoating i en "sputter coater", før de ble ført inn i instrumentet og fotografert.

3.3 Forbehandling og analyse av slam

Avløpsslam ble hentet ved Indre Østfold Renovasjon i Askim, fra deponi for langtidslagring. Topplaget med vegetasjon ble skjovet bort ved hjelp av traktor (utført av personale ved renovasjonsanlegget), før slam ned til omtrent 30 cm ble tatt ut med spade og overført til plastbakker. Slammet ble deretter tørket i tørkeskap på fibermatter ved 60 °C i minst to døgn. Deretter ble slammet siktet gjennom 2 mm sikt og homogenisert i trommel. Denne prosedyren ble utført to ganger, og slammet ble så blandet sammen ved risting av plastbakke. Prøver av slammet ble dekomponert ved hjelp av UltraClave og analysert ved ICP-OES og ICP-MS som beskrevet i kapittel 3.1.1, 3.1.2 og 3.1.3. Det ble også gjort analyse av N- og C-innhold som beskrevet for biokull. Slammet ble oppbevart i plastbakker fram til bruk i potteforsøk.

3.4 Forbehandling og analyse av gruveavgang

Gruveavgang ble tatt ut fra topplaget i gruvedeponiene til Aitik av Åsa Sjöblom og Camilla Esberg, og transportert til UMB i en 300 L plasttønne. Avgangen ble tørket i tørkeskap ved 40 °C i minst to døgn på brett dekket med gråpapir. Den ble deretter siktet gjennom sikt med masker på 2 mm, overført tilbake i den tørre plasttønningen og homogenisert ved rulling av tønningen. Avgangen ble deretter oppbevart i plastbakker fram til bruk.

Prøver av avgangen ble knust i agatmorter, og deretter dekomponert ved hjelp av UltraClave og analysert ved ICP-OES og ICP-MS som beskrevet i kapittel 3.1.1, 3.1.2 og 3.1.3.

3.5 Tillaging av vekstmedie

3.5.1 Forsøksoppsett

Det ble i alle behandlingene benyttet et vektforhold på 70:30 mellom avgang og slam, etter Ledin (2006). I tillegg ble det tilsatt biokull og eventuelle andre tilsetninger. Totalt volum av vekstmedie i hver potte skulle tilsvare 3,0 L.

Oppsettet av forsøket var todelt. I den ene delen varierte mengden biokull og andelen av biokullet som kom fra ubehandlet og CCA-behandlet materiale i hver behandling. De forskjellige behandlingene var 0 g, 75 g, 150 g og 225 g biokull i hver potte, med 0, 50 eller 100 % biokull fra CCA-behandlet materiale. I den andre delen av forsøket var mengden biokull konstant 75 g (100 % fra CCA-behandlet tre), mens det ble variert med andre tilsetninger. En av behandlingene ble tilsatt borgjødsel ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,25 g st/L), en annen bare halv mengde slam, en behandling ble ikke tilsatt noe slam overhodet, en behandling fikk siltjord i stedet for avgang, og en behandling ble tilsatt 10,0 g kalsiumkarbonat. Det ble også laget til en behandling der slammet og biokullet ble blandet sammen og bare spredt utover oppå avgangen, for å undersøke effekten tilsetningsmetoden kunne ha på rotutvikling, jordsmonndannelse og plantetrivsel. Fullstendig oversikt over forsøksoppsettet finnes i vedlegg 7.

3.5.2 Oppstart av vekstforsøk

For hver potte ble det veid opp avgang eller siltjord og slam på toppvekt med én desimal og biokull på toppvekt med to desimaler. Blandingen ble for hver potte siktet gjennom sikt 2 mm, overført til glassflaske med kork og ristet manuelt. Større biter av biokull ble knust ved hjelp av porselensmorter med pistill. Materialet ble deretter overført til pottene. For å unngå særlig kontaminering av arsen, kobber og krom ble materialet til pottene blandet sammen etter stigende konsentrasjon av CCA-holdig biokull. Før blanding av potten uten avgang ble utstyret "vasket" med tørr siltjord.

Fra de ferdig blandede pottene ble omtrent 2 dL materiale fjernet fra overflaten og lagt i papirpose. Pottene ble så vannet opp med én dose N-gjødsel (25 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 12 g N/L), én dose P-gjødsel (25 mL $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 g P/L) og 0,5 dose K-gjødsel (12,5 mL K_2SO_4 , 12 g K/L) fortynnet med ionebyttet vann til 740 mL. 0,30 g raigrasfrø (*Lolium multiflorum*, type Barpluto) ble spredt utover toppen, og det fjernede materialet strødd oppå. Til slutt ble topplaget fuktet opp med 55 g vann ved hjelp av spruteflaske.

De første fem dagene ble alle pottene vannet opp med omtrent 20 mL vann hver dag, dette for å forsikre at frøene ble holdt i fuktig miljø. Deretter ble pottene vannet opp til 60 % vannmetning hver dag de første tre ukene, før de ble vannet omtrent annen hver dag resten av forsøksperioden.

Vannmetningen i hver behandling ble funnet eksperimentelt ved å lage til plastbeholdere med innhold av avgang, slam og biokull tilsvarende forholdet mellom disse i hver behandling. Plastbeholderne ble gjennomvannet med mange små hull i bunnen. Plastbeholderne med innhold ble så veid, fylt med vann

og latt stå på en rist i 24 timer, slik at det dryppet vann ut gjennom hullene i bunnen. Så ble vekten bestemt på nytt, og 100 % vannmetning for hver behandling ble satt til differansen i vekt mellom plastglass med tørt innhold og etter ett døgns avrenning. Fra tredje vekstperiode ble vanningen økt til 70 % vannmetning, siden plantene en del av tiden ble svært slappe en dag etter vanning og så ut til å trenge mer vann.

I vekststrømmet var det gjennom hele forsøket 16 timer med lys per døgn, lysintensitet $200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, dagtemperatur $20 \text{ }^\circ\text{C}$ og nattemperatur $16 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.5.3 Høsting, prøveopparbeiding og analyse av raigras

Plantene ble høstet hver fjerde uke. Den første høstingen ble utført etter seks uker, siden den første etableringsfasen med spiring tar noe ekstra tid. Ved høsting ble plantene skåret ned til 4 cm. Det ble benyttet saks i rustfritt stål. Plantematerialet ble deretter lagt i papirposer og tørket i tørkeskap ved $60 \text{ }^\circ\text{C}$ i minst tre døgn. Etter hver høsting ble pottene vannet opp igjen, og det ble tilsatt én dose N-gjødsel (25 ml $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, 12 g N/L) og 0,5 dose K-gjødsel (12,5 ml K_2SO_4 , 12 g K/L) til hver potte.

Det tørkede plantematerialet ble kvernet opp ved hjelp av kvern med 1 mm gitter og overført til tablettglass med lokk. Plantematerialet ble dekomponert ved hjelp av UltraClave og analysert ved ICP-OES og ICP-MS som beskrevet i kapittel 3.1.1, 3.1.2 og 3.1.3.

3.6 Analyse av vekstmedie

3.6.1 Måling av pH

Det ble tatt ut prøver til måling av pH hver femte uke. For å få representative uttak av vekstmediet ble uttaket gjort i hele vekstmediets dybde to steder i hver potte ved hjelp av en sylindrisk jordprøvetaker med diameter omtrent 8 mm. Materialet ble overført til plastglass og tørket ved $40 \text{ }^\circ\text{C}$ i ett døgn. Det ble deretter tilsatt vann tilsvarende 2,5 ganger volumet av det tørkede materialet i hvert glass og ristet godt opp for hånd. Etter et døgns sedimentering ble prøvene ristet opp på nytt, latt hvile i rundt 30 minutter og deretter målt med pH-elektrode (Ross kombinasjonselektrode) kalibrert med buffer pH 4 og pH 7.

3.6.2 Sekvensiell ekstraksjon av arsen, kobber og krom i vekstmedie

Sekvensiell ekstraksjon av arsen, kobber og krom i vekstmedie ble utført etter 14 uker med materiale fra tre parallelle behandlinger med 75 g biokull (100 % CCA). Etter å ha fjernet det overjordiske plantematerialet ble vekstmediet lagt utover gråpapir, planterøttene fjernet og vekstmediet blandet for hånd. Det ble benyttet plasthansker under arbeidet. Vekstmediet ble tørket i pappbeger i tørkeskap ved

60 °C i tre døgn. Omtrent 1,00 g av vekstmediet ble deretter veid ut nøyaktig i 50 mL sentrifugerør. Det ble tatt ut en prøve fra vekstmediet i hver potte, og seks paralleller fra en av pottene.

Metoden brukt til sekvensiell ekstraksjon av kationer og anioner i vekstmediet er modifisert etter Hartley og Lepp (2008). Av praktiske årsaker ble det benyttet KOH i stedet for NaOH i trinn 3 av ekstraksjon av anioner, og det ble ikke benyttet agatmorter for å homogenisere restfraksjonen.

Gjennom begge prosessene med sekvensiell ekstraksjon var ristebordet innstilt på 175 rpm, og sentrifugen på 3000 rpm. Sentrifugeprogrammet var 15 minutter langt. For filtrering ble supernatanten fra hver prøve forsiktig skilt fra prøven ved hjelp av manuell pipette, og overført til et fuktet filterpapir i plasttrakt over sentrifugerør. Partikler av vekstmediet på filterpapiret ble spylt tilbake ved hjelp av så lite vann som mulig fra spruteflaske. Vask av prøvene ble deretter utført ved å tilsette 30 ml vann, riste dem på ristebord i 30 minutter, sentrifugere og deretter fjerne vaskevannet ved hjelp av manuell pipette. Vaskevannet ble kastet. De samme prøverørene ble brukt til selve vekstmedieprøvene gjennom hele prosessen for å minimere tap av prøvemateriale, mens ekstraktene ble overført til sentrifugerør 50 ml. Alt vann som var i kontakt med prøvene gjennom hele prosessen var fra Barnsteadanlegget.

Prøver av det tørkede vekstmediet fra de tre pottene ble i tillegg dekomponert og analysert på ICP-MS. Dette for å finne "totalt innhold" av arsen, kobber og krom, slik at gjenfinning av de forskjellige stoffene etter den sekvensielle ekstraksjonen kunne undersøkes.

3.6.2.1 Sekvensiell ekstraksjon av kobber og krom i vekstmedie

Trinn 1: Kationer ekstraherbart ved hjelp av magnesiumklorid

Prøvene ble tilsatt 8mL $MgCl_2$ (1 M) der pH var justert til 7,0 ved hjelp av NaOH, og ristet i 1 time før de ble sentrifugert, filtrert og vasket.

Trinn 2: Kationer ekstraherbart ved hjelp av natriumacetat

Prøvene ble tilsatt 25 mL CH_3COONa (1 M) der pH var justert til 5,0 ved hjelp av NaOH, og deretter ristet i 1 time før de ble sentrifugert, filtrert og vasket.

Trinn 3: Kationer ekstraherbart ved hjelp av hydroksylamin

Prøvene ble tilsatt 20 mL $NH_2OH \cdot HCl$ i 25 % (vekt/volum) CH_3COOH (0,04 M, pH 2), og deretter varmet i vannbad ved 96 °C i 6 timer, før de ble sentrifugert, filtrert og vasket.

Trinn 4: Kationer ekstraherbart ved hjelp av hydrogenperoksid og salpetersyre

Prøvene ble tilsatt 3 mL HNO₃ (0,02 M) og 5 mL H₂O₂ (30 % vekt/volum), og deretter varmet i vannbad ved 85 °C i to timer. De ble deretter tilsatt 3 mL H₂O₂ (30 % vekt/volum) og varmet videre i vannbadet i 3 timer. Til slutt ble de tilsatt 5 mL CH₃COONH₄ (3,2 M) og satt til side i romtemperatur i 30 minutter før de ble sentrifugert, filtrert og vasket.

Trinn 5: Restfraksjonen

Prøvene ble tørket i tørkeskap ved 40 °C i tre døgn og deretter dekomponert og analysert på ICP-MS.

3.6.2.2 Sekvensiell ekstraksjon av arsen i vekstmedie

Trinn 1: Vannløselig arsen

Prøvene ble tilsatt 30 mL vann og ristet i 16 timer før de ble sentrifugert, filtrert og vasket.

Trinn 2: Arsen ekstraherbart ved hjelp av natriumbikarbonat (NaHCO₃)

Prøvene ble tilsatt 30 mL NaHCO₃ (0,5 M) og ristet i 16 timer før de ble sentrifugert, filtrert og vasket.

Trinn 3: Arsen ekstraherbart ved hjelp av kaliumhydroksid (KOH)

Prøvene ble tilsatt 30 mL KOH (0,1 M) og ristet i 16 timer før de ble sentrifugert, filtrert og vasket.

Trinn 4: Arsen ekstraherbart ved hjelp av saltsyre (HCl)

Prøvene ble tilsatt 30 mL HCl (1 M) og ristet i 16 timer før de ble sentrifugert, filtrert og vasket.

Trinn 5: Restfraksjonen

Prøvene ble tørket i tørkeskap ved 40 °C i tre døgn og deretter dekomponert ved hjelp av UltraClave og analysert ved ICP-MS som beskrevet i kapittel 3.1.1 og 3.1.3.

Fra sekvensiell ekstraksjon for både arsen, kobber og krom ble ekstraktene fra trinn 1-4 oppbevart i kjøleskap. For å få likere matriser i de ulike ekstraktene ble de deretter dampet inn i sandbad ved 80-90 °C. De tørre prøvene ble tilsatt 2 mL konsentrert HNO₃ og 250 µL internstandard, ristet opp og

dampet inn på nytt. Dette for å få stoffene med lavere kokepunkt enn HNO_3 til å dampe av. Tilsetning av HNO_3 og inndamping ble gjentatt tre ganger, før den tørre prøven til sist ble tilsatt 1 mL vann, ristet godt opp ved hjelp av vortexmikser og overført til teflonrør. For å få med så mye av prøven som mulig ble også dette gjentatt tre ganger, siste gang med 2,5 mL HNO_3 .

Ekstraktene ble deretter dekomponert ved hjelp av UltraClave og analysert ved ICP-OES og ICP-MS som beskrevet i kapittel 3.1.1, 3.1.2 og 3.1.3.

3.6.3 Spesiering av arsen i vekstmedie

Fra hver av de tre pottene som ble tatt ut, fjernet røtter fra og homogenisert, ble det også tatt ut materiale direkte til 50 ml sentrifugerør, og omtrent 1 g materiale fra disse ble veid ut nøyaktig i tre paralleller fra hver potte og overført til 50 mL sentrifugerør. Spesiering av det som skulle tilsvare den overflateadsorberte fraksjonen ble deretter utført som i Lian (2012).

4. Resultater og diskusjon

4.1 Kvalitetskontroller i arbeidet - presisjon og nøyaktighet i metoden

Nøyaktigheten i metoden ble kontrollert ved hjelp av sertifiserte referansematerialer. Dette er materialer som er homogene, stabile og har kjente egenskaper som for eksempel konsentrasjon av grunnstoffer. De skal være klassifisert ved validerte målemetoder for egenskapene man er ute etter, og et sertifikat som opplyser om usikkerheten forbundet med konsentrasjonen og om sporbarhet følger med dem (Emons et al. 2006). Det ble i dette arbeidet benyttet referansematerialer med så sammenlignbar matriks og analyttinnhold som prøvene som mulig. Dette ble behandlet på samme måte som og analysert sammen med prøvene, og det ble kontrollert at konsentrasjonen som ble bestemt i de sertifiserte referansematerialene lå innenfor det sertifiserte området. Det ble benyttet flere referansematerialer i hver analyse. Det ble ansett som gyldig for hvert grunnstoff om minst ett av de sertifiserte referansematerialene traff. Ulik dekomponeringsteknikk med hensyn på temperatur og reagensbruk kan forklare manglende samsvar mellom sertifiserte verdier for referansematerialene og bestemte verdier i dette arbeidet. Verdier innenfor to standardavvik av det som ble oppgitt i sertifikatet til referansematerialet ble ansett som akseptabelt. De ulike sertifiserte referansematerialene benyttet i arbeidet er oppgitt vedlegg 5. Det ble også laget til fem (i enkelte tilfeller tre) blankprøver, både metodeblank og analyseblank, i alt arbeidet for å kunne korrigere for systematiske feil. God nøyaktighet i metoden viser at det er korrigert for interferenser.

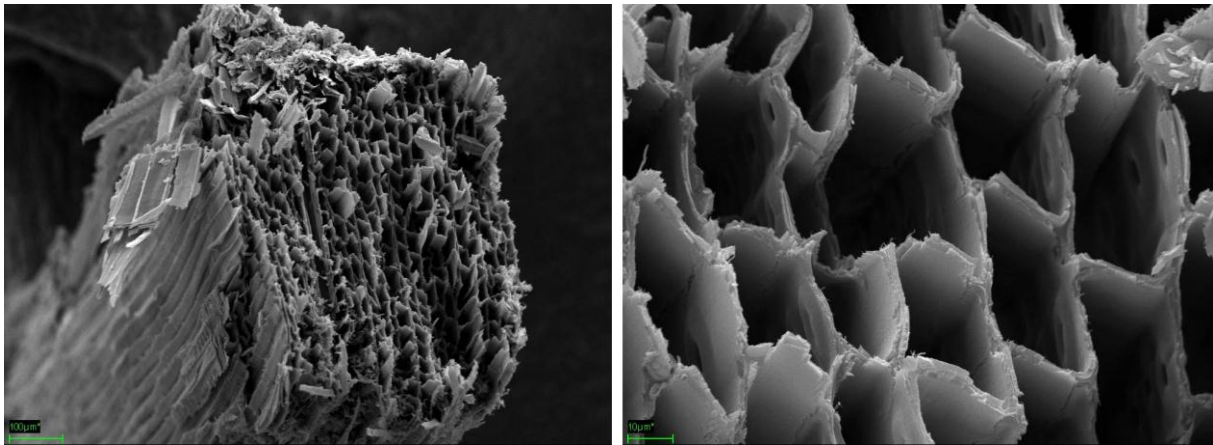
Blankprøvene ble ved hver analyse benyttet til å bestemme deteksjonsgrense (LOD) og kvantifiseringsgrense (LOQ) for analyttnivå. Deteksjonsgrensen regnes her som tre ganger standardavviket til blankprøvene. Over denne grensen anses det som sikkert nok at den bestemte analyttkonsentrasjonen er forskjellig fra bakgrunnsverdi (blank) til at analytt kan sies å være påvist. Kvantifiseringsgrensen ble i arbeidet definert som ti ganger standardavviket til blankprøvene. Kvantifiseringsgrensen betegner minste mengde analytt som kan bestemmes i prøven med tilfredsstillende nøyaktighet (Harris 2010). I prøver der konsentrasjonen av analytt ble bestemt til under kvantifiseringsgrensen ble dermed ikke resultatene benyttet videre.

