



Noregs miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgåve 2017 60 stp
Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning, MINA

Frå jord til bord – følgjer tungmetallet med i kornet?

- **Om type jord, pH, organisk materiale og bindingsstyrke i jorda påverkar opptaket av As, Cd, Ni, Pb og U i korn**

From farm to table – do heavy metals tag along?

- Whether soil, pH, organic matter and bond strength in soil affect the uptake of As, Cd, Ni, Pb and U in grain

Marta Sofie Norheim Tvetene
Miljøkjemi

Samandrag

Somme jordbruksområde inneheld mykje alunskifer, ein bergart som gjev opphav til fruktbart jordsmonn, men det har høgare tungmetallkonsentrasjonar enn andre jordsmonn. Tungmetall kan vere skadelege for menneske, til dømes kan kadmium gje nyreskadar og arsen kan føre til hudkreft. Denne studien skulle vurdere om alunskiferjord i større grad enn andre jordsmonn overførte tungmetalla arsen (As), kadmium (Cd), nikkel (Ni), bly (Pb) og uran (U) til kornet. Det var òg av interesse å sjå om pH, bindingsstyrke og mengda organisk materiale i jorda påverka kornet sitt tungmetalloptak.

Prøvene vart samla inn i Stange kommune, Hedmark; eit område med mange jordsmonn, mellom anna alunskiferjord. I tillegg vart det henta nokre prøver frå Ås, der overflatejorda var utan alunskifer. Prøvene vart dekomponert med mikrobølgjeteknikk (Milestone UltraClave) og analysert med induktivt koplta plasma – massespektrometri (ICP-MS, Agilent 8800 QQQ) før totalkonsentrasjonen til tungmetalla vart rekna ut i mg/kg tørrvekt. Overføring frå jord til planter vart rekna ut som tungmetallkonsentrasjonen i kornet (mg/kg) delt på tungmetallkonsentrasjonen i tilhøyrande jordprøve (mg/kg). Nokre jordprøver vart vege opp i våtvekt og nytta til sekvensiell ekstraksjon. Denne metoden indikerer tungmetallet si bindingsstyrke i jorda, og dermed kor stor del av totalkonsentrasjonen til tungmetallet som er potensielt mobilt og biotilgjengeleg. Desse fraksjonane vart òg målt på ICP-MS før konsentrasjonen vart rekna ut i mg/kg. Det vart òg målt pH og mengd organisk materiale for jordprøvene, sistnemnde vart gjort ved glødetap (550 °C).

Arsen, Cd, Ni, Pb og U var alle kvantifiserbare i jordprøvene (N = 24). Arsen, Cd og Ni var òg kvantifiserbart i plantene (N = 24). Det var kvantifiserbare mengder U i seks kornprøver og Pb var ikkje kvantifiserbart i nokon planteprøver. Nøyaktigheita var god for ICP-MS, då grunnstoffa som vart analysert, anten trefte innanfor eller rett ved grenseverdiane for referansemateriala.

Einaste unntaket var As-konsentrasjonen i eitt av jordreferansemateriala, som var for langt under sertifisert referanseintervall til at resultatet vitna om god nøyaktigheit for jordprøvene. Sidan det dermed er usikkert om nokre av jordsmonna underrapporterer As, må resultata verte kritisk vurdert. Metodepresisjonen var god for sekvensiell ekstraksjon. Presisjonen for jord- og kornprøvene som vart dekomponert før ICP-MS-analyse vart ikkje vurdert på ein tilfredsstillande måte. I staden for fleire parallelar av same prøve, vart ulike prøver frå same jorde brukt som

parallellar. Dette gav dårleg grunnlag for å vurdere metodepresisjonen. Basert på dette vart presisjonen vurdert som dårleg.

Av jordsmonna hadde alunskiferjord høgast konsentrasjonar av As, Cd, Ni, Pb og U. Men alunskiferjorda hadde ikkje ein signifikant høgare overføringsfaktor av As, Cd, Ni, Pb eller U til korn enn andre jordsmonn. Kalkjord hadde derimot signifikant høgare overføringsfaktor av Ni til 6-radsbygg enn alunskiferjord. pH hadde tilsynelatande ingen samanheng med As- og U-konsentrasjonen i korn, men var negativt korrelert med Cd- og Ni-konsentrasjonen i korn. Ei auke i pH såg dermed ut til å redusere overføringsfaktoren for Cd og Ni. Tidlegare forskning har dokumentert at skilnaden berre er signifikant i pH-sjiktet 5.5 – 6.5, dette vart ikkje stadfesta i dette forsøket. Det låge talet på prøver kan vere årsaka til at det ikkje var mogleg å påvise signifikante skilnadar i pH-sjiktet 5.5 – 6.5. Tungmetallet si bindingsstyrke i jorda, og dermed biotilgjengelegheit, påverka overføringsfaktoren. Resultata frå sekvensiell ekstraksjon synte at Cd var det mest biotilgjengelege tungmetallet, og overføringsfaktoren frå jord til korn var størst for Cd. Over halvparten av prøvene hadde ein større overføringsfaktor for Cd enn 0.10, berre éi prøve hadde ein overføringsfaktor over 0.10 for eit anna tungmetall (Ni frå alunskiferjord til havre). Organisk materiale hadde ein signifikant verknad på Cd- og Ni-opptaket til 6-radsbygg dyrka på kalkjord. Auka mengd organisk materiale reduserte opptaket. Korn dyrka på myrjord (40.8 – 47.8 % organisk materiale) hadde lågare Ni-konsentrasjonar enn korn dyrka på jord med mindre organisk materiale (4.2 – 15.0 %). Denne tendensen var òg synleg for Cd-opptaket, men ikkje like tydeleg som hjå Ni-opptaket. Hjå andre tungmetall var denne tendensen ikkje synleg. Bly var ikkje kvantifiserbart i forsøket, det er difor uvisst om pH og mengd organisk materiale i jorda påverkar overføringsfaktoren til Pb.

Grunna for få prøver var det sjeldan grunnlag til å oppdage statistisk signifikans. Det er dermed tilrådeleg å gjennomføre same forsøk med fleire parallellar, slik at eventuelle funn i dette forsøket kan verte etterprøvd.

Uavhengig av jordsmonn, inneheldt kornet sjeldan skadelege mengder As, Cd, Ni, Pb eller U, so det er lite sannsynleg at forbrukarane får i seg for store mengder av desse over tid. Det var likevel nokre få kornprøver som inneheldt so høge Cd- og/eller Ni-konsentrasjonar at det er tilrådeleg med vidare forskning på desse kornslaga. Dette for å avdekke om prøvene var kontaminerte eller om kornet faktisk inneheldt so høge konsentrasjonar av Cd og/eller Ni.

Abstract

Some agricultural areas are rich in alum shale, a rock that yields fertile soil. However, this soil also contains higher concentrations of heavy metals than other soils. Heavy metals can be harmful to humans, e.g., cadmium could lead to kidney failure and arsenic may cause skin cancer. This thesis assessed whether alum shale transferred more of the heavy metals arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni), lead (Pb) and uranium (U) to food crops than other soils. It was also of interest to see if the grain absorbed more heavy metals from the soil due to factors such as pH, bond strength and the amount of organic matter in the soil.

The samples were gathered in Stange, Hedmark; an area with many different soils, among others alum shale soil. There were also gathered samples from Ås, where the surface soil is not in contact with the underlying rock. The samples were digested using microwaves (Milestone UltraClave), analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, Agilent 8800 QQQ) before the total concentration of the heavy metal was calculated in mg/kg dry weight. The transfer from soil to plant was calculated as the heavy metal concentration in the grain (mg/kg) divided by the heavy metal concentration in the corresponding soil sample (mg/kg). Some soil samples were selected for sequential extraction and weighed in fresh weight. This method indicates how strongly the heavy metal is bound to the soil and thus how much of the heavy metal's total concentration is potentially mobile and bioavailable. These results were also measured on ICP-MS before the concentration was calculated in mg/kg. The pH and amount of organic matter were also measured for all soil samples, the latter by conducting loss on ignition (550 °C).

Arsenic, Cd, Ni, Pb and U were all quantifiable in soil samples (N = 24). Arsenic, Cd and Ni were also quantifiable in the plants (N = 24). Uranium was quantifiable in six grain samples and Pb was not quantifiable in the plants at all. Accuracy was good for ICP-MS, as the elements analysed either occurred within or near the certified values for the reference materials. The only exception was the As concentration in one of the soil reference materials, which was too far below the certified range to be accepted as good accuracy for soil samples. Since it is uncertain whether any of the soils underreport As, the result data must be critically evaluated. The method precision was good for sequential extraction. The way the precision was assessed for soil and grain samples digested prior to ICP-MS analysis was not satisfactory. Instead of several parallels

of the same sample, different samples from the same field were used as parallels. This gave a poor basis to evaluate the method's precision. On this basis, the precision was considered poor.

Alum shale soil had the highest concentrations of As, Cd, Ni, Pb and U. But the alum shale soil did not have a significantly higher transfer factor of As, Cd, Ni, Pb or U to grain than other soils. Soil of limestone, on the other hand, had a significantly higher transfer factor of Ni to 6-row barley than alum shale soil. There was no correlation between pH and the concentrations of As and U in grain, but pH was negatively correlated with the concentrations of Cd and Ni in grain. An increase in pH thus reduced the transfer factor for Cd and Ni. Former research has shown that the difference is only significant when pH is between 5.5 and 6.5, but the difference was not significant in this thesis. The lack of significance could be due to the small sample size. The heavy metal's bond strength in soil, and thus bioavailability, affected the transfer factor. Results from sequential extraction implied that Cd was the most bioavailable heavy metal, and had the highest transfer factor from soil to grain. More than half of the samples had a higher transfer factor for Cd than 0.10, only one sample had a transfer factor of 0.10 for any other heavy metal (Ni from alum shale soil to oat). Organic matter affected the uptake of Cd and Ni in 6-row barley grown from limestone soil significantly. An increase in organic matter decreased the uptake. Grain cultivated from bog (40.8 – 47.8 % organic matter) had lower concentrations of Ni than grain cultivated from soil with less organic matter (4.2 – 15.0 %). This trend was also present for Cd, but not as visible as the Ni uptake. This trend was not visible for other heavy metals. Lead was not quantifiable in this experiment, it is therefore uncertain whether the pH and amount of organic matter in the soil affected the transfer factor of Pb.

There was rarely a basis to detect statistical significance due to few parallels. It is therefore recommended to carry out the same experiment with several parallels, so that any findings in this experiment can be verified.

Regardless of soil, the grain rarely contained harmful amounts of As, Cd, Ni, Pb or U, it is therefore unlikely that consumers will accumulate large amounts of these over time. However, a few samples contained such high Cd and/or Ni concentrations that further research on certain food crops is recommended. This to detect if the samples were contaminated or if the grain actually contains such high concentrations of Cd and/or Ni.

Forord

Denne masteroppgåva på 60 studiepoeng er avslutninga på ein toårig master i kjemi ved Fakultet for kjemi, bioteknologi og matvitskap (KBM) ved Noregs miljø- og biovitskaplege universitet (NMBU). Masteroppgåva høyrer til Fakultet for miljøvitskap og naturforvaltning (MINA), er eit samarbeidsprosjekt mellom Isotoplaboratoriet ved NMBU og Norsk institutt for bioøkonomi (NIBIO), og vart finansiert av NIBIO.

Tusen takk til hovudrettleiar professor Lindis Skipperud for all hjelp; frå svar på spørsmål til tilbakemelding på oppgåva. Tusen takk til tilleggsrettleiar professor Brit Salbu for tilbakemelding. Eg vil òg takke kontaktpersonen vår på NIBIO, seniorforskar Erik Joner. Takk for tilbakemelding og uvurderleg hjelp med jordsmonn og bergartar.

Takk til Marit Nandrup Pettersen, Solfrid Lohne, Karl Andreas Jensen, Marie Vollset og Lene Valle for all hjelpa og oppfølginga de gav meg i samband med laboratoriearbeidet. Og ikkje minst for at de alltid hadde tid til å svare om det var noko eg lurte på. Eg vil òg takke alle ved Isotoplaboratoriet for hjelp og gode samtalar i løpet av arbeidet med oppgåva.

Takk til familie, svigerfamilie og vener. De har bidrege med motivasjon, trøyst og mykje meir. Ikkje minst har de passa på at eg tok meg pausar frå skrivinga, so eg fekk nyte livet i denne tida òg. Takk til vener på lesesalen og alle dei gode samtalanane våre, og til vener som stelte i stand spelkveldar. Ein særleg takk går til Ingolf Eriksen og Per Ottar Bjørdalsbakke for korrekturlesing av oppgåva, til Solveig Karin Norheim Eriksen og Odd Erling Norheim Eriksen for tilbakemelding på samandraget og til Bernt Malme for nyttig fagstoff.

Ein spesiell takk til Sondre, min kjære mann, for all tilbakemelding, støtte, oppmuntring og motivasjon han har gjeve meg. Utan deg ville ikkje resultatet på langt nær vorte det same.

Marta Sofie Norheim Tvetene

Ås, august 2017

Innhald

Samandrag.....	I
Abstract.....	III
Forord.....	V
1 Innleiing	1
2 Teori.....	3
2.1 Alunskifer.....	3
2.2 Tungmetall	3
2.2.1 Arsen.....	3
2.2.2 Kadmium.....	4
2.2.3 Nikkel.....	5
2.2.4 Bly.....	5
2.2.5 Uran.....	6
2.3 Overføringsfaktor (transfer factor).....	6
2.4 Sekvensiell ekstraksjon	7
3 Material og metode	9
3.1 Presentasjon av feltområdet	9
3.2 Innsamling av prøver.....	10
3.3 Preparering av prøver	12
3.3.1 Jordprøver	12
3.3.2 Plantep prøver	12
3.4 Dekomponering.....	13
3.4.1 Jordprøver	13
3.4.2 Plantep prøver	13
3.4.3 Analyse ved hjelp av ICP-MS.....	14

3.5	Måling av pH, tørrstoff og glødetap for jordprøver	14
3.6	Sekvensiell ekstraksjon	15
3.6.1	Analyse av prøver frå sekvensiell ekstraksjon på ICP-MS.....	18
3.7	Instrument.....	20
3.7.1	UltraClave.....	20
3.7.2	ICP-MS	21
3.8	Bidrag til usikkerheit/feilkjelder	23
3.8.1	Dekomponering.....	23
3.8.2	Sekvensiell ekstraksjon.....	23
3.8.3	Tørking og glødetap.....	24
3.9	Dataanalysar og utrekningar.....	24
4	Resultat og diskusjon	26
4.1	Kvalitetssikring av resultat.....	26
4.2	Totalkonsentrasjon av tungmetall	29
4.2.1	Totalkonsentrasjon av tungmetall i jord	29
4.2.2	Totalkonsentrasjon av tungmetall i korn.....	34
4.3	Arsen: Overføring og mobilitet	39
4.4	Kadmium: Overføring og mobilitet.....	43
4.5	Nikkel: Overføring og mobilitet.....	47
4.6	Bly: Overføring og mobilitet.....	50
4.7	Uran: Overføring og mobilitet.....	52
5	Konklusjon.....	56
6	Forslag til vidare forskning.....	58
7	Kjeldekritikk	59
8	Referansar	60

Vedlegg A – Innvekt av jord- og kornprøver til dekomponering	68
Vedlegg B – Sertifiserte intervall for referansemateriala	70
Vedlegg C – Sekvensiell ekstraksjon, innvekt og resultat	71
Vedlegg D – Totalkonsentrasjon, resultat ICP-MS-analyse	72

1 Innleiing

Bergarten alunskifer forvitrar til god dyrkingsjord, og utgjer ein vesentleg del av den dyrka jorda i Hedmark (Singh et al. 1995). Men jord frå alunskifer inneheld ein del meir tungmetall og radioaktive stoff enn andre jordsmonn (Carstens 2014; Salbu et al. 2013; Statens strålevern 2012; Svartjord 2015). Det er uønskt at dette følgjer over i maten, då til dømes kadmium kan føre til beinskjørheit, medan arsen kan føre til hudkreft (Luster & Simeonova 2004; Wibetoe 2017b). Sidan ein del matplanter vert dyrka på jord med høge tungmetallkonsentrasjonar, er forskning på tungmetallkonsentrasjonen i korn relevant.

Fleire forskarar har analysert innhaldet av kadmium (Cd) i kveite (*Triticum aestivum* L.) og havre (*Avena sativa*) dyrka på alunskiferjord (He & Singh 1994; Narwal & Singh 1998; Singh et al. 1995), sidan Cd er skadeleg og alunskiferjord inneheld større mengder Cd enn andre jordsmonn. Men tungmetallkonsentrasjonen er ikkje den same i all alunskiferjord, og bøndene dyrkar ulike kornslag, som vil ha ulikt tungmetalloptak. Tungmetallet Cd er godt dokumentert fordi det er meir biotilgjengeleg enn til dømes arsen (As), bly (Pb), nikkel (Ni) og uran (U). Dette tyder ikkje at dei andre tungmetalla er mindre farlege. Kunnskapen om kor mykje korn tek opp av dei andre tungmetalla er mangelfull. I tillegg har andre forskarar i liten grad sett på kor stort tungmetalloptaket frå alunskiferjord er i forhold til andre jordsmonn. Det har vorte forska på tungmetallkonsentrasjonen i korn dyrka på alunskiferjord, men i desse studia vart det ikkje alltid sett i samanheng med tungmetallkonsentrasjonen i korn dyrka på anna jord.

Dette forsøket gjekk breiare ut og studerte tungmetalloptaket i fleire kornslag dyrka på alunskiferjord, til dømes bygg (*Hordeum vulgare* L.), då tidlegare forskning hadde fokusert meir på tungmetalloptaket i kveite og havre (Arnesen & Singh 1998; Eriksson 1990; Haghiri 1974; He & Singh 1994; Narwal & Singh 1998; Singh et al. 1995; Soriano-Disla et al. 2014). Masteroppgåva var ein del av prosjektet Alunskiferjord – Overføring av tungmetall og radionuklidar til mat (prosjektnr. 3303010058), som var finansiert av Norsk institutt for bioøkonomi (NIBIO) og var eit samarbeidsprosjekt mellom NIBIO og Isotoplaboratoriet ved Noregs miljø- og biovitenskaplege universitet (NMBU). Målet med prosjektet er å måle overføring frå jord til planter av ulike tungmetall som kan utgjere ein helseserisiko: Fyrst og fremst Cd, As, U, polonium-210 og radium-226. Oppe kring Hamar kan same gard ha fleire typar berggrunn,

deriblant alunskifer. Då det her vert dyrka mykje korn og grønsaker til menneskeleg føde på jordsmonn frå forvitra alunskifer, var dette området av særleg interesse for prosjektet.

Problemstillingar for oppgåva var:

- At alunskiferjord vil ha høgare overføringsfaktor for As, Cd, Ni, Pb og U frå jord til korn enn andre jordtypar.
- At overføringsfaktoren for utvalde tungmetall frå jord til korn vil variere etter pH, bindingsstyrke og innhaldet av organisk materiale i jorda.

Hovudmålet med masteroppgåva var å måle konsentrasjonen av As, Ni, Cd, Pb og U i jord og korn frå konvensjonelle gardsbruk innanfor same geografiske område. For å ha eit samanlikningsgrunnlag, vart det òg teke prøver frå eit område der jorda var utan alunskifer. Prøvene var teke frå ulike jordsmonn og ulike typar korn. Ved å rekne ut overføringsfaktoren var det mogleg å samanlikne tungmetalloptaket for same kornslag avhengig av jordsmonn og om ulike typar korn hadde ulikt opptak av tungmetall frå same jordsmonn. Då vart det mogleg å vurdere korleis pH, organisk materiale og bindingsstyrke påverka overføringsfaktoren.

2 Teori

2.1 Alunskifer

Alunskifer er ein form for svartskifer som inneheld fleire tungmetall, mellom anna As, Cd, Ni, Pb og U (Hauge 2010; Salbu et al. 2013; Statens strålevern 2012). Innhaldet av radioaktive stoff i alunskiferen er so høgt at Statens strålevern (2012) påpeiker at utgravne massar i mange tilfelle vil verte rekna som radioaktivt avfall. Alunskifer er ikkje eit problem so lenge det ligg under bakkenivå, men om det er mykje sulfid i alunskiferen som vert graven opp, kan sulfidet verte oksidert til svovelsyre (Hauge 2010; Statens strålevern 2012). Svovelsyra gjer at avrenninga frå alunskiferen vert sur, og ved låg pH vil uran og andre tungmetall verte løyst ut frå alunskiferen (Statens strålevern 2012). Ifølgje Carstens (2014) og artikkelen Svartjord (2015) gjev alunskifer og andre typar svartskifer opphav til eit fruktbart jordsmonn. Sidan landbruksjorda har vore i kontakt med luft i fleire tusenår, førekjem ikkje dei tidlegare nemnde reaksjonane utpå jordet og skapar ein farleg arbeidsplass for bonden. Men alunskiferjorda inneheld framleis mykje tungmetall som kan verte absorbert i kornet.

2.2 Tungmetall

Tungmetall vert definert som metall med større massetettleik enn 5 g/cm^3 (Tungmetaller 2009). Fleire tungmetall kan vere mikronæringsstoff, slik som Ni, medan andre er ikkje-essensielle næringsstoff. Dette er tilfellet for As, Cd, Pb og U, som i tillegg er giftige for menneske i høge konsentrasjonar. Dei kan førekome naturleg, slik som i alunskifer, eller til dømes vere eit restprodukt frå industrien. Både As, Cd, Ni, Pb og U finst i større eller mindre grad naturleg i jordskorpa. Fleire tungmetall har lang biologisk halveringstid, det vil seie tida det tek for kroppen å skilje ut halvparten av absorbert mengd tungmetall. Menneskekroppen kan dermed akkumulere skadelege mengder av eit tungmetall om det vert utsett for eksponeringskjelder over tid.

2.2.1 Arsen

Arsen er egentleg eit halvmetall, men grunna massetettleiken (5.73 g/cm^3) vert det ofte rekna som eit tungmetall og er difor inkludert i denne studien. Dei vanlegaste antropogene kjeldene for As er gruvedrift, forbrenning av fossile drivstoff og bruk av As-baserte plantevernmiddele (DalCorso 2012). Spesieringa til As avgjer kor godt dei binder seg til jordpartiklane og dermed kor biotilgjengeleg det er (Lægreid et al. 1999; Sheppard 1992). Dei fleste plantene har likevel

eit lågt opptak av As (Lægreid et al. 1999). Sjømat er menneska si største kjelde til As, men dette er organisk As som har låg giftigheit (Lægreid et al. 1999; Mattilsynet 2013). Det er berre sett ein grenseverdi for uorganisk As i ris, då det manglar pålitelege metodar for å fastsette uorganisk As i andre produkt (EFSA 2015). Rapporterte norske bakgrunnsverdiar for As i jord er 0.69 – 8.8 mg/kg (Beck & Jaques 1993). Normverdien for As i norsk jord er 8 mg/kg, som vil seie at As-konsentrasjonar under 8 mg/kg ikkje vert oppfatta som å utgjere nokon risiko for helse eller miljø (Statens forureiningstilsyn 2009). Alle normverdiane får konsentrasjonen gjeve i mg/kg tørrstoff. Normverdien tek ikkje omsyn til kor stor del av tungmetallet som er biotilgjengeleg, men for fastsettinga av normverdien til As er det teke omsyn til bakgrunnskonsentrasjonar for As i norsk jord.

Arsen er skadeleg mellom anna fordi det fører til oksidativt stress ved å skade redoks-sensitive signalmolekyl (Fridovich 1989). Dette skapar ein vond sirkel der oksidativt stress reduserer danninga av superoksid dismutase, som er eit metalloenzym som konverterer superoksidradikal til hydrogenperoksid. Dette fører til ei auka mengd radikal, som fører til meir oksidativt stress. Ifølgje Luster og Simeonova (2004) kan lenger tids eksponering for As mellom anna føre til urinvegskreft. Andre skadar kan vere kronisk bronkitt, diabetes, forstørra lever, høgt blodtrykk og spontanabort (Milton & Rahman 2002; Sirot et al. 2009; WHO 2010).

2.2.2 Kadmium

Menneske vert som oftast eksponert for Cd gjennom røyking og mat, men noko kan òg kome via luftforureining i form av drivstoff- og avfallsforbrenning (Lægreid et al. 1999; Sigel et al. 2012). Kadmium førekjem naturleg i gjødsel som inneheld fosfat, og større mengder Cd kan førekome naturleg i jordsmonnet, særleg i område rik på alunskifer (FHI 2015; Lægreid et al. 1999). Kadmium kjem i hovudsak inn i matkjeda gjennom planter, då det er sær sarsløyseleg og lett vert teken opp i plantene (Alloway 2013; DalCorso 2012). European Food Safety Authority (EFSA) har sett grensa for kor mykje Cd ein kan få i seg gjennom veka (tolerable weekly intake, TWI) til 2.5 µg/kg kroppsvekt (EFSA 2009). Rapporterte norske bakgrunnsverdiar for Cd i jord ligg på 0.17 – 1.7 mg/kg (Beck & Jaques 1993), medan normverdien for Cd ligg på 1.5 mg/kg (Statens forureiningstilsyn 2009).

Dei fleste Cd-sambindingane er akutt og kronisk giftige for både dyr og menneske. Den høge giftigheita skuldast delvis Cd sin kjemiske likskap med sink (Zn); eit essensielt grunnstoff

(Wibetoe 2017b). Grunna likskapen til Zn vert Cd lett teken opp i cella, men utan at det fyller Zn si viktige biologiske rolle i kroppen (Wibetoe 2017b). Kadmium vert akkumulert i levera og nyrene, og kan til dømes føreårsake nyreskadar, fosterskadar, auka risiko for hjartesyjukdom og kanskje kreft (Alloway 2013; Botkin & Keller 2011; Læg Reid et al. 1999; Sigel et al. 2012; Wibetoe 2017b). Då Cd har ei biologisk halveringstid på 10 til 30 år, har det lett for å verte akkumulert i kroppen (FHI 2015).

2.2.3 Nikkel

Ifølgje Tilset (u. å.) finst Ni i mange ulike bergartar og i dei fleste meteorittar. Dei fleste får i seg små mengder Ni gjennom mat og drikke, eller i form av luftboren Ni, til dømes i støv eller etter eit vulkanutbrott (Schmidt & Andren 1980). Antropogene kjelder står for ein stor del av Ni-utsleppa, til dømes pyrometallurgisk industri, stålproduksjon, kloakkslam og kolforbrenning (Ross 1994). EFSA har kome fram til eit tolerabelt dagleg inntak (TDI) for Ni på 2.8 µg/kg kroppsvekt (EFSA CONTAM 2015). Rapporterte norske bakgrunnsverdiar for Ni i jord er 3.0 - 19 mg/kg (Beck & Jaques 1993), medan normverdien for Ni ligg på 60 mg/kg (Statens forureiningstilsyn 2009).

Nikkel er eit essensielt mikronæringsstoff for menneske, samt fleire dyre- og planteartar, og er mellom anna til stades i fleire viktige enzym (Tilset u. å.). For høgt inntak av Ni kan derimot ha ein karsinogen effekt og i tillegg føre til mellom anna nikkelallergi, lungeembolisme og hjarteproblem (Mushak 1980; Tilset u. å.). Til samanlikning med andre inntaksvegar, har oralt inntak av Ni låg giftigheit, då det ser ut til at berre 1 – 2 % av Ni vert absorbert i mage-tarmkanalen (Mushak 1980). Nikkelsambindinga med høgast akutt giftigheit for menneske er nikkelkarbonyl, som ikkje representerer ein allmenn risiko, men er knytt til somme typar arbeid (Mushak 1980).

2.2.4 Bly

Bly førekjem naturleg i jordskorpa og menneske kan verte eksponert for Pb til dømes gjennom vulkanutbrott, men mesteparten av menneskeleg eksponering for Pb kjem frå antropogene kjelder. Dei fleste antropogene kjeldene til Pb er gruvedrift, industri, trafikk, søppelforbrenning og andre forbrenningsprosessar (DalCorso 2012; Wibetoe 2017a). Grenseverdien i våtvekt for Pb i korn er 0.20 mg/kg korn (Forskrift om visse forurensende stoffer i næringsmidler 2015). Rapporterte norske bakgrunnsverdiar for Pb i jord er 8.5 – 146 mg/kg (Beck & Jaques 1993),

medan normverdien for (uorganisk) Pb ligg på 60 mg/kg (Statens forureiningstilsyn 2009). Då Pb binder seg sterkt til organisk og kolloidalt materiale, er det berre små mengder Pb i jorda som er løyseleg og dermed kan verte teken opp i plantene (Kopittke et al. 2008; Pourrut et al. 2011; Punamiya et al. 2010). Biotilgjengelegheita til Pb vert òg påverka av fleire faktorar, mellom anna kva spesies Pb føreligg på (Pourrut et al. 2011).

Bly vert akkumulert i kroppen over tid, og det meste vert avleira i beinsubstansen, då kroppen forvekslar Pb med kalsium (ATSDR 2016; Wibetoe 2017a). Der har det ingen skadeverknadar, men om Pb kjem over i blodet, kan det føreårsake skadar på organa, då særleg beinmergen, nyrene og nervesystemet (Wedeen 1988; Wibetoe 2017a). Om Pb vert teken opp i skjelettet, har det ei biologisk halveringstid på 10 år eller meir, medan det i blodet har ei halveringstid på 28 – 35 dagar (Griffin et al. 1976; Norsk Elektronisk Legehåndbok 2001; Rabinowitz et al. 1976).

2.2.5 Uran

Då U førekjem naturleg i jordsmonnet, får menneske i seg små mengder U gjennom både mat, drikke og lufta. Antropogene kjelder til U er gruvedrift, samt vidare handsaming av malmen som vert vunne ut. Uran er radioaktivt, men denne oppgåva vil fokusere på dei kjemisk giftige eigenskapane til U. Dette skuldast at U er meir kjemisk enn radiologisk giftig, samt at U ikkje er særleg bioakkumulerande (Sheppard et al. 2005). I forhold til andre radioaktive grunnstoff er U lite radioaktivt og det er heller ikkje observert negative skadelege helseeffektar som følge av innanding av U (Høibråten et al. 2001; Sheppard et al. 2005). Ifølgje Castoldi et al. (2009) er TDI for U 0.6 µg/kg kroppsvekt. Det er ikkje utarbeidd nokre normverdiar for U i jord i Noreg, men i ei forskrift til forureiningslova (Forskrift om radioaktiv forurensning og avfall 2011) vert jord definert som radioaktivt avfall om det har spesifikk aktivitet lik 1 Bq/g (tilsvarande 80 mg/kg).

Ved skadelege verknadar må ein skilje mellom løyseleg og uløyseleg U, då dei vert deponert ulike stadar i kroppen (Høibråten et al. 2001). Bly og løyselege uransambindingar har nokre fellestrekk, mellom anna kan høg eksponering for bly føre til nyreskadar, og dei kan erstatte kalsium i skjelettet (ATSDR 2013; Høibråten et al. 2001; Wethe 2001). Løyselege uransambindingar har lågare kjemisk giftigheit enn bly og kvikksølv, og om lag 75 % av absorbert uran vert skilt ut frå kroppen innan 24 timar (Høibråten et al. 2001; Wethe 2001). Uløyselege uransambindingar har lågare kjemisk giftigheit enn løyselege uransambindingar og

vert deponert i luftvegane og lungene ved innanding (ATSDR 2013; Høibråten et al. 2001). Etter ei stund vert dei uløyselege uransambindingane hosta opp eller frakta ut or kroppen på anna vis (Høibråten et al. 2001). Ifølgje ATSDR (2013) og Wethe (2001) er det naudsynt med eit relativt stort inntak av U (fleire gram) i løpet av kort tid før det oppstår påviselege negative helseeffektar. Når det likevel er sett ei so låg grense for TDI av U i forhold til andre tungmetall inkludert i denne studien, kan det skuldast at U både er kjemisk og radiologisk giftig. Det er òg ukjent om desse har ein additiv eller synergisk effekt.

2.3 Overføringsfaktor (transfer factor)

For å estimere transport av valde tungmetall frå jord til korn, vart overføringsfaktoren for dei ulike tungmetalla rekna ut. Dette er definert som tungmetallkonsentrasjonen i kornet delt på tungmetallkonsentrasjonen i jorda (alt i mg/kg tørrvekt). Overføringsfaktoren kan verte brukt som eit mål på kor biotilgjengeleg tungmetalla er. Om det til dømes er mykje Pb i jorda, men lite i kornet, indikerer det at Pb ikkje er særleg biotilgjengeleg og vil verte verande i jorda.

Overføringsfaktoren frå jord til korn vert mellom anna nytta i landbruket for å vurdere om somme planter skal dyrkast framom andre for å redusere eksponeringa av tungmetall hjå forbrukarane (Erik Joner, seniorforskar ved NIBIO; personleg kommunikasjon, mars 2017). Det er viktig å ta med i vurderingane at det er mykje som påverkar overføringsfaktoren. Éin av faktorane er kor biotilgjengelege tungmetalla i jorda er. Sekvensiell ekstraksjon indikerer bindingsstyrke i jorda, og dermed kor stor del av tungmetalla som er biotilgjengelege.

2.4 Sekvensiell ekstraksjon

Ein kan gå ut frå at ikkje alt av tungmetalla vil vere biotilgjengeleg. Ved å bruke sekvensiell ekstraksjon er det mogleg å grovt estimere kva fordelinga er av ulike spesies til eit grunnstoff, samt kor mobile/reaktive dei er. I sekvensiell ekstraksjon vert det nytta ein serie reagansar med ulik selektivitet, som vil løyse ein spesifikk fase av mineralet, og dermed òg grunnstoffet som var bunde i den fasen (Gleyzes et al. 2002). Ifølgje Filgueiras et al. (2002) aukar reaktiviteten til ekstraksjonsmidla di lenger ut i ekstraksjonen ein kjem, medan mobiliteten til analytten minkar. I denne oppgåva vart det nytta ein ekstraksjon basert på Oughton et al. (1992), som er utvikla frå metoden til Tessier et al. (1979). Trinna er som følgjer:

1. Reversibelt bunde trinn, skil ut vassløyseleg sambindingar.
2. Reversibelt bunde trinn, utskiftbart trinn.

3. Reversibelt bunde trinn, skil ut karbonatfraksjonar.
4. Irreversibelt bunde trinn, skil ut sambindingar som vert lett redusert, til dømes jarn- og manganoksid.
5. Irreversibelt bunde trinn, skil ut oksiderte sambindingar, til dømes organisk materiale og uranoksid.
6. Irreversibelt bunde trinn, syreløyseleg trinn.

Det som vert ekstrahert i dei tre fyrste trinna representerer mengda tungmetall i jordprøva som er biotilgjengeleg (Filgueiras et al. 2002; Oughton et al. 1992). Metalla som vert vaska ut i trinn 1 og 2 er grunnstoff bunde med svake elektrostatiske krefter og metall som lett vert frigjeve gjennom ionebyteprosessar (Gleyzes et al. 2002). I trinn 3 vert det løyst ut metall som er sensitive for pH-endringar (Gleyzes et al. 2002). Tungmetalla kan til dømes vere bunde til karbonatfraksjonar, som vert løyst ut ved å redusere pH. Trinn 4 har som føremål å vaske ut metall som er bunde til ulike hydroksid, som jarn- og manganoksid (Oughton et al. 1992). Desse vert lett redusert, so dei vert vaska ut ved å tilsetje eit reduksjonsmiddel. I trinn 5 vert det tilsett eit oksidasjonsmiddel, som oksiderer sulfid til sulfat (Rauret 1998). Dette øydelegg òg det organiske materialet, då C vert oksidert til CO_2 (g) og forsvinn ut or løysinga. Då vert grunnstoff knytt til desse fraksjonane løyst ut. I trinn 6 vert det som er att i jordprøva løyst ut ved å tilsette ei sterk syre. Denne restfraksjonen er hovudsakleg metall som er knytt til krystallstrukturen til primær- og sekundærminerala, og vert ikkje løyst ut i naturen under normale forhold (Tessier et al. 1979).

Sjølv om sekvensiell ekstraksjon ofte vert nytta for å estimere kva fraksjonar ulike tungmetall føreligg på, og kor stor del av dei som er biotilgjengelege, er det ein kritisert metode. Kritikken baserer seg på at reagensane ikkje har god nok selektivitet, at redistribuering og readsorpsjonar skjer i løpet av ekstraksjonen og at grunnstoff-fordelinga vert påverka av forhandsaminga av prøva (Gleyzes et al. 2002). Det er òg vanskeleg å samanlikne resultata frå ulike forsøk, då metoden varierer etter kva som er av interesse.

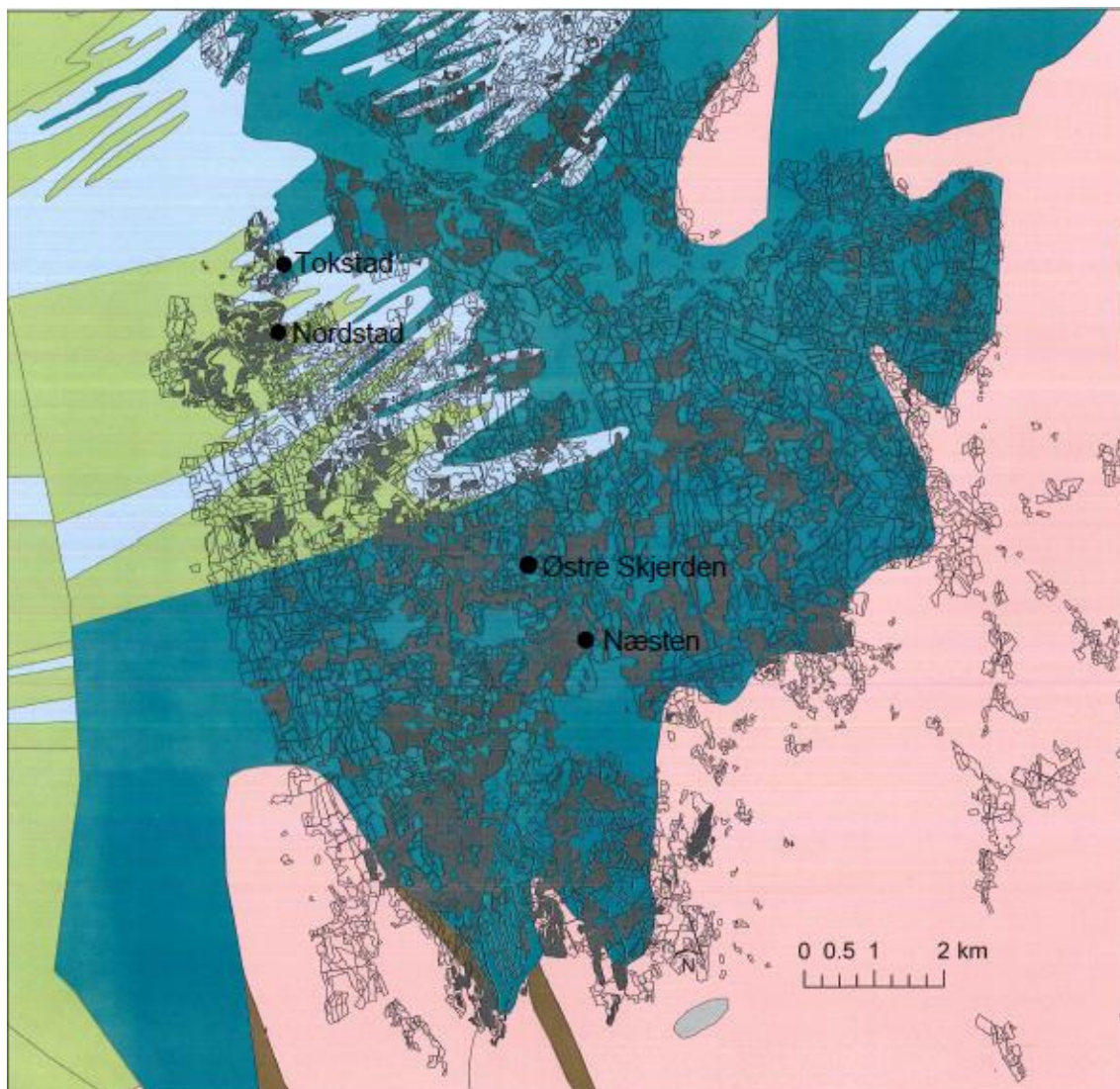
3 Material og metode

3.1 Presentasjon av feltområdet

Prøvene vart henta frå gardar lengst nordvest i Stange kommune, som ligg på austsida av Mjøsa i Hedmark. Det er eit vidstrakt og ope kulturlandskap som er bølgete med mindre høgdedrag. I den nordvestlege delen av kommunen er det lause kambrosiluriske, sedimentære bergartar tilhøyrande Oslofeltet (Hedmark - geologi 2009; Jernbaneverket 2016; Thorsnæs 2016). I dette området ligg leirskifer, kalkskifer, kalkstein og sandstein i vekslande lag, i tillegg til innslag av svart- og alunskifer (Hedmark - geologi 2009; Jernbaneverket 2016; Thorsnæs 2016). Desse bergartane gjev opphav til næringsrik og godt dyrkbar jord, då dei forvittrar lett og stammar frå morenar og andre istidsavsettingar (Thorsnæs 2016).

Ei oversikt over kva gardar prøvene vart henta frå, samt kva berggrunn som var dominerande i området garden låg i, kan sjåast i Figur 1. Alle prøvene med alunskiferjord, svartskiferjord, kalkjord, morene og myrjord vart henta frå gardane i Stange kommune.

For å ha eit samanlikningsgrunnlag med jord og korn som ikkje er i nærleiken av alunskifer, vart det henta nokre prøver med lettleire frå Kjerringjordet, Ås. Her er jorda bygd opp av tjukke lag med gamle havsediment (Thorsnæs & Askheim 2016). Den marine leira i overflata som lagar jorda, vert dermed ikkje blanda med berggrunnen (Erik Joner, seniorforskar ved NIBIO; personleg diskusjon, mars 2017).



Figur 1: Det vart henta fem jordprøver frå kvar av gardane synt på kartet. Farga indikerer kva berggrunn som dominerer i ulike område i Stange. Grønt er svartskifer, mørkeblått er alunskifer og rosa er kalkstein (Haraldsen 2016).

3.2 Innsamling av prøver

Prøvene vart samla inn 16. og 17. august, då kornet var mogent. Kornet vart samla inn innanfor eit areal på 25 cm * 25 cm og GPS-koordinatane vart skrive ned for kvar prøve, sjå Tabell 1. Etter at kornet var teke vekk, vart eit volum på 25 cm * 25 cm * 20 cm av jorda under kornet graven opp med ein liten spade. I tillegg vart det teke ei samleprøve frå området kring der hovudprøva vart samla inn. Då vart det brukt eit jordspyd for å ta ut jord frå 0 – 20 cm djupne frå eit areal på om lag 75 m² (vart teke 25 stikk i ein sirkel med 5 m radius kring hovudprøva).

Tabell 1: Gjev ei oversikt over plassering til prøvene, samt kva jordsmonn og kornslag som vart samla inn.

Stad	Type jord	Type korn	Breiddegrad	Lengdegrad
Tokstad gard	Kalkjord	6-radsbygg	N60.77649	Ø011.10585
	Alunskiferjord	6-radsbygg	N60.77772	Ø011.10529
	Kalkjord	6-radsbygg	N60.77823	Ø011.10496
	Alunskiferjord	6-radsbygg	N60.77859	Ø011.10477
	Alunskiferjord	6-radsbygg	N60.77934	Ø011.10423
Nordstad gard	Svartskiferjord	Kveite	N60.76640	Ø011.10720
	Svartskiferjord	2-radsbygg	N60.76729	Ø011.10679
	Myrjord	2-radsbygg	N60.76816	Ø011.10637
	Morene	Kveite	N60.76973	Ø011.10602
	Svartskiferjord	Kveite	N60.77086	Ø011.10852
Østre Skjerden gard	Alunskiferjord	Kveite	N60.73943	Ø011.16263
	Kalkjord	Kveite	N60.74063	Ø011.15836
	Alunskiferjord	Havre	N60.73827	Ø011.16341
	Kalkjord	Kveite	N60.73624	Ø011.16753
	Myrjord	6-radsbygg	N60.73141	Ø011.16074
Næsten gard	Alunskiferjord	2-radsbygg	N60.72885	Ø011.18380
	Alunskiferjord	2-radsbygg	N60.72919	Ø011.18338
	Alunskiferjord	6-radsbygg	N60.72968	Ø011.18265
	Kalkjord	6-radsbygg	N60.73113	Ø011.18101
	Alunskiferjord	6-radsbygg	N60.73266	Ø011.17844
Kjerringjordet, Ås	Lettleire	Kveite	N60.77649	Ø011.10585
	Lettleire	Havre	N60.77772	Ø011.10529
	Lettleire	2-radsbygg	N60.77823	Ø011.10496
	Ukjent	6-radsbygg	N60.77859	Ø011.10477

3.3 Preparering av prøver

3.3.1 Jordprøver

Jordprøvene vart sikta hjå NIBIO sitt laboratorium på Ås. Det vart nytta sikter med 2 mm opning for å sikte jordprøvene. Dette vart gjort for å fjerne steinar og organisk materiale som planterestar og meitemarkar, då det var jorda som var av interesse for studien. For hovudprøvene vart det nytta ei stor, firkanta sikt, medan samleprøvene (stikkprøvene) vart sikta med ei mindre, rund sikt, sjå Figur 2.



Figur 2: Syner 2 mm-siktene som vart nytta for å skilje jorda frå anna materiale (foto: Marta Sofie Norheim Tvetene).

Jordprøvene vart homogenisert etter siktinga. Etter homogeniseringa vart det samla inn ei våtprøve frå hovudprøvene. Desse skulle nyttast til sekvensiell ekstraksjon og vart lagt på eit kjølerom fram til analyse. Hovud- og samleprøvene vart deretter tørka i eit tørkeskap som heldt 25 °C. Prøvene vart liggande til tørk i nokre dagar, til dei var heilt tørre. Sikta og skåla som vart nytta til å samle opp jordprøvene vart reingjort mellom kvar prøve.

3.3.2 Plantepøver

Det vart teke ei representativ prøve av kornet, som deretter vart delt i mindre bitar og tørka i tørkeskap ved 60 °C i 48 timar. Etter tørking vart prøvene finmalt i ei kulemølle av agat (MM200 frå Retsch). Kulemølla vart nytta i staden for ei hakkemaskin med knivblad av rustfritt stål, då knivblada mellom anna kunne kontaminere prøva med nikkel. Etter innveginga av kvar prøve, vart kulekammera vaska med alkohol og tørka.

3.4 Dekomponering

3.4.1 Jordprøver

Prøvene vart dekomponert på ein Milestone UltraClave. For dekomponeringa vart det nytta teflonrør med lokk. For å unngå at vekta vart påverka av statisk elektrisitet, vart teflonrøret ført gjennom eit AntiStatic Kit frå Mettler Toledo før innveging for å fjerne statisk elektrisitet. I teflonrøra vart det deretter vege opp nøyaktig 0.2 – 0.3 g på ei analysevekt som synte ned til 0.001 g. Referansemateriala (jord) NCS DC73324 og SRM2709a vart òg vege opp til nøyaktig 0.2 – 0.3 g (NACIS 2004; NIST 2009). Alle prøvene vart vege opp i tørrvekt, og i Vedlegg A står eksperimentell vekt av jordprøver og referansemateriala. Etter oppveging vart alle prøvene tilsett 5 mL 65 % (w/w) ultrapure HNO₃ før korka vart sett på. Sett i forhold til levande organismar inneheld jord lite organisk materiale, dermed vart det ikkje tilsett vatn i forkant for å tynne ut syra. Prøvene vart vidare plassert i ein 40-posisjonskarusell, sett inn i ein Milestone UltraClave og programmet «pyseoppslutning» vart sett på. Loaden til ultraclaven vart laga av om lag 350 mL Milli-Q-vatn, 4 – 5 mL HNO₃ og 20 – 30 mL H₂O₂. Etter om lag 100 minutt var dekomponeringa ferdig, og prøvene vart overført til 50 mL målesylindrar, før teflonbeholdaren vart vaska 3 gongar for å få resten av prøvematerialet over i målesylindren. Alle målesylindrane vart deretter fortynna med Milli-Q-vatn til 50 mL-merket. Det vart ikkje tilsett internstandard (IS) i jordprøvene, då det er stor variasjon i kva grunnstoff som er til stades i ulike jordprøver. Difor var det usikkert om grunnstoffa i ein eventuell IS ikkje var naturleg til stades i nokon av jordprøvene. Til kvar dekomponering vart det òg laga 5 blankprøver for å vere i stand til å fastsette deteksjonsgrensene. Alt Milli-Q-vatn som vart nytta, var destillert og ionebytta vatn frå Barnstead sitt ionebyttevassreinsesystem.