Presisjonen i vekstforsøket ble bestemt i et presisjonsforsøk der fem pottes ble laget til med samme blandingsforhold av biokull, avgang og slam. Plantematerialet i disse behandlingene ble analysert ved de tre første høstingene. Siden alle pottene fikk lik behandling i løpet av vekstforsøket regnes det som formålstjenlig å anta at standardavviket for veksten i disse pottene er representativt også for de andre behandlingene. Standardavviket for innhold av arsen, kobber, krom og andre sporstoffer er vanskeligere å overføre til andre behandlinger, da behandlingene er tilsatt svært forskjellige mengder med CCA-holdig biokull. Homogeniteten av plantematerialet i én enkelt potte og presisjonen i analysen ble undersøkt ved å analysere fem paralleller i en del av analysene. Ved sekvensiell ekstraksjon ble presisjonen i metoden bestemt ved å ta ut seks parallelle prøver fra samme potte.

4.2 Vekstmediet

4.2.1 Biokullets struktur

Bilder av biokull tatt ved hjelp av SEM viser åpne, rene porer. Figur 4 viser biokull fra ubehandlet trevirke. Biokull fra CCA-behandlet trevirke ga lignende resultater. Den åpne strukturen kan indikere at pyrolyseprosessen foregikk under betingelser som ga få sekundære reaksjoner som førte til avsetninger inne porene, og at biokullet dermed fikk en stor spesifikk overflate, som ønsket.



Figur 4. Elektronmikroskopbilde av biokull produsert ved 400 °C fra ubehandlet trevirke.

4.2.2 Innhold av arsen, kobber og krom i biokull kontra flis - gjenfinning av sporstoffer

I vedlegg 8 finnes oversikt over innhold av forskjellige sporstoffer i flis og biokull, både fra ubehandlet og CCA-behandlet trevirke. Gjenfinning av arsen, kobber og krom i biokull fra CCA-behandlet trevirke ble bestemt til henholdsvis 91, 100 og 106 %. Dette er regnet ut fra vekt av flis før og biokull etter pyrolyse for fire flasker, og fra konsentrasjonen av arsen, krom og kobber funnet i homogenisert flis og biokull. Verdien for arsen kom ved analyse utenfor sertifiserte områder for plantebasert referansemateriale, slik at arsenkonsentrasjonen i ubehandlet biokull og biokull fra CCA-behandlet trevirke ikke har noen kontroll i referansemateriale. Den bestemte konsentrasjonen av arsen i referansemateriale for jord, dekomponert i samme omgang, kom derimot innenfor referansematerialets område (gjennomsnitt + to standardavvik). Få målinger og manglende kontroll gjør at dataene har begrenset kredibilitet. Resultatene gir allikevel en indikasjon om at mesteparten av arsen, kobber og krom fra trevirket faktisk ble holdt tilbake i biokullet ved pyrolyse, slik hensikten var.

4.2.3 Innhold av relevante grunnstoffer i biokull, slam og avgang

I tabell 1 vises innholdet av enkelte grunnstoffer i biokull (fra ubehandlet og CCA-behandlet trevirke), slam, gruveavgang og det ferdige vekstmediet.

Tabell 1. Innhold av enkelte grunnstoffer i materialene brukt til vekstforsøk, dekomponert med HNO₃ eller HF. Vekstmediet er fra behandling med 75 g biokull, 100 % CCA. Verdiene for normal konsentrasjon i jord er fra Kabata-Pendias (2011) (mikronæringsstoffer) og Havlin et al. (2005) (makronæringsstoffer).

| Grunn-stoff | Enhet | Ubehandlet | | Avgang fra | | | Normal konsen- trasjon i jord |
|-------------|-------|-----------------------------|---------------------------------|-------------|------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | biokull HNO ₃ | CCA-biokull HNO ₃ | Aitik HF | Slam HF | I vekstmedie HNO ₃ | |
| As | g/kg | 0,003 | 6,8 | < LOQ | < LOQ | 0,126 | 0,007 |
| B | mg/kg | 6 | 3 | | | | 42 |
| Ca | g/kg | 4,9 | 1,8 | | | | |
| Cr | mg/kg | < LOQ | 5690 | 25,4 | 47,9 | 112 | 60 |
| Cu | mg/kg | 3 | 4400 | 520 | 54 | 500 | 39 |
| Fe | g/kg | 0,5 | 0,2 | 77,0 | 12,3 | | |
| K | g/kg | 1,5 | 0,3 | 21 | 8,3 | | 5-25 |
| Mg | mg/kg | 780 | 320 | 2600 | 2800 | | 1000-4000 |
| Mn | mg/kg | 319 | 278 | 5600 | 280 | | 488 |
| Na | mg/kg | 80 | 120 | 5400 | 4900 | | |
| Ni | mg/kg | 1 | 14 | 21 | 15 | 20 | 29 |
| P | mg/kg | | | 770 | 8000 | | 50-1500 |
| S | mg/kg | 75 | 381 | 51000 | 3140 | | |
| Zn | mg/kg | 37 | 71 | 160 | 160 | 165 | 70 |
| C | g/kg | 795 | 789 | | 122 | | |
| N | g/kg | 3,8 | 3,2 | | 14,3 | | < 0,2- > 25 |

Det er den samme analysen som ligger til grunn for denne tabellen som tallene brukt i kapittel 4.2.2, slik at tallene for arsen i biokull fra ubehandlet og CCA-behandlet trevirke også her mangler kontroll i referansemateriale. Dataene er valgt å benyttes også i dette tilfellet, da den målte konsentrasjonen av arsen i vekstmediet stemte godt overens med verdien beregnet ut fra tilsatt mengde biokull.

Fra tabell 1 ser man at konsentrasjon av en del næringsstoffer i gruveavgangen ble funnet å være innenfor normalt nivå i jord. Avgangen og slammet er her dekomponert med HF, som skal løse silikater. En stor andel av næringsstoffene som er funnet i avgangen kan dermed være bundet i mineralstruktur. Som nevnt i teoridelen kan det ikke forventes spesielt stor frigjøring av næringsstoffer fra selve avgangen, selv om den antageligvis vil tilføre nok Fe²⁺, og noe K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ og fosfationer (Ledin 2006). Nitrogeninnholdet i avgangen ble ikke undersøkt her, men er i følge

Forsberg (2008) svært lav. Sammenlignet med eksemplene på normal konsentrasjon av stoffer i jord ser biokull ikke ut til å ville tilføre mye næringsstoffer. Dette stemmer med teorien, der det ble nevnt at biokull fra trevirke gjerne ikke ses på som gjødsling, men heller kan forbedre vekstmediet på annen måte (Chan et al. 2008). Slammet ser derimot ut til å kunne gi en gjødslingseffekt av mange av grunnstoffene, blant annet nitrogen, magnesium, fosfor og sink. Dette er nyttig, da nedbrytning av organisk materiale gjerne er en viktig kilde for plantetilgjengelig nitrogen, fosfor og svovel (Brady & Weil 2004). C/N-forholdet i slammet er 8,5. Dette er et lavt forholdstall, altså med høyt nitrogeninnhold i forhold til karboninnholdet (Haraldsen et al. 2005). Dette indikerer at nedbrytningen av det organiske materialet i slammet kan gå raskt (mikroorganismene som bryter det ned trenger nitrogen), og at nitrogen vil frigjøres under prosessen (Haraldsen et al. 2005). Ifølge Haraldsen et al. (2005) går denne nedbrytningen oftest allikevel såpass sakte at nitrogen må tilføres også fra andre kilder.

For grunnstoffene med forhøyet konsentrasjon kan Klifs veileder for helsebaserte tilstandsklasser i forurenset grunn (Hansen & Danielsberg 2009) brukes til å indikere risiko. I veilederen klassifiseres konsentrasjon av stoffer i jord fra *meget god* (lavest konsentrasjon) til *svært dårlig* (høyest konsentrasjon). Tilstandsklassen *meget god* betegner normverdi. Jord i tilstandsklassene *meget god* og *god* kan brukes til dyrkning ved boliger og barnehager, mens jord i tilstandsklasse *moderat* kan benyttes blant annet i sentrumsområder. Fra jord i tilstandsklasse *dårlig* regnes risikoen for spredning av det aktuelle stoffet til miljøet som høy, og det anbefales å utføre risikovurdering for spredning. Om spredningsrisikoen kan dokumenteres å være akseptabel, kan tilstandsklasse *dårlig* brukes i industri- og trafikkareal (Hansen & Danielsberg 2009). Det er verdt å merke seg at disse tilstandsklassene som navnet tilsier er beregnet på bakgrunn av helsemessige kriterier, ikke først og fremst med tanke på mulig spredning til miljøet (Hansen & Danielsberg 2009).

Ifølge Klifs veileder for helsebaserte tilstandsklasser i forurenset grunn er normverdien av kobber 100 mg/kg, krom 50 mg/kg, nikkel 60 mg/kg, sink 200 mg/kg, arsen 8 mg/kg og kvikksølv 1 mg/kg. Avgangen fra Aitik kan etter Klifs veileder plasseres i tilstandsklasse *moderat* med tanke på kobberinnhold, mens krom, nikkel og sink alle plasserer avgangen i klasse *meget god* (Hansen & Danielsberg 2009). Avgangens arsenkonsentrasjon kom under LOD, slik at svært lite arsen er tilført vekstmediene med denne. Det er dermed bare kobber som ser ut til å potensielt kunne utgjøre et problem fra selve avgangen. Vekstmediet med 75 g biokull (100 % CCA) ble funnet å inneholde mange ganger arsen- og kobbernivået som er normalt i jord, og omtrent det dobbelte av normalt nivå av krom og sink. Etter Klifs veileder kan konsentrasjon av arsen i vekstmediet med 75 g biokull (100 % CCA) klassifiseres som *dårlig*, kobber *moderat*, krom som *god* og nikkel og sink *meget god* (Hansen & Danielsberg 2009). Her bør altså innholdet av arsen og kobber holdes spesielt under oppsyn med tanke på mulig spredning til miljøet. Dette vil gjelde i enda større grad i vekstmedie med større mengde tilsatt biokull fra CCA-behandlet trevirke.

Karboninnholdet i jord kan brukes til å beregne jordas innhold av organisk materiale, siden organisk materiale inneholder gjerne inneholder rundt 58 % karbon (Øien & Krogstad 1989). Det ble funnet at slammet inneholdt 12,2 % (vekt/vekt) karbon, slik at det organiske materialet i slammet grovt kan estimeres til 21 % ved hjelp av omregningsfaktoren 1,724. Dette tallet (21 %) er antageligvis overestimert, da en del av karbonet i det kalkstabiliserte slammet kan være i kalsiumforbindelser. Innholdet av organisk materiale ser allikevel ut til å være svært høyt, noe som er forventet i avløpsslam (Kumpiene 2010). Med utgangspunkt i at slammet inneholder 21 % organisk materiale kan det i behandlingen med 75 g biokull (100 % CCA) beregnes å være tilført organisk materiale til rundt 3,6 % (vekt/vekt) i vekstmediet fra slam alene. Dette er et usikkert tall, men det er allikevel nærliggende å gå ut fra at innholdet av organisk materiale i dette vekstmediet da vil være tilstrekkelig, siden 2-6 % (vekt/vekt) er nevnt som passende innhold organisk materiale i jord (Haraldsen et al. 2005; Brady & Weil 2004). Det er her sett bort fra organisk materiale i avgangen da dette er vist å være svært lite (Forsberg 2008), og også fra organisk materiale tilført med biokullet. Biokullet inneholder en svært stor andel karbon (se tabell 1), men en stor del av dette vil antageligvis være tungt nedbrytbart (Chan et al. 2007).

Ved revegetering av gruveponi vil det neppe foretas noen høsting av plantematerialet. Innholdet av organisk materiale i jord vil da bli høyere over tid, siden planterester generelt er den viktigste kilden til organisk materiale i jord (Brady & Weil 2004).

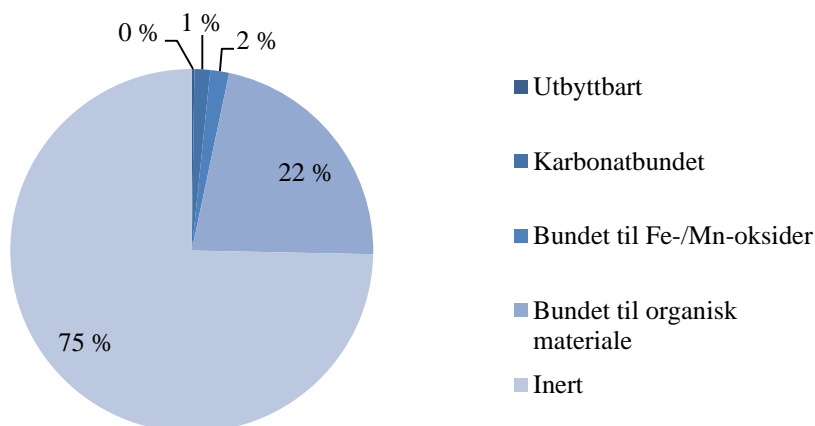
Ut fra analyse av vekstmedie og materialer ser det dermed ut til at gruveavgang tilført biokull og 30 % (vekt/vekt) slam potensielt kan utgjøre et gunstig medium for plantevekst med tanke på innhold av næringsstoffer og organisk materiale. Tilsetning av biokull fra CCA-behandlet trevirke kan være mindre heldig med tanke på innhold av arsen, kobber og krom, da innholdet av disse ble vist å være over normverdi i behandlingen tilsatt 75 g biokull (100 % CCA). Mesteparten av næringsstoffene i vekstmediet så ut til å bli tilført fra slammet i stedet for fra biokull.

4.2.4 Fordeling av kobber, krom og arsen i forskjellige fraksjoner i vekstmediet

4.2.4.1 Fordelingen av kobber og krom i vekstmediet

Figur 5 og figur 6 viser den prosentvise fordelingen av henholdsvis kobber og krom i forskjellige ekstraherbare fraksjoner i vekstmediet i behandling med 75 g biokull (100 % CCA), funnet ved sekvensiell ekstraksjon i uke 15 av vekstforsøket. Som nevnt i teorikapittelet er sekvensiell ekstraksjon som metode kritisert for å være lite spesifikk, slik at det ville ha vært mer presist å kalle hver fraksjon "ekstraherbart med (ekstraksjonsmiddel)" i stedet for fraksjonen det er ment å løse. For enkelthets skyld brukes allikevel uttrykket "fraksjonene" her. Det er i denne fremstillingen benyttet to gjeldende siffer for alle fraksjonene, selv om enkelte av målingene har for stor usikkerhet knyttet til seg til det.

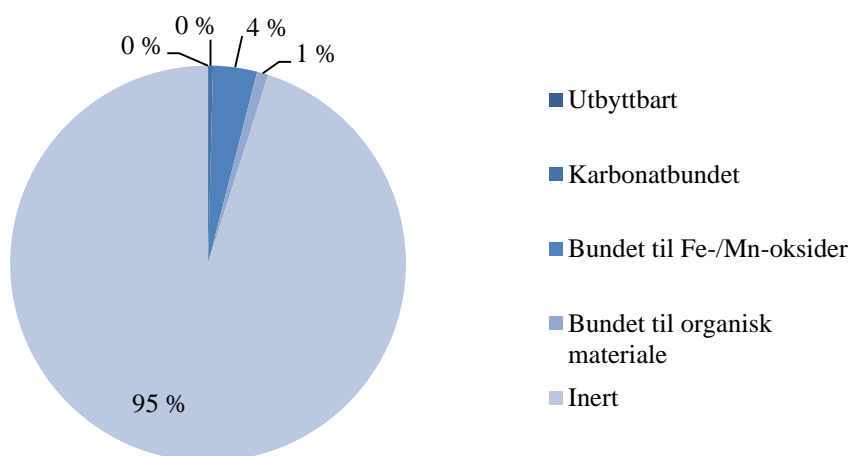
Kobber



Figur 5. Fordelingen av kobber mellom forskjellige fraksjoner i vekstmedie med 75 g biokull (100 % CCA)

Av kobber ble 0,24 % ekstrahert som utbyttbart, 1,4 % som karbonatbundet, 1,7 % som bundet til Fe-/Mn-oksider, 22 % som bundet til organisk materiale og 75 % inert.

Krom



Figur 6. Fordelingen av krom mellom forskjellige fraksjoner i vekstmedie med 75 g biokull (100 % CCA)

Av krom ble det funnet at svært lite forelå som utbyttbart (under LOQ, men over LOD), 0,40 % som karbonatbundet, 3,6 % som bundet til Fe-/Mn-oksider, 0,93 % som bundet til organisk materiale og 95 % som inert.