3.4.2 Plantep prøver

Plantene vart dekomponert ved bruk av same metode og instrument som jordprøvene. Det vart vege opp nøyaktig 0.2 – 0.3 g, alle prøvene vart vege opp i tørrvekt og eksperimentell vekt av kornprøver og referansemateriala står i Vedlegg A. Grunna det høge innhaldet av organisk materiale, vart det her tilsett 2 mL Milli-Q-vatn i prøvene før tilsetting av syre. Dette vart gjort for å tynne ut syra før ho reagerte med det organiske materialet, då det elles kunne vorte ein kraftig eksoterm reaksjon som smelta teflonrøret. Elles var framgangsmåten den same som for jordprøvene. For plantene vart referansemateriala NCS ZC73013 (spinat) og NCS ZC73014 (te) nytta (NACIS 2010). Det vart ikkje køyrt fleire parallelar per prøve verken for jord- eller

planteprøvene. Det vart samla inn fleire prøver innanfor nokre avgrensa område, prøvene med same jordsmonn/korn frå same område kunne dermed verke som innbyrdes parallellar. Då det ikkje er like stor grunnstoffvariasjon i planter som i jord, kunne IS vorte nytta for å korrigere for fysiske interferensar i planteprøvene. Dette vart ikkje gjennomført i dette arbeidet, då jord- og planteprøvene vart handsama so likt som mogleg.

3.4.3 Analyse ved hjelp av ICP-MS

Prøvene vart analysert ved hjelp av ICP-MS (Agilent 8800 QQQ). Den instrumentelle analysen av både jord- og planteprøvene vart utført av overingeniør Lene Valle ved Isotoplaboratoriet, Fakultet for miljøvitskap og naturforvaltning (MINA), NMBU.

3.5 Måling av pH, tørrstoff og glødetap for jordprøver

For pH-måling, tørrstoff og glødetap av jordprøvene vart det nytta ein standardisert framgangsmåte som skissert av Øien og Krogstad (1987). 10 mL jord vart overført til eit begerglas, før 25 mL Milli-Q-vatn vart tilsett. Prøvene vart godt rista opp for hand, og stod til neste dag. Då vart jordsuspensjonen rista godt opp endå ein gong, før pH vart avlesen med éin desimal. Før målinga vart pH-meteret (WTW Multi 340i med pH-elektrode Sentix 41) kalibrert med buffarar pH 4.01 og pH 7.00.

For å finne mengda tørrstoff i prøvene vart det vege opp nøyaktig 5 g jord i ein porselensdigel med kjent vekt. Prøva vart tørka i minst 6 timar ved 105 °C og vidare plassert i ein eksikator for avkjøling. Prøva vart vegen, og prosent tørrstoff vart rekna ut frå Likning 1.

$$\text{Likning 1} \quad \% \text{ tørrstoff} = (m_1 * 100) / \text{innvekt}$$

Der m_1 er massen til prøva etter tørking, medan innvekt er massen før tørking.

Porselensdigelen og den tørka prøva vart overført til ein glødeomn, der temperaturen vart gradvis auka til 550 °C. Fyrst heldt omnen 350 °C i 180 min., før temperaturen auka til 400 °C i 180 min. Etter det gjekk temperaturen opp til 550 °C, og stod slik natta over. Prøva vart avkjølt i eksikator, før oska vart vegen opp og glødetapet, som svarar til mengda organisk materiale, vart rekna ut i prosent, sjå Likning 2.

$$\text{Likning 2} \quad \text{Glødetap (\%)} = ((m_1 - m_2) * 100) / m_1$$

Der m_2 er massen etter gløding, medan m_1 er massen etter tørking.

3.6 Sekvensiell ekstraksjon

Ei kort oversikt over framgangsmåten til dei ulike trinna i sekvensiell ekstraksjon av jordprøvene, kva løysingar som vart brukt til utvaskinga, samt ei oppsummering av gjennomført prosedyre for kvart trinn, kan sjåast i Tabell 2. Metoden som vart nytta er basert på Tessier et al. (1979), men har vorte modifisert av Oughton et al. (1992) til bruk på Isotoplaboratoriet ved NMBU.

Tabell 2: Syner trinna for sekvensiell ekstraksjon, karakterisering av trinnet, løysingar brukt og ei oppsummering av prosedyren for kvart trinn.

Karakterisering av trinn	Løysing brukt til utvasking	Prosedyre
1 Vassløyseleg trinn	Milli-Q-vatn	Rullebord 1 time, romtemperatur
2 Utskiftbart trinn	1 M CH ₃ COONH ₄ (NH ₄ Ac), pH~7	Rullebord 2 timar, romtemperatur
3 Karbonat	I. 1 M NH ₄ Ac, pH ~ 5 II. Milli-Q-vatn	I. Rullebord 2 timar, romtemperatur II. Vasking
4 Sambindingar som vert lett redusert, til dømes Fe- og Mn-oxid	I. 0.04 M NH ₂ OH·HCl i 25 % (V/V) eddiksyre (HAc), pH~3 II. Milli-Q-vatn	I. Vassbad ved 80 °C i 6 timar II. Vasking
5 Oksiderte sambindingar, t. d. organisk materiale og uranoxid	Ia. 30 % H ₂ O ₂ , forsura til pH~2 med 3 M HNO ₃ Ib. 3.2 M NH ₄ Ac i 20 % (w/w) HNO ₃ og Milli-Q-vatn II. Milli-Q-vatn	Ia. Sand-/vassbad ved 80 °C i 5.5 timar Ib. Rullebord 30 minutt, romtemperatur II. Vasking
6 Syreløyseleg trinn	I. 7 M HNO ₃ II. Milli-Q-vatn	I. Vassbad ved 80 °C i 6 timar II. Vasking.

Ei oversikt over korleis dei ulike løysingane vart laga til er gjeve i Tabell 3.

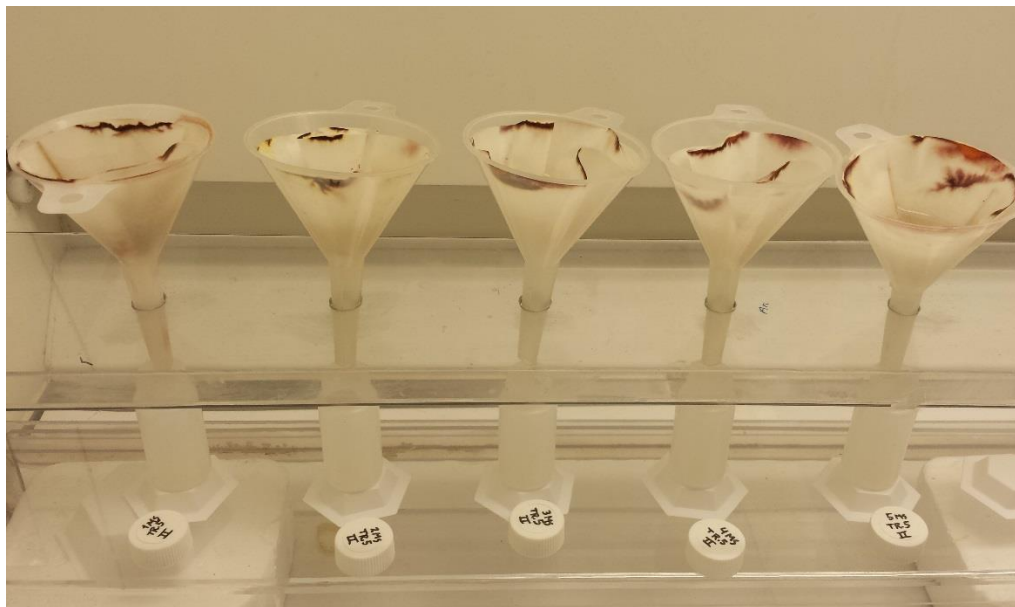
Tabell 3: Syner korleis løysingane brukt til dei ulike trinna i sekvensiell ekstraksjon vart laga til. Fyrste gong vart det berre laga løysingar til éin sekvensiell ekstraksjon, medan det neste gong vart laga til to sekvensielle ekstraksjonar. Ved tillaging andre gong vart massen og volumet frå fyrste tillaging dobla.

Trinn	Løysing	Tillaging
1	Milli-Q-vatn	
2	1 M CH ₃ COONH ₄ (NH ₄ Ac), pH ~ 7	19.27 g NH ₄ Ac og 250 mL Milli-Q-vatn
3	1 M NH ₄ Ac, pH ~ 5	19.27 g NH ₄ Ac og 250 mL Milli-Q-vatn, forsura til pH 5 med ultrapure HAC
4	0.04 M NH ₂ OH*HCl i 25 % (V/V) HAC, pH ~ 3	0.695 g NH ₂ OH*HCl, 62.5 mL HAC og 187.5 mL Milli-Q-vatn
5	Ia. 30 % H ₂ O ₂ , pH ~ 2 Ib. 3.2 M NH ₄ Ac i 20 % (w/w) HNO ₃	Ia. 200 mL 30 % H ₂ O ₂ , forsura til pH 2 med 3 M HNO ₃ Ib. 18.50 g NH ₄ Ac, 23.1 mL ultrapure HNO ₃ og 51.9 mL Milli-Q-vatn
6	7 M HNO ₃	114.38 mL ultrapure HNO ₃ (15.3 M) vart fortynna til 250 mL med Milli-Q-vatn

Fyrst vart det vege inn mellom 1 og 2 g jord i kvart sentrifugerør, for nøyaktig eksperimentell vekt sjå Vedlegg C. Jordprøvene vart vege opp i våtvekt. Dette vart gjort for å gje ei mest mogleg korrekt avlesing av tungmetallkonsentrasjonen i jorda, då ei tørrvektsprøve ville overestimert konsentrasjonen. I tillegg kan tørking av jordprøva òg endre spesieringa i jordprøva. Med utgangspunkt i Øien og Krogstad (1987) vart resultatata etterpå konvertert til tørrvekt. Det var 8 prøver med ulike jordsmonn, samt 3 blankprøver. Det vart køyrt tre parallellar av dei 11 prøvene (serie A, B og C). Ved tilsetting av nye løysingar, vart prøvene rista godt før trinnet vidare vart følgt. Framgangsmåten var som følgjer:

- Trinn 1 (dag 1)

Alle prøvene vart tilsett 20 mL Milli-Q-vatn og lagt på rullebord i 1 time ved romtemperatur. Prøvene vart sentrifugert ved 10 000 x g (denne innstillinga vart brukt i alle trinn) i 25 minutt. Deretter vart det brukt ei pipette for å overføre supernatanten til filteret, og den filtrerte supernatanten vart samla opp i ei prøveflaske (20 mL), sjå Figur 3 for oppsett.



Figur 3: Prøvene vart filtrert med 589/3 Blue ribbon-rundfilter ned i prøveflaskene (foto: Marta Sofie Norheim Tvetene).

- Trinn 2

20 mL 1 M NH_4Ac (pH 7) vart tilsett prøvene, før dei vart lagt på rullebord i 2 timar ved romtemperatur. Prøvene vart sentrifugert i 25 minutt, og deretter filtrert.

- Trinn 3

I. 20 mL 1 M NH_4Ac (pH 5) vart tilsett prøvene, og dei vart lagt på rullebord i 2 timar ved romtemperatur. 25 minutts sentrifugering før filtrering.

II. Prøvene vart vaska med 10 mL Milli-Q-vatn, rista, sentrifugert i 15 minutt og filtrert.

- Trinn 4 (dag 2)

I. 20 mL 0.04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ i 25 % (V/V) HAc (pH 3) vart tilsett prøvene. Stod deretter 6 timar i vassbad som heldt 80 °C, der dei vart rista om lag kvar time. Ved bruk av vassbad var korkane aldri skrudd heilt att. Sentrifugert i 25 minutt og filtrert.

II. Prøvene vart vaska med 10 mL Milli-Q-vatn, rista, sentrifugert i 15 minutt og filtrert.

- Trinn 5 (dag 3)

Ia. Då somme av prøvene hadde høgt innhald av organisk materiale, vart prøvene overført med 3*5 mL 30 % H₂O₂ (pH 2) til erlenmeyerkolbar og varma nokre timar på sandbad før dei vart overført til vassbadet. Dette for å unngå kraftige eksoterme reaksjonar og dermed tap av prøvemateriale. Erlenmeyerkolbane vart plassert i sandbadet, som over ein periode på 1-2 timar gradvis vart varma opp til 80 °C. Prøvene vart jamleg rista for å roe reaksjonen, og vart flytta til eit vassbad som heldt 80 °C når reaksjonen avtok. Medan prøvene stod i vassbad, vart dei rista ein gong i timen. Prøvene vart ståande i sand- og vassbad i totalt 5.5 timar.

Ib. Etter vassbadet vart dei ført attende i sentrifugerøra med 5 mL 3.2 M NH₄Ac i 20 % (w/w) HNO₃ og 5 mL Milli-Q-vatn. Prøvene vart rista, lagt på rullebord i 30 minutt ved romtemperatur, sentrifugert i 25 minutt og filtrert.

II. Prøvene vart vaska med 10 mL Milli-Q-vatn, rista, sentrifugert i 15 minutt og filtrert.

- Trinn 6 (dag 4)

I. 20 mL 7 M HNO₃ vart tilsett prøvene, før dei vart rista og sett i vassbad (80 °C) i 6 timar. Prøvene vart rista éin gong i timen. Etter vassbadet vart prøvene kjølt ned, før dei vart sentrifugert i 25 minutt og filtrert.

II. Prøvene vart vaska med 10 mL Milli-Q-vatn, rista, sentrifugert i 15 minutt og filtrert.

3.6.1 Analyse av prøver frå sekvensiell ekstraksjon på ICP-MS

Sidan det vart nytta ulike reagensar i kvart trinn, hadde kvart trinn ein unik framgangsmåte under prepareringa til analyse. Alle prøvene vart fortynna med Milli-Q-vatn og tilsett HNO₃ til ein sluttkonsentrasjon på 5 %. Tilsett konsentrasjon av IS avhang av kva volum prøva vart fortynna til: Prøvene fortynna til 50 mL vart tilsett IS 1, som inneheldt 2.5 mg/L gull (Au) og rhodium (Rh), medan prøver med anna volum vart tilsett IS 2, som inneheldt 0.24 mg/L Au og Rh. Prøvene vart analysert utan gassfortynning (general) om ikkje anna er spesifisert. Den instrumentelle analysen vart utført av overingeniør Marie Vollset ved MINA, NMBU.

- Trinn 1

I disse prøvene var det små partiklar i flaska. Partiklane vart betrakta som å vere ein del av prøva, so for å løyse desse og få korrekt avlesing på ICP-MS-en, vart det tilsett 0.75 mL HNO₃ til om lag 15 mL prøve. I dette trinnet vart det ikkje tilsett IS i prøva i forkant av analysen, IS vart tilsett online i staden for. Det vil seie at IS vart blanda i prøva etter at prøva var sugen opp frå autosamplaren, men før ho kom inn i forstøvaren.

- Trinn 2

Prøvene med 1 M NH₄Ac, pH ~ 7 vart tilsett 2.5 mL HNO₃ og 100 µL IS 1, før prøvene vart fortynna til 50 mL. For å redusere matriksinterferensar vart gassfortynning 4 HMI nytta. Då vart det teke ut 5 mL prøve som vart tilsett 200 µL IS 2 for å få nok signal.

- Trinn 3

Vaskevatnet frå trinn 3 II vart syrekonservert med 2.5 mL HNO₃ for å frigjere analytt som eventuelt hadde festa seg til syreveggen, og få det over i løysinga att. Deretter vart vaskevatnet slått saman med tilhøyrande prøve frå trinn 3 I (1 M NH₄Ac, pH ~ 5), og tilsett 100 µL IS 1 før fortynning til 50 mL. I dette trinnet var det òg ønskeleg å redusere matriksinterferensar, so gassfortynning 4 HMI vart nytta. Då vart det teke ut 5 mL av prøva som vart tilsett 200 µL IS 2 for å få nok signal.

- Trinn 4

Vaskevatnet frå trinn 4 II vart syrekonservert med 2.5 mL HNO₃ og slått saman med tilhøyrande prøve frå trinn 4 I (0.04 M NH₂OH·HCl i 25 % (V/V) HAc, pH ~ 3). Prøva vart fortynna til 50 mL og tilsett 200 µL IS 1. Deretter vart prøva fortynna 10 gongar ved å ta ut 1 mL prøve og fortynne til 10 mL. Denne prøva vart tilsett 100 µL IS 2.

- Trinn 5

Trinn 5 I (30 % H₂O₂, pH ~ 2 og 3.2 M NH₄Ac i 20 % (w/w) HNO₃) vart tilsett 2.5 mL HNO₃ og fortynna til 50 mL. Vart deretter fortynna 10 gongar ved å ta ut 1 mL prøve og fortynne til 10 mL. Vart til slutt tilsett 200 µL IS 2.

Trinn 5 II vart tilsett 0.5 mL HNO₃.

- Trinn 6

Prøvene frå trinn 6 I (7 M HNO₃) vart blanda med tilhøyrande prøve frå 6 II og fortynna til 50 mL. Vart deretter fortynna 50 gongar ved å ta ut 0.2 mL prøve, tilsette 0.5 mL HNO₃ og fortynne til 10 mL. IS vart tilsett online.

3.7 Instrument

3.7.1 UltraClave

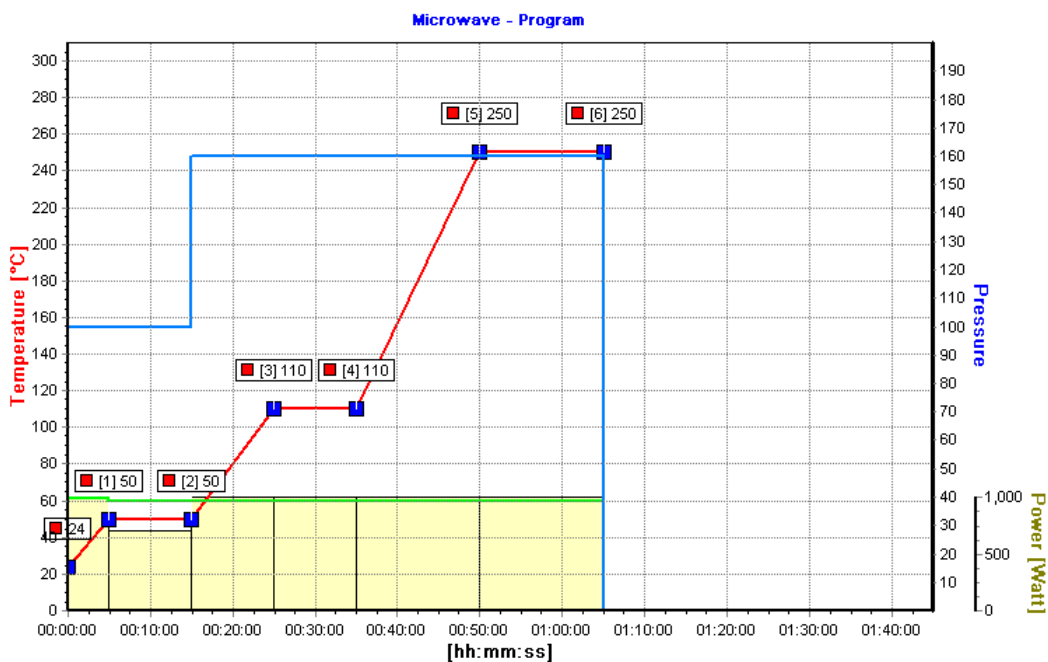
Underkapittelet om dekomponering ved bruk av UltraClave er teke frå Tvetene (2016), som igjen er basert på informasjon frå Solfrid Lohne, overingeniør ved MINA, NMBU (personleg kommunikasjon i samband med kurset KJM340, haust 2016). Ein dekomponerer prøver for å få analytten på ioneform, i tillegg til at dekomponeringa fjernar organisk materiale. Ein får òg analytten over i løysing, og fleire analyseinstrument (til dømes ICP-MS) er laga for å analysere prøver i væskeform. Det vart nytta ein Milestone UltraClave som syredekomponerer prøvene ved hjelp av mikrobølgjer i eit lukka system. Prøvene vert vege opp i teflonrør, tilsett eit oksidasjonsmiddel og plassert i eit reaksjonskammer som er fylt av ei væske som absorberer mikrobølgjer.

Polare/dipolare molekyl vil reagere med den vekslende ladinga og endre rotasjon etter det elektriske feltet, noko som fører til friksjon mellom molekyla/iona og gjev friksjonsvarme. Friksjonsvarmen bidreg ifølgje Arrhenius til å dekomponere prøva, då ei temperaturauke på 10 °C doblar reaksjonshastigheita. Dekomponeringa ved hjelp av syre og høg temperatur skjer dermed mykje kjappare enn om prøvene vart dekomponert med syre åleine.

For å unngå tap av analytt og krysskontaminering av prøvene som følgje av koking, vert det brukt nitrogengass for å halde reaksjonskammeret under trykk (Jensen 2016b). Om damptrykket i prøva er lågare enn det ytre trykket, vert prøva hindra i å koke og tap av analytt og krysskontaminering vert unngått.

For ei oversikt over kva endringar som skjedde i trykk, temperatur og energi i reaksjonskammeret under ultraklavdekomponeringa, sjå Figur 4. Det er fleire stadar at temperaturen er konstant over eit visst tidsrom, det er her dei eksoterme reaksjonane skjer. For at det ikkje skal verte altfor kraftige reaksjonar og ei stor trykkauke i ultraklaven, vert temperaturen

heldt konstant slik at reaksjonane vert ferdig før temperaturen, og dermed reaksjonshastigheita, vert auka vidare.



Figur 4: Gjev ei oversikt over trykk-, temperatur- og energiutvikling under prøvedekomponeringa i Milestone UltraClave på programmet "pyseoppslutning" (Jensen 2016b).

3.7.2 ICP-MS

Kapittelet om induktivt kopl plasma massespektrometri (ICP-MS) er basert på Jensen (2016a). Analyseteknikken skil grunnstoff ved hjelp av forholdet masse/lading, og skil mellom ulike grunnstoff og isotopar med høg nøyaktigheit. Instrumentet er bygd opp av eit prøveintroduksjonssystem, ei ionisasjonsskjelde, eit ionetransportsystem, masseseparasjonseiningar, ei kollisjons-/reaksjonselle og ein detektor.

Prøveintroduksjonssystemet fraktar prøver, i væskeform, inn i plasma (ionisasjonsskjelda). For å unngå at plasmaet vert ustabil, er det berre ønskeleg med dropar av ein viss storleik (<10 µm). Ein forstøvar sprøyter prøva som ein fin aerosol inn i eit forstøvarkammer, der for store dropar vil kollidere med veggane i kammeret og dermed ikkje verte frakta vidare til plasmaet.