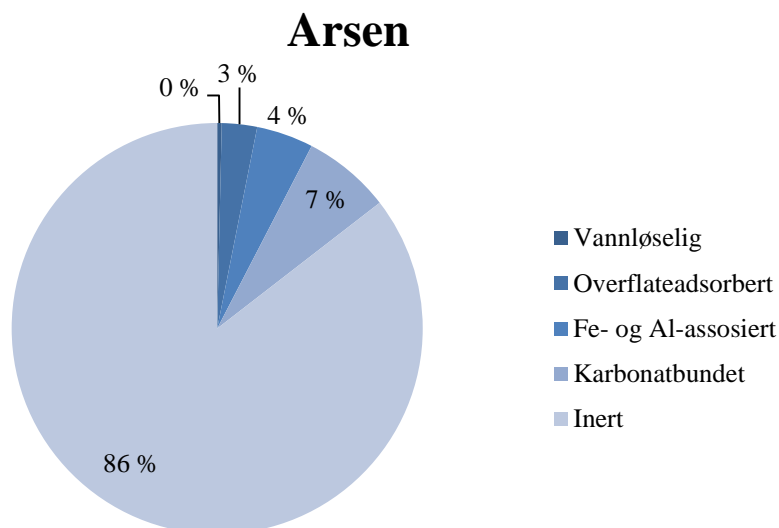
Svært lite kobber og krom så altså ut til å tilhøre den utbyttbare fraksjonen. Denne fraksjonen utgjør som nevnt i teorien kationene som lett kan gjøres tilgjengelige for planteopptak. Det ble også funnet lite kobber og krom i den karbonatbundne fraksjonen. Det vil si at lite kobber og krom tilsynelatende vil frigjøres til jordløsningen selv ved senkning av pH i vekstmediet. En begrenset andel kobber og krom ble også funnet å være assosiert med jern- og manganoksider. En del av kobberet (22 %) ble funnet å tilhøre fraksjonen assosiert med organisk materiale, mens lite krom ble funnet også i denne fraksjonen.

Ved den sekvensielle ekstraksjonen var biokullet tilsynelatende relativt intakt også etter trinnet som skulle løse kationer bundet til organisk materiale. Det organiske materialet kobberet i dette tilfellet ble funnet å være assosiert med stammer dermed sannsynligvis hovedsakelig fra avløpsslammet. Organisk materiale i avløpsslammet vil brytes ned med tiden, slik at kobberet som er bundet opp her nok vil bli gradvis tilgjengelig.

Svært store andeler av både kobber (75 %) og krom (95 %) i vekstmediet ble funnet å tilhøre den inerte fraksjonen. Dette vil da ha vært sterkt bundet til eller i biokullet, eller til andre vanskelig nedbrytbare strukturer. Denne andelen av kobber og krom i vekstmediet ville neppe utgjort noen risiko for opptak i planter i overskuelig framtid.

4.2.4.2 Fordelingen av arsen i vekstmediet

Figur 7 viser den prosentvise fordelingen av arsen i forskjellige ekstraherbare fraksjoner i vekstmediet i behandling med 75 g biokull (100 % CCA), funnet ved sekvensiell ekstraksjon i uke 15 av vekstforsøket.



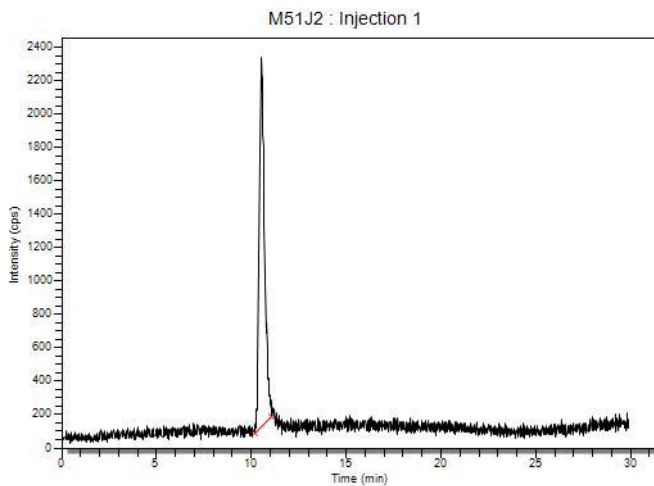
Figur 7. Prosentvis fordeling av arsen i forskjellige ekstraherbare fraksjoner i vekstmedie tilsatt 75 g biokull (100 % CCA)

Sekvensiell ekstraksjon viste seg her ikke å være en veldig presis metode, med store standardavvik for parallellene i hver fraksjon. Samtidig kom ikke den bestemte verdien av referansematerialets arsenkonsentrasjon innenfor det sertifiserte området ved dekomponering og analyse av den inerte fraksjonen, slik at kontroll av nøyaktighet mangler for denne fraksjonen. Totalverdien av arsen i de fem fraksjonene sammenlagt (174 mg/kg) var høyere enn verdien funnet ved "totalanalyse" av vekstmediet (126 mg/kg), slik at den inerte fraksjonen vanskelig kan beregnes ut fra totalt innhold. På grunn av mangel på kvalitetskontroll kan dermed disse resultatene kun brukes som indikasjon på arsens fordeling mellom forskjellige fraksjoner i jorda.

Det ble funnet at 0,35 % av arsenet forelå som vannløselig, 2,8 % som overflateadsorbent, 4,5 % som assosiert med seskvioksier, 6,9 % som karbonatbundet og 86 % som inert. Det er vanlig at svært lite arsen foreligger som løst i jordløsningen (Zhao et al. 2009). Så lenge det ikke skjer dramatiske forandringer i vekstmediet med tanke på pH og redoksforhold vil vannløselig og overflateadsorbent arsen være det eneste lett tilgjengelige for opptak. At så mye av arsenet ble funnet å være inert, antyder at bare en liten andel av arsenet som tilsettes med biokull kan forventes å være biotilgjengelig, også over lang tid. Dette stemmer overens med at biokull er kjent som svært vanskelig nedbrytbart og derfor varig i jord. Disse resultatene indikerer dermed at det å tilsette biokull fra CCA-behandlet trevirke til jord kan være mulig uten at det nødvendigvis blir noen særlig stor økning av biotilgjengelig arsen i jorda over tid.

4.2.4.3 Spesiering av As i vekstmediet

Siden det ble funnet at svært lite av arsenet forelå som vannløselig, ble spesiering av arsen utført i den overflateadsorberte fraksjonen. Resultater fra vekstmedie i behandling med 75 g biokull (100 % CCA) indikerer at femverdig arsen er den absolutt dominerende spesien i denne fraksjonen. Et eksempel på et kromatogram vises i figur 8.



Figur 8. Kromatogram av overflatebundet fraksjon av vekstmediet i behandling med 75 g biokull (100 % CCA), etter tredje innhøsting.

Dette stemmer godt med forventningene om at As(V) skal være den dominerende arsenspesien ved aerobt miljø og pH 5-8 (Smith et al. 1998; Wilson et al. 2010). At arsen finnes som As(V) kan være fordelaktig for plantene, da denne spesien er funnet å generelt være mindre mobil og giftig enn As(III) (Kabata-Pendias 2011).

4.2.5 pH i vekstmediet

pH i vekstmediet var lignende for de fleste behandlingene ved alle målinger. Variasjonen mellom disse var omtrent 0,5 pH-enhet. Det var ikke noe åpenbart mønster i hvilken behandling som ga høyest pH ved hver måling. pH i vekstmediene sank fra gjennomsnittlig 8,0 (målt etter to uker) til 7,5 i løpet av vekstforsøket. Dette gjennomsnittet er beregnet uten å ta med behandlingen uten slam, som skilte seg tydelig fra de andre. I denne behandlingen sank pH dramatisk, fra 7,7 to uker etter utsåing til 4,6 ved vekstforsøkets slutt. Som nevnt i teoridelen blir lav pH gjerne et problem over noe tid i gruveponier med pyrittinnhold, da forvitring av pyritt gir surhet (Bradshaw 2000), mens tilsetning av slam er vist å kunne nedsette hastigheten av forvitringen, slik at pH holdes mer stabilt (Forsberg 2008). Det ser ut til at dette kan ha skjedd her, siden tilsetning av slam førte til at pH endret seg såpass mye mindre enn i behandling uten slam.

I følge figur 2 som indikerer tilgjengelighet for planter ved forskjellige pH-verdier i jorda, vil nitrogen, jern, kalium, svovel, kalsium, magnesium og molybden alle kunne være godt plantetilgjengelige ved pH-verdiene der de fleste behandlingene lå, altså mellom pH 7,5 og 8. Bor, mangan, fosfor og til en viss grad også kobber og sink kan ha lavere tilgjengelighet for planter ved disse forholdene. For behandlingen uten slam, der pH i vekstmediet sank til pH 4,6, ser det fra figuren ut til at de fleste av de viste næringsstoffene vil være relativt tilgjengelige.

I følge Kabata-Pendias (2011) adsorberer de mest mobile arsenspesiene til jord i størst grad ved pH 7-9. Siden flere og flere av arsenspesiene protoneres og blir nøytrale og dermed mer mobile ved lav pH (Wilson et al. 2010), kan det tenkes at det kan ha vært større andel mobilt og tilgjengelig arsen i behandlingen uten slam enn i de andre. pH så ut til å være generelt synkende i behandlingene. Med tanke på oksidasjon av sulfidgruvemateriale er det mulig at pH synker til en relativt lav verdi etter hvert. Forsøk over lenger tid bør dermed gjennomføres for å undersøke langtidseffekter.

4.3 Plantenes vekst og trivsel

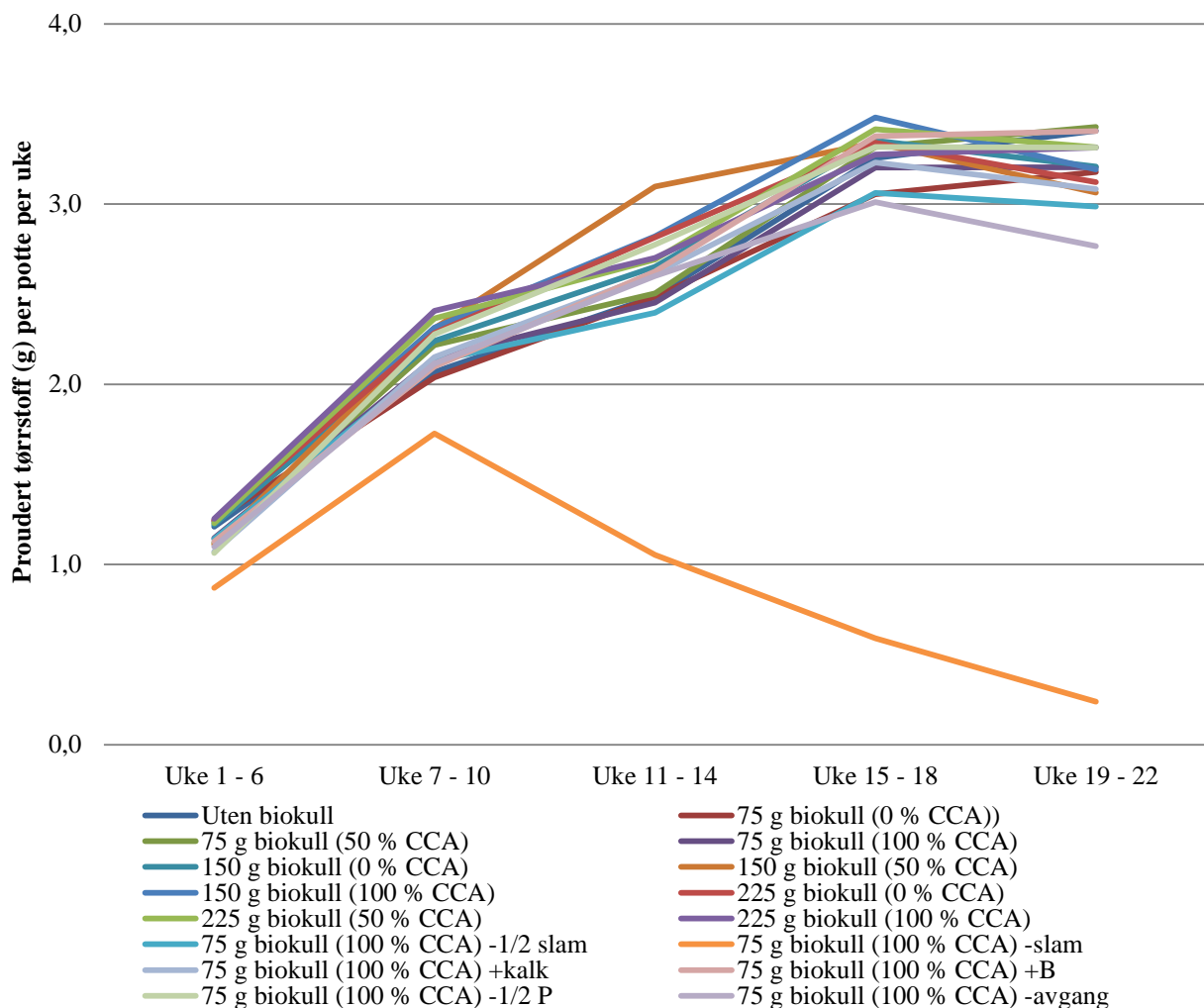
4.3.1 Vekst og utseende

Etablering av plantedekke skjedde raskt uavhengig av behandling. I alle behandlingene med tilsatt slam (også halv mengde) så plantene friske ut og ga god vekst gjennom hele forsøket (se figur 2). Fra andre vekstperiode og utover gulnet tuppene på gresset mot vekstperiodens siste uke, men dette var ikke veldig fremtredende.



Figur 9. Raigras i behandling med 75 g biokull (100 % CCA) til venstre, 150 g biokull (50 % CCA) til høyre. Fra uke 3 i andre vekstperiode.

Plantene i vekstmedie tilsatt slam produserte mellom 1 og 1,5 g tørrstoff per uke den første vekstperioden, og produksjonen økte for hver høsting til og med uke 18 (se figur 10). Til siste høsting (uke 22) sank eller stabiliserte produksjonen av tørrstoff seg for de fleste behandlingene. Fra disse resultatene ser det dermed ut til at tilsetning av slam til gruveavgang kan føre til tilfredsstillende vekstmedie for raigras, og at tilsetning av biokull fra CCA-behandlet trevirke ikke trenger å ha noen negativ påvirkning på vekst og trivsel.



Figur 10. Gjennomsnittlig vekst (g tørrstoff) per uke av raigras (*Lolium multiflorum*). Ved tredje innhøsting (uke 11-14) ble plantematerialet fra behandlingen uten tilsatt slam, med bor og med 150 g biokull (50 % CCA) frysetørket i stedet for tørket i tørkeskap. Dette så ut til å gi noe høyere tørrvekt enn i de tørkeskaptørkede behandlingene.

I behandlingen uten slam produserte planten noe mindre tørrstoff enn de andre i første og andre vekstperiode, mens den deretter skilte seg tydelig ut (se figur 10). Fra og med tredje vekstperiode sank biomasseproduksjonen jevnt, til siste vekstperiode der planten i denne behandlingen bare produserte

0,24 g biomasse per uke. Samtidig som veksten til denne planten gradvis sank, ble bladene også brunere, tynnere og hardere, se figur 11.



Figur 11. Raigras i behandlinger med 75 g biokull (100 % CCA). Normal mengde slam i behandlingen til venstre, halv mengde slam i behandlingen i midten og ikke slam i behandlingen til høyre. Fra uke 4 i femte vekstperiode.

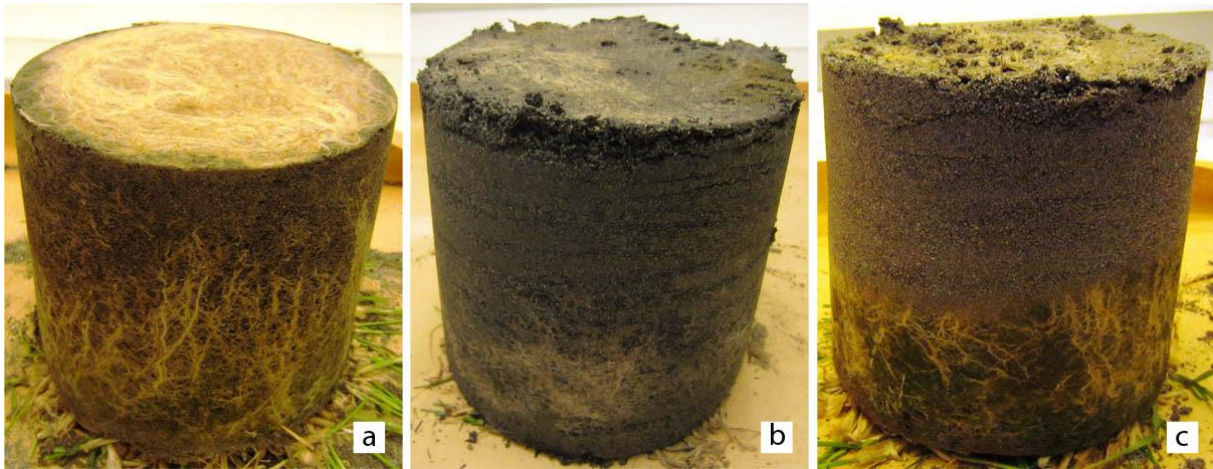
Ut fra biomasseproduksjon og visuell bedømmelse av plantene ser det dermed ut til at tilsetning av slam her har vært den avgjørende faktoren for å gi godt vekstmiljø, og at tilsetning av kun biokull og NKP-gjødsel ikke vil kunne gi et tilfredsstillende vekstmedie for etablering av plantedekke i gruveavgang fra Aitik. At tilførsel av både organisk materiale og næringsstoffer gjennom for eksempel slam er nødvendig for å oppnå god plantevekst over tid i gruveavgang fra Aitik stemmer godt overens med tidligere forsøk (Ledin 2006). Sammen med NKP-gjødsel ser det ut til at slammet oppfyller disse kravene, i hvert fall innenfor rammene av dette forsøket. Dette gjelder både i behandling med vektforhold 30:70 mellom slam og avgang som i de fleste behandlingene, og i vektforhold 15:85 som i behandlingen med halv mengde slam.

Det ser derimot ikke ut til at hverken mengde tilsatt biokull eller andelen biokull fra ubehandlet eller CCA-behandlet trevirke påvirker planteveksten i større grad, under disse forholdene og over en periode på 22 uker.

4.3.2 Jordstruktur og rotutvikling

Ingen av behandlingene med avgang ga utpreget utvikling av jordstruktur etter 22 uker, selv om vekstmediet i behandlingene med slam framstod som noe fastere enn i behandlingen uten slam. Rotutviklingen i behandlingene var generelt god i behandlingene med både slam og biokull (figur 12a). Røttene fordelte seg helt ned til bunnen av pottene. I behandlingen uten slam var det derimot

betydelig mindre rotutvikling, med bare delvis dekke av røtter i bunnen av potten ved vekstforsøkets slutt (figur 12b). Rotmassen var her betydelig mindre enn i de andre behandlingene.



Figur 12. Rotutvikling i potte etter 22 uker. Her i a) behandling med 225 g biokull (0 % CCA), b) behandling med 75 g biokull (0 % CCA), og uten tilsetning av avløpslam og c) behandling med 75 g biokull (100 % CCA), og uten innblanding av slam og biokull i avgangen. Bunnen av pottene sees øverst i bildet.

Behandlingen som ble laget til for å undersøke muligheten av en enklere metode for tilførsel av slam og biokull til avgangen, kun med spredning på avgangens overflate, viste svært begrenset rotvekst under laget med slam og biokull, se figur 12c. Blanding av avløpslam/biokull og avgangen under er også svært begrenset. Dette stemmer overens med tidligere resultater fra Aitik (Ledin 2006), og ser ut til å bekrefte at innblanding av slam og biokull ned i selve avgangen vil være en mer hensiktsmessig måte å anlegge plantedekke på.

4.4 Plantematerialets sammensetning

4.4.1 Plantematerialets innhold utvalgte næringsstoffer

Konsentrasjonen av næringsstoffer i plantematerialet sank generelt noe fra første og til siste innhøsting.

I tabell 2 sammenlignes innholdet av utvalgte næringsstoffer i plantematerialet i forskjellige behandlinger, og med det som i følge Aasen (1997) er normalt innhold i raigras.

Tabell 2. Innhold av en del næringsstoffer i plantemateriale (tørrstoff) ved femte innhøsting. Alle behandlingene unntatt "uten biokull" er tilsatt 75 g biokull (100 % CCA). "Normalt" betegner normalt innhold i raigras i følge Aasen (1997).

| Grunn- stoff | Enhet | 100 % CCA | | | | |
|-----------------|-------|-----------|--------------|---------|-----------|--------|
| | | Normalt | Uten biokull | 0 % CCA | 100 % CCA | ÷ slam |
| P | g/kg | 3,5-5,0 | 1,9 | 2,0 | 1,8 | 0,7 |
| K | g/kg | 25-35 | 45 | 48 | 44 | 58 |
| Ca | g/kg | 6-12 | 10 | 11 | 10 | 21 |
| Mg | g/kg | 2,0-5,0 | 1,4 | 1,3 | 1,3 | 1,0 |
| B | mg/kg | 6-12 | 16 | 19 | 20 | 44 |
| Mn | mg/kg | 40-150 | 78 | 71 | 74 | 320 |
| Zn | mg/kg | 20-50 | 28 | 26 | 28 | 150 |

For behandlingene med tilsatt slam er innholdet av de fleste næringsstoffene vist i tabellen innenfor eller ikke veldig langt utenfor normalområdet for raigras. Behandlingene uten biokull, med biokull fra ubehandlet trevirke og biokull fra CCA-behandlet trevirke har gitt lignende innhold av næringsstoffer i plantematerialet. Dette kan indikere at biokullet ikke har hatt noen spesiell gjødslingseffekt, men heller ikke ført mindre tilgjengelige næringsstoffer i vekstmediene ved for eksempel kompleksering. Som nevnt i teorien er det forventet at biokull fra trevirke ikke har spesielt stor gjødslingseffekt (Chan et al. 2008; Uchimiya et al. 2011), og heller ikke nødvendigvis fører til noen minking i tilgjengelige næringsstoffer (Beesley et al. 2011).

Plantematerialet i behandlingen uten slam skiller seg klart fra plantematerialet i de andre behandlingene også med tanke på næringsstoffer. De mest fremtredende er forskjellene i fosfor, magnesium, sink, bor, kalsium og kalium. Mens konsentrasjonen av fosfor i denne behandlingen utgjør under halvparten av konsentrasjonen i behandlingene med slam og avgang, er konsentrasjonen av mangan og sink mange ganger høyere. Konsentrasjonen av bor og kalsium er omtrent doblet. Noe av årsaken til de forhøyede konsentrasjonene kan være den svært lave veksten i denne behandlingen. pH kan gjerne også spille en rolle. Fra figur 2 i teorien kan sees at både mangan, sink og bor er forventet å ha høyere plantetilgjengelighet ved pH rundt 4,5 enn rett over 7. Den forskjellige surhetsgraden i vekstmediene med eller uten slam kan dermed gjerne ha ført til forskjellig opptak av disse næringsstoffene i behandlingene med og uten slam. For kalsium, som er forventet å ha omtrent samme eller noe lavere tilgjengelighet ved lav pH, er ikke påvirkning fra surhetsgrad like åpenbar.

Fosforinnholdet i plantematerialet i alle behandlingene er lavere enn normalt nivå (tabell 2). Som nevnt har alle behandlingene med slam høy nok konsentrasjon av fosfor til at det kan regnes som godt

innenfor normalt nivå, slik at det neppe er årsaken til det lave fosforinnholdet i plantematerialet. Plantematerialet i behandlingen uten slam har konsentrasjon under det som i følge Aasen (1997) betegnes som grense for sannsynlig fosformangel (1 g P/kg tørrstoff). Fosfor er som mangan, sink og bor forventet å være mer tilgjengelig ved lav pH enn rundt 7,5. Den lavere fosforkonsentrasjonen i behandlingen uten slam kan dermed antas å skyldes noe annet enn pH-påvirkning. Som nevnt i teoridelen kan tilsetning av for eksempel jernrike materialer føre til immobilisering av fosfor (Lombi et al. 2004), slik at jerninnholdet i slammet kan ha spilt en rolle.

Med tanke på at mesteparten av fosforet ble tilført til vekstmediene i selve slammet, er det ikke overraskende at behandlingen med slam fikk lite av det. I form av flytende gjødsel ble fosfor kun tilført pottene ved oppstart av forsøket. Symptomene på fosformangel er blant annet spinkel vekst og visning av spissene i eldre blad, noe som kan stemme med utseendet til planten i behandlingen uten slam, med sine tynne, korte og visnende blad (se figur 11). Fosforinnholdet i plantematerialet i behandlingen uten slam ble bestemt til svært lavt fra og med tredje høsting (verdi for andre høsting ikke bestemt), noe som sammenfaller med svak vekst i denne behandlingen.

Kalium ble i plantematerialet generelt målt til å være en god del over normalt kaliuminnhold i gress, bortsett fra i behandlingen uten avgang. Planter har luksusopptak av kalium (Aasen 1997). Større kaliumopptak enn nødvendig i planten skader ikke planten direkte, men hemmer opptaket av andre kation, og da spesielt magnesium (Aasen 1997). Dette kan føre til magnesiummangel i plantene (Aasen 1997). Bortsett fra behandlingen uten avgang kan man også se at magnesiumkonsentrasjonene i plantematerialet ligger under normalinnhold, og under grensen som ofte gir symptomer som klorose i blader. Det ble allikevel ikke sett tegn til magnesiummangel i plantene.

Verdiene for kalsium i plantematerialet ligger innenfor normale verdier for raigras, bortsett fra i behandlingene uten slam og uten avgang. Disse to har høyere kalsiumkonsentrasjon enn normalt, noe som ikke gir direkte skade, men kan føre til nedsatt opptak av andre kationer (Aasen 1997). Plantene i alle behandlingene ligger noe over normalt borinnhold i raigras, bortsett fra behandlingen uten slam, som ligger svært mye høyere. Symptomer på borskade er avbleking og gulning av bladspisser og -kanter (Aasen 1997). For mangan ligger alle innenfor eller så vidt lavere enn normalt nivå, bortsett fra behandling uten slam, der det er svært høyt. Lav pH gir høyere risiko for manganforgiftning (Aasen 1997). Symptomer er blant annet gulning av bladspisser (Aasen 1997). Planten i behandlingen uten slam kan altså ha lidd av dette også. Konsentrasjonen av sink i plantematerialet lå også innenfor normalt nivå for alle behandlinger, bortsett fra i behandlingen uten slam, som lå skyhøyt over. Sinkforgiftning er mer sannsynlig i jord med lav pH. Symptomer på sinkforgiftning er blant annet klorose, visning av bladspisser og -kanter og dårlig rotutvikling (Aasen 1997).

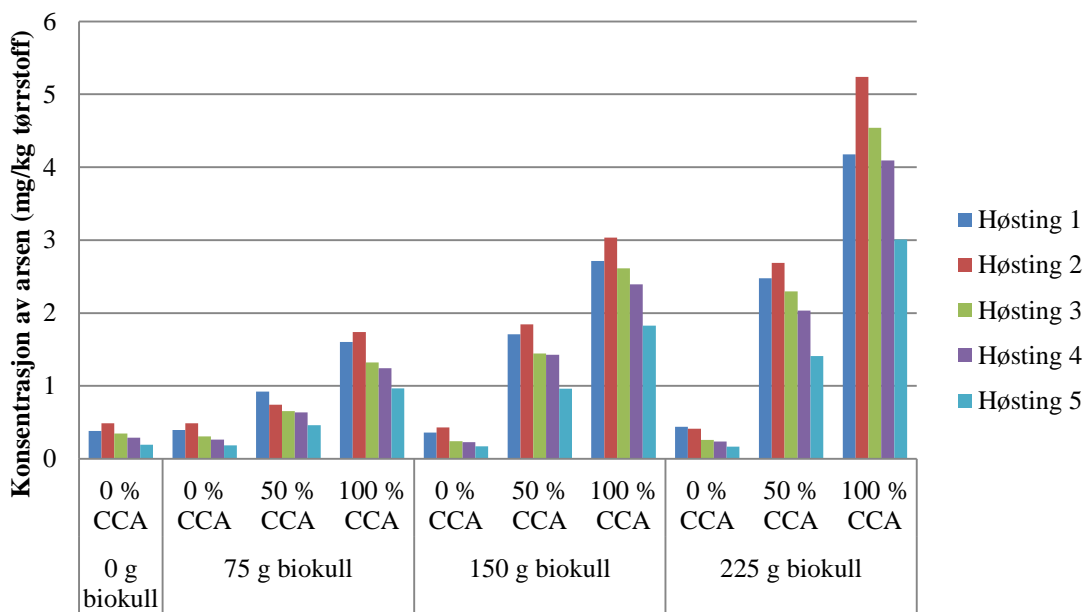
Ut fra plantenes innhold av næringsstoffene vist i tabell 1 kan det dermed slutes at man ved tilsetning av slam, biokull og NKP-gjødsel til gruveavgang fra sulfidgruve kan oppnå et vekstmedie som er i

stand til å gi planter med relativt normalt innhold av næringsstoffer, i hvert fall over en periode på 22 uker. Også i denne sammenhengen så det ut til at det er tilsetningen av slam som utgjør den store forskjellen, mens biokullet ikke påvirker i synlig grad. Det så heller ikke ut til at biokullets innhold av arsen, kobber og krom påvirket næringsinnhold i plantematerialet. Det er mulig biokullet hadde vist seg å gi større effekt over lenger tid enn 22 uker og i feltforsøk, da biokull blant annet er funnet å kunne beskytte næringsstoffer mot utvasking over tid (Fowles 2007).

4.4.2 Plantematerialets innhold av arsen

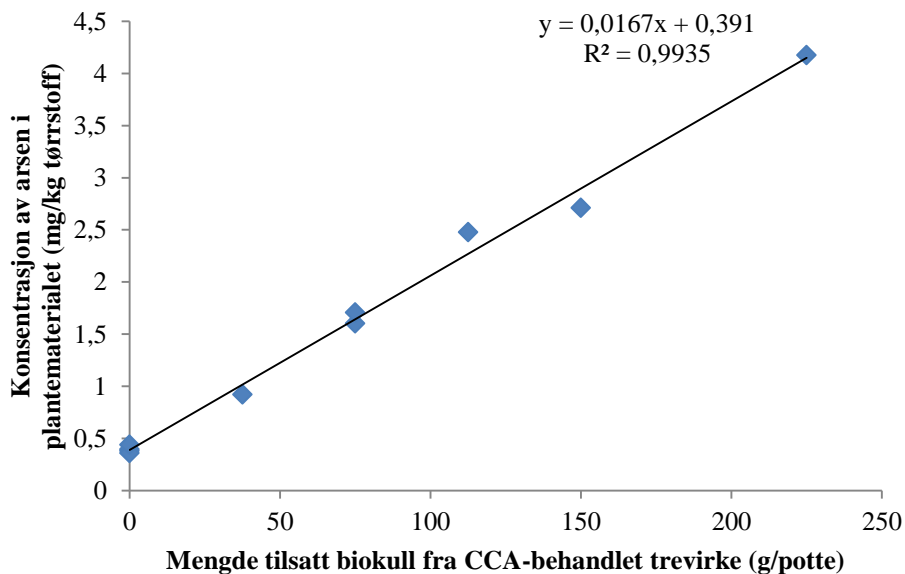
Konsentrasjon av arsen i plantene

Konsentrasjon av arsen i plantematerialet i behandlingene som varierer i mengde tilsatt biokull og andel biokull fra CCA-behandlet trevirke er vist i Figur 13. Her er behandlingene gruppert etter mengde tilsatt biokull, og deretter forhold mellom biokull fra ubehandlet og CCA-behandlet trevirke.



Figur 13. Konsentrasjon av arsen i raigras dyrket i ulike typer vekstmedier. Behandlingene varierer i mengde tilsatt biokull og forhold mellom biokull fra ubehandlet og CCA-behandlet trevirke.

Det er tydelig sammenheng mellom mengde tilsatt biokull fra CCA-behandlet trevirke og arsenkonsentrasjon i plantematerialet. Dette bekreftes ved å undersøke den lineære sammenhengen mellom disse, se Figur 14.



Figur 14. Sammenheng mellom mengde tilsatt biokull fra CCA-behandlet trevirke (g/potte) og konsentrasjon i plantematerialet. Fra første høsting.

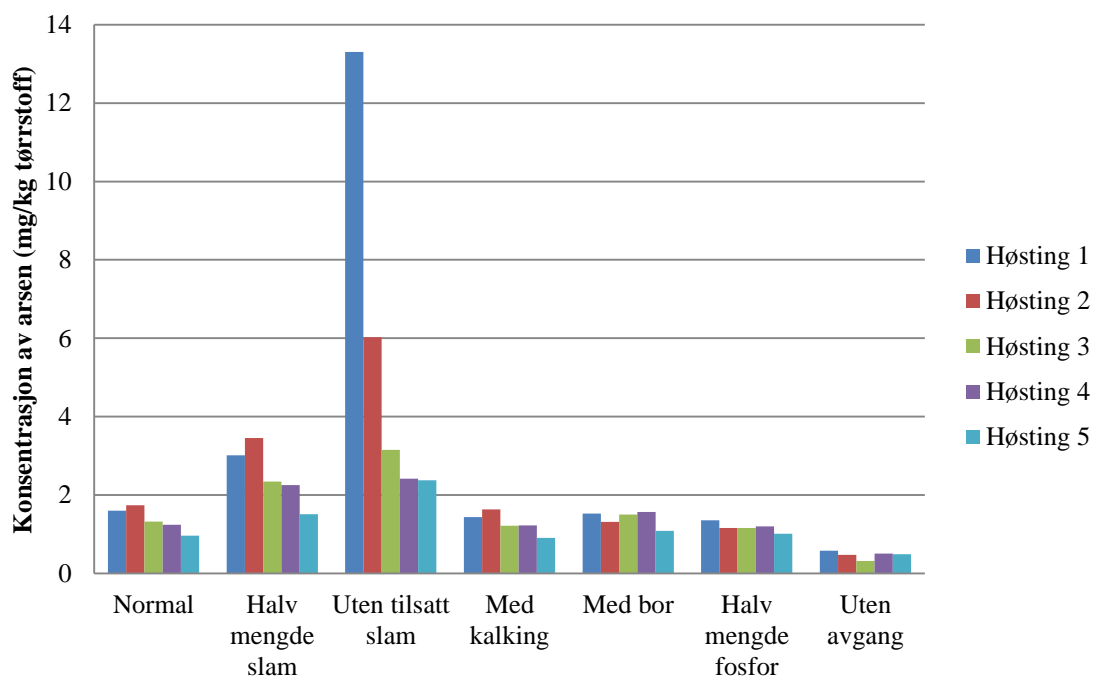
Her vises data fra de samme behandlingene som i Figur 13. Målingene i figuren er fra første høsting, men undersøkelser fra de fire andre høstingene viste sammenlignbare resultater. Det er svært god korrelasjon mellom tilsatt mengde biokull fra CCA-behandlet trevirke i vekstmedie og plantematerialets konsentrasjon av arsen. R^2 , som betegner andelen av variasjon i dataene som kan forklares ved en slik lineær sammenheng (Løvås 2004), er 0,99. Dette betyr at nærmest all variasjon i plantenes arsenkonsentrasjon kan forklares ut fra et lineært forhold mellom denne og mengde tilsatt biokull fra CCA-behandlet trevirke. Dette ser ut til å stemme godt overens med tidligere resultater der biokull fra CCA-behandlet trevirke ble tilsatt siltjord (Hildonen 2010). Det ser også ut til å stemme overens med andre resultater der det er funnet et lineært forhold mellom arseninnholdet i planter og konsentrasjonen i jord (Kabata-Pendias 2011).