Ionisasjonsskjelda i ICP-MS er induktivt kopl plasma av argon (Ar). Plasma er ein delvis ionisert gass, og Ar-plasma har ein temperatur på 6000 – 10 000 K. I so høge temperaturar vert prøva umiddelbart fordampa, atomisert og ionisert. Argon har høg 1. ioniseringsenergi (15.76 eV), so dei fleste grunnstoffa vert meir enn 90 % ionisert i plasmaet, samstundes som dei fleste grunnstoffa har høgare 2. ioniseringsenergi enn Ar sin 1. ioniseringsenergi. Dette fører til at dei

fleste grunnstoffa vert ionisert, men ikkje dobbeltlada. Frå plasmaet går iona vidare til ionetransportsystemet. Dette har som rolle å hente iona ut frå plasma og separere dei frå atoma, samt verke som ein overgang frå plasma, med temperatur 6000 – 10 000 K og atmosfæretrykk 760 torr, til massespektrometeret, med romtemperatur og eit lågt trykk på kring 10^{-5} torr. På veg ut or ionetransportsystemet vert iona fokusert i ein stråle og akselerert inn i massespektrometeret, der dei fyrst kjem inn i ein kvadrupol som separerer iona etter masse/lading-forholdet (m/z). Kvadrupolen er bygd opp av fire parallelle, elektrisk leiande stavar der like- og vekselstraumen varierer parvis på stavane. For faste kombinasjonar av like- og vekselstraum er det berre ion med ei spesifikk masse/lading som slepp gjennom. Ion med «feil» m/z vil få ustabile banar, treffe stavane, verte utlada og vil dermed ikkje verte detektert. Ulempa med kvadrupolen er at det ikkje kan skilje ulike partiklar med same m/z , som gjev opphav til ulike spektralinterferensar. Dette kan vere isotopar frå ulike grunnstoff med same masse (isobare interferensar), dobbeltlada grunnstoff med dobbelt so stor masse som analytten (dobbeltlada interferensar) og molekylære ion (polyatomære interferensar). Det spesielle med ICP-MSen nytta i dette forsøket, Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS, er at han ikkje har éi masseseparasjonseining, men to, plassert før og etter ei kollisjons-/reaksjonscelle. Ved å sende iona gjennom ei kollisjons-/reaksjonscelle og vidare inn i ein ny kvadrupol, kan mange av dei nemnde interferensane verte sortert vekk. I kollisjons-/reaksjonscella sender ein gjennom ein kollisjonsgass (til dømes He) eller reaksjonsgass (til dømes O_2) som fjernar moglege interferensar. Den neste kvadrupolen kan måle på anten same m/z eller annan m/z enn den førre kvadrupolen, avhengig av kva analytt ein vil måle og kva interferensar ein har kjennskap til for analyttisotopen. Til slutt går analytten inn i detektoren, som detekterer, forsterkar og måler talet på analyttion som kjem gjennom massespektrometeret. Iona treff ein dynode i detektoren, slår laus elektron som vert trekt mot den neste dynoden, slår laus fleire elektron som vert trekt mot den neste dynoden, osb. Signalet til analytten vert sopass forsterka at det dannar ein puls som vert registrert av systemet, og analyttkonsentrasjonen kan verte rekna ut ved å telje mengda pulsar.

3.8 Bidrag til usikkerheit/feilkjelder

Under utføringa av metoden vart det gjort fleire feil, som i sin tur kan ha påverka resultatata. Dette kapittelet tek for seg moglege feilkjelder, og korleis det kan ha påverka resultatet.

3.8.1 Dekomponering

Under klargjering av prøver til dekomponering var det viktig å jobbe reint, slik at prøvene ikkje vart kontaminert. Kontaminering kan føre til overestimering av analytten. Ved kontaminering eller tap av analytt vart det vege opp ei ny prøve som vart dekomponert, og desse resultatata vart nytta i staden for. Sidan dei fleste analyttane òg er giftige tungmetall og dermed vert lite brukt, var det liten sjanse for kontaminering, då hendene sjeldan er i kontakt med noko som inneheld analyttane.

Verken plante- eller jordprøvene vart tilsett IS. Ved å tilsette same konsentrasjon med IS til alle prøvene ville det vore mogleg å korrigere for ulik viskositet mellom prøvene, men i dette tilfellet hadde alle prøvene same viskositet. Ved fortynning er det vanskeleg å fortynne alle prøvene til nøyaktig same volum. Ved å tilsette IS i kjent konsentrasjon til alle prøvene, er det mogleg å korrigere for feilfortynninga. Men når IS ikkje vart tilsett, vil resultatata ha vorte påverka av at ikkje alle prøvene vart fortynna til heilt nøyaktig 50 mL, utan at det er mogleg å korrigere for dette. Dette kan vidare påverke utrekninga av tungmetallkonsentrasjonen i jorda/planta og føre til over-/underestimering av analytt, då utrekningane går ut frå at alle prøvene vart fortynna til same, kjente volum. Avviket for prøvene var maksimalt $50 \text{ mL} \pm 0.5 \text{ mL}$, som gjer at mogleg feilfortynning gjev opphav til ein variasjon på 2 % i resultatata.

3.8.2 Sekvensiell ekstraksjon

Under tillaging av løysingane til fyrste runde med sekvensiell ekstraksjon vart pH-meteret dyppa direkte i den tillaga løysinga. pH-meteret kan dermed ha kontaminert løysinga, mellom anna ved å tilføre analytt, som ved tilsetting kan ha vorte vaska ut saman med analyttane tilhøyrande prøva og slik gje ei overestimering av mengd analytt i prøva som vart vaska ut i det trinnet.

Under sjølve ekstraksjonen skjedde det ulike feil med seriane. I serie A vart trinn 5 gjennomført i sentrifugerør i staden for erlenmeyerkolbar, då trinnet var meir tidkrevjande ved bruk av erlenmeyerkolbar. I tillegg kan ein risikere tap av prøvemateriale, anten at ikkje alt av analytten kom over i erlenmeyerkolben og vart med i trinn 5, eller at noko av prøvematerialet vart att i erlenmeyerkolben etterpå, og dermed ikkje vart med i trinn 6. Men i sentrifugerør fekk jordprøva

innehaldande myrjord ein kraftig eksoterm reaksjon, noko som førte til tap av ukjent mengd prøvemateriale. Prøva vart difor ikkje teken med i trinn 5 og 6. I serie B vart det ikkje lagt urglas over erlenmeyerkolbane i trinn 5, noko som førte til løysingane kokte vekk i ulik grad, og ei prøve med alunskiferjord kokte heilt tørr i løpet av den siste timen. Sentrifugen var òg øydelagt under utføringa av serie B, so for denne serien vart ikkje prøvene ordentleg sedimentert. Dei fekk stå og sedimentere ei stund, men det varierte mellom prøvene kor godt jorda pakka seg, og ein større del av supernatanten vart verande i sentrifugerøret og over i neste trinn. Dette kan føre til feilestimat av mengda tungmetall som var til stades i fraksjonen, då noko kan ha kome frå førre trinn, og noko av det som vart løyst ut i dette trinnet kan ha vorte overført til neste trinn. Dette var særleg synleg for trinn 5II i serie B, då løysingane var gulare enn tilsvarande trinn i serie A og C. I serie C vart det i trinn 5 eit lite tap av prøva innehaldande kalkjord under risting, dette kan medføre ei underestimering av spesies i nemnde trinn (til dømes uranoksid) og i etterfølgande trinn (det syreløyselege).

Ekstraksjonsløysingane vart òg laga til og oppbevart i glaskolbar under sekvensiell ekstraksjon. Glaskolbar er ikkje eigna oppbevaringsmedium ved sporanalysar, då dei kan kontaminere ekstraksjonsløysingane. Dette vart til dømes synleg ved analyse av Pb, då Pb-konsentrasjonen i prøvene auka for kvar serie, og dermed auka etter kor lenge ekstraksjonsløysinga hadde vore i glaskolben.

Dei moglege feilkjeldene var notert før analysen, og det er forsøkt å korrigere for dei under utrekning av resultatata frå ICP-MS-analysen. Trass i forsøk på å korrigere feil, kan analyttane vere over-/underestimert.

3.8.3 Tørking og glødetap

Noko av prøvematerialet gjekk tapt for éi prøve ved måling av tørrstoffprosenten i jordprøvene. Det vart forsøkt å få mest mogleg prøvemateriale over i digelen att, men her vert tørrstoffprosenten (og vidare mengda organisk materiale) underestimert.

3.9 Dataanalysar og utrekningar

Handsaming av data og statistiske analysar vart gjennomført i Excel og R Commander.

Tungmetallkonsentrasjonen i jordprøvene vart vurdert som normalfordelt om tungmetallet sin gjennomsnittskonsentrasjon \pm standardavviket låg innanfor området for tungmetallet til utvald jordsmonn. Tungmetallkonsentrasjonen i kornet vart vurdert som normalfordelt om tungmetallet

sin gjennomsnittskonsentrasjon \pm standardavviket låg innanfor området for tungmetall til utvald kornslag.

Ved tilstrekkeleg datamengd vart det køyrt ein variansanalyse ($p \leq 0.05$) med einvegs ANOVA for å sjå om det var signifikante skilnadar mellom gruppene. Dette vart gjennomført for overføringsfaktoren, so skilnadane for tungmetallet sin overføringsfaktor i ulike jordsmonn vart rekna som signifikant om $p \leq 0.05$. Ved tilstrekkeleg datamengd vart det køyrt ein ANOVA type III test for å sjå om pH og mengda organisk materiale påverka overføringsfaktoren. Her òg vart resultat med ein p-verdi $p \leq 0.05$ rekna som signifikant. Grunna det låge prøvetalet ($N = 24$) og den store variasjonen i prøvemateriale (ulike jordsmonn og kornslag) vart ingen moglege uteliggjarar fjerna, då det var usikkert om dei var uteliggjarar. Grunna den store variasjonen i prøvematerialet var det heller ikkje mogleg å køyre multivariate analysar for å sjå korleis pH og organisk materiale påverka overføringsfaktoren.

Overføringsfaktoren for tungmetalla frå jord til korn vart rekna ut ved å dele tungmetallkonsentrasjonen i planta med tungmetallkonsentrasjonen i tilhøyrande jordprøve, sjå Likning 3.

Likning 3 Overføringsfaktor = $[HM] \text{ (plante)} / [HM] \text{ (jord)}$

Der [HM] står for konsentrasjonen til valde tungmetall i plante/jord. Målingane var i mg/kg tørrvekt.

For kornprøver der tungmetallkonsentrasjonen var under kvantifiseringsgrensa (LOQ), vart $0.5 \cdot LOQ$ nytta for å rekne ut overføringsfaktoren (Roivainen et al. 2011). Dette vart berre gjort der talet på prøver var stort nok til at korreksjonen ikkje ville ha ein vesentleg effekt på resultatet.

Der geometrisk gjennomsnitt er gjeve, vart det rekna ut ved hjelp av Likning 4.

Likning 4 Geometrisk gjennomsnitt = $\sqrt[n]{x_1 * x_2 * x_3 * \dots * x_n}$

Der x står for konsentrasjonen til ei prøve og n er mengda prøver.

4 Resultat og diskusjon

4.1 Kvalitetssikring av resultat

Den viktigaste avgrensinga i ICP-MS er kontaminering, då det avgjer kor låge konsentrasjonar som er naudsynt for å vere i stand til å fastsette om grunnstoffet er til stades i prøva. Dette kan ein sjå ut frå blankprøvene: Om til dømes Cd-verdiane i blankprøvene kjem over kvantifiseringsgrensa (LOQ) ved analyse, lyt desse verdiane verte brukt til å korrigere konsentrasjonen av Cd i dei faktiske prøvene. Alle grunnstoffa var under deteksjonsgrensa (LOD) i blankprøvene, med unntak av eitt resultat for As, som ikkje var kvantifiserbart. Resultata for jord- og planteprøvene vart gjeve i w/V i dataprogrammet til ICP-MS, men vart konvertert til w/w i Excel. LOD og LOQ til valde grunnstoff vart òg rekna ut i Excel, og gjennomsnittleg innvekt for jord- og planteprøver vart nytta for å konvertere LOD og LOQ til w/w. LOD er definert som $3 \cdot \sigma_{\text{blank}}$, der σ_{blank} står for standardavviket til blankprøvene, medan LOQ er definert som $10 \cdot \sigma_{\text{blank}}$. LOD og LOQ for dei valde tungmetalla er gjeve i Tabell 4.

Tabell 4: Syner deteksjons- (LOD) og kvantifiseringsgrenser (LOQ) for As, Cd, Ni, Pb og U i jord- og planteprøver frå ICP-MS. Alle prøvene var i tørrvekt.

	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	U [mg/kg]
LOD (jord)	0.01	0.001	0.1	0.008	0.04
LOQ (jord)	0.039	0.0043	0.43	0.027	0.13
LOD (plante)	0.002	0.0003	0.01	0.01	0.0003
LOQ (plante)	0.0062	0.00092	0.044	0.047	0.0012

For å vurdere metodepresisjonen, vart RSD-verdiane (relativt standardavvik) for totalinnhaldet til As, Cd, Ni, Pb og U rekna ut. Dette vart gjort der det var tre eller fleire prøver av same jordsmonn eller korn frå same gard. Som nemnt tidlegare, vart det samla inn fleire prøver innanfor nokre avgrensa område, og det vart vurdert at prøvene med same jordsmonn frå same gard kunne verke som innbyrdes parallellar. Det vart difor ikkje laga fleire parallellar av nokon prøve for å teste presisjonen. Det var tydeleg at dette ikkje var ein eigna måte å måle presisjonen på då RSD vart rekna ut for desse prøvene. Det er ønskeleg med ein so låg RSD som mogleg, men RSD varierte mellom 5.5 – 58 % avhengig av tungmetall, jordsmonn og gard. I tilfelle med høge RSD-verdiar (over 20 %), kan det tyde på at tungmetallet ikkje var jamt fordelt i jorda. For

U og Pb, eit stabilt nedbrytingsprodukt av U (Emsley 2001), kan variasjonen i konsentrasjon skuldast ujamn fordeling av ^{238}U -rike partiklar frå forvitrande bergartar (Popic et al. 2012). Sannsynlegvis skuldast den ujamne fordelinga av As, Cd og Ni òg ei ujamn fordeling av partiklane frå forvitrande bergartar. Ei samanlikning av totalkonsentrasjonen til jordprøvene med tilhøyrande samleprøve underbygger teorien, då skilnaden i konsentrasjon mellom jordprøve og samleprøve varierte med 0 – 44 %. Når presisjonen ikkje kan verte vurdert på ein tilfredsstillande måte, vert det vanskeleg å vurdere metodepresisjonen. Den låge presisjonen gjer det vanskeleg å reproducere forsøket med same resultat. Å gjennomføre same forsøk, men vege opp fleire parallellar av same prøve i staden for å gå ut frå at same jord frå same gard kan verke som parallellar, vil sannsynlegvis betre presisjonen. Ikkje overraskande var presisjonen varierende, mellom 4.5 – 112 %, hjå kornet sjølv om utrekninga av RSD tok omsyn til same korn dyrka på same jordsmonn på same gard. Den store variasjonen i kornet sitt tungmetalloptak kan skuldast den varierende tungmetallkonsentrasjon i jorda der prøvene vart dyrka. RSD vart òg rekna ut for jordprøvene nytta til sekvensiell ekstraksjon ($n = 8$, tre parallellar). Her var $\text{RSD} \leq 15\%$ for alle tungmetalla i alle prøvene, noko som tyder på god presisjon for denne metoden. Det ser dermed ut til at dei moglege feilkjeldene nemnt i kapittel 3.8.2 ikkje hadde ein vesentleg verknad på resultata.

For å vurdere nøyaktigheita til målingane, vert resultata av grunnstoffa i referansematerialet vurdert opp mot dei sertifiserte verdiane som står i sertifikatet. Referansemateriala vart vege opp i tørrvekt, og det er jobba ut frå ein ukjent tørrstoffprosent med to gjeldande siffer, då dei ikkje var oppbevart i ein eksikator. Grunna denne usikkerheita, vart det òg nytta to gjeldande siffer på prøveresultata. LOD vart gjeve med eitt gjeldande siffer, sidan konsentrasjonane er høgst usikre når tungmetallet skal verte detektert, og ikkje kvantifisert. Referansemateriala NCS DC73324 og SRM2709a (NACIS 2004; NIST 2009) vart nytta for jordprøvene, medan NCS ZC73013 (spinat) og NCS ZC73014 (te) (NACIS 2010) var referansemateriale for planteprøvene. Sjå Vedlegg B for referansemateriala sine sertifiserte verdiar for As, Cd, Ni, Pb og U. Konsentrasjonane for referansemateriala vart konvertert frå w/V til w/w i Excel, og resultata kan sjåast i Tabell 5.

Tabell 5: Syner konsentrasjonen av As, Cd, Ni, Pb og U til referansemateriala på ICP-MS. Fargemarkeringane syner om resultatata er innanfor referanseverdiane. Grønt tyder at verdien er innanfor referanseintervallet for det aktuelle grunnstoffet. Gult at det ligg meir utanfor, men framleis er påliteleg. Resultatet markert i raudt hadde ein so låg verdi i forhold til forventa resultat at alt av stoffet sannsynlegvis ikkje kom i løysing. Grunna ein ukjent tørrstoffprosent er resultatata gjeve med to gjeldande siffer.

	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [g/kg]	U [mg/kg]
NCS DC73324 (jord)	1.9 * 10 ²	0.11	60	0.30	4.9
SRM 2709a (jord)	9.1	0.35	86	0.013	2.2
NCS ZC73013 (plante)	0.24	0.20	0.85	0.011	0.083
NCS ZC73014 (plante)	0.090	0.066	3.8	0.0014	0.0097

Hjå jordreferansemateriala låg Cd og Ni innanfor dei sertifiserte intervalla i referansemateriala sine sertifikat, sjå Vedlegg B. For både As, Pb og U var NCS DC73324 innanfor intervalla, medan verdiane for SRM2709a var utanfor. For Pb og U var verdien nære nok forventa verdi til at resultatet likevel var tilfredsstillande. Erfaringsmessig plar As-verdiane for SRM 2709a å vere innanfor det sertifiserte referanseintervallet, resultatet her var for langt under referanseverdi (10.5 ± 0.3 mg/kg) og lågare enn forventa (Lene Valle, overingeniør ved Isotoplaboratoriet, MINA, NMBU; personleg e-post, 03.08.17). Dette kan skuldast at prøvene vart dekomponert med HNO₃, og ikkje HF, som er tilrådd ved dekomponering av As ifølgje Lene Valle, overingeniør ved Isotoplaboratoriet, MINA, NMBU (personleg e-post, 13.02.17). Det er tilrådd å bruke HF då HNO₃ ikkje er kraftig nok til å bryte alle bindingane og dermed ikkje får alt av As ut i løysing (Lene Valle, overingeniør ved Isotoplaboratoriet, MINA, NMBU; personleg e-post, 13.02.17). Dette vil variere etter kva jordsmonn som vart analysert, og dermed kva bindingar som var til stades i prøvematerialet. Til dømes vart NCS DC73324 dekomponert på same måte, men her kom As tydelegvis ut i løysing. Dette inneber at As-resultata tilhøyrande jordprøvene må verte kritisk vurdert, då det er usikkert om det førekjem ei underrapportering og dermed om utrekna overføringsfaktor er for høg. Referansemateriala vart òg analysert for andre grunnstoff enn dei nemnt i denne studien, og alle desse var anten innanfor intervalla, eller rett i nærleiken. Dette tyder på god nøyaktigheit for jordprøvene, med unntak av As.

For planteprøvene låg alle verdiane for As, Cd, Ni, Pb og U innanfor intervalla. Prøvene vart i tillegg analysert for fleire andre grunnstoff, og med eitt unntak (selen i NCS ZC73013) kom alle

desse òg innanfor intervalla. Sidan alle resultatane var innanfor eller rett i nærleiken av referanseintervalla, vitnar dette om god nøyaktigheit for planteprovane.

4.2 Totalkonsentrasjon av tungmetall

4.2.1 Totalkonsentrasjon av tungmetall i jord

Innhaldet av As, Cd, Ni, Pb og U varierte etter jordsmonn, men alunskiferjord hadde alltid høgast konsentrasjon av desse tungmetalla. Alunskiferjorda hadde eit område for As frå 11 til 66 mg/kg, Cd frå 0.52 til 3.0 mg/kg, Ni frå 45 til $1.3 \cdot 10^2$ mg/kg, Pb frå 21 til 36 mg/kg og U frå 4.2 til 26 mg/kg. Andre jordsmonn hadde på det meste kring 50 % av maksimumsverdien som vart målt for As, Cd og Pb i alunskiferjorda, sjå Tabell 6. Nikkel- og U-konsentrasjonen i andre jordsmonn hadde på det meste 80 % av maksimumsverdien til alunskiferjorda for Ni og U.

Normverdien for As, Cd og Ni vart alle overskride i alunskiferjord (høvesvis 8 mg/kg, 1.5 mg/kg og 60 mg/kg), noko som tyder at jorda kan utgjere ein risiko for helse og miljø. I tillegg vart normverdien for As overskride i kalkjord, svartskiferjord, myrjord og det ukjente jordsmonnet, og normverdien for Ni vart overskride i kalkjord, svartskiferjord og morene. Lettleire var frå Kjerringjordet, Ås (eit område utan alunskifer) og hadde lågast førekomst av As, Cd og Ni, samt eit smalt område for U. Normverdien for Pb i norsk jord er 60 mg/kg, ingen jordprøver overskreid denne konsentrasjonen.

Tabell 6: Syner totalkonsentrasjonen av As, Cd, Ni, Pb og U i prøver (N = 24) frå ulike jordsmonn. Normverdiane for tungmetall i norsk jord er òg teke med (Statens forureiningstilsyn 2009). Fargemarkeringane syner områda i forhold til normverdien. Grønt tyder at området til tungmetallet var under normverdien, gult at området overskreid normverdien. Det føreligg ikkje ein normverdi for U-konsentrasjonen i jord, i staden er grensa for U-konsentrasjon som vert klassifisert som radioaktivt avfall teke med (Forskrift om radioaktiv forurensning og avfall 2011).

	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	U [mg/kg]
Kalkjord (n=5)					
Område	12 – 27	0.37 – 1.3	38 – 64	12 – 20	2.5 – 11
Gjennomsnitt m/standardavvik	18 ± 5.5	0.81 ± 0.40	53 ± 10	17 ± 3.2	6.4 ± 3.1
Alunskiferjord (n=9)					
Område	11 – 66	0.52 – 3.0	45 – 1.3*10 ²	21 – 36	4.2 – 26
Gjennomsnitt m/standardavvik	34 ± 22	1.6 ± 0.96	84 ± 30	27 ± 5.2	14 ± 7.5
Svartskiferjord (n=3)					
Område	10 – 11	0.25 – 0.66	73 – 98	17 – 20	2.6 – 11
Gjennomsnitt m/standardavvik	10 ± 0.58	0.51 ± 0.23	82 ± 14	19 ± 1.5	7.4 ± 4.3
Myrjord (n=2)					
Område	4.3 – 11	0.32 – 0.85	36 – 39	11 – 14	5.7 – 7.3
Morene (n=1)	8.3	0.24	99	23	3.1
Lettleire (n=3)					
Område	3.4 – 4.8	0.13 – 0.24	26 – 29	16 – 22	6.1 – 6.8
Gjennomsnitt m/standardavvik	4.2 ± 0.72	0.19 ± 0.055	28 ± 1.5	20 ± 3.2	6.5 ± 0.38
Ukjent jordsmonn (n=1)	9.7	0.9	36	16	20
Normverdiar i norsk jord	8	1.5	60	60	80

Tungmetallkonsentrasjonen i jorda vart vurdert som normalfordelt om gjennomsnittet ± standardavviket var innanfor området. Det var nok parallellar til at det var mogleg å rekne ut gjennomsnittet og standardavviket for kalkjord, alunskiferjord, svartskiferjord og lettleire. Prøvene tilhøyrande kalkjord og alunskiferjord var normalfordelte. At prøvene tilhøyrande svartskiferjord og lettleire ikkje oppfylte kravet til normalfordeling, skuldast sannsynlegvis det låge prøveutvalet for desse jordsmonna (n = 3).

Normverdien for Cd i norsk jord er 1.5 mg/kg. For éin av gardane der prøvene vart samla inn, Næsten gard, hadde fire av fem prøver ein Cd-konsentrasjon i jorda over 1.5 mg/kg, noko som tyder at jorda kan utgjere ein risiko for helse og miljø. Neste delkapittel vil samanlikne kornet tilhøyrande jordprøvene og sjå om Cd-konsentrasjonen i jorda førte til skadelege mengder Cd i kornet.

For As låg normverdien på 8 mg/kg, fleire av jordprøvene hadde As-konsentrasjonar over denne. Dermed kan As utgjere ein risiko for helse og miljø om dette er uorganisk As. Uorganisk As er sannsynleg å finne i jorda, då det vert frigjort under industrielle prosessar og gjennom forvitring av berggrunnen (WHO 2010).

Normverdien til Ni i jord er 60 mg/kg, so i myrjord, lettleire og kalkjord utgjorde ikkje Ni nokon risiko for helse og miljø. Det var totalt 13 prøver med alunskiferjord, svartskiferjord og morene, og 10 av desse hadde Ni-verdiar over normverdien. Dermed kan alunskiferjord, svartskiferjord og morene utgjere ein risiko for helse og miljø.

Ingen av jordsmonna inneheldt skadelege verdiar for Pb. Normverdien er 60 mg/kg, og høgaste målte konsentrasjon for Pb var 36 mg/kg (alunskiferjord), elles var dei fleste konsentrasjonane <30 mg/kg. Når alle resultata var so langt under normverdien frå Statens forureiningstilsyn (noverande Miljødirektoratet), impliserer det at ingen av jordsmonna hadde so høge Pb-konsentrasjonar at dei ville utgjere ein risiko for helse og miljø.