I Hildonens forsøk var de tilsatte mengdene arsen mindre enn her; maksimalt 105 g biokull fra CCA-behandlet materiale ble blandet i samme volum vekstmedie. I tillegg var konsentrasjonen av arsen i biokullet betydelig lavere (2,43 g/kg mot 6,8 g/kg). Det ble altså nå funnet at sammenhengen mellom tilsatt arsen fra biokull og arsenopptak i planten kan være lineær også ved høyere konsentrasjoner av arsen i vekstmediet enn benyttet hos Hildonen. Det kunne være interessant å undersøke hvor langt dette lineære området strekker seg, ved å benytte enda høyere mengder av biokull fra CCA-behandlet trevirke i vekstmediet.

Som nevnt i kapittel 2.4.2.2 er det mulig å immobilisere kontaminanter i jord ved å tilsette biokull (Beesley et al. 2011). Siden opptaket av arsen her er funnet å øke lineært med mengde tilsatt biokull fra CCA-behandlet trevirke, uavhengig av mengde biokull fra ubehandlet materiale som ble tilsatt

sammen med det, tyder det på at tilsetning av biokull fra ubehandlet trevirke sammen med biokullet fra CCA-behandlet trevirke ikke påvirker opptaket av arsen fra vekstmediet. Fortynning av biokull fra CCA-behandlet trevirke med biokull fra ubehandlet trevirke for å senke biotilgjengelighet av tilsatt arsen ser dermed ikke ut til å kunne være en fungerende metode.

I Figur 15 vises hvordan arsenkonsentrasjonen i plantematerialet varierte som følge av andre tilsetninger enn biokull. Alle behandlingene i denne delen av forsøket har vekstmedie som inneholder 75 g biokull (100 % CCA). Det er tydelig fra figuren at forskjellige typer tilsetninger kan påvirke planteopptaket av arsen i stor grad.



Figur 15. Konsentrasjon av arsen i raigras dyrket i ulike typer vekstmedier. Her er alle behandlet med 75 g biokull (100 % CCA), og varierer i andre tilsetninger.

Behandlingen som ser ut til å ha absolutt størst påvirkning på arsenkonsentrasjon i plantematerialet er tilsetning eller manglende tilsetning av slam. Plantematerialet i behandlingen uten tilført slam inneholdt mange ganger så mye arsen som de andre ved første høsting, og også mye mer ved andre høsting. Fra tredje høsting og utover er derimot konsentrasjonen av arsen i denne planten på nivå omtrent som i de andre plantene. Planten i behandling med halvparten av slammivået til de andre ser også ut til å ha hatt noe høyere arsenopptak, men det er ikke like framtreddende som i den helt uten slam.

Det er flere mulige årsaker til de lave arsenkonsentrasjonene i plantematerialet i behandlingene tilsatt avløpsslam i forhold til i behandlingen uten slam. Med slammet ble det tilført både jern og aluminium, organisk materiale og kalsium. Som beskrevet i teoridelen har alle disse potensiale for retensjon av

arsen i jord, spesielt seskvioksidene (Ng et al. 2001). Ved sekvensiell ekstraksjon av vekstmedie med tilsatt slam ble det funnet at til sammen 11 % av arsenet forelå som karbonatbundet eller jern-/aluminiummassosiert. Siden karbonater og seskvioksider mest sannsynlig vil ha blitt tilsatt vekstmediet gjennom slammet, kan disse fraksjonene godt tenkes å ha vært mindre i vekstmediet uten tilsatt slam, mens en større andel da kan ha foreligget som lett biotilgjengelig (vannløselig og overflateadsorbent fraksjon). Det hadde vært interessant å foreta sekvensiell ekstraksjon også i vekstmedie uten tilsatt slam for å undersøke dette nærmere.

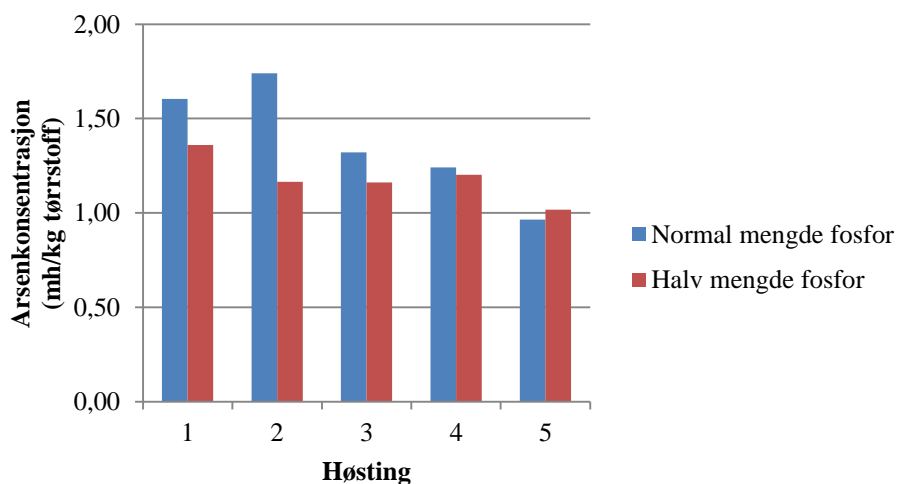
Som nevnt i teoridelen kan arsenopptak også øke med synkende pH, siden de mest mobile arsenspesiene i jord adsorberer mest ved pH 7-9 (Kabata-Pendias 2011). Men pH i behandlingen uten slam ble ikke målt til under 7 før i uke 12, det vil si midt i tredje vekstperiode. Fra og med tredje høsting sank konsentrasjonen av arsen i plantematerialet i behandlingen uten avløpsslam dramatisk, ned til omtrent det dobbelte av konsentrasjonen i tilsvarende behandling med tilsatt slam. Fra disse resultatene er det dermed ikke noe åpenbart grunnlag for å slutte at pH har påvirket planteopptaket av arsen i særlig grad.

Det er usikkert hvorfor arsenkonsentrasjonen i plantematerialet i behandlingen uten slam sank etter hvert som forsøket forløp. Et forslag kan være at det mest tilgjengelige arsenet ble brukt opp i løpet av den første tiden, et annet at planten forandret opptaksmønster etter hvert som veksten ble dårligere og planten så mindre frisk ut, altså når dens metabolske funksjoner tilsynelatende ble mer og mer forstyrret. Dette ligger utenfor denne oppgaven å diskutere.

Den andre behandlingen som til en viss grad skiller seg ut med tanke på konsentrasjon av arsen i overjordiske plantedeler er kontrollen uten avgang. Her ble det funnet svært lav konsentrasjon av arsen i forhold til i de andre behandlingene. Årsaker kan for eksempel være at den spesifikke overflaten i vekstmediet med siltjord kan antas å være større enn i avgang, da denne har et høyere innhold av både leir og organisk materiale enn avgang (Hildonen 2010).

Plantenes innhold av arsen i sammenheng med innhold av fosfor

Det ble ikke funnet noen åpenbar sammenheng mellom fosforkonsentrasjon og arsenkonsentrasjon i plantematerialet (korrelasjonsfaktor omtrent 0,1 ved lineær regresjon). Ved sammenligning av behandlingene med 75 g tilsatt biokull (100 % CCA) og enten normal eller halv dose fosfor ved forsøkets start ble arsenkonsentrasjonen i behandlingen med mest fosfor likevel funnet å være noe høyere ved de fire første høstingene (se Figur 16). Siden standardavviket for arsenkonsentrasjon i behandlingen med normal mengde fosfor ved de tre første høstingene ($n = 5$) ble funnet å være relativt lite, kan det ikke utelukkes at denne forskjellen er reell.



Figur 16. Konsentrasjon av arsen i overjordiske plantedeler i behandling med normal og halv mengde fosfortilsetning i vekstmediet

Som nevnt i teoridelen kan fosfortilsetning bidra til å mobilisere arsen i vekstmediet (Lombi og Smith et al. 1998), slik at arsenopptaket i planter øker. Dette kan være årsaken til det forhøyede arsenopptaket med økende mengde fosfor her. Denne tilsynelatende påvirkningen fra fosfor kan også indikere at konkurransen mellom arsenat og fosfat om plasser på røtter og i fosfattransportsystemet, som har høyest affinitet for fosfat (Stoeppler 2004; Zhao et al. 2009), ikke ser ut til å ha hatt stor påvirkning i dette forsøket. Det samme gjelder det at arsenopptaket ble nevnt å lett kunne stimuleres av lite fosfor i jorda (Aasen 1997; Hartley & Lepp 2008).

Plantematerialet i behandlingen uten slam ble funnet å ha spesielt lav konsentrasjon av fosfor. Dette kunne ha vært en potensiell årsak til det høye arsenopptaket i plantematerialet her, av årsaken nevnt ovenfor. Samtidig ble ikke fosforkonsentrasjonen i plantematerialet her funnet å være veldig lavt før ved tredje høsting (data for andre høsting mangler), mens arsenkonsentrasjonen derimot var høyest ved de to første høstingene. Det er dermed vanskelig å trekke noen åpenbar konklusjon også om sammenhengen mellom fosfor- og arsenopptak i dette tilfellet.

Plantenes innhold av arsen i sammenheng med innhold av bor

Sammenhengen mellom innhold av bor og arsen i plantematerialet ble undersøkt, siden det ble funnet god korrelasjon mellom disse hos Hildonen (2010). I dette forsøket ble det derimot funnet at plantenes innhold av bor var relativt likt for alle behandlingene. Ved lineær regresjon ble korrelasjonen mellom bor- og arseninnhold i plantemateriale ble funnet å være svært lav ($R^2 < 0,1$).

Arsenoverføring fra vekstmedie til overjordisk plantemateriale

Som nevnt er et svært viktig kriterium ved revegetering av gruveponi at kontaminanter i gruveavgangen, og i dette tilfellet også fra materialene som er tilsatt avgangen, stabiliseres i avgangen og unngår å overføres til næringskjeder i særlig grad. Det er derfor interessant å undersøke hva slags

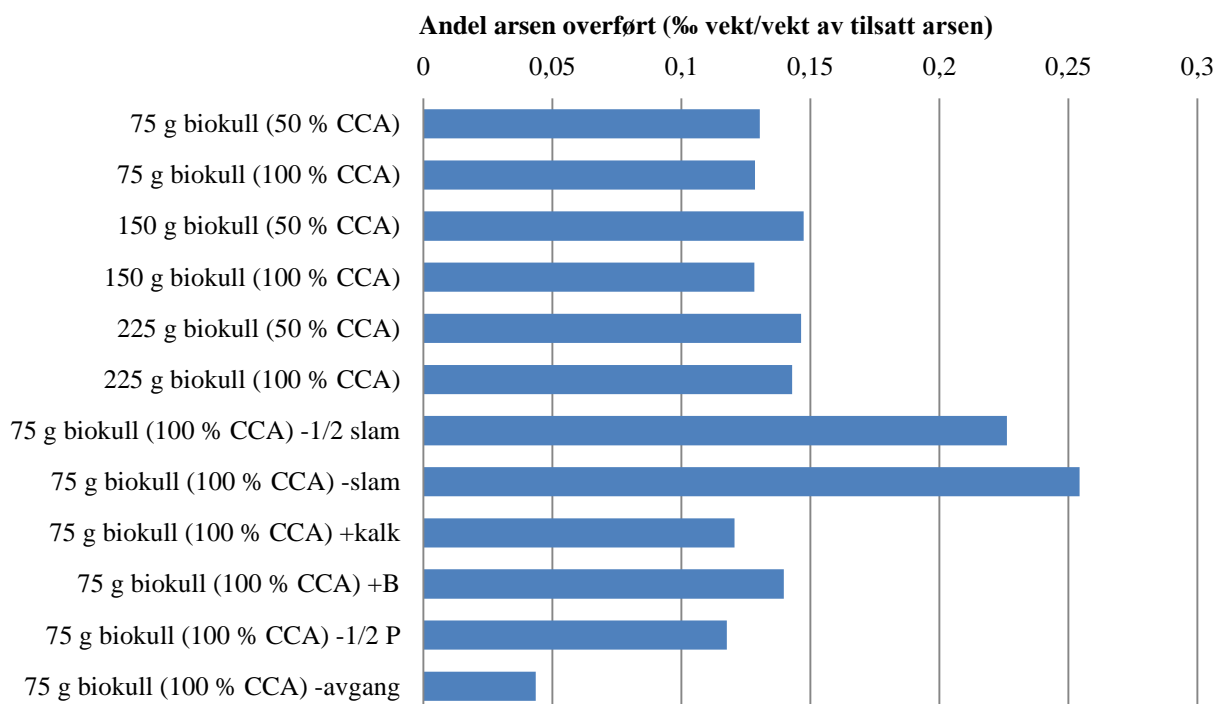
behandling som fører til at minst mulig mengde arsen forflyttes fra vekstmedie til overjordiske plantedeler. Dette vil avhenge både av veksten til plantene og konsentrasjonen i planteopptaket, siden lav vekst vil føre til lite overføring av arsen selv ved høy arsenkonsentrasjon i plantematerialet. Ved å ta disse punktene i betraktning kan vekt arsen overført til overjordisk plantemateriale per potte per uke sammenlignes for ulike behandlinger.

I behandlingene som ga relativt lik plantevekst vil altså konsentrasjonen av arsen i plantematerialet utgjøre den avgjørende forskjellen, slik at mengde arsen som overføres i behandlingene i forhold til hverandre vil ligne forholdet mellom konsentrasjonene deres. Dette gjaldt for alle plantene i alle behandlinger utenom den uten slamtilsetning, der veksten var svært lav. Det ble funnet at overføringen av arsen fra vekstmedie til overjordiske plantedeler per uke i behandlinger med 100 % biokull fra CCA-behandlet trevirke var omtrent 0,0038 mg/potte for behandling med 75 g biokull, 0,0075 mg/potte for behandling med 150 g biokull og 0,013 mg/potte for behandling med 225 g biokull. Forholdet mellom disse er samme forhold som mellom mengde arsen tilsatt vekstmediene i biokull. I første og siste vekstperiode var overføringen av arsen noe lavere, siden veksten generelt var lavere.

I behandlingen uten slam var arsenoverføringen per uke svært høy i første (0,012 mg/potte) og andre vekstperiode (0,010 mg/potte), på grunn av relativt god vekst i kombinasjon med høy konsentrasjon av arsen i plantematerialet. Det ble altså overført nesten like mye arsen her, i behandlinger med 75 g biokull fra CCA-behandlet trevirke, som fra behandlingen med 225 g biokull fra CCA-behandlet materiale. De siste høstingene var det lite overføring av arsen per uke fra vekstmediet uten slam (ned mot 0,00057 mg/potte), da veksten var svært lav.

Fra disse resultatene ser det dermed også ut til at tilsetning av biokull fra CCA-behandlet trevirke til gruveavgang bare bør gjøres sammen med slamtilsetning (eller annet materiale med lignende egenskaper), for at arsenet som tilføres skal stabiliseres i gruvematerialet i større grad.

For å se effekten av forskjellige behandlinger på stabilisering i vekstmediet er det også interessant å undersøke effekten de forskjellige behandlingene har på *andelen* tilsatt arsen som overføres til overjordiske plantedeler. Dette er sammenlignet i Figur 17, der andelen av det tilsatte arsenet som er overført totalt gjennom hele forsøket vises for hver behandling. Dette gjøres for å vurdere egnetheten av forskjellige behandlinger til stabilisering av arsen i vekstmedie. Kun arsen tilført fra biokull av CCA-behandlet trevirke er tatt med i beregning, da innhold i ubehandlet biokull, slam og avgang var svært lavt i forhold.



Figur 17. Andel av tilsatt arsen i per potte som ble overført til overjordiske plantedeler i løpet av hele forsøksperioden (målt i promille).

Sammenligninger av andel overført arsen i Figur 17 bekrefter resultater som allerede er diskutert. I øverste del av figuren vises resultatene for promillevis arsenoverføring for planter i vekstmedie med samme forhold mellom avgang og slam, men med forskjellig mengde tilsatt biokull, og forskjellige forhold mellom biokull fra CCA-behandlet og ubehandlet trevirke. Det er ikke spesielt store forskjeller på overføringsgraden mellom de forskjellige behandlingene. Alle behandlinger gir mellom 0,13 og 0,15 % overføring. Sammenlignet parvis etter mengde biokull tilsatt ser man at andelen overført arsen er like stor eller større i behandlingene som har fått tilsatt like deler biokull fra ubehandlet og CCA-behandlet trevirke som behandlingene som kun har fått tilsatt biokull fra CCA-behandlet trevirke. Det er heller ikke mindre andel overføring til planten i behandlingen som har fått tilført 150 g biokull (50 % CCA) enn i behandlingen med 75 g biokull (100 % CCA), selv om de to behandlingene da har fått tilført samme mengde biokull fra CCA-behandlet trevirke, mens behandlingen med 150 g biokull da har fått tilført 75 g biokull fra ubehandlet trevirke i tillegg. Det ser dermed ikke ut til at planteopptak og andel overføring av arsen endrer seg med høyere nivå – det er ikke funnet noe "metningspunkt" for planteopptak, og det ser heller ikke ut til at tilsetning av biokull fra ubehandlet trevirke har noe betydning.

I nedre del av Figur 17 vises promillevis arsenoverføring for behandlinger med 75 g biokull (100 % CCA) og forskjellige typer jordtilsetninger. Sammenlignet med tilsvarende behandling uten noen spesiell tilsetning (nummer to fra toppen i figuren) ser man at hverken kalking, tilsetning av bor og

tilsetning av mindre fosfor gir noe stort utslag i hvor mye av det tilførte arsenet som overføres til overjordisk plantemateriale. Det ser dermed ikke ut til at disse typene tilsetning kan føre til at mindre arsen overføres til planter og dermed næringskjeden.

De to behandlingene med mindre slam enn de andre eller ikke slam i det hele tatt ser derimot ut til å ha hatt en god del større overføring av arsen fra vekstmedie til overjordiske plantedeler. På grunn av den høye veksten og relativt høye arsenkonsentrasjonen i plantematerialet i behandlingen med halv mengde slam har andelen av overført arsen blitt aller størst her. Det kan derfor se ut til at tilførsel av slam i et 15:85-forhold (vekt/vekt) mellom slam og avgang bidrar med nok næringsstoffer og organisk materiale til å kunne sørge for et tilfredsstillende miljø for plantevekst, men mangler noe effekt på immobiliseringen av arsen. Om biokull fra CCA-behandlet trevirke skal tilsettes ved revegetering av gruveavgang vil det derfor ut fra disse resultatene ikke kunne anbefales å gjøre det i behandling med denne mengden slam.

Fra Figur 17 ser det også ut til at arsen fra biokull laget av CCA-behandlet trevirke stabiliseres i vekstmedie i mye større grad når det tilsettes til siltjord enn i gruveavgang. Dette kan, som allerede diskutert, skyldes siltjordas høyere innhold av leir og organisk materiale. Om biokull fra CCA-behandlet materiale ønskes å tilsettes i jord for å uskadeliggjøre det med tanke på de høye konsentrasjonene av arsen, kobber og krom, eller med karbonlagring som hensikt, er det dermed mulig at det kan være mer hensiktsmessig å gjøre dette i jord med bedre immobiliserende egenskaper enn avgang.

Mulig fytotoksisitet med tanke på arsen

For planter generelt er normalt As-nivå i bladmateriale 1-1.7 mg/kg, mens toksisk nivå er 5-20 mg/kg (Kabata-Pendias). Vanlig konsentrasjon av arsen i bladmateriale av gress dyrket i ukontaminert jord er funnet å være mellom 280 og 330 µg/kg (Kabata-Pendias). Bortsett fra i behandlingen uten slam er det bare i behandlingen med høyeste tilsatte mengde av biokull fra CCA-behandlet trevirke at plantematerialets konsentrasjon av arsen kom opp i over 5 mg/kg, og det bare ved andre høsting. I behandlingen uten slam var det kun ved de to første høstingene at konsentrasjonen i plantematerialet var over denne grensen. I de andre behandlingene ble det generelt funnet konsentrasjoner innenfor eller rett ovenfor normalt nivå. Dette, sammen med veksten og det friske utseendet til plantene, tyder på at arsenkonsentrasjonen ikke har kom opp i et nivå som var toksisk for plantene selv. Også planten med høyeste tilsatt mengde biokull fra CCA-behandlet trevirke, 225 g biokull (100 % CCA), så frisk og fin ut.

Siden det generelt er liten translokasjon av arsen fra røtter til blader (Zhao et al. 2009), vil konsentrasjonen av arsen i røttene sannsynligvis ha vært betydelig større enn i de overjordiske plantedelene, som funnet i Hildonen (2010). På grunn av praktiske problemer ble ikke konsentrasjonen av arsen i røtter undersøkt.

Plantematerialet fra forsøket som potensielt dyrefôr med tanke på arsen

Grenseverdien for arsen i fôrvarer til dyr er 2 mg/kg¹ i materiale med vanninnhold 12 % (Lovdata 2002; The Commission of the European Communities 2009). Denne grensen er satt av EU og også norske myndigheter. Denne grensen vil tilsvare 2,27 mg/kg i materiale med 0 % vanninnhold. Arsenkonsentrasjonen i de aller fleste plantene ligger under denne grensen for de fleste høstinger. Plantene som overskrider denne grensen er i behandlingene med tilsatt 112,5 g eller mer biokull fra CCA-behandlet trevirke, og i behandlingene med 75 g biokull fra CCA-behandlet trevirke men ingen slamtilsetning. Siden konsentrasjonen av arsen i plantemateriale sank for de fleste behandlinger fra andre høsting og utover, var det ved siste høsting bare plantematerialet dyrket i behandlingen med 225 g biokull (100 % CCA) og i behandlingen uten avløpsslam som hadde konsentrasjon over grenseverdien for dyrefôr. Det ser dermed ut til at de fleste behandlingene gir gress som kan anses som trygt dyrefôr. Både konsentrasjonen av arsen og andelen overført arsen fra vekstmediet sank fra fjerde til femte innhøsting, slik at det ikke så ut til å ville ha blitt høyere arsenopptak i hvert fall den første perioden etter at vekstforsøket ble avsluttet heller. Det er allikevel usikkert om behandling som har blitt testet i dette forsøket kan anbefales til revegetering av gruvedeponi med hensyn på beitedyrs sikkerhet, da dyrking i vekstom med jevnlig vanning og høsting hver fjerde uke ikke kan sammenlignes med å dyrking i felt. Opptak i andre arter enn raigras bør også undersøkes.

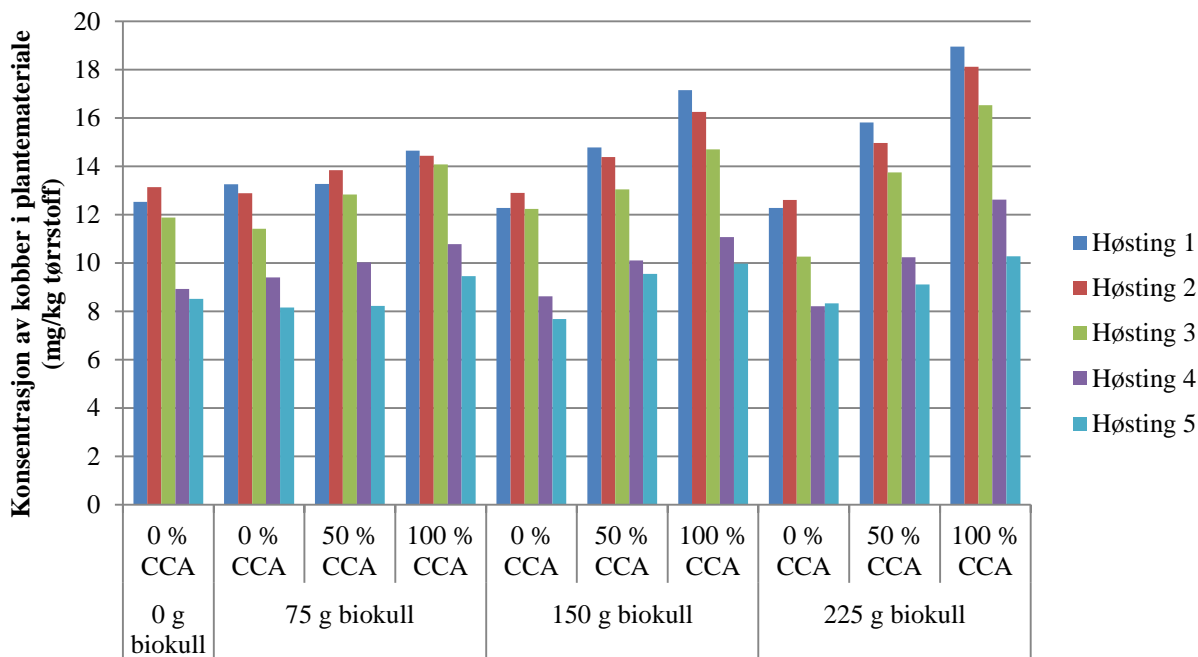
Det kan diskuteres om det bør anses som for strengt å bruke de samme grenseverdiene til fôrvarer til husdyr og til planter på gruvedeponi. Dyr som kan tenkes å beite på gruvedeponiet til Aitik vil også ha store områder utenom deponiet å velge mat fra. Siden et revegetert Aitik-gruvedeponi kan bli populært som beitested blant reinsdyr, elg og hare i området, da deponiet vil utgjøre et åpent område, der vind kan føre til at de slipper unna varme og mygg (Forsberg 2008), kan disse grensene allikevel være hensiktsmessige.

4.4.3 Plantenes innhold av kobber

For de fleste behandlingene sank konsentrasjonen av kobber i overjordiske plantedeler enten gjennom hele forsøket, eller fra andre høsting og utover.

I forhold til variasjonen i tilsetning av kobber til vekstmediene ble det funnet lite variasjon i konsentrasjonen av kobber i plantemateriale i behandlingene som kun varierte med mengde biokull og andel biokull fra ubehandlet og CCA-behandlet materiale (Figur 18). At forholdet mellom tilsetning av kobber og konsentrasjon i plantemateriale ikke er lineært stemmer med teorien, der det ble nevnt at opptaket av kobber i planter delvis er aktivt, og bare delvis avhengig av kobberkonsentrasjonen i jordløsningen (Aasen 1997; McBride 2003).

¹ Totalarsen som funnet ved ekstraksjon i HNO₃, varmet ved kokepunktet i 30 minutter, eller tilsvarende metode



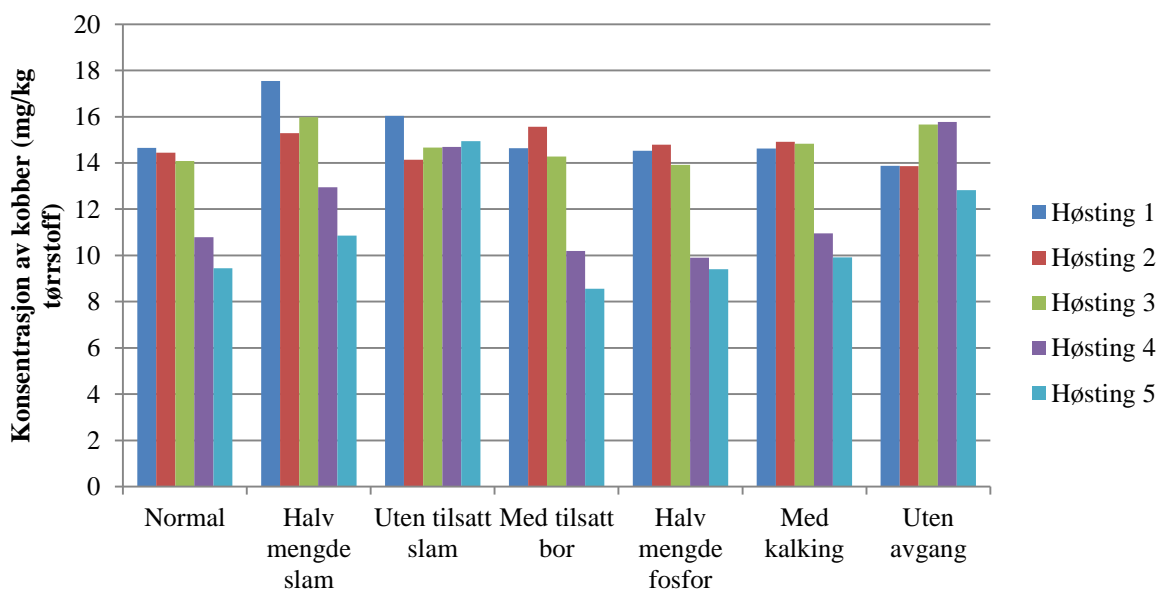
Figur 18. Konsentrasjon av kobber i overjordisk plantemateriale i behandlinger som varierer i mengde biokull tilsatt og andel biokull fra CCA-behandlet trevirke

Det ser ikke ut til å være noen forskjell i kobberkonsentrasjon mellom behandlingen helt uten biokull og behandlingene med varierende mengde biokull bare fra ubehandlet trevirke. Dette indikerer at tilsetning av biokull ikke har noen nevneverdig effekt på opptak av kobber fra selve avgangen.

Alle behandlingene vist i Figur 18 ga plantemateriale med konsentrasjon mindre enn 11 mg/kg kobber ved siste innhøsting. Normalt innhold av kobber i raigras er 6-12 mg/kg tørrstoff (Aasen 1997).

Kobber ser altså ikke ut til å ville utgjøre noen stor risiko for planter og beitende dyr ved revegetering av gruveavgang ved hjelp av avløpsslam og biokull, selv ikke ved bruk av biokull med CCA-behandlet materiale tilsatt tilsvarende 9,6 kg/m².

Konsentrasjon av kobber i overjordisk plantemateriale i behandlinger med 75 g biokull (100 % CCA) og forskjellige tilsetninger vises i Figur 19.



Figur 19. Konsentrasjon av kobber i behandlinger med 75 g biokull (100 % CCA) og diverse andre tilsetninger

Kobberkonsentrasjonen i plantematerialet i alle behandlingene unntatt i den uten slam synker fra og med tredje innhøsting. Kobberinnholdet i behandlingen uten slam ser ut til å ha stabilisert seg rundt 15 mg/kg fra andre innhøsting, eller å øke langsomt. Det ser ikke ut til å være noen umiddelbar fare for at konsentrasjonen skal stige til det som generelt kan være skadelig for planter (20-25 mg/kg) (Aasen 1997), men på lengre sikt er dette ikke lett å spå. Årsaken til at behandlingen med slam ser ut til å gi økende kobberopptak etter hvert kan være både den synkende pH-en (kobber er mest tilgjengelig ved pH 5-6), men også fortynningseffekten.

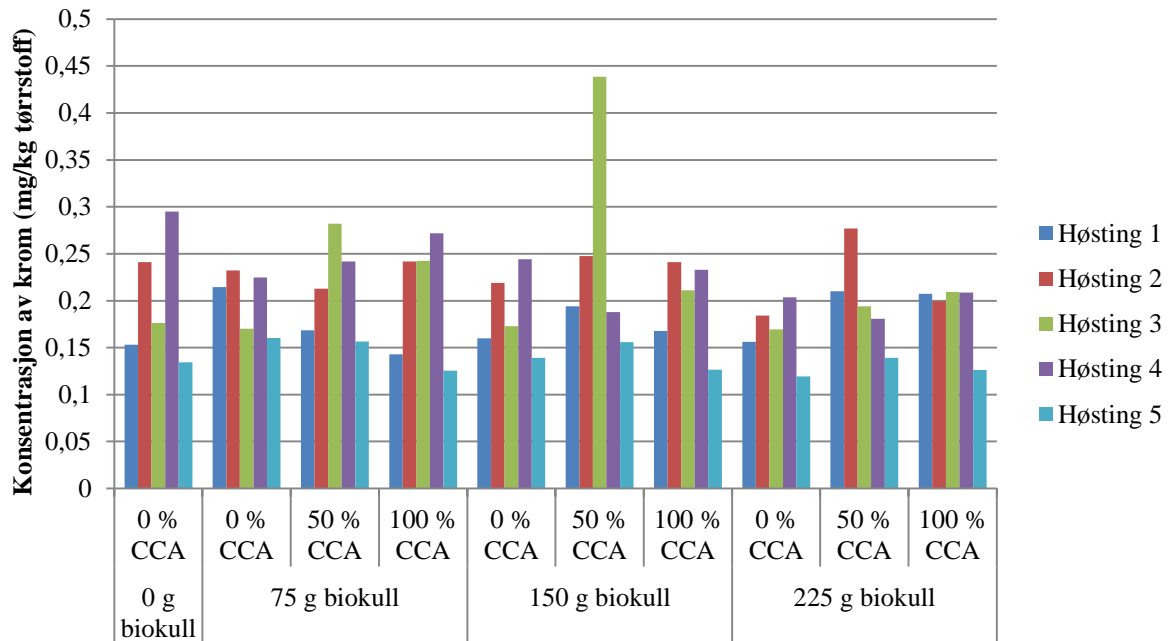
Annet enn denne behandlingen skilte også behandlingen med halv slammengde, som generelt lå noe over de andre men fulgte samme mønster, og kontrollen som inneholdt siltjord i stedet for avgang seg ut. Hvorfor plantematerialet i denne behandlingen fikk høyere konsentrasjon av kobber ved tredje, fjerde og femte høsting enn tilsvarende behandling med avgang i stedet er uklart, da det ville være nærliggende å anta at avgangen i seg selv ville tilføre noe biotilgjengelig kobber.

Med tanke på bruk av biokull fra CCA-behandlet trevirke som jordtilsetning ved revegetering av gruvedeponi kan kanskje viktigste resultat være at de fleste behandlingene ga kobberinnhold innenfor det som er normalt for raigras, og at ingen av plantene ved noen høsting kom opp i det som er skadelig kobbernivå for mange planter. At innholdet av kobber i plantemateriale var innenfor eller nesten innenfor normalt nivå tas som en indikasjon på at det ikke er noen overhengende fare hverken for plantene selv eller for beitende dyr, spesielt når det ikke var tegn til at konsentrasjonene var på vei til å stige til høyere nivå. Dette må allikevel slutes med forsiktighet, da begrenset translokasjon av kobber fra røtter til overjordiske plantedeler fører til at røttene kan ha svært mye høyere konsentrasjon av

kobber, og rotskade gjerne vil forekomme før det er synlige tegn på skade på bladmaterialet (Mcbride 2003).