Det føreligg ikkje normverdiar for U i jord, men forureiningslova definerer U som radioaktivt avfall om U-konsentrasjonen er 80 mg/kg eller meir. Urankonsentrasjonen i jorda var låg, berre 2 av 24 prøver inneheldt meir enn 20 mg/kg. Sidan det ikkje er utarbeidd normverdiar for U, og U-konsentrasjonen i jorda var sopass låg i forhold til verdiane frå forureiningslova, utgjør U sannsynlegvis ikkje ein risiko for helse og miljø.

Fire av fem kalkjordprøver inneheldt over dobbelt so mykje As i forhold til normverdien (17-27 mg/kg mot 8 mg/kg). Heile fire prøver alunskiferjord (n = 9) inneheldt As-konsentrasjonar minst fem gongar høgare enn normverdien (40 – 66 mg/kg). Esser (1996) analyserte As-, Cd-, Ni- og Pb-konsentrasjonen i jord frå tre ulike jordbruksområde i Sør- og Midt-Noreg. As-konsentrasjonen til alunskiferjordprøvene (n = 6) hadde eit geometrisk gjennomsnitt på 5.4 mg/kg (Esser 1996), medan tilsvarende gjennomsnitt var 28 mg/kg (n = 9) i dette forsøket. I baa

forsøka vart alunskiferjordprøvene samla inn på Austlandet, men skilnaden i konsentrasjon syner at As-konsentrasjonen kan variere mykje i alunskiferjord, avhengig av kvar dei vart samla inn. Sjølv om det ikkje kom fram i dette forsøket, kan alunskiferjord andre stadar ha so låge As-konsentrasjonar at det ikkje utgjør ein risiko for helse og miljø. Ifølgje Tóth et al. (2016) har Sverige, Danmark og Finland sjeldan As-konsentrasjonar over 4 mg/kg. Det kan dermed sjå ut til at Noreg har høgare As-førekomst enn Sverige, Danmark og Finland, då normverdien for As i norsk jord tek omsyn til at bakgrunnskonsentrasjonen for As fleire stadar er 8 mg/kg (Beck & Jaques 1993).

Éi alunskiferjordprøve hadde dobbelt so høg Cd-konsentrasjon i forhold til normverdien (3 mg/kg mot 1.5 mg/kg). Den naturlege Cd-konsentrasjonen i norsk jord er vanlegvis 0.17 mg/kg (Ottesen et al. 2007). Esser (1996) fann òg ut at geometrisk gjennomsnitt for Cd-konsentrasjonen i andre jordsmonn enn alunskiferjord var om lag 0.1 mg/kg for alle, i dette forsøket var tilsvarande gjennomsnitt derimot 0.18, 0.47 og 0.73 mg/kg (høvesvis lettleire, svartskiferjord og kalkjord). At dei andre prøvene hadde so høge tungmetallkonsentrasjonar i forhold til Esser (1996) og Ottesen et al. (2007) er ikkje overraskande, då prøvene av svartskiferjord og kalkjord vart samla inn i eit område der jorda var rik på tungmetall, nett fordi dette var av interesse for studien. I tillegg var prøveuttaket so lite for jordsmonna, lettleire inkludert, at det ikkje er sikkert at resultatene er representative for eit større område. Kadmiumkonsentrasjonen elles i Europa er stort sett <0.4 mg/kg, men det er unntaksvis område med høgare Cd-konsentrasjonar (Tóth et al. 2016) Det er uvisst om den dominerande Cd-konsentrasjonen i jorda elles i Europa svarar til den norske 0.17 mg/kg, då den grundige studien til Tóth et al. (2016) ikkje skil mellom Cd-konsentrasjonar lågare enn 0.4 mg/kg.

Éi alunskiferjordprøve inneheldt over dobbelt so mykje Ni i forhold til normverdien (130 mg/kg), medan prøvene av svartskiferjord og morene hadde Ni-konsentrasjonar 22 – 65 % over normverdien (høvesvis 73 – 98 mg/kg og 99 mg/kg). Median for Ni-konsentrasjonen i norsk byjord er 18.6 mg/kg (n = 5937), medan medianen for område utanfor tettbygde strøk er 18 mg/kg (n = 690) (Ottesen et al. 2007). Vanlegvis er Ni-konsentrasjonen i norsk jord kring 20 mg/kg (Ottesen et al. 2007). Det var ingen jordprøver som hadde Ni-konsentrasjon under dei nemnde verdiane. Hjø Esser (1996) skilte ikkje Ni-konsentrasjonen i alunskiferjord seg ut, då tre av fire analyserte jordsmonn hadde om lag same geometriske gjennomsnitt (26 – 30 mg/kg). I

dette forsøket hadde alunskiferjord og svartskiferjord om lag same geometriske gjennomsnittskonsentrasjon for Ni, høvesvis 79 mg/kg og 82 mg/kg, men det var markant høgare enn konsentrasjonane Esser (1996) rapporterte.

Den naturlege Pb-konsentrasjonen i norsk jord varierer frå 2 til 150 mg/kg, der den vanlegaste Pb-konsentrasjonen er 16 – 20 mg/kg (Ottesen et al. 2007). I forhold til dette hadde både kalkjord, svartskiferjord og éi prøve lettleire Pb-konsentrasjonar innanfor det vanlege, medan morene og to prøver lettleire berre låg litt over (høvesvis 23 mg/kg, 21 mg/kg og 22 mg/kg). Myrjorda hadde faktisk lågare Pb-konsentrasjonar enn vanleg (11 – 14 mg/kg). Desse verdiane er òg i samsvar med målingane til Ottesen et al. (2007), då median for Pb-konsentrasjonen i norsk byjord var 18.8 mg/kg (n = 6069), medan median for område utanfor tettbygde strøk var 16 mg/kg (n = 690). I dette tilfellet var det berre alunskiferjord som hadde konsentrasjonar godt over den øvre grensa for vanleg Pb-konsentrasjon i jord. Nett som hjå dei andre tungmetalla, hadde alunskiferjorda i dette forsøket høgare konsentrasjonar enn dei observert av Esser (1996). Den geometriske gjennomsnittskonsentrasjonen for Pb i alunskiferjord hjå Esser (1996) var 20 mg/kg, medan tilsvarende gjennomsnitt i dette forsøket var 27 mg/kg.

Ganerød et al. (2013) laga eit oversiktskart over U-konsentrasjonen i bergartar ulike stadar i landet. Det vert understreka at prøvetakinga vart gjennomført for prospektering for U, derav dei høge U-konsentrasjonane, samt at verdiane berre representerte punktet der prøva vart teke og ikkje området. I Nord- og Midt-Noreg var U-konsentrasjonen 8 – 12 mg/kg fleire stadar, men somme stadar kunne konsentrasjonen vere 100 – 5300 mg/kg. I Sør-Noreg var konsentrasjonen vanlegvis 8 – 50 mg/kg, men her òg kunne det førekome konsentrasjonar mellom 100 og 5300 mg/kg. Sett i samanheng med dette skilde ikkje U-konsentrasjonane i Tabell 6 seg særleg ut, då 19 av 24 prøver hadde konsentrasjonar under 12 mg/kg, og det berre var to prøver som inneheldt meir enn 20 mg/kg.

Sjølv om konsentrasjonane av tungmetall ligg over normverdien, er det ikkje sikkert at dei fører til nokon risiko for helse og miljø. Dette avheng av kor mykje av tungmetallet i jorda som vert teken opp i maten og slik kjem inn i kroppen, noko overføringsfaktoren frå jord til korn kan gje ein indikasjon på. Det avheng òg av kva spesies av tungmetallet som dominerer i jorda, nokre spesieringar kan passere rett gjennom kroppen utan at det vert absorbert. For å vere i stand til å avgjere om konsentrasjonen over normverdien kan utgjere ein risiko for helse og miljø, må det

verte utført forskning som fastslår kva spesies av tungmetallet som er i jorda. Sekvensiell ekstraksjon gjev ein peikepinn på kor mykje av tungmetallet som er biotilgjengeleg, men ikkje alt som er biotilgjengeleg er skadeleg.

Samanlikna med prøvene som vart dekomponert, underestimerte sekvensiell ekstraksjon totalkonsentrasjonen av tungmetall i jorda med 2.3 – 59 %, sjå Vedlegg C og Vedlegg D. Dette kan skuldast mengda silikat i jorda, då tungmetall kan verte sterkt irreversibelt bunde til jorda ved å binde seg til silikata. Det ville ha ført til at alt ikkje vart løyst i løpet av sekvensiell ekstraksjon. Om dette har skjedd, so har sekvensiell ekstraksjon underestimert den irreversibelt bunde fraksjonen. Sidan sekvensiell ekstraksjon underestimerte totalkonsentrasjonen, kan det vere at mesteparten av tungmetallet som ikkje vart vaska ut var sterkt knytt til jorda og dermed høyrde til den irreversible ikkje-biotilgjengelege fraksjonen. Det kan òg vere at det i kvart trinn var ein like stor del, i prosent, som ikkje vart vaska ut. I diskusjonen er det gått ut frå sistnemnde alternativ, med atterhald om at vidare forskning er tilrådd for å underbygge resultatane. Sekvensiell ekstraksjon vert uansett nytta for å indikere prosentvis fordeling av fraksjonane til tungmetallet, men eignar seg ikkje til totalkvantifisering.

4.2.2 Totalkonsentrasjon av tungmetall i korn

Det var stort sett låge tungmetallkonsentrasjonar i kornet. 2-radsbygg hadde til dømes høgast konsentrasjon av As og U, men områda var høvesvis 0.0068 – 0.080 mg/kg og <LOD – 0.018 mg/kg, medan Pb ikkje var kvantifiserbart i nokon av kornslaga. Havre hadde høgast konsentrasjonar av Cd og Ni, høvesvis 0.040 – 2.0 mg/kg og 1.9 – 9.5 mg/kg. Kveite hadde lågast As-konsentrasjonar, <0.005 – 0.0080 mg/kg, medan 2-radsbygg hadde lågast Cd-område av alle kornslaga, 0.017 – 0.057 mg/kg og 6-radsbygg hadde lågast Ni-område, 0.022 – 0.22 mg/kg.

Ingen kornprøver inneheldt skadelege mengder Pb eller As, då grenseverdien for Pb er 0.20 mg/kg og grenseverdien for As er 0.10 – 0.30 mg/kg. Dette er i samsvar med tidlegare funn om at Pb ikkje er biotilgjengeleg (Kopittke et al. 2008; Pourrut et al. 2011; Punamiya et al. 2010; Soriano-Disla et al. 2014) og at planter har lågt opptak av As (Lægreid et al. 1999; Sheppard 1992). Dei fleste prøvene inneheldt ikkje-skadelege mengder Cd, Ni og U, men nokre inneheldt so høge konsentrasjonar av Cd, Ni og/eller U at dei ifølgje Castoldi et al. (2009), EFSA (2009) og EFSA CONTAM (2015) kan utgjere ein helserisiko for menneske. Til dømes hadde ei

havreprøve ein Ni-konsentrasjon på 9.5 mg/kg og ein Cd-konsentrasjon på 2.0 mg/kg. Det såg ut til at havre hadde høgare opptak av Cd og Ni i forhold til bygg og kveite, medan kveite hadde lågare As-opptak enn havre og bygg, sjå Tabell 7.

Tabell 7: Syner totalkonsentrasjonen av As, Cd, Ni, Pb og U i ulike typar korn (N = 24).

	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	U [mg/kg]
2-radsbygg (n=5)					
Område	0.0068 – 0.080	0.017 – 0.057	0.049 – 1.9	<0.05 ¹⁾	<LOD – 0.018
Gjennomsnitt m/standardavvik	0.026 ± 0.036	0.031 ± 0.016	0.45 ± 0.81		
6-radsbygg (n=10)					
Område	0.0031 – 0.011	0.021 – 0.11	0.022 – 0.22	<0.04 ¹⁾	<LOD – 0.0030
Gjennomsnitt m/standardavvik	0.0084 ± 0.0018	0.066 ± 0.024	0.15 ± 0.050		
Kveite (n=7)					
Område	<0.005 ¹⁾ – 0.0080	0.0084 – 0.25	0.13 – 0.65	<LOD	<LOD – 0.0012
Gjennomsnitt m/standardavvik		0.11 ± 0.10	0.28 ± 0.19		
Havre (n=2)					
Område	0.0069 – 0.011	0.040 – 2.0	1.9 – 9.5	<LOD	<0.0011 ¹⁾ – 0.013

¹⁾ Verdiane var under kvantifiseringsgrensa (LOQ), dermed er berre LOQ-verdien nemnt.

Tungmetallkonsentrasjonen i kornprøvene vart vurdert som å vere normalfordelt om gjennomsnittskonsentrasjonen ± standardavviket var innanfor området. Det var nok parallellar til at det var mogleg å rekne ut gjennomsnittet og standardavviket for As-, Cd- og Ni-konsentrasjonen i 2-radsbygg og 6-radsbygg, samt Cd- og Ni-konsentrasjonen i kveite. Kadmiumkonsentrasjonen i kveite og Cd-, Ni- og As-konsentrasjonen i 6-radsbygg var normalfordelte. At so få tungmetall oppfylte kravet til normalfordeling for kornslaga, skuldast sannsynlegvis det låge prøveutvalet.

Desse resultatata gjev ikkje eit fullstendig bilete av kor stor del av tungmetalla planta absorberer frå jorda, då det berre var stilken og akset som vart tørka. Ifølgje Chaignon et al. (2003) lyt konsentrasjonen av tungmetall i røtene verte brukt som ein generell peikepinn på kor stor del av

tungmetalla i jorda som er biotilgjengelege. Dette fordi røtene er i direkte kontakt med jorda, og ikkje alt av tungmetall vert transportert vidare til stilken og akset. I denne studien var det av størst interesse å sjå kor stor del av tungmetalla som vart overført frå jorda til stilken og akset, då det er denne delen som vert eten og dermed gjev eit inntrykk av kor mykje menneske får i seg. Difor var fokuset i forsøket på kor stor del av tungmetalla som kjem frå jorda over i stilken og akset i staden for røtene.

Både mineral- og husdyrgjødsel inneheld tungmetall, til dømes er Cd til stades i fosforkjeldene brukt til gjødselproduksjon (Lægreid et al. 1999; Roberts 2014). Det er snakk om små konsentrasjonar, ved tilføring av 2-4 kg fosfor per dekar vert det gått ut frå at det maksimalt vert tilført kring 300 mg Cd til 300 000 kg jord, som vil seie 1 µg Cd/kg jord (Erik Joner, seniorforskar ved NIBIO; personleg e-post, 15.03.17). Ifølgje seniorforskar Erik Joner (NIBIO; personleg e-post, 15.03.17) vert det dermed tilført so små mengder tungmetall frå gjødsla til jorda at det ikkje har påverka resultatata i dette forsøket.

Som nemnt i kapittel 2.2.2 er TWI for Cd 0.175 mg for ein person på 70 kg. Jordprøvene frå Næsten gard oversteig normverdien for Cd i norsk jord, som nemnt i kapittel 4.2.1. Trass i dette var Cd-konsentrasjonen i kornprøvene frå Næsten ikkje skadeleg, då konsentrasjonen i kornet låg i området 0.017 – 0.11 mg/kg. I forhold til TWI-verdien hadde tre kornprøver relativt høgt Cd-innhald. Havre dyrka på alunskiferjord hadde ein Cd-konsentrasjon på 2.0 mg/kg. Dermed er det mogleg å overstige TWI ved å ete meir enn 87.5 g av denne havren i løpet av ei veke. Med tanke på at éin porsjon havregryn ifølgje AXA er 40 g, vil det vere lett for nokon å overskride TWI om dei et sjølvdyrka havre med slike Cd-konsentrasjonar. Ein Cd-konsentrasjon på 2.0 mg/kg er so høgt at det er tilrådeleg med vidare forskning for å avdekke om dette var ein uteliggjar, eller om det meste av havre dyrka på alunskiferjord absorberer so mykje Cd at tiltak for å redusere Cd-opptaket lyt verte vurdert. Esser (1996) fann òg ut at gjennomsnittleg Cd-konsentrasjon i havre dyrka på alunskiferjord var fem gongar høgare enn gjennomsnittleg Cd-konsentrasjon i havre dyrka på andre jordsmonn. I dette forsøket var Cd-konsentrasjonen i havre dyrka på alunskiferjord 15 gongar høgare enn Cd-konsentrasjonen i havre dyrka på anna jordsmonn (høvesvis 2.0 mg/kg og 0.04 mg/kg). Då det er snakk om to havreprøver, éin på alunskiferjord og éin på lettleire, kan det ikkje leggast særleg vekt på resultatet i dette forsøket, men det kan vere verdt å studere nærare. Dei to prøvene med nest høgast Cd-konsentrasjon var kveite dyrka på

høvesvis kalkjord og alunskiferjord, der Cd-konsentrasjonen for både kornprøvene var 0.25 mg/kg. For å overstige EFSA sin grenseverdi må ein person på 70 kg i løpet av ei veke ete om lag 0.7 kg av kveiten analysert i forsøket for å overstige tilrådd TWI. Sjølv om personen vil få i seg Cd frå fleire ulike planter gjennom veka, vil dei fleste plantene likevel ha so låge Cd-konsentrasjonar at sjansen er liten for å overstige TWI. Om Cd-inntaket vert opptil dobbelt so høgt som TWI, er sjansen for skadelege effektar framleis særst låg (EFSA 2009).

Resultata i Tabell 7 syner at det ikkje var mogleg å kvantifisere Pb i nokon av kornprøvene. Kornet inneheldt dermed ikkje skadelege mengder Pb, då grenseverdien var 0.20 mg/kg våtvekt og LOQ for Pb i planter var 0.047 mg/kg tørrvekt. At Pb ikkje var kvantifiserbart, stør opp om at Pb ikkje er særleg biotilgjengeleg for planter (Kopittke et al. 2008; Pourrut et al. 2011; Punamiya et al. 2010). Til samanlikning med Cd var det relativt høg konsentrasjon av Pb i alle jordprøvene, då alle prøvene hadde Pb [10 – 40 mg/kg], medan Cd var [<3 mg/kg]. Ifølgje desse resultata er Pb lite biotilgjengeleg for kornet dyrka på jordlappane nytta i dette forsøket. Den låge biotilgjengelegeita kan skuldast at planter har effektive mekanismar for å verte kvitt Pb, då tungmetallet er skadeleg for dei (Pourrut et al. 2011).

Dei fleste plantene hadde so lågt opptak av U at det anten var $<LOD$ eller $<LOQ$. Dette ser ut til å stadfeste teorien om at U er lite biotilgjengeleg for planter. Det låge opptaket skuldast kanskje at U er eit ikkje-essensielt næringsstoff for plantene. Sidan TDI for U er 0.6 $\mu\text{g/kg}$ kroppsvekt og LOD i forsøket var 0.3 $\mu\text{g/kg}$ korn, inneheldt ikkje korn med U-konsentrasjon $<LOD$ skadelege mengder U. Sidan LOQ var 1.2 $\mu\text{g/kg}$ er det usikkert om kornprøvene der U ikkje var kvantifiserbart inneheldt skadelege mengder U. Det var 6 av 24 prøver som inneheldt ei kvantifiserbar mengd U. Det er dermed mogleg å overstige TDI gjennom konsum av nokre av kornslaga, men då er det gått ut frå at personen berre et korn med U-konsentrasjonar over TDI, medan det sannsynlege vil vere korn med ulik U-konsentrasjon frå ulike stadar i landet.

Både svartskiferjord, alunskiferjord og morene inneheldt Ni-verdiar over normverdien, men generelt var det so lågt opptak i planter at kornet utgjorde ein liten helserisiko for menneske. Havre hadde derimot høgt Ni-innhald (1.9 – 9.5 mg/kg) i forhold til EFSA sin TDI på 2.8 $\mu\text{g/kg}$ kroppsvekt (0.196 mg for ein person på 70 kg) og området med høgast minimumsverdi for både Ni- og Cd-konsentrasjonen i korn. Særleg den eine havreprøva dyrka på alunskiferjord hadde høgt innhald av både Cd og Ni, høvesvis 2.0 mg/kg og 9.5 mg/kg. Då kan ein person overskride

TDI for Ni ved å ete ein halv porsjon (20.6 g) av denne havren. Det vil difor vere lett for nokon å overskride TDI om dei et sjølvdyrka havre med slike Ni-konsentrasjonar. Det er dermed tilrådeleg å gjennomføre forsøk som ser om havre har høgare opptak av Cd og Ni enn andre kornslag og om naudsynt iverksette tiltak for å redusere opptaket. Då Mellum et al. (1998) studerte tungmetallopptaket til havre dyrka på alunskiferjord, låg Ni-konsentrasjonen i området 0 – 11.1 mg/kg. Esser (1996) observerte at gjennomsnittskonsentrasjonen for Ni var fire gongar høgare i havre dyrka på alunskiferjord enn havre dyrka på andre jordsmonn. Det liknar på resultatata i dette forsøket, der havre dyrka på alunskiferjord hadde fem gongar høgare Ni-konsentrasjon enn havre dyrka på lettleire (høvesvis 9.5 mg/kg og 1.9 mg/kg). Men som tidlegare nemnt var det berre to havreprøver, so resultatet er ikkje særleg representativt. Basert på funna til Esser (1996) og Mellum et al. (1998), samt observasjonane i dette forsøket, ser det ut til at det er tilrådeleg med fleire forsøk for å kartlegge kor store mengder Cd og Ni som vert teke opp i havre dyrka på alunskiferjord. Til dømes med tanke på dei som et sjølvdyrka havre og dermed kan få i seg urovekkande mengder Cd og Ni.

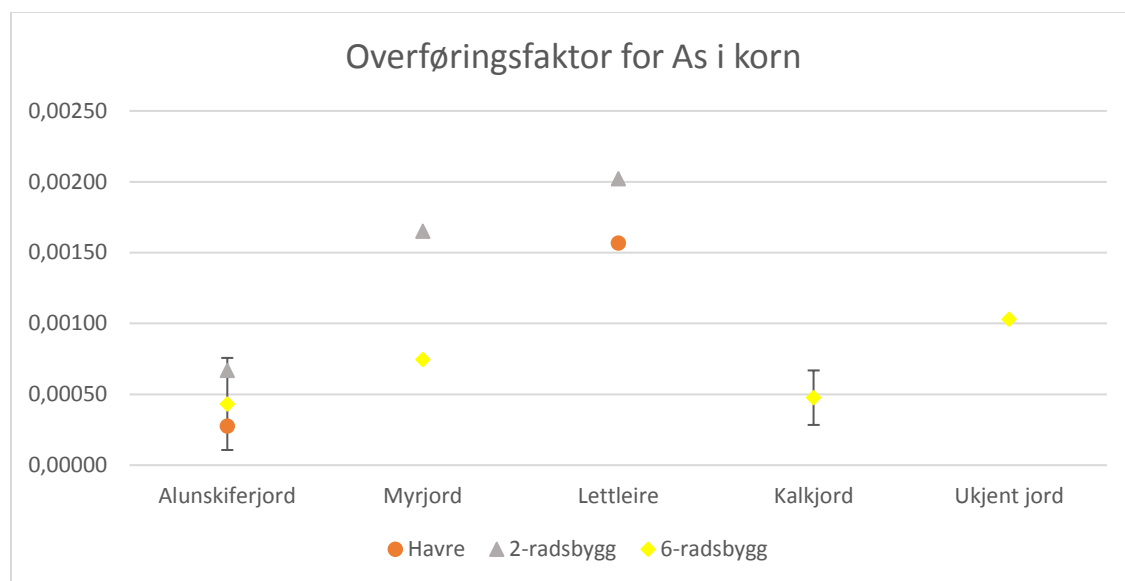
Arsen har ingen nasjonale grenseverdier i mat utover rettsakta frå EFSA som fastsett grenseverdier for uorganisk As i risprodukt. Grenseverdiane er 0.10 – 0.30 mg/kg våtvekt. Det er ukjent kor stor del av As i kornet analysert i dette forsøket som er uorganisk. Om det vert gått ut frå at det berre var uorganisk As til stades i kornet, var konsentrasjonen framleis so låg at han ikkje utgjorde nokon risiko for helsa. Den høgast målte As-konsentrasjon i kornet var 0.080 mg/kg. Då er det teke omsyn til at As-konsentrasjonane i dette forsøket vart gjeve i tørrvekt.