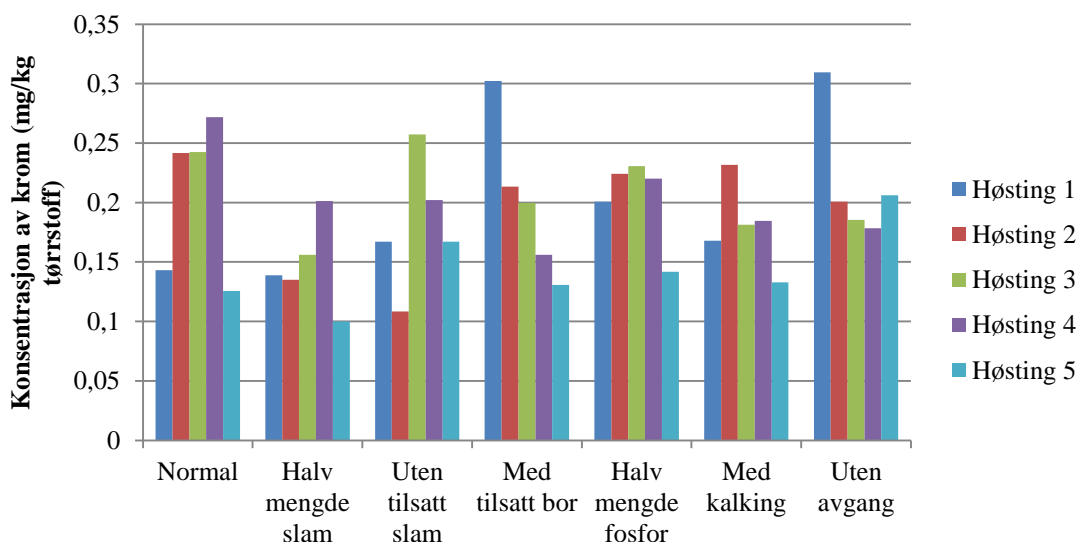
4.4.4 Plantenes innhold av krom

Det ble ikke funnet noe åpenbar sammenheng mellom behandling og konsentrasjon av krom i plantematerialet. I Figur 20 og Figur 21 vises konsentrasjonen av kobber i plantematerialet.



Figur 20. Konsentrasjon av krom i plantemateriale dyrket i behandlinger med varierende mengde biokull og andel biokull fra CCA-behandlet trevirke

Fra Figur 20 ser man at nivået er omtrent likt for alle mengder tilsatt biokull og andel biokull fra CCA-behandlet trevirke. Siden krominnhold som nevnt i teoridelen først og fremst avhenger av konsentrasjonen av løselig krom i jorda (Kabata-Pendias 2011), kan dette indikere at den immobiliserende effekten vekstmediet hadde på krom var stor, slik at lite krom forelå som biotilgjengelig i alle behandlinger.



Figur 21. Konsentrasjon av krom i plantemateriale dyrket i behandlinger med 75 g biokull (100 % CCA) og varierende andre tilsetninger

I Figur 21 ses at heller ikke andre behandlinger enn mengde og type biokull har noen klar effekt på konsentrasjon av krom i plantematerialet.

Alle behandlingene i dette forsøket ga konsentrasjon av krom i plantematerialet stort sett mellom 0,1 og 0,25 mg/kg ved alle høstinger. På grunn av liten translokasjon av krom fra røtter til overjordiske plantedeler er det sannsynlig at konsentrasjonen i røttene har vært større (Ma & Hooda 2010). Da normalt krominnhold i gressarter er gjerne 0,3-0,6 mg/kg tørrstoff (Aasen 1997), anses det ikke som noen sannsynlig risiko at plantene skal kunne bli kromforgiftet i disse typene vekstmedie. Siden krom ikke er påvist å være essensielt for planter, trenger det ikke å være negativt for plantene at plantematerialets konsentrasjon av krom ligger under normalt nivå.

Generelt for alle behandlingene med gruveavgang er at konsentrasjonen av krom har sunket fra fjerde til femte innhøsting. Det vil derfor være liten grunn til å anta at krominnholdet i plantematerialet ville ha økt med det første om vekstforsøket hadde blitt fortsatt.

5. Konklusjon

Det ble funnet at gruveavgang iblandet avløpsslam og biokull, både fra ubehandlet og CCA-behandlet trevirke, kunne utgjøre et tilsynelatende vellykket vekstmedie for planter med tanke på surhetsgrad, innhold av næringsstoffer og organisk materiale. Alle disse positive forandringene av gruveavgangens egenskaper som vekstmedie så ut til å stamme fra tilsetning av slam, ikke fra biokull.

Etablering av plantedekke ble funnet å skje raskt i gruveavgang både med og uten slam og med og uten biokull. Derimot var det utelukkende i behandling tilsatt slam at plantene trivdes over tid, slik at plantedekket kunne anses som stabilt. Plantematerialet i behandlinger med slam ble funnet å ha relativt normalt innhold av næringsstoffer, uansett mengde og type biokull tilsatt. I behandling uten slam fikk plantematerialet derimot unormalt lave eller høye konsentrasjoner av flere næringsstoffer. Slam så dermed ut til å ha avgjørende påvirkning på vekst, trivsel og innhold av næringsstoffer i plantematerialet. Derimot ble biokull, både fra CCA-behandlet og ubehandlet trevirke, tilsynelatende funnet å ikke påvirke hverken vekst eller trivsel i noen retning. Det er mulig at biokullet kunne ha utgjort en forskjell over tid, og i felt, siden det har potensiale til å begrense utlekking av næringsstoffer.

Gruveavgang tilsatt slam og biokull fra CCA-behandlet trevirke tilsvarende $3,2 \text{ kg/m}^2$ fikk relativt høy totalkonsentrasjon av arsen og kobber (henholdsvis klasse *dårlig* og *moderat* i følge Klifs veileder for helsebaserte tilstandsklasser i forurenset grunn, og kan således tenkes å utgjøre en risiko for spredning til naturen rundt. Samtidig ble det, etter 15 uker, funnet at mesteparten av både arsen, kobber og krom i denne behandlingen forelå som inert. Det kan dermed antas at store deler av disse stoffene som tilføres med biokull vil immobiliseres og forbli i vekstmediet i lang tid, siden biokull kan være svært vanskelig nedbrytbart. Selv om totalkonsentrasjonen i jorda blir relativt høy, trenger tilførsel av biokull fra CCA-behandlet trevirke altså ikke nødvendigvis å utgjøre noen stor risiko.

Ved undersøkelse av konsentrasjon av kobber og krom i plantematerialet ble det da heller ikke funnet noen åpenbar sammenheng mellom tilsetning av biokull fra CCA-behandlet trevirke og plantematerialets konsentrasjon av disse. For krom, som tas opp i planter stort sett avhengig av konsentrasjon i jordløsningen, ser dette ut til å bekrefte at svært lite av tilsatt krom i biokull er biotilgjengelig. Dette gjelder også for kobber, men siden planter delvis styrer opptak av kobber selv, vil sannsynligvis også plantenes egen kontroll ha påvirket opptaket. Planteopptaket av kobber og krom så ikke ut til å påvirkes hverken positivt eller negativt av tilsetning av slam.

For arsen ble det funnet at plantematerialets konsentrasjon økte markant og lineært med mengde tilsatt biokull fra CCA-behandlet materiale. Det ble ikke funnet noen påvirkning fra tilsetning av biokull fra ubehandlet trevirke, eller noen åpenbar sammenheng mellom plantematerialets innhold av arsen og hverken fosfor eller bor. Slam ble derimot funnet å påvirke arsens stabilitet i vekstmediet i stor grad.

Andelen av tilført arsen som ble overført fra vekstmedie til overjordiske plantedeler var betydelig større i behandling uten slam eller med redusert mengde slam. Om biokull fra CCA-behandlet trevirke ønskes tilsatt gruveavgang ser det dermed ut til at en minst like stor mengde slam som brukt i dette forsøket også bør tilsettes gruveavgangen. Plantematerialet i de fleste behandlingene med slam hadde konsentrasjon av både arsen, kobber og krom innenfor normalt nivå, og plantematerialets arseninnhold oversteg i de fleste behandlinger ikke grenseverdier for dyrefôr.

Det ser altså ut til at revegetering av kobbergruve ved slamtilsetning kan være hensiktsmessig, mens tilsetning av biokull ikke vil påvirke revegeteringen i særlig grad, i det minste ikke det første tiden. Biokull kan også ønskes tilsatt av andre årsaker enn jordforbedring, som for karbonlagring kombinert med å uskadeliggjøre dette materialet med høye konsentrasjoner av arsen, kobber og krom. Det virker mulig å gjøre dette uten umiddelbar miljørisiko så lenge slam også benyttes. Men før noe slikt utføres bør man ha svært god oversikt over sannsynlige følger. Både undersøkelser i felt, med andre arter og forsøk over lang tid bør gjennomføres. Det er viktig at forurensningene i gruveavgang, biokull og slam ikke overføres i næringskjeden i stor grad. Dette bør være et vilkår ved revegetering eller annen utbedring av gruveponier.

6. Referanser

- Aasen, I. (1997). *Mangelsjukdomar og andre ernæringsforstyrningar hos kulturplanter: årsaker - symptom - rådgerder*. Oslo: Landbruksforlaget.
- Anke, M. K. (2004). Transfer of Macro, Trace and Ultratrace Elements in the Food Chain. I: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. & Stoeppler, M. (red.) *Elements and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*, s. 3 b. Weinheim: Wiley-VCH.
- Arai, Y. (2010). Arsenic and antimony. I: Hooda, P. S. (red.) *Trace elements in soils*, s. XIX, 596 s. Chichester: Wiley-Blackwell.
- Beesley, L., Moreno-Jimenez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson, B. & Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159 (12): 3269-3282.
- Boliden. (2011). *Welcome to the Aitik open pit mine*. www.boliden.com, http://www.boliden.com/Documents/Press/Publications/Broschures/Aitik_folder_eng_.pdf. 2 s.
- Borgeraas, O. C. (2010). *AHSA renseanlegg*: AHSA IKS.
- Boss, C. B. & Freedon, K. J. (1997). *Concepts, Instrumentation and Technologies in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 2. utg.: Perkin Elmer. 125 s.
- Bradshaw, A. (2000). The use of natural processes in reclamation — advantages and difficulties. *Landscape and Urban Planning*, 51 (2–4): 89-100.
- Brady, N. C. & Weil, R. R. (2004). *Elements of the nature and properties of soils*. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall. 606 s.
- Bridgwater, A. V., Meier, D. & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30 (12): 1479-1493.
- Brown, R. (2009). Biochar Production Technology. I: Lehmann, J. & Joseph, S. (red.) *Biochar for environmental management: science and technology*. London: Earthscan.
- Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A. & Joseph, S. (2007). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45 (8): 629-634.
- Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A. & Joseph, S. (2008). Using poultry litter biochars as soil amendments. *Soil Research*, 46 (5): 437-444.
- Dixit, S. & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, 37 (18): 4182-4189.

- Downie, A., Crosky, A. & Munroe, P. (2009). Physical properties of biochar. I: Lehmann, J. & Joseph, S. (red.) *Biochar for environmental management: science and technology*, s. XXXII, 416 s. London: Earthscan.
- Emons, H., Fajgelj, A., van der Veen, A. M. H. & Watters, R. (2006). New definitions on reference materials. *Accreditation and Quality Assurance*, 10 (10): 576-578.
- Fellet, G., Marchiol, L., Delle Vedove, G. & Peressotti, A. (2011). Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere*, 83 (9): 1262-1267.
- Ferguson, J. F. & Gavis, J. (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research*, 6: 1259-1274.
- Forsberg, L. S. (2008). *Reclamation of copper mine tailings using sewage sludge*. Uppsala: Sveriges lantbruksuniversitet.
- Forsberg, L. S., Kleja, D. B., Greger, M. & Ledin, S. (2009). Effects of sewage sludge on solution chemistry and plant uptake of Cu in sulphide mine tailings at different weathering stages. *Applied Geochemistry*, 24 (3): 475-482.
- Fowles, M. (2007). Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy. *Biomass and Bioenergy*, 31 (6): 426-432.
- Gebel, T. (1997). Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-Biological Interactions*, 107 (3): 131-144.
- Glaser, B., Lehmann, J. & Zech, W. (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. *Biology and Fertility of Soils*, 35 (4): 219-230.
- Gleyzes, C., Tellier, S. & Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 21 (6-7): 451-467.
- Hansen, H. J. & Danielsberg, A. (2009). *Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn*. Oslo: Klif.
- Haraldsen, T. K., Grønlund, A., Sæbø, A., Pedersen, P. A. & Enzensberger, T. (2005). *Brukerveiledning for kompost og slam i grøntanlegg*: FAGUS – Faglig utviklingssenter for grøntanleggssektoren.
- Harris, D. C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis*. 8. utg.: W. H. Freeman and Company. 719 s.
- 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.

- Hata, T., Bronsveld, P. M., Vystavel, T., Kooi, B. J., De Hosson, J. H. M., Kakitani, T., Otono, A. & Imamura, Y. (2003). Electron microscopic study on pyrolysis of CCA (chromium, copper and arsenic oxide)-treated wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-9: 635-643.
- Havlin, J. L., Beaton, J. D., Tisdale, S. L. & Nelson, W. L. (2005). *Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management*. New Jersey: Pearson. 515 s.
- Helsen, L., Van den Bulck, E., Van den Broeck, K. & Vandecasteele, C. (1997). Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood waste: Chemical determination and statistical analysis of metal input and output; mass balances. *Waste Management*, 17 (1): 79-86.
- Helsen, L. & Van den Bulck, E. (2005). Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. *Environmental Pollution*, 134 (2): 301-314.
- Hildonen, H. V. (2010). *Plantetilgjengelighet av kobber, krom og arsen i jord gjødslet med askeresten fra CCA-impregnert og mikrobølgepyrolysert trevirke*. Masteroppgave. Ås: Universitetet for miljø- og biovitenskap. 75 s.
- Hooda, P. S. (2010). Assessing Bioavailability of Soil Trace Elements. I: Hooda, P. S. (red.) *Trace Elements in Soils*, s. 227-265: John Wiley & Sons, Ltd.
- Hough, R. L. (2010). Copper and Lead. I: Hooda, P. S. (red.) *Trace Elements in Soils*, s. 441-460: John Wiley & Sons, Ltd.
- IPE. (u. d.). *Reference plant samples certificate of analysis*: Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University.
- Jain, A., Raven, K. P. & Loeppert, R. H. (1999). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environmental Science & Technology*, 33 (8): 1179-1184.
- Jensen, K. A. (2011a). *Induktivt koblet plasma massespektrometri*. Ås: Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for Miljø- og Biovitenskap. 10 s.
- Jensen, K. A. (2011b). *Lukket dekomponering med Ultraclave. Laboratorieøving 6 i KJM240 Analytisk kjemi*. Ås: Universitetet for miljø- og biovitenskap.
- Jiang, W., Zhang, S., Shan, X.-q., Feng, M., Zhu, Y.-G. & McLaren, R. G. (2005). Adsorption of arsenate on soils. Part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physiochemical properties using 16 Chinese soils. *Environmental Pollution*, 138 (2): 285-289.

- Jones, D. L., Rousk, J., Edwards-Jones, G., DeLuca, T. H. & Murphy, D. V. (2012). Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. *Soil Biology & Biochemistry*, 45: 113-124.
- Jord- och skogsbruksministeriet. (2011). *Jord- och skogsbruksministeriets förordning om gödsel-fabrikat*. Helsinki. 30 s.
- Joseph, S. D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C. H., Hook, J., van Zwieten, L., Kimber, S., Cowie, A., Singh, B. P., et al. (2010). An investigation into the reactions of biochar in soil. *Australian Journal of Soil Research*, 48 (6-7): 501-515.
- Kabata-Pendias, A. & Sadurski, W. (2004). Trace Elements and Compounds in Soil. I: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. & Stoepler, M. (red.) *Elements and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*, s. 3 b. Weinheim: Wiley-VCH.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*. 4. utg.: CRC Press, Taylor & Francis Group. 520 s.
- Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T. & Imamura, Y. (2004). Two possible pathways for the release of arsenic during pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. *Journal of Hazardous Materials*, 113 (1-3): 247-252.
- Kemira Chemicals AS. (2010). *Kemira AVR*: Kemira Chemicals AS.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A. & Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management*, 28 (1): 215-225.
- Kumpiene, J. (2010). Trace Element Immobilization in Soil Using Amendments. I: Hooda, P. S. (red.) *Trace Elements in Soils*, s. 596: John Wiley & Sons Ltd.
- Ledin, S. (2006). Metoder för växtetablering på sandmagasinet vid Aitik. Uppsala: Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för markvetenskap, Avdelningen för hydroteknik.
- Lehmann, J., Gaunt, J. & Rondon, M. (2006). Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11: 403-427.
- Lehmann, J. & Joseph, S. (2009). Biochar for environmental management: An introduction. I: Lehmann, J. & Joseph, S. (red.) *Biochar for environmental management: science and technology*, s. XXXII, 416 s. London: Earthscan.
- Lian, R. (2012). *Avløpsslam og biokull fra returtrevirke som jordforbedringsmidler i avgangsmasser fra gruvedrift - Effekt på mobilitet av og planteopptak av kobber, krom, arsen og nikkel*. Ås: Universitetet for miljø- og biovitenskap.

- Lindvall, M. & Eriksson, N. (2003). *Investigations of Weathering Properties of Tailings Sand from Boliden's Aitik Copper Mine, Sweden – A Summary of twelve Years of Investigations*. The sixth international conference on acid rock drainage (ICARD), 12.-18. juli 2003, Cairns.
- Lohne, S. (2009). *Metodeutvikling på ICP-OES*. Ås: Universitetet for Miljø- og Biovitenskap. 5 s.
- Lohne, S. (2011). *Personlig meddelelse*. Ås.
- Lombi, E., Hamon, R. E., Wieshammer, G., McLaughlin, M. J. & McGrath, S. P. (2004). Assessment of the Use of Industrial By-Products to Remediate a Copper- and Arsenic-Contaminated Soil. *J. Environ. Qual.*, 33 (3): 902-910.
- Lovdata. (2002). *Forskrift om fôrvarer*.
- Lovdata. (2003). *Forskrift om gjødselvarer mv. av organisk opphav*.
- Ma, Y. & Hooda, P. S. (2010). Chromium, Nickel and Cobalt. I: *Trace Elements in Soils*, s. 461-479: John Wiley & Sons, Ltd.
- Maddocks, G., Lin, C. & McConchie, D. (2004). Effects of Bauxsol™ and biosolids on soil conditions of acid-generating mine spoil for plant growth. *Environmental Pollution*, 127 (2): 157-167.
- McBride, M. B. (2003). Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? *Advances in Environmental Research*, 8 (1): 5-19.
- 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.
- NBS. (1982). *Certificate of Analysis, SRM 1646 Estuarine Sediment*. Washington DC: National Bureau of Standards.
- Ng, J., Gomez-Camirero, A., Howe, P., Hughes, M., Kenyon, E., Lewis, D. R., Moore, M., Aitio, A. & Becking, G. (2001). Environmental Health Criteria 224: Arsenic and arsenic compounds. Genève: World Health Organization.
- NIST. (2008). *Certificate of Analysis Standard Reference Material 1570a Trace Elements in Spinach Leaves*. Gaithersburg: National Institute of Standards & Technology.
- Poschenrieder, C., Bech, J., Llugany, M., Pace, A., Fenes, E. & Barcelo, J. (2001). Copper in plant species in a copper gradient in Catalonia (North East Spain) and their potential for phytoremediation. *Plant and Soil*, 230 (2): 247-256.

- Rindal, B. B. (2007). *Mikrobølgpyrolyse 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.
- Sheppard, S. C. (1992). *Summary of phytotoxic levels of soil arsenic*. (Article). 539-550 s.
- Shiralipour, A., Ma, L. Q. & Cao, R. X. (2002). Effects of compost on arsenic leachability in soils and arsenic uptake by a fern. Gainesville, Florida: University of Florida. 39 s.
- Singh, R. P. & Agrawal, M. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*, 28 (2): 347-358.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. 6. utg.: Thomson Brooks/Cole. 1039 s.
- SLU. (1995a). *Certificate, Energy Grass (Phalaris arundinaceae L.), Reference material NJV 94-5*. Umeå: Department of Agricultural Research for Northern Sweden, Swedish University of Agricultural Sciences.
- SLU. (1995b). *Certificate, Wood fuel reference material NJV 94-5*. Umeå: Department of Agricultural Research for Northern Sweden, Swedish University of Agricultural Sciences.
- Smith, E., Naidu, R. & Alston, A. M. (1998). Arsenic in the Soil Environment: A Review. I: Donald, L. S. (red.) b. Volume 64 *Advances in Agronomy*, s. 149-195: Academic Press.
- Statens forurensningstilsyn. (2003). *Bruk og avfallsbehandling av impregnert trevirke*. Oslo. Tilgjengelig fra: <http://www.klif.no/publikasjoner/kjemikalier/1944/ta1944.html#impregnert> (lest 31.03.2012).
- Steinbeiss, S., Gleixner, G. & Antonietti, M. (2009). Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 41 (6): 1301-1310.
- Stjernman Forsberg, L. & Ledin, S. (2003). Effects of Iron Precipitation and Organic Amendments on Porosity and Penetrability in Sulphide Mine Tailings. *Water, Air, & Soil Pollution*, 142 (1): 395-408.
- Stoeppler, M. (2004). Arsenic. I: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. & Stoeppler, M. (red.) *Elements and Their Compounds in the Environment*, s. 1321-1364: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L. G., Muntau, H., Van Leeuwen, H. P. & Lobinski, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72 (8): 1453-1470.
- The Commission of the European Communities. (2009). *Commission Directive 2009/141/EC of 23 November 2009 amending Annex I to Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council*

as regards maximum levels for arsenic, theobromine, *Datura sp.*, *Ricinus communis L.*, *Croton tiglium L.* and *Abrus precatorius L.*: Official Journal of the European Union.

- Tordoff, G. M., Baker, A. J. M. & Willis, A. J. (2000). Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere*, 41 (1-2): 219-228.
- Uchimiya, M., Lima, I. M., Klasson, K. T. & Wartelle, L. H. (2010). Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. *Chemosphere*, 80 (8): 935-940.
- University of Arizona. (1998). *Arizona master gardener manual*: Arizona Cooperative Extension. Tilgjengelig fra: <http://ag.arizona.edu/pubs/garden/mg/index.html> (lest 11.05.2012).
- Van den Broeck, K., Helsen, L., Vandecasteele, C. & Van den Bulck, E. (1997). Determination and Characterisation of Copper, Chromium and Arsenic in Chromated Copper Arsenate (CCA) Treated Wood and Its Pyrolysis Residues by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analyst*, 122 (7): 695-700.
- Vangronsveld, J., Van Assche, F. & Clijsters, H. (1995). Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: In situ metal immobilization and revegetation. *Environmental Pollution*, 87 (1): 51-59.
- Vangronsveld, J., Herzig, R., Weyens, N., Boulet, J., Adriaensen, K., Ruttens, A., Thewys, T., Vassilev, A., Meers, E., Nehnevajova, E., et al. (2009). Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environmental Science and Pollution Research*, 16 (7): 765-794.
- VanLoon, G. W. & Duffy, S. J. (2005). *Environmental chemistry: a global perspective*. Oxford: Oxford University Press. 515 s.
- Vik, E. A. (1999). *Veiledning om risikovurdering av forurenset grunn*. Veiledning, b. 99:01a. Oslo: SFT. 103 s.
- Wilson, S. C., Lockwood, P. V., Ashley, P. M. & Tighe, M. (2010). The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution*, 158 (5): 1169-1181.
- WSC. (2004). *Certificate of Certified Reference Materials NCS DC 73319 - NCS DC 73326 Soil*. Beijing, China: China National Analysis Center for Iron and Steel.
- WSC. (2008). *Certificate of Certified Reference Material NCS DC 73348 Bush Twigs and Leaves*. Beijing: China National Analysis Center for Iron and Steel.

Zhao, F. J., Ma, J. F., Meharg, A. A. & McGrath, S. P. (2009). Arsenic uptake and metabolism in plants. *New Phytologist*, 181 (4): 777-794.

Øien, A. & Krogstad, T. (1989). *Jordanalyser I. Teori om metoder og apparatur*. Ås: Institutt for jordfag, Norges Landbrukshøgskole.

Vedlegg

Vedlegg 1. Instrumenter, utstyr og materialer benyttet særlig ved forbehandling av trevirke (FT) og tillaging av biokull (TB)

| Instrument, materiale og utstyr | Produsent/Leverandør | Anvendelse |
|--|---|-------------------|
| Tørkeskap Vollebekk | | FT |
| Sag, Skog og landskap | | FT |
| Kvern med 2,0 mm sikt | Fritsch | FT |
| Slegge | | FT |
| Porselensmorter med pistill | | FT, TB, TV |
| Plastbakker | | FT |
| Hørselsvern | | FT |
| Plasttrakt | | TB, TV, SE |
| Glassflasker 1 L | Pyrex og Duran | TB |
| Mikrobølgeovn, frekvens 2450 Hz | CEM Max | TB |
| Pyrolyseanlegg | Anlegg bygget ved UMB, Ås (Rindal et al. 2007) | TB |
| Plastposer med zip-lock | | TB |
| Vinylhansker | VWR | TB, TV, FA, SE |

Vedlegg 2. Instrumenter, utstyr og materialer benyttet ved særlig ved tillaging av vekstmedie (TV) og vekstforsøk (VF)

| Instrument, materiale og utstyr | Produsent/Leverandør | Anvendelse |
|---|-----------------------------|-------------------|
| Powercap maske | JSP | TV |
| Tørkeskap stort | CTC Wascator | TV |
| Sikt i rustfritt stål, 2 mm masker | | TV |
| Porselensmorter | | TV |
| Spade | | TV |
| Toppvekt med 2 desimaler | Sartorius | TV |
| Filtermaske 3M | PCT | TV, FA |
| Plastbakke | | TV |
| Kalsiumkarbonat, CaCO ₃ | | TV |
| Borgjødssel | | VF |
| Syltebeger 3,5 L | Ejers plastemballasje A/S | TV, VF |
| Siltjord | | TV |
| Roterende trammel | | TV |
| CaCO ₃ Pro Analyti | Merck | TV |
| Frø av <i>Lolium multiflorum</i> (Barpluto) | | VF |
| Ca(NO ₃) ₂ (12 g N/L) | UMB | VF |
| K ₂ SO ₄ (12 g K/L) | UMB | VF |
| Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (3 g P/L) | UMB | VF |
| Na ₂ B ₄ O ₇ (0,25 g st/L) | UMB | VF |
| Stor glassflaske med kork | | TV |
| Toppvekt (200 g - 15 kg) | Berkel A/S | VF |
| Gråpapir | | TV, SE |
| Roterende trommel | | TV, TB |

Vedlegg 3. Instrumenter, utstyr og materialer benyttet særlig ved forbehandling og analyse av prøver (FA), og ved sekvensiell ekstraksjon (SE)

| Instrument, materiale og utstyr | Produsent/Leverandør | Anvendelse |
|--|-----------------------------|-------------------|
| Tørkeskap | Termaks | FA |
| Kulemølle | Fritsch | FA |
| Agatmorter RM 200 | Retsch | FA |
| Tørkeskap | Binder | VF, SE |
| Trykkluftpistol | | TB, TV, FA |
| Tablettglass med lokk 50 ml | PLM | FA |
| Plastbakke | | FT |
| Saks i rustfritt stål | | FA |
| Papirposer | | FA |
| UltraClave 3 | Milestone | FA |
| Posisjonsbeholdere i teflon | Milestone | FA |
| Toppvekt med 3 desimaler | Sartorius | FA |
| Elektronisk pipetter | BioHit | FA |
| 50 ml polyeten sentrifugerør | VWR | FA |
| Toppvekt med 3 desimaler | Sartorius | FA |
| Optima 5300 DV | Perkin Elmer | FA |
| Sciex Elan 6000 | Perkin Elmer | FA |
| Prøveveksler AS 90 | Perkin Elmer | FA |
| SA 720 pH-meter med ROSS kombinasjonselektrode | Orion | FA |
| Elektronmikroskop EVO-50-EP | Zeiss | FA |
| Sputter coater: Polaron SC 7640 | Quorum Technologies | FA |
| Kvern med 2 mm sikt. DFH48, 95 watt, 6000 upm | Culatti | FA |
| Vortexmikser, 100-2400 1/min | VWR | SE |
| Sylindrisk jordprøvetaker | | FA |
| Begerglass i plast med lokk | | FA |
| Elektroniske pipetter (100-5000 µl) | BioHit | FA |
| Pipetter 1-5 ml og 100-1000 µl | Thermo | FA |
| Sandbad ST82 100 W, 300 °C. | LHG | SE |
| Varmebad SUB28 (5-99 °C) | Grant | SE |
| Ristebord SM25 | Edmund Bühler | SE |
| Pappbeiger | | SE |

| | | |
|----------------------------------|------------|----|
| Rundfilter 589/3 | Whatman | SE |
| Ultralydbad Elma® 660/H . 35 kHz | Transsonic | SE |

Vedlegg 4. Kjemikalier og gasser som er brukt i forsøket, benyttet ved forbehandling og analyse av prøver (FA) og sekvensiell ekstraksjon (SE)

| Kjemikalie/gass | Konsentrasjon | Kvalitet | Produsent | Anvendelse |
|---|----------------------------|-------------------------|------------------------------|------------|
| Hydrogenperoksid, H ₂ O ₂ | 30% (vekt/vekt) | Pro analysi | Merck | FA |
| Svovelsyre, H ₂ SO ₄ | 96% (vekt/vekt) | Pro analysi | Merck | FA |
| Salpetersyre, HNO ₃ | Minimum 65% (vekt/vekt) | Sub boiled ultrapure | IPM, destillert fra Merck | FA |
| Flussyre, HF | 30 % (vekt/volum) | Pro analysi | Merck | FA |
| Borsyre, H ₃ BO ₄ | Konsentrert | Pro analysi | Merck | FA |
| Nitrogengass, N ₂ | | 2,6 | Yara | FA |
| Magnesiumklorid, MgCl ₂ | | Pro analysi | Merck | SE |
| Natriumacetat, CH ₃ COONa | | Pro analysi | Merck | SE |
| Hydroksylamin, NH ₂ OH•HCl | | Puriss | Fluko | SE |
| Eddiksyre, CH ₃ COOH | 99,7 % | Pro analysi | REIDEL-DE HAEN | SE |
| Ammoniumacetat, CH ₃ COONH ₄ | | Pro analysi | Merck | SE |
| Natriumbikarbonat, NaHCO ₃ | | Pro analysi | Kebo | SE |
| Kaliumhydroksid, KOH | | | Titrisol | SE |
| Saltsyre, HCl | | | | SE |

Vedlegg 5. Sertifiserte referansematerialer benyttet i arbeidet

| Navn | Produsent |
|---|------------------|
| NCS DC 73348 Bush Twigs and Leaves | WSC (WSC 2008) |
| NJV 94-4 Energy Grass | SLU (SLU 1995a) |
| B227 Wheat (straw) | IPE (IPE u. d.) |
| 1570a, Trace elements in spinach leaves | NIST (NIST 2008) |
| NJV 94-5 Wood Fuel | SLU (SLU 1995b) |
| 1646, Estuarine Sediment | NBS (NBS 1982) |
| NCS DC 73324 Soil | WSC (WSC 2004) |
| NCS DC 73325 Soil | WSC (WSC 2004) |

Vedlegg 6. Oversikt over hvilke grunnstoffer som bestemt ved hjelp av henholdsvis ICP-MS og ICP-OES

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

Vedlegg 7. Oversikt over forsøksoppsett potteforsøk

| Potte | Vekt avgang (g) | Vekt slam (g) | Total vekt biokull (g) | Vekt CCA- biokull (g) | Vekt rent biokull | Merknad |
|--------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------------------|
| 1 | 3100 | 648 | 0 | 0 | 0 | Uten biokull |
| 2 | 2906 | 607 | 75 | 0 | 75 | |
| 3 | 2906 | 607 | 75 | 37,5 | 37,5 | |
| 4 | 2906 | 607 | 75 | 75 | 0 | |
| 5 | 2906 | 607 | 75 | 75 | 0 | Til presisjon |
| 6 | 2906 | 607 | 75 | 75 | 0 | Til presisjon |
| 7 | 2906 | 607 | 75 | 75 | 0 | Til presisjon |
| 8 | 2906 | 607 | 75 | 75 | 0 | Til presisjon |
| 9 | 2906 | 607 | 75 | 75 | 0 | Med bor |
| 10 | 2906 | 607 | 75 | 75 | 0 | Halv mengde fosfor |
| 11 | 4152 | 0 | 75 | 75 | 0 | Uten slam |
| 12 | Jord (1904) | 607 | 75 | 75 | 0 | Uten avgang |
| 13 | 2713 | 567 | 150 | 0 | 150 | |
| 14 | 2713 | 567 | 150 | 75 | 75 | |
| 15 | 2713 | 567 | 150 | 150 | 0 | |
| 16 | 2519 | 526 | 225 | 0 | 225 | |
| 17 | 2519 | 526 | 225 | 112,5 | 112,5 | |
| 18 | 2519 | 526 | 225 | 225 | 0 | |
| 19 | 2906 | 607 | 75 | 75 | 0 | Med kalking |
| 20 | 2906 | 607 | 75 | 75 | 0 | Uten innblanding |
| 21 | 3529 | 304 | 75 | 75 | 0 | Halv slammengde |

Vedlegg 8. Innhold av grunnstoffer i flis og biokull dekomponert med HNO₃

| Grunnstoff | Benevning | Flis ren | Flis CCA | Biokull rent | Biokull CCA |
|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|------------------------|
| As | g/kg | <LOQ | 2,6 | <LOQ | 6,80 |
| B | g/kg | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ |
| Ca | g/kg | 1,20 | 0,59 | 4,9 | 1,80 |
| Cr | g/kg | <LOQ | 1,85 | <LOQ | 5,69 |
| Cu | g/kg | <LOQ | 1,52 | 0,003 | 4,42 |
| Fe | g/kg | 0,089 | 0,048 | 0,5 | 0,16 |
| K | g/kg | 0,38 | 0,088 | 1,47 | 0,327 |
| Mg | g/kg | 0,16 | 0,11 | 0,8 | 0,32 |
| Mn | g/kg | 0,09 | 0,093 | 0,32 | 0,28 |
| Na | g/kg | 0,019 | 0,033 | 0,08 | 0,115 |
| Ni | g/kg | <LOQ | 0,004 | 0,0007 | 0,014 |
| P | g/kg | 0,034 | <LOQ | 0,13 | <LOQ |
| S | g/kg | 0,055 | 0,17 | 0,075 | 0,381 |
| Zn | g/kg | 0,010 | 0,021 | 0,037 | 0,071 |