Med tungmetallkonsentrasjonen i jorda og tilhøyrande kornprøve, var det mogleg å rekne ut overføringsfaktoren for As, Cd, Ni og U til kvar kornprøve. Overføringsfaktoren frå jord til planter synleggjer kor stor del av tungmetalla i jorda som vert overført til plantene dyrka på åkerlappen. Sidan overføringsfaktoren synleggjer tungmetallopptaket til kornet, er det mogleg å vurdere om opptaket er ulikt mellom ulike planter på same jord, eller om ulike jordsmonn har ulik overføringsfaktor til dei same plantene, avhengig av kva som er ønskt undersøkt. Det er vanskeleg å seie noko tydeleg om resultatata, då oppgåva diverre baserer seg på mangelfullt prøveuttak. Fleire kornslag på spesifikke jordsmonn hadde berre eitt eller to uttak, og det mangla dermed eit statistisk grunnlag for fleire av prøvene, då det er naudsynt med minst tre parallelar

for å rekne ut eit standardavvik. Der det var mogleg å rekne ut standardavviket, var det framleis maksimum fem prøver. Vedlegg A syner spreinga i prøvematerialet.

4.3 Arsen: Overføring og mobilitet

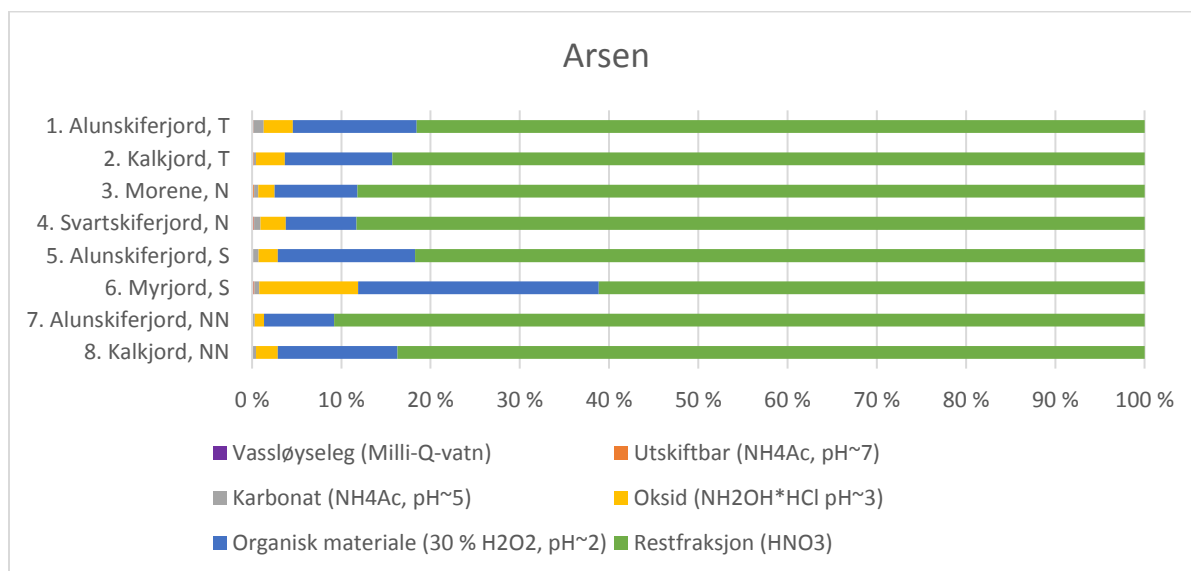
Alunskiferjord hadde ikkje høgare overføringsfaktor (transfer factor, TF) av As til korn enn andre jordsmonn, dette kjem tydeleg fram i Figur 5. Det ser til dømes ut som om lettleire hadde høgare TF for As. Det var ikkje ein signifikant skilnad mellom TF for As til 6-radsbygg dyrka i kalkjord og alunskiferjord ($F = 0.049$, $p < 0.832$). Overføringsfaktorområdet for As var $1.0 \cdot 10^{-4} - 1.2 \cdot 10^{-5}$ for alunskiferjord, $7.5 \cdot 10^{-4} - 1.7 \cdot 10^{-3}$ for myrjord, $1.6 \cdot 10^{-3} - 2.0 \cdot 10^{-3}$ for lettleire og $2.6 \cdot 10^{-4} - 6.1 \cdot 10^{-4}$ for kalkjord.



Figur 5: Syner overføringsfaktoren (TF) for As frå alunskiferjord ($n = 9$), kalkjord ($n = 5$), lettleire ($n = 3$), myrjord ($n = 2$) og ukjent jordsmonn ($n = 1$) til havre ($n = 2$), 2-radsbygg ($n = 5$) og 6-radsbygg ($n = 10$). Der det var nok parallelar til å danne eit statistisk grunnlag, er resultata gjeve i gjennomsnitt \pm standardavvik. Kveite manglar, då As-konsentrasjonen i dei fleste kveiteprøvene var $< LOD$, og det var dermed ikkje mogleg å rekne ut TF for As frå jord til kveite.

Dei fleste jordprøvene (19 av 24) inneheldt As over normverdien (9.7 – 66 mg/kg). I matvegen er ris menneska si hovudkjelde for opptak av uorganisk As (EFSA 2015). Sidan det har vore vanskeleg å finne eigna kvantifiseringsmetodar for uorganisk As, har det vorte prioritert å finne grenseverdien for uorganisk As i ris framom andre matplanter. Læg Reid et al. (1999) påpeikte at planter har lågt opptak av As. Det samsvarar med funna i dette forsøket, der kornprøvene tok opp særst lite As frå jorda.

Det låge As-opptaket kan skyldast den låge delen biotilgjengelege fraksjonar. Arsen hadde den minste mobile fraksjonen av alle tungmetalla, og var dermed minst biotilgjengeleg. Den største biotilgjengelege fraksjonen i Figur 6 var på 1.6 % (prøve 1 og 6). Den ikkje-biotilgjengelege fraksjonen (dei tre irreversible fraksjonane) var klart størst, dette var òg tilfellet for Cd, Ni, Pb og U (Figur 8, Figur 10, Figur 11 og Figur 13). Ut av As, Cd, Ni, Pb og U var det As som var sterkast bunde til jorda, då det alltid var minst 60 % av As som vart vaska ut med HNO₃. Det meste av As i jorda vert dermed ikkje løyst ut under normale forhold. At As er sterkt bunde til jorda vert ytterlegare stadfesta ved manglande nøyaktigheit for totalkonsentrasjonen til As, då det var usikkert om all As kom i løysing utan bruk av HF. Arsen er for det meste knytt til sulfid, og deretter til organisk materiale (Paikaray 2012). Dette vil seie at mesteparten av As lyt kome i løysing ved å tilsette 30 % H₂O₂, som bryt ned det organiske materialet og oksiderer sulfid til sulfat. Det såg ikkje ut til å vere tilfellet i dette forsøket, då As-fraksjonen som vart løyst ut med HNO₃ var desidert størst. Då Lavergren et al. (2009) observerte det same i sitt forsøk med sekvensiell ekstraksjon på svensk svartskifer, vart den låge mobiliteten forklart som at ved tilsetning av H₂O₂ vart As bunde som oksid eller til organisk materiale og vart dermed verande i fast fase i staden for å verte vaska ut.



Figur 6: Syner prosentvis samansetting av As-fraksjonar for dei ulike prøvene frå sekvensiell ekstraksjon. Vassløyselig, utskiftbar og karbonat representerer den biotilgjengelege fraksjonen. T står for Tokstad, N for Nordstad, S for Østre Skjerden og NN for Næsten gard. Verdiane for kvar prøve er basert på gjennomsnittet av tre parallellar.

pH og mengda organisk materiale hadde ikkje ein signifikant verknad på As-konsentrasjonen i kornet, verken for 6-radsbygg dyrka på kalkjord (pH: $F = 1.8247$ og $p < 0.4057$, organisk materiale: $F = 14.87$, $p < 0.1615$) eller 6-radsbygg dyrka på alunskiferjord (pH: $F = 0.2248$ og $p < 0.6821$, organisk materiale: $F = 3.1105$ og $p < 0.2198$). At pH ikkje påverkar kornet sitt As-opptak er motstridande med tidlegare forskning, då fleire har observert at pH påverkar mobiliteten til As (DalCorso 2012; Smith et al. 1998; Smith et al. 2010; Ultra et al. 2007; Vetterlein et al. 2007).

Eit interessant funn var at As kan vere mindre biotilgjengeleg for kveite enn andre kornsortar. Det var sju kveiteprøver, og ut av sju kornprøver der As ikkje vart kvantifisert, var fem av desse kveite. Med andre ord utgjorde kveite ein stor del av prøvene som ikkje inneheldt kvantifiserbare mengder As, sjølv om jorda kveita var dyrka på inneheldt like mykje/meir As som andre jordprøver. Det låge opptaket såg òg ut til å vere uavhengig av jordsmonn, organisk materiale og pH, sjå Tabell 8.

Tabell 8: Syner kva jord kveiteprøvene var dyrka på. Viser pH og mengd organisk materiale målt i jorda, As-konsentrasjonen i jord og korn, samt overføringsfaktor (TF) der det var mogleg å rekne ut.

	pH	Organisk materiale, %	As, jord [mg/kg]	As, plante [mg/kg]	TF
Svartskiferjord	6.2	12.9	10	<0.006 ¹⁾	
Svartskiferjord	7.7	5.2	11	0.0069	0.00063
Morene	7.2	8.7	8.3	<0.006 ¹⁾	
Alunskiferjord	7.0	9.7	19	<0.006 ¹⁾	
Kalkjord	5.5	4.9	17	<0.005 ¹⁾	
Kalkjord	6.5	7.1	17	0.008	0.00047
Lettleire	5.8	4.8 ²⁾	3.4	<0.006 ¹⁾	

¹⁾ Verdier under kvantifiseringsgrensa (LOQ) er berre nemnt med LOQ-verdi.

²⁾ Mengd organisk materiale er usikkert grunna tap av ei lita mengd prøve (under 5 %), som nemnt i kapittel 3.8.3.

At resultata for pH sin verknad på As-opptaket i korn ikkje samsvara med tidlegare forskning, kan ha fleire årsaker. Det var til dømes ikkje forska på same type jord, so skilnaden kan skuldast at mobiliteten varierer med jordsmonn i tillegg til pH. Resultata av analysane kunne vorte eit anna om prøvene vart dekomponert med HF, då underestimering av As i jordprøvene kan ha ført til

for låg TF. Lite datamateriale i dette forsøket kan òg ha påverka resultatet, då analysen var basert på tre prøver av 6-radsbygg dyrka på kalkjord og fem prøver 6-radsbygg dyrka på alunskiferjord; fleire prøver ville gjeve eit meir påliteleg datagrunnlag. Dei same prøvene med 6-radsbygg vart òg nytta for å analysere pH og organisk materiale sin verknad på Cd- og Ni-opptaket i korn, det låge prøveutvalet vil dermed gjere resultatata like usikre der.

I forhold til andre jordsmonn hadde lettleira låg As-konsentrasjon (letteire [3.4 – 4.8 mg/kg], As-gjennomsnitt for resten av prøvene [22 mg/kg]), sjå resultat for As-konsentrasjon i korn og jord i Vedlegg D. Kornet dyrka på lettleire hadde likevel teke opp like mykje As som 11 prøver frå andre jordsmonn (0.0061 – 0.0098 mg/kg). Det verkar ikkje som om dette skuldast pH, då pH for dei ulike lettleireprøvene var 5.8 – 7.3, med få unntak låg resten av jordprøvene i same pH-intervall. Det skuldast heller ikkje mengda organisk materiale i jorda, då kornprøvene frå myrjord og lettleire hadde om lag same As-konsentrasjon, medan myrjorda hadde over 5 gongar meir organisk materiale enn lettleira (høvesvis 40.8 % og 7.3 %). Då kan det vere at lettleira inneheldt ein større prosentvis fraksjon biotilgjengeleg As for planter enn andre jordsmonn, slik at korn dyrka på lettleire absorberte meir As. Like fullt kan overføringsfaktorane for As vere misvisande sidan det er usikkert om alt av As vart løyst under dekomponeringa, sjå kapittel 4.1.

Det er mogleg at både lettleire og myrjord hadde høgare As-konsentrasjonar som var biotilgjengeleg for planter. I motsetnad til lettleira, verka det som om opptaket frå myrjorda varierte med pH. Det vart teke myrprøver frå to gardar, Nordstad gard og Østre Skjerden gard. Prøvene inneheldt om lag like mykje organisk materiale (høvesvis 40.8 % og 47.8 %). Prøva frå Nordstad hadde nest lågast As-konsentrasjon av alle prøvene (4.3 mg/kg), medan prøva frå Østre Skjerden hadde om lag same As-konsentrasjon som fleire andre prøver (11 mg/kg, totalt sju jordprøver hadde As-konsentrasjon [10 – 12 mg/kg]). Myrjorda frå Nordstad hadde ein pH på 7.0, medan prøva frå Østre Skjerden var 5.9. Trass i konsentrasjonsskilnaden i jorda hadde kornet frå desse prøvene om lag same As-konsentrasjon (Nordstad [0.0071 mg/kg], Østre Skjerden [0.0082 mg/kg]). Sidan det var same type jord, vart det gått ut frå at eventuell As i jorda som ikkje kom i løysing ved dekomponering med HNO_3 var ca. det same for båd jordsmonna. Forholdet mellom TF-verdiane ville dermed vere ca. det same, sjølv om det vart anteke at ei uviss mengd As ikkje vart løyst i jordprøvene. Sidan endring i pH ikkje hadde ein signifikant verknad på As-opptaket frå kalkjord og alunskiferjord, er det usikkert om pH påverka

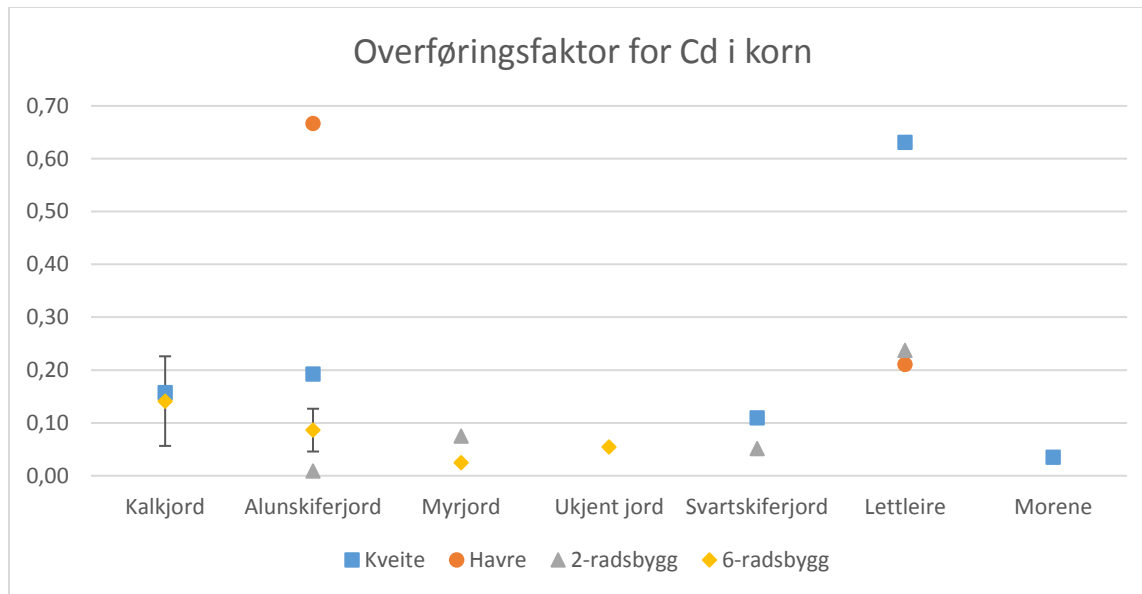
As-opptaket frå myrjord. Skilnaden i As-konsentrasjonen mellom kornprøvene kan òg skuldast kornslaget: Nordstad hadde 2-radsbygg, medan Østre Skjerden hadde 6-radsbygg.

Skilnaden i As-opptak mellom 2- og 6-radsbygg kjem tydelegare fram ved å sjå på to prøver frå Næsten gard der desse kornslaga vart dyrka på alunskiferjord. Desse alunskiferjordprøvene hadde dei to høgaste As-konsentrasjonane i forsøket (64 – 66 mg/kg). Trass tilnærma lik As-konsentrasjon i jorda, hadde 2-radsbyggen vesentleg høgare opptak av As enn 6-radsbyggen (høvesvis 0.080 mg/kg og 0.0065 mg/kg). Alunskiferjorda som 2-radsbyggen vart dyrka på hadde pH 6.7, medan den andre alunskiferprøva hadde pH 7.1. Sidan pH ikkje påverka opptaket til 6-radsbygg dyrka på alunskiferjord og kalkjord, er det sannsynleg at As-opptaket i desse prøvene ikkje skuldast ei endring i pH.

Arsen-opptaket i korn kan òg ha vorte påverka av andre faktorar enn dei som vart vurdert i forsøket. Til dømes var to prøver 2-radsbygg dyrka på alunskiferjord med om lag same As-konsentrasjon og mengd organisk materiale, samt pH 6.6 og 6.7. Trass i at fleire faktorar var like, varierte As-konsentrasjonen i plantene kraftig (0.080 mg/kg og 0.0068 mg/kg). Sidan det var same jordsmonn henta frå same gard, var sannsynlegvis mengda biotilgjengeleg As den same i båe prøvene.

4.4 Kadmium: Overføring og mobilitet

Kadmium hadde høgast overføringsfaktor av analyserte tungmetall, men som kan sjåast i Figur 7 var det ikkje nokon signifikant skilnad mellom kalkjord og alunskiferjord sin TF for Cd til 6-radsbygg ($F = 1.622$, $p < 0.25$). Hjå dei andre tungmetalla var det berre eitt resultat med $TF > 0.10$ (Ni i havre dyrka på alunskiferjord), medan nær halvparten av prøvene for Cd-opptak låg over denne verdien, sjå Vedlegg D. Overføringsfaktorområdet for Cd var $4.9 \cdot 10^{-2} - 2.3 \cdot 10^{-1}$ for kalkjord, $8.1 \cdot 10^{-3} - 6.7 \cdot 10^{-1}$ for alunskiferjord, $2.5 \cdot 10^{-2} - 7.5 \cdot 10^{-2}$ for myrjord og $2.1 \cdot 10^{-1} - 6.3 \cdot 10^{-1}$ for lettleire.

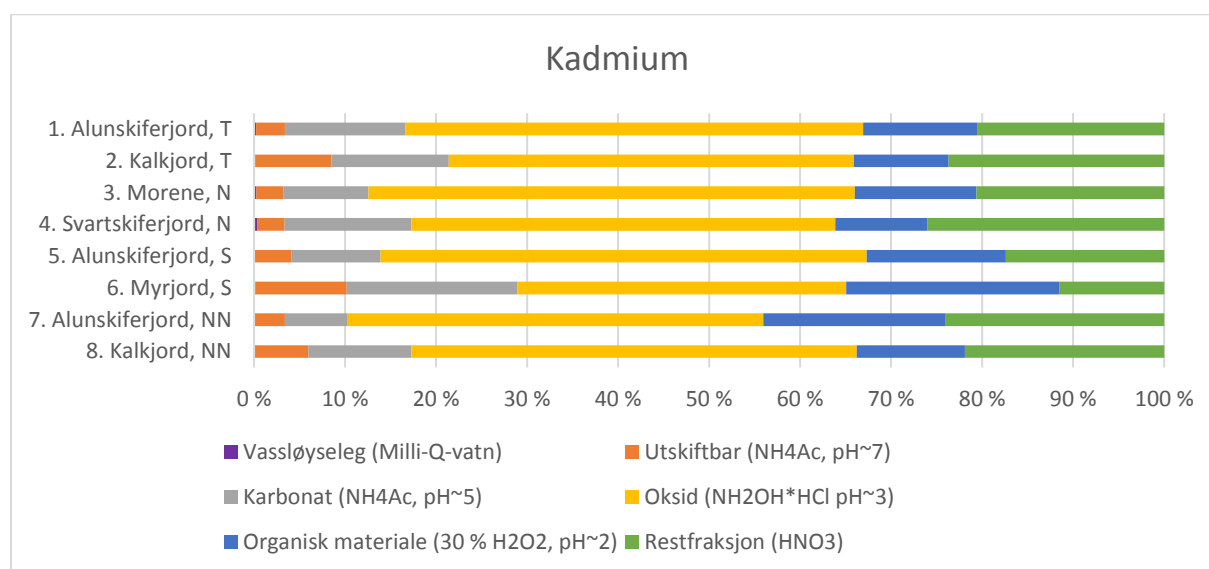


Figur 7: Syner overføringsfaktoren for Cd frå alunskiferjord (n = 9), kalkjord (n = 5), lettleire (n = 3), svartskifer (n = 3), myr (n = 2), morene (n = 1) og ukjent jordsmonn (n = 1) til kveite (n = 7), havre (n = 2), 2-radsbygg (n = 5) og 6-radsbygg (n = 10). Der det var nok parallellar til å danne eit statistisk grunnlag, er resultatane gjevne i gjennomsnitt ± standardavvik

Både Narwal og Singh (1998) og Eriksson (1990) fann ut at pH og mengda organisk materiale i jorda var dei viktigaste faktorane som påverkar tungmetalloptaket i planter. Tidlegare forskning har påpeikt at pH berre hadde ein signifikant verknad i pH-sjiktet 5.5 – 6.5 (Singh et al. 1995). Dette var ikkje synleg med 6-radsbygg dyrka på alunskiferjord ($F = 0.0408$, $p < 0.8586$) eller kalkjord ($F = 0.7062$, $p < 0.5551$). At resultatane ikkje samsvara med funna til Singh et al. (1995) kan skuldast at det berre var kalkjordprøvene som hadde pH i sjiktet 5.5 – 6.5 og at det var få kalkjordprøver. Det ser derimot ut til at mengda organisk materiale i jorda hadde ein signifikant verknad på Cd-opptaket til 6-radsbygg dyrka på kalkjord ($F = 2741.2$, $p < 0.01216$). Mengda organisk materiale var negativt korrelert med Cd-opptaket til 6-radsbygg dyrka på alunskiferjord, men verknaden var ikkje signifikant ($F = 8.3217$, $p < 0.1021$).

At Cd hadde so høg TF i forhold til andre tungmetall skuldast at Cd er vassløyseleg og dermed lett vert teken opp i plantene (DalCorso 2012). I Figur 8 ligg den biotilgjengelege Cd-fraksjonen på minst 10 %, medan tilsvarende fraksjon for As, Pb, Ni og U sjeldan var over 7 %. Samanlikna med dei andre tungmetalla hadde Cd størst oksidfraksjon, altso lett reduserbare sambindingar som under sekvensiell ekstraksjon vert løyst ved tilsetning av reduksjonsmiddelet $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Alle prøvene i Figur 8 frigav mest Cd under reduserande forhold ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), som kan tyde at mesteparten av Cd er knytt til ulike hydroksid. Vidare samanlikning med dei andre tungmetalla

syner òg at Cd hadde minst restfraksjon. Generelt vert Cd mindre mobilt om pH i jorda aukar, noko som fører til at Cd-konsentrasjonen i planter minkar med aukande pH (Cavallaro & McBride 1978; Haghiri 1974; He & Singh 1994; Singh et al. 1995). Prøve 2 og 6 i Figur 8 hadde lågast pH (høvesvis 5.8 og 5.9) og størst mengd biotilgjengeleg Cd, so jordprøvene med lågast pH hadde høgast innhald av mobilt Cd i jorda. Sjølv om mengda mobilt, og dermed biotilgjengeleg, Cd var lågare for dei andre prøvene, so var dette ikkje korrelert med aukande pH. Resultata frå sekvensiell ekstraksjon synte at større mengder Cd vart mobilisert ved redusert pH. Reagensane tilsett i trinn 2, 3 og 4 hadde høvesvis pH~7, 5 og 3, og mengda Cd som vart vaska ut auka i takt med at pH vart redusert, sjå Figur 8. Men i trinn 4 kan den auka mengda Cd som vart vaska ut òg skuldast at det vart tilsett eit reduksjonsmiddel.



Figur 8: Syner prosentvis samansetting av Cd-fraksjonar for dei ulike prøvene frå sekvensiell ekstraksjon. Vassløyseleg, utskiftbar og karbonat representerer den biotilgjengelege fraksjonen. T står for Tokstad, N for Nordstad, S for Østre Skjerden og NN for Næsten gard. Verdiane for kvar prøve er basert på gjennomsnittet av tre parallellar.

Resultata for Cd sin TF til ulike kornslag indikerer at byggsortane hadde lågare opptak av Cd enn kveite og havre på alunskiferjord, og at dei generelt hadde eit so lågt Cd-opptak at det ikkje utgjorde ein risiko for forbrukarane si helse. At evna til å absorbere Cd varierte mellom planter samsvarar med funna til Pettersson (1977) og Singh et al. (1995). Ifølgje Pettersson (1977) hadde kveite og havre om lag same Cd-opptak, men dette ser ikkje ut til å vere tilfellet for kveite og havre dyrka på same jordsmonn i Figur 7. Det var mogleg å samanlikne med havre og kveite dyrka på alunskiferjord og lettleire. Havre hadde høgast Cd-opptak av bygg, havre og kveite

dyrka på alunskiferjord, medan kveite hadde høgast opptak av bygg, havre og kveite dyrka på lettleire. Ulikskapen i opptak kan skuldast pH, då alunskiferjorda hadde pH 5.5 der havren vart dyrka og pH 6.8 der kveiten vart dyrka. Lettleira hadde pH 5.8 der kveiten vart dyrka og pH 7.3 der havren vart dyrka. Med andre ord hadde kornet høgast Cd-konsentrasjon der pH var lågast, noko som var å forvente ifølgje He og Singh (1994) og Singh et al. (1995).

Dei to kveiteprøvene nemnt i kapittel 4.2.2 vart dyrka på alunskiferjord og kalkjord med ca. same Cd-konsentrasjon (høvesvis 1.3 mg/kg og 1.1 mg/kg) og Cd-konsentrasjonen i båd kornprøvene var 0.25 mg/kg. Likskapen i konsentrasjon ser ikkje ut til å skuldast pH eller organisk materiale, då alunskiferjorda hadde høgare pH enn kalkjorda (høvesvis 6.8 og 5.5) og nær dobbelt so mykje organisk materiale (høvesvis 9.7 % og 4.9 %). Dette er motstridande med tidlegare funn, der kveite dyrka på alunskiferjord hadde signifikante skilnadar i Cd-konsentrasjon avhengig av pH og mengda organisk materiale (Narwal & Singh 1998; Singh et al. 1995). Men det låge prøveuttaket gjer det vanskeleg å påvise noko. Til dømes stemte resultata til to kveiteprøver dyrka på kalkjord overeins med tidlegare forskning, då kveiteprøva dyrka på jorda med lågast pH hadde høgast Cd-konsentrasjon.

Ved sidan av funna om at nedgangen i Cd-konsentrasjonen i korn berre var signifikant ved aukande pH i sjiktet 5.5 – 6.5, observerte Singh et al. (1995) òg ei auke i Cd-konsentrasjonen i korn om Cd-konsentrasjon i jorda auka. At Cd-konsentrasjonen i korn auka i takt med Cd-konsentrasjonen i jorda var ikkje påviseleg i dette forsøket. At resultata ikkje samsvara med funna til Singh et al. (1995) kan skuldast at det var få parallellar. Det kan vere at fleire parallellar av jordsmonn og korn med Cd-konsentrasjonen i jorda eller pH som einaste variabel ville synt ein samanheng i samsvar med funna til Singh et al. (1995).

Funna i dette forsøket om at mengda organisk materiale i jorda er negativt korrelert med Cd-konsentrasjonen i kornet, samsvarar med funna til Eriksson (1990) og Narwal og Singh (1998). Det var derimot ikkje slik at kornprøvene dyrka på jord med størst mengd organisk materiale hadde lågast Cd-konsentrasjon. Kornprøvene dyrka på myrjord hadde ein Cd-konsentrasjon hjå dei fem lågaste i forsøket, men ikkje lågast.

Kveite dyrka på lettleire hadde om lag same Cd-opptak som havre dyrka på alunskiferjord. Dette er då sett i forhold til prosentvis opptak av Cd frå jord, då lettleire hadde lågare konsentrasjonar av Cd enn alunskiferjord (lettleire [0.13 – 0.24 mg/kg]; alunskiferjord [0.52 – 3.0 mg/kg]). For 6-

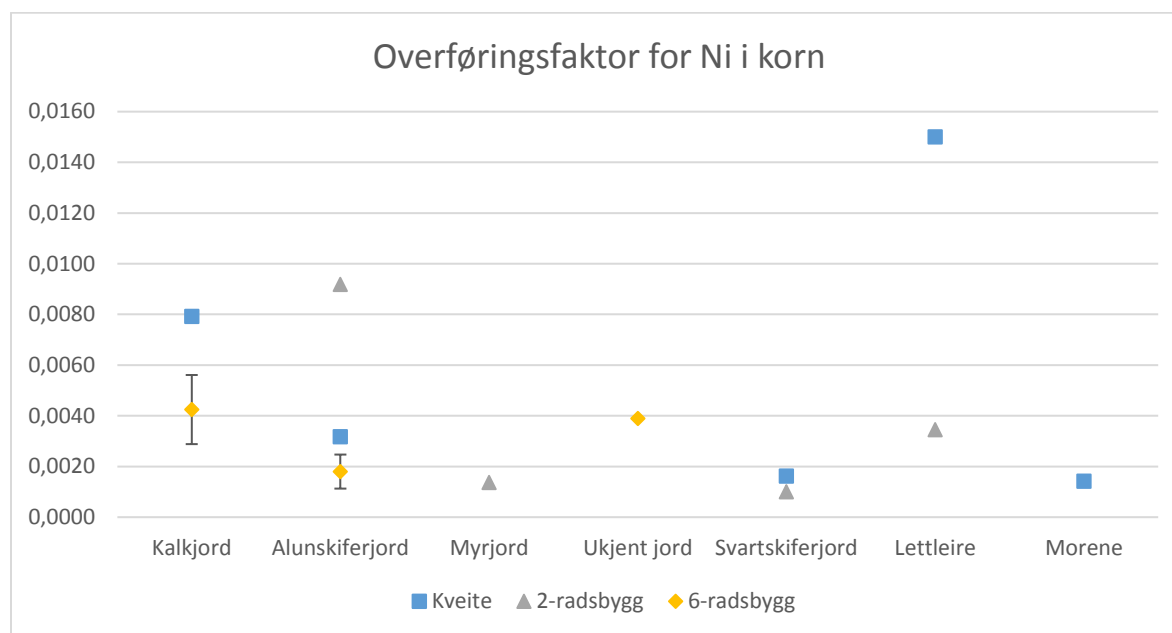
radsbygg dyrka på alunskiferjord verkar det òg som om TF vart påverka av noko anna enn pH og mengda organisk materiale. To jordprøver frå Tokstad gard hadde pH 7.5 og 6.0, medan ei prøve frå Næsten hadde pH 7.1. Alle kornprøvene hadde om lag same Cd-konsentrasjon (0.068 – 0.073 mg/kg). Jordprøva frå Næsten gard hadde 5 gongar høgare Cd-konsentrasjon. Når kornprøvene hadde om lag same Cd-konsentrasjon, gjev det at dei to prøvene frå Tokstad gard hadde høgare TF. Jordprøva frå Næsten inneheldt òg nesten dobbelt so mykje organisk materiale som dei frå Tokstad (høvesvis 12.3 %, 6.7 % og 7.5 %). At desse tre prøvene med ulik Cd-konsentrasjon i jorda, pH og mengd organisk materiale framleis hadde same Cd-konsentrasjon i kornet, kan skuldast biotilgjengelegheit. Alunskiferjorda frå Næsten hadde lågare konsentrasjonar av biotilgjengeleg Cd enn alunskiferjorda frå Tokstad (høvesvis 10 % og 17 %), sjå Figur 8.

Som nemnt tidlegare er sekvensiell ekstraksjon ein kritisert metode. Dette skuldast mellom anna at det er vanskeleg å samanlikne resultata sidan metoden varierer etter kva som er av interesse. Dette kjem tydeleg fram ved samanlikning av resultata til Narwal og Singh (1998), som gjennomførte sekvensiell ekstraksjon basert på Tessier et al. (1979). Dei undersøkte Cd-opptaket til kveite dyrka på alunskiferjord, og kom fram til følgjande fraksjonsfordeling av Cd: Utskiftbar (tilsvarande vassløyeseleg og utskiftbar fraksjon i dette forsøket) > oksid >> organisk materiale > restfraksjon > karbonat. Den generelle trenden i Figur 8 er derimot oksid >> restfraksjon > organisk materiale ~ karbonat > utskiftbar. Den store skilnaden kan skuldast ulike prøveparametrar i forsøka, samt at det er nytta ulike reagensar. Til dømes nytta Narwal og Singh (1998) magnesiumklorid heksahydrat (pH ~ 7.0) i staden for ammoniumacetat (pH ~ 7.0) og lét prøvene vere på rullebordet i éin time i staden for to.

4.5 Nikkel: Overføring og mobilitet

Havre hadde høg TF for Ni (TF-område: 0.068 – 0.10) i forhold til dei andre kornsortane og er fjerna frå Figur 9, slik at dei andre resultata kjem tydelegare fram. Havren dyrka på alunskiferjord hadde ein TF på 0.10, medan havren dyrka på lettleire hadde ein TF på 0.068. Nikkelkonsentrasjonen for alunskiferjord og lettleire låg i kvar sin del av det målte området for Ni i alle jordsmonn (høvesvis 91 mg/kg og 28 mg/kg). Som kan sjåast i Figur 9 tyder dette på eit langt større opptak av Ni i havre enn andre kornsortar. Overføringsfaktorområdet for Ni var $2.8 \cdot 10^{-3} - 1.2 \cdot 10^{-2}$ for kalkjord, $1.1 \cdot 10^{-3} - 1.0 \cdot 10^{-1}$ for alunskiferjord, $1.0 \cdot 10^{-3} - 1.7 \cdot 10^{-3}$ for svartskiferjord og $3.4 \cdot 10^{-3} - 6.8 \cdot 10^{-2}$ for lettleire. For somme kornsortar kan alunskiferjord ha

høgare TF enn andre jordsmonn. Dette kan vere tilfellet for havre og 2-radsbygg, medan kveite og 6-radsbygg hadde høgast opptak frå høvesvis lettleire og kalkjord.

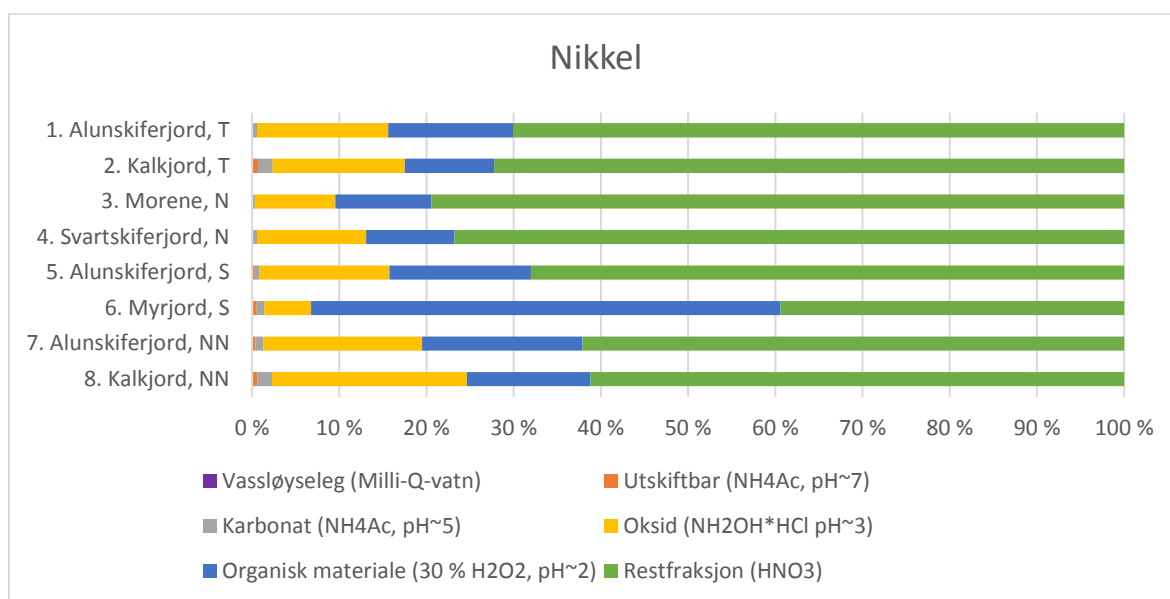


Figur 9: Syner overføringsfaktoren for Ni frå alunskiferjord ($n = 9$), kalkjord ($n = 5$), lettleire ($n = 3$), svartskifer ($n = 3$), myr ($n = 2$), morene ($n = 1$) og ukjent jordsmonn ($n = 1$) til kveite ($n = 7$), 2-radsbygg ($n = 5$) og 6-radsbygg ($n = 10$). Der det var nok parallellar til å danne eit statistisk grunnlag, er resultata gjeve i gjennomsnitt \pm standardavvik. Havre hadde so høg Ni-konsentrasjon at det er utelate frå figuren for å framheve dei andre resultata..

6-radsbygg dyrka på kalkjord hadde signifikant høgare opptak av Ni enn 6-radsbygg dyrka på alunskiferjord ($F = 12.21$, $p < 0.0129$). Dette kan skuldast pH, då kalkjordprøvene hadde pH 5.8 – 6.4, medan det berre var éi alunskiferprøve som hadde pH ≤ 6.5 . Narwal et al. (1983) og Singh et al. (1995) fann ut at Ni-konsentrasjonen i plantene minkar om pH i jorda aukar, men skilnadane var berre signifikante i pH-sjiktet 5.5 – 6.5. Det var ein negativ korrelasjon mellom pH og Ni-konsentrasjonen i plantene i dette pH-sjiktet, men ikkje ein signifikant skilnad ($F = 12.000$, $p < 0.179$). Det kan ikkje verte utelukka at fleire parallellar ville synt same trend som dokumentert av Narwal et al. (1983) og Singh et al. (1995). Organisk materiale hadde same verknad på Ni-opptaket i 6-radsbygg som Cd-opptaket: Mengda organisk materiale i jorda hadde ein signifikant verknad på Ni-opptaket til 6-radsbygg dyrka på kalkjord ($F = 292.8$, $p < 0.03716$), men ikkje for 6-radsbygg dyrka på alunskiferjord ($F = 0.9910$, $p < 0.4244$).

Fleire jordprøver inneheldt Ni over normverdien i norsk jord og kunne dermed utgjere ein risiko for helse og miljø, men Figur 10 syner at 40 – 80 % av Ni-konsentrasjonen var so sterkt bunde til

jorda at han ikkje vert løyst ut under normale forhold. Dette samsvarar med funna til Narwal og Singh (1998), der størstedelen av Ni-konsentrasjonen i jorda vart vaska ut med HNO_3 . Dette kan til dømes skuldast mengda silikat i jorda, då Norrish (1975) fann ut at Ni vert bunde til silikat når bergartar forvittrar. I denne studien var det berre As som var sterkare knytt til jorda enn Ni. Den biotilgjengelege fraksjonen til Ni låg i området 0.41 % (prøve 3; Figur 10) til 2.8 % (prøve 2, 6 og 8; Figur 10). Med tanke på kor lite Ni som var biotilgjengeleg, og kor mykje som ikkje vert løyst ut under normale forhold, kan risikoen for helse og miljø vere mindre enn fyrst anteke.



Figur 10: Syner prosentvis samansetting av Ni-fraksjonar for dei ulike prøvene frå sekvensiell ekstraksjon. Vassløyselig, utskiftbar og karbonat representerer den biotilgjengelege fraksjonen. T står for Tokstad, N for Nordstad, S for Østre Skjerden og NN for Næsten gard. Verdiane for kvar prøve er basert på gjennomsnittet av tre parallellar.

Nett som for Cd-opptaket for kornprøvene frå Næsten og Tokstad gard, verkar det som om det er noko anna enn pH som påverkar TF for Ni. Som nemnt i kapittel 4.4 hadde jordprøvene frå Tokstad pH 7.5 og 6.0, medan prøva frå Næsten hadde pH 7.1. Jordprøvene frå Tokstad hadde tilnærma same Ni-konsentrasjon, medan prøva frå Næsten inneheldt dobbelt so mykje Ni (høvesvis 45 – 50 mg/kg og 130 mg/kg). Alunskiferjorda frå Næsten hadde over dobbelt so stor biotilgjengeleg Ni-fraksjon som dei frå Tokstad (høvesvis 1.6 % og 0.67 %). Likevel hadde kornprøvene frå Tokstad teke opp meir Ni i forhold til det som var til stades i jorda og hadde dermed høgare TF enn prøva frå Næsten. At kornprøva frå Næsten hadde høgast Ni-konsentrasjon sjølv om han ikkje hadde lågast pH, kan skuldast ein kombinasjon av den høge Ni-konsentrasjonen i jorda og at ein større del var biotilgjengeleg. Ved å sjå på 6-radsbygg dyrka på

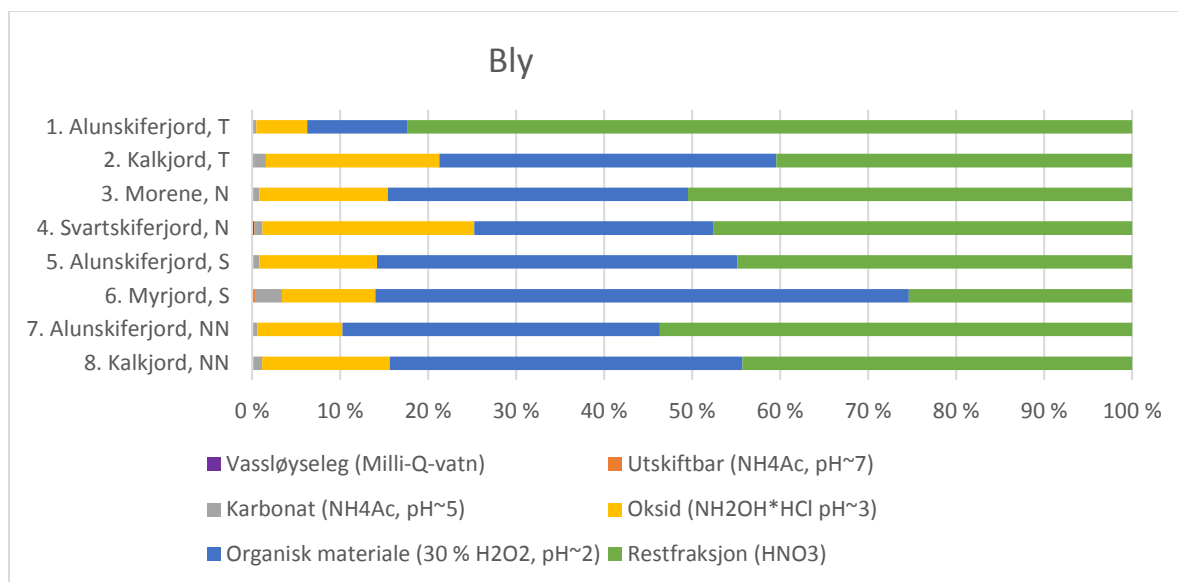
myrjord og kalkjord er det tydeleg at ikkje pH åleine påverkar Ni-opptaket. Mengda biotilgjengeleg Ni og pH var den same (høvesvis 2.8 % og 5.8), men 6-radsbyggen dyrka på kalkjord hadde 10 gongar so mykje Ni i kornet i forhold til prøva dyrka på myr (høvesvis 0.22 mg/kg og 0.022 mg/kg). Ifølgje Soriano-Disla et al. (2014) har bygg størst opptak av Ni i jord med lite organisk materiale. Det stemmer overeins med funna i dette forsøket, der myrprøvene hadde størst mengd organisk materiale og lågast Ni-konsentrasjon i tilhøyrande byggprøve i forhold til alle prøvene, sjå Vedlegg D.

Kadmium var mest biotilgjengeleg i forhold til totalkonsentrasjonen i jorda, men kornet hadde generelt høgare Ni-konsentrasjon, trass i den låge biotilgjengelege Ni-fraksjonen. Dette kan delvis skuldast at den høge Ni-konsentrasjonen i jorda gjer at større mengder Ni enn Cd var biotilgjengeleg, sjølv om Cd hadde ein prosentvis større biotilgjengeleg fraksjon. Skilnaden kan òg skuldast at i motsetnad til Cd so er Ni eit essensielt mikronæringsstoff, som kanskje gjer planter meir mottakelege for Ni.

4.6 Bly: Overføring og mobilitet

Ut av alle tungmetalla var det lågast overføringsfaktor for Pb frå jord til plante, sjå Vedlegg D for overføringsfaktoren til dei ulike tungmetalla. Dette skuldast at alle resultata for Pb i kornprøvene var <LOD eller <LOQ, det var difor umogleg å rekne ut overføringsfaktoren for Pb. Ein so låg Pb-konsentrasjon i kornet tyder dermed at det ikkje var skadelege mengder Pb i kornet analysert i dette forsøket, då grenseverdien i våtvekt for Pb var 0.20 mg/kg korn (Forskrift om visse forurensende stoffer i næringsmidler 2015), medan LOD var 0.01 mg/kg tørrvekt.

Tidlegare forskning har synt at av Cd, Ni og Pb hadde bygg lågast opptak av Pb og høgast opptak av Cd (Soriano-Disla et al. 2014). Sett ut frå overføringsfaktoren hadde alle kornslaga opptaket $Cd > Ni > As > U > Pb$. Resultata frå sekvensiell ekstraksjon synleggjer ytterlegare at Pb ikkje var biotilgjengeleg, då sju av åtte prøver hadde ein biotilgjengeleg fraksjon < 1.9 %, sjå Figur 11. Elles var det stor variasjon i kor stor del av Pb-konsentrasjonen i jorda som var bunde i restfraksjonen, då 25 – 82 % var bunde til denne fraksjonen, avhengig av prøve. Hjø dei andre tungmetalla var det berre U som hadde om lag like stor spreing i mengda U bunde i restfraksjonen (23 – 72 %).



Figur 11: Syner prosentvis samansetting av Pb-fraksjonar for dei ulike prøvene frå sekvensiell ekstraksjon. Vassløyselig, utskiftbar og karbonat representerer den biotilgjengelege fraksjonen. T står for Tokstad gard, N for Nordstad, S for Østre Skjerden og NN for Næsten gard. Verdiane for kvar prøve er basert på gjennomsnittet av tre parallellar.

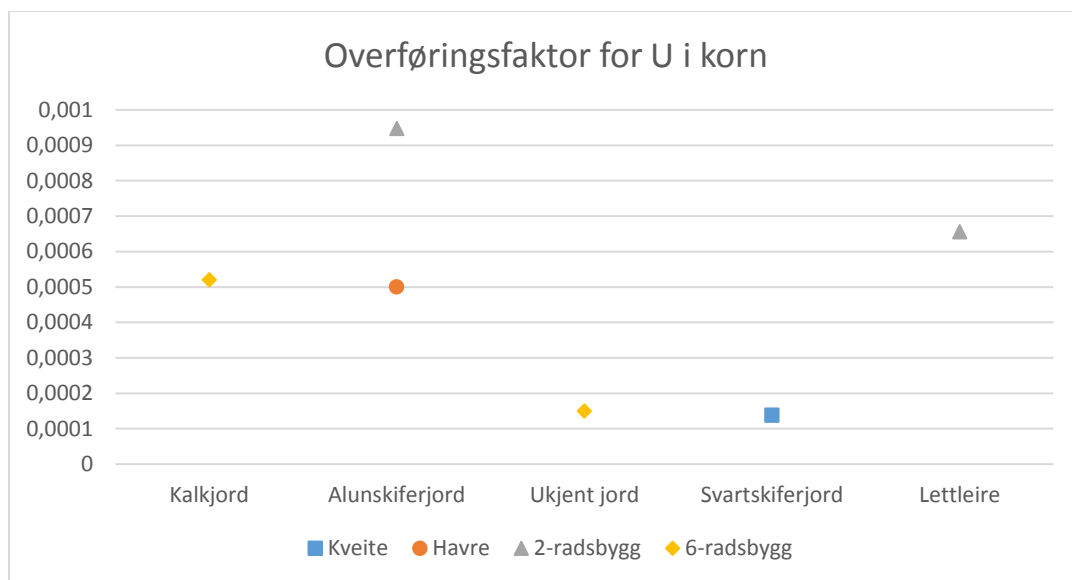
Bly binder seg sterkt til organisk materiale når jorda har pH 4 og oppover (Bunzl et al. 1976; Kerndorff & Schnitzer 1980). Ifølgje Alloway (2013) har Pb lettare for å binde seg til organisk materiale enn As, Cd og Ni. Alle jordprøvene i Figur 11 hadde pH over 4, og ved å samanlikne med tilsvarende figurar for As, Cd og Ni, ser funna ut til å samsvare med observasjonane til Alloway (2013), Bunzl et al. (1976) og Kerndorff og Schnitzer (1980): Med eitt unntak hadde alltid minst 20 % av Pb i prøva bunde seg til fraksjonen med organisk materiale, medan det var sjeldan at over 20 % at As, Cd eller Ni hadde bunde seg til denne fraksjonen. Det einaste unntaket var myrprøva, då var det alltid minst 20 % av tungmetallet som var bunde i fraksjonen med organisk materiale. Dette skuldast at myrprøvene inneheldt 40.8 – 47.8 % organisk materiale, til samanlikning låg resten av prøvene på 4.2 – 15.0 %. Større mengd organisk materiale gjev størst moglegheit for tungmetall å binde seg til denne fraksjonen. Alloway (2013) vurderte ikkje U, men ved å samanlikne Figur 11 og Figur 13, verkar det som om U har nesten like lett for å binde seg til fraksjonen med organisk materiale som Pb.

Sidan alt av Pb-konsentrasjonar i kornet var under LOQ, var det ikkje mogleg å finne ein signifikant skilnad mellom kornslaga sine Pb-opptak. Dette utelukkar ikkje at ein signifikant skilnad var til stades, men då i so små konsentrasjonar at det ikkje var mogleg å måle det med denne metoden. Ved måling av Pb-konsentrasjonen i korn, er det difor tilrådeleg med ein metode

som gjev lågare deteksjonsgrenser. Med so låge Pb-konsentrasjonar i kornet, var det heller ikkje mogleg å avgjere om pH og mengd organisk materiale påverkar Pb-opptaket i korn. Men Pb-opptaket i korn kan verte påverka av fleire variablar enn pH og mengda organisk materiale. Til dømes kva Pb-spesies som er til stades og i kva konsentrasjon, kationebyttekapasiteten i jorda, kornslag som vert dyrka på åkerlappen, samt fleire andre faktorar. So sjølv om Pb ikkje var biotilgjengeleg i dette forsøket, kan eit forsøk med andre variablar gje andre resultat. Til dømes observerte Mellum et al. (1998) at havre absorberte Pb, då havreprøvene hadde Pb-konsentrasjon i området 0.02 – 0.31 mg/kg. Då LOD for Pb i planter var 0.01 mg/kg og LOQ var 0.047 mg/kg i dette forsøket, ville det vore mogleg å detektere og kvantifisere Pb om kornet absorberte Pb i same mengder som i forsøket til Mellum et al. (1998). Figur 11 syner òg korleis førekomsten av ulike fraksjonar kan variere for same jordsmonn: Hjøa éi alunskiferprøve vart om lag 82 % av Pb vaska ut i restfraksjonen, som vil seie det er so sterkt bunde til jorda at det ikkje vert løyst ut under normale forhold. I dei to andre alunskiferprøvene var det derimot berre 45 – 55 % av Pb som vart vaska ut i restfraksjonen.

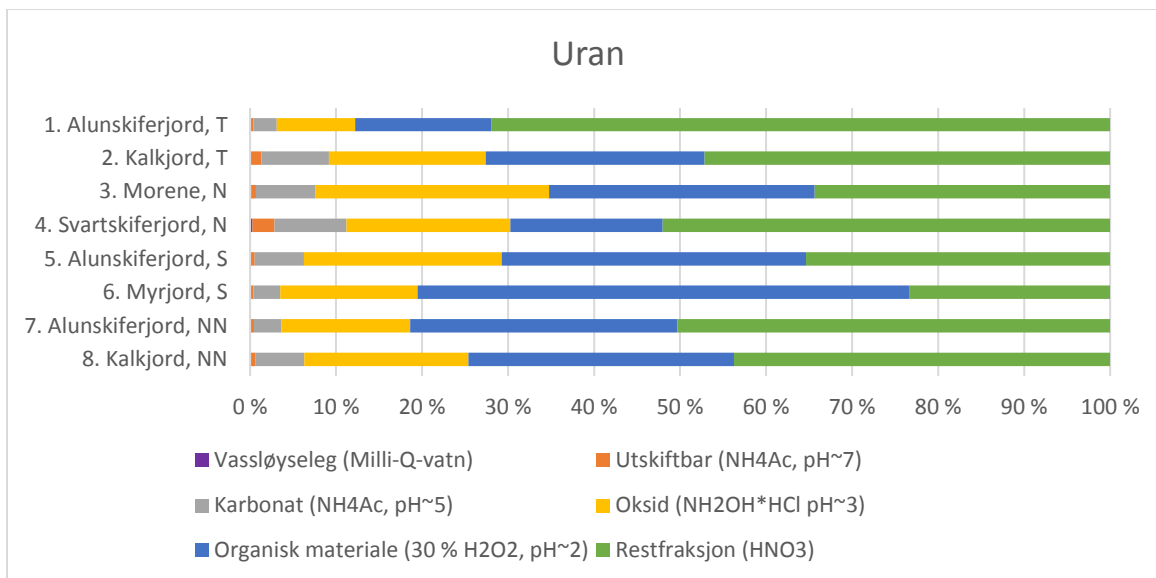
4.7 Uran: Overføring og mobilitet

Med unntak av Pb, so hadde U lågast overføringsfaktor frå jord til planter, sjå Vedlegg D. Her var det mogleg å rekne ut overføringsfaktoren for 6 av 24 kornprøver, sjå Figur 12. Den kategorien med størst prøveutval av jordprøver var alunskiferjord ($n = 9$), men det var berre to kornprøver på alunskiferjord som hadde absorbert $U > LOQ$. Det verkar difor som om U er lite biotilgjengeleg for planter, uavhengig av jordsmonn. TF-området for U var $5.0 \cdot 10^{-4} - 9.5 \cdot 10^{-4}$ for alunskiferjord.



Figur 12: Syner overføringsfaktoren for U frå alunskiferjord ($n = 2$), kalkjord, svartskiferjord, lettleire og ukjent jordsmonn ($n = 1$ for alle) til kveite ($n = 1$), havre ($n = 1$), 2-radsbygg ($n = 2$) og 6-radsbygg ($n = 2$).

Dette trass i at den biotilgjengelege fraksjonen til U var 3.8 – 11 %, og dermed hadde den nest største biotilgjengeleg fraksjonen av tungmetalla, sjå Figur 13. At plantene hadde absorbert mindre U enn andre tungmetall, trass i at U hadde større biotilgjengeleg fraksjon, kan skuldast at det er eit ikkje-essensielt næringsstoff. Det kan òg vere at det ikkje liknar på andre essensielle næringsstoff, so plantene absorberer det heller ikkje ved ein feil. Hjø dei fleste prøvene var størstedelen av U bunde i restfraksjonen. Unntaka var myrjordprøva, der mesteparten var bunde i fraksjonen med oksiderbare sambindingar (organisk materiale-fraksjonen), og alunskiferjorda frå Østre Skjerden, der den oksiderbare fraksjonen og restfraksjonen var jamstore. Uranet som vart vaska ut i den lett oksiderbare fraksjonen ved tilsetjing av oksidasjonsmiddelet 30 % H_2O_2 , kan ha vore uranoksid eller U som var bunde til organisk materiale. I trinn 2 – 5 vart større mengder U mobilisert ved reduksjon av pH, men i trinn 4 og 5 kan den auka mobiliteten òg skuldast at det høvesvis vart tilsett eit reduksjonsmiddel og eit oksidasjonsmiddel.



Figur 13: Syner prosentvis sammansetting av U-fraksjonar for dei ulike prøvene frå sekvensiell ekstraksjon. Vassløyeseleg, utskiftbar og karbonat representerer den biotilgjengelege fraksjonen. T står for Tokstad gard, N for Nordstad, S for Østre Skjerden og NN for Næsten gard. Verdiane for kvar prøve er basert på gjennomsnittet av tre parallellar.

Det målte området for U-konsentrasjonen i jord var om lag den same, uavhengig av om U-konsentrasjonen i tilhøyrande kornprøve var <LOD, <LOQ eller kvantifiserbart, sjå Tabell 9. Ifølgje Singh (1997) aukar U-konsentrasjonen i planter ved stigande U-konsentrasjon i jorda. Ved å samanlikne gjennomsnittskonsentrasjonen av U i jorda mot U-konsentrasjonen i planter, sjå Tabell 9, verkar det som resultatene stemmer overeins med funna til Singh (1997). Det var ingen signifikant skilnad mellom U-konsentrasjonane i jorda avhengig av U-konsentrasjonen i kornet ($F = 3.436$, $p < 0.0512$), i motsetnad til Singh (1997) sine funn. Men resultatene indikerer at fleire parallellar kanskje ville stødd opp om funna til Singh (1997), då U-konsentrasjonen i kornet såg ut til å vere positivt korrelert med U-konsentrasjonen i jorda.

Tabell 9: Syner område, gjennomsnitt og standardavvik for U-konsentrasjonen i jorda, inndelt etter om U-konsentrasjonen i kornet var <LOD ($n = 11$), <LOQ ($n = 7$) eller kvantifisert ($n = 6$).

	<LOD	<LOQ	Kvantifisert
Område	2.6 – 21 mg/kg	4.9 – 21 mg/kg	2.5 – 26 mg/kg
Gjennomsnitt m/standardavvik	6.4 ± 2.6 mg/kg	11 ± 5.9 mg/kg	14 ± 9.2 mg/kg

Alunskiferjorda frå Østre Skjerden som havren vart dyrka på, hadde 10 gongar so høg U-konsentrasjon som kalkjorda frå Tokstad der det vart dyrka 6-radsbygg. Likevel hadde desse tilnærma lik TF. Dette kan skuldast at trass lågare U-konsentrasjon, so inneheldt kalkjorda frå Tokstad meir biotilgjengeleg U enn alunskiferjorda frå Østre Skjerden, sjå Figur 13. Dermed kunne kornet dyrka på kalkjord absorbere like stor del U i forhold til det som var til stades i jorda, og slik absorbere ein prosentvis like stor del U som kornet dyrka på alunskiferjord. pH kan òg ha vore ein medverkande faktor, då U-konsentrasjonen i kornet tilsynelatande auka med redusert pH i jorda: Kalkjorda frå Tokstad hadde pH 6.1 og U-konsentrasjonen i kornet var 0.0013 mg/kg, medan alunskiferjorda frå Østre Skjerden hadde pH 5.5 og kornet ein U-konsentrasjon på 0.013 mg/kg. Men skilnaden i opptaket kan òg skuldast at det er ulike kornslag. Dei få kvantifiserbare resultatata gjer det vanskeleg å seie noko sikkert.

5 Konklusjon

Tungmetalloptaket i korn avheng av mange faktorar, denne studien har berre sett på nokre av dei. Alunskiferjord hadde ofte vesentleg høgare konsentrasjon av ulike tungmetall, men hadde ikkje ein signifikant høgare overføringsfaktor frå jord til korn enn andre jordsmonn. Tvert imot hadde 6-radsbygg dyrka på kalkjord ein signifikant høgare overføringsfaktor for Ni enn 6-radsbygg dyrka på alunskiferjord. Konsentrasjonen i kornet var ofte ca. den same, sjølv om det var dyrka på ulike jordsmonn. Dermed fekk tungmetall i korn dyrka på alunskiferjord lågare overføringsfaktor, sjølv om konsentrasjonen i kornet var om lag den same som for korn dyrka på andre jordsmonn. Sett ut frå overføringsfaktoren, hadde alle kornslaga opptaket $Cd > Ni > As > U > Pb$.

Prøvene synte at pH var negativt korrelert med Cd- og Ni-konsentrasjonen i kornet. Det var likevel ikkje mogleg å påvise ein signifikant samanheng mellom pH og Cd- eller Ni-konsentrasjonen i kornet, uavhengig av om prøvene vart vurdert under eitt, eller om det berre var prøvene frå pH-sjiktet 5.5 – 6.5 som vart vurdert. Andre har observert ein samanheng mellom pH og mengd biotilgjengeleg As, men det var ikkje påviseleg i dette forsøket. Tilsynelatande hadde ikkje pH nokon samanheng med U-konsentrasjonen i kornet. Då Pb ikkje var kvantifiserbart, er det usikkert om pH påverkar Pb-opptaket i korn.

Bindingsstyrka, og dermed biotilgjengelegeita, til tungmetalla påverka overføringsfaktoren. Ifølgje resultatata frå sekvensiell ekstraksjon hadde Cd den høgaste biotilgjengelege fraksjonen. Ut av As, Cd, Ni, Pb og U hadde Cd høgast overføringsfaktor frå jord til korn. Når det nest minst biotilgjengelege tungmetallet, Ni, likevel var til stades i kornet i større konsentrasjonar enn Cd, kan det skuldast dei høge Ni-konsentrasjonane i jorda. Sjølv om ein mindre prosentdel Ni var biotilgjengeleg, vart det likevel ei større mengd som var biotilgjengeleg enn hjå Cd. Dei større Ni-konsentrasjonane i kornet kan òg skuldast at Ni er eit essensielt mikronæringsstoff, slik at kornet ikkje er like eigna til å filtrere ut overflødig Ni. Uran hadde størst biotilgjengeleg fraksjon etter Cd, men konsentrasjonane i kornet var nest lågast av alle tungmetalla. For U ser det difor ut til at bindingsstyrka ikkje påverka overføringsfaktoren frå jord til korn. Det låge opptaket kan skuldast at U er eit ikkje-essensielt næringsstoff. Arsen og Pb var sterkt bunde til jorda, som førte til låge konsentrasjonar i kornet.

Organisk materiale hadde ein signifikant verknad på Cd og Ni sin overføringsfaktor til 6-radsbygg dyrka på kalkjord. Auka mengd organisk materiale reduserte opptaket. Korn dyrka på myrjord (40.8 – 47.8 % organisk materiale) hadde lågare Ni-konsentrasjonar enn korn dyrka på jord med mindre organisk materiale (4.2 – 15.0 %). Denne verknaden var ikkje like synleg for Cd, då dei to kornprøvene dyrka på myrjord hadde ein Cd-konsentrasjon hjå dei fem lågaste i forsøket, men ikkje lågast Cd-konsentrasjon. Hjå As, Pb og U var denne tendensen ikkje synleg.

Generelt var konsentrasjonane av As, Cd, Ni, Pb og U i kornet so låge at det er lite sannsynleg at forbrukarane får i seg for store mengder av desse over tid. Men for to kveiteprøver og éi havreprøve var konsentrasjonane so høge at ein kunne få i seg skadelege mengder Cd. Her var det mogleg å overskride TWI for Cd om ein åt over 0.7 kg kveite eller 87.5 g (litt over to porsjonar) havre i løpet av ei veke. I havreprøva var òg Ni-konsentrasjonen so høg at eit inntak på 20.6 g (ein halv porsjon) havre i løpet av dagen ville overskride TDI for Ni og kunne vere skadeleg. Men det er lite sannsynleg at forbrukarane får i seg so store mengder korn over tid, og i tillegg berre får i seg kornet rikast på Cd eller Ni. Unntaket er dei som et sjølvdyrka korn. Med tanke på deira helse kan det difor vere av særleg interesse å forske vidare på kornslaga med høgast Cd- og/eller Ni-konsentrasjon. Dette for å avdekke om prøvene var kontaminerte, eller om kornet faktisk inneheld so høge mengder Cd og/eller Ni. Om vidare forsøk syner at fleire prøver har like høge Cd-/Ni-konsentrasjonar, er det tilrådeleg å iverksette tiltak som kan redusere opptaket av desse tungmetalla i kornet.

6 Forslag til vidare forskning

Fyrst og fremst er det tilrådeleg å gjennomføre same forsøk med fleire parallellar av alle prøvene, slik at dei moglege funna i dette forsøket kan verte etterprøvd. Då vert det òg mogleg å samanlikne resultatata med tidlegare forskning, og til dømes sjå om Cd- og Ni-konsentrasjonen i kornet minkar når jord-pH aukar. Ved å tilsette IS i planteprøvene før analyse vert det mogleg å korrigere for feilfortynning, slik at resultatata vert meir pålitelege. For å avdekke om havreprøva dyrka på alunskiferjord vart kontaminert eller om havre har eit farleg høgt opptak av Cd og Ni i forhold til andre kornslag, er det tilrådeleg å gjennomføre vidare forskning på havre. Fleire parallellar kan avdekke om slike høge Cd- og Ni-konsentrasjonar er vanleg i havre dyrka på jord med høge Cd- og Ni-konsentrasjonar. Vidare forsøk på Cd- og Ni-opptaket i havre kan avdekke om det er naudsynt å vurdere tiltak for å redusere opptaket av Cd og Ni. 2-radsbygg dyrka på alunskiferjord hadde høg Ni-konsentrasjon, fleire parallellar kan syne om dette er vanleg og vidare korleis ein kan oppnå tilfredsstillande reduksjon av opptaket. Til dømes ved å endre pH. For å avdekke om U-konsentrasjonen i korn overstig TDI, eller om ein meir nøyaktig Pb-konsentrasjon i korn er av interesse, lyt ein analysemetode som gjev lågare deteksjons- og kvantifiseringsgrenser verte nytta. Meir forskning kan avdekke om kveite har lågare As-opptak enn andre kornslag, og om 2-radsbygg har høgare opptak enn 6-radsbygg. Dette kan i so fall vere av interesse for bønder i område med As-rik jord der ein er uroleg for at plantene skal absorbere skadelege mengder As. Til seinare forsøk lyt i so fall prøvene verte dekomponert med HF, so det er sikkert at alt av As i jorda vert løyst ut i løysinga.

7 Kjeldekritikk

Mykje av forskinga på tungmetalloptaket til korn dyrka på alunskiferjord er publisert av Narwal og/eller Singh (Arnesen & Singh 1998; Mellum et al. 1998; Narwal & Singh 1998; Singh et al. 1995). Singh har vore (med)forfattar for fire artiklar, Narwal har vore med på to av desse. Når éin til to personar har vore delaktige i mykje av forskinga innanfor eit emne, må ein ta høgde for at dei kanskje ikkje har forska breitt nok på emnet. Det hadde støtta opp om truverdigheita om mange hadde sitert artiklane og dermed gjekk god for forskinga, men den mest siterte artikkelen var sitert 220 gongar. Artiklane vart valt på grunnlag av at tungmetall, kornslag og jordsmonn var det same som i dette forsøket, slik at det var mogleg å samanlikne opptaket. Ifølgje Hade og Soesoo (2014), Nielsen og Schovsbo (2015) og førsteamanuensis Michael Heim ved MINA, NMBU (personleg e-post 16.05.17) finst alunskiferjord i hovudsak i Sør-Skandinavia, med nokre førekomstar i dei baltiske statane. Dette kan forklare mangelen på anna forskning og at dei artiklane som finst sjeldan er sitert, då forskinga på tungmetalloptaket frå alunskiferjord er relevant for ein liten del av verdas befolkning. Dette vil føre til lite forskning på feltet og få som har behov for å sitere artiklane. Om andre fagpersonar vurderer forskinga som god nok, vil det òg føre til at færre forskar på området og prioriterer ressursane til emne der forskinga manglar. Med utgangspunkt i dette vart artiklane vurdert som truverdige og nytta i diskusjonen.

8 Referansar

- Alloway, B. J. (red.). (2013). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. 3. utg. Environmental Pollution: Springer Netherlands: Imprint: Springer.
- Arnesen, A. K. M. & Singh, B. R. (1998). Plant Uptake and DTPA-extractability of Cd, Cu, Ni and Zn in a Norwegian Alum Shale Soil as Affected by Previous Addition of Dairy and Pig Manures and Peat. *Canadian Journal of Soil Science*, 78 (3): 531-539.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry) (2013). *Toxicological profile for uranium*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Tilgjengeleg frå: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp150-c2.pdf> (lese 07.06.17).
- ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry) (2016). *Lead toxicity - What are the physiologic effects of lead exposure?* Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Tilgjengeleg frå: <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=34&po=10> (lese 30.01.17).
- Beck, P. Å. & Jaques, R. (1993). Datarapport for miljøgifter i Norge. *SFT-rapport*, nr 93:23. Oslo: Statens forureiningstilsyn. 103 s.
- Botkin, D. B. & Keller, E. A. (2011). *Environmental Science*. 8 utg. New York: John Wiley & sons. 656 s.
- Bunzl, K., Schmidt, W. & Sansoni, B. (1976). Kinetics of Ion Exchange in Soil Organic Matter. IV. Adsorption and Seorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by Peat. *Journal of Soil Science*, 27 (1): 32-41.
- Carstens, H. (2014). *Oslofeltet på langs*: GEO365. Tilgjengeleg frå: <http://www.geo365.no/undervisning/oslofeltet-pa-langs/> (lese 20.01.17).
- Castoldi, A. F., Ferrari, P., Bordajandi, L. R., Curtui, V., Arcella, D., Fabiansson, S. & Heppner, C. (2009). EFSA's risk assessment of uranium in foodstuffs and water. *Toxicology Letters*, 189, Supplement: S230-S231.
- Cavallaro, N. & McBride, M. B. (1978). Copper and Cadmium Adsorption Characteristics of Selected Acid and Calcareous Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 42 (4): 550-556.

- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B. & Hinsinger, P. (2003). Copper Bioavailability and Extractability as Related to Chemical Properties of Contaminated Soils from a Vine-growing Area. *Environmental Pollution*, 123 (2): 229-238.
- DalCorso, G. (2012). Heavy Metal Toxicity in Plants. I: Furini, A. (red.) *Plants and Heavy Metals*, s. 1-25. Dordrecht: Springer Netherlands.
- EFSA (European Food Safety Authority) (2009). *EFSA sets lower tolerable intake level for cadmium in food*: EU. Tilgjengeleg frå: <https://www.efsa.europa.eu/en/press/news/contam090320> (lese 20.01.17).
- EFSA (European Food Safety Authority) (2015). *Commission regulation (EU) 2015/1006 of 25 June 2015 amending regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of inorganic arsenic in foodstuffs*: EU. Tilgjengeleg frå: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32015R1006> (lese 19.04.17).
- EFSA CONTAM (European Food Safety Authority Panel on Contaminants in the Food Chain) (2015). Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water. *EFSA Journal*, 13 (2): 4002-n/a.
- Emsley, J. (2001). *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*: Oxford University Press. 552 s.
- Eriksson, J. E. (1990). *Factors Influencing Adsorption and Plant Uptake of Cadmium from Agricultural Soils*: Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Soil Sciences. 29 s.
- Esser, K. B. (1996). Reference concentrations for heavy metals in mineral soils, oat, and orchard grass (*Dáctylis glomeráta*) from three agricultural regions in Norway. *Water, Air, and Soil Pollution*, 89 (3): 375-397.
- FHI (Folkehelseinstituttet) (2015). *Kadmium i mat og miljø - Faktaark*. Tilgjengeleg frå: <https://www.fhi.no/ml/miljo/miljogifter/kadmium-i-mat-og-miljo--faktaark/> (lese 20.01.17).
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I. & Bendicho, C. (2002). Chemical Sequential Extraction for Metal Partitioning in Environmental Solid Samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4 (6): 823-857.

- Forskrift om radioaktiv forurensning og avfall (2011). *Forskrift om forurensningslovens anvendelse på radioaktiv forurensning og radioaktivt avfall*. Tilgjengeleg frå: <https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2010-11-01-1394> (lese 21.04.17).
- Forskrift om visse forurensende stoffer i næringsmidler (2015). *Forskrift om visse forurensende stoffer i næringsmidler, Vedlegg Grenseverdier for visse forurensende stoffer i næringsmidler*. Tilgjengeleg frå: <https://lovdata.no/static/LTI/ltavd1/filer/grafikk/sf-20150703-0870-01-01.pdf?timestamp=1491264273000> (lese 20.04.17).
- Fridovich, I. (1989). Superoxide dismutases. An adaptation to a paramagnetic gas. *Journal of Biological Chemistry*, 264 (14): 7761-7764.
- Ganerød, G. V., Baranwal, V., Elvebakk, H., Frengstad, B., Lauritsen, T., Lindahl, I., Rønning, J. S. & Sørdal, T. (2013). Geologiske bakgrunnsdata for kartlegging av radonfare i Norge. *NGU-rapport*, nr. 2012.067. Trondheim: Noregs geologiske undersøking. 75 s.
- Gleyzes, C., Tellier, S. & Astruc, M. (2002). Fractionation Studies of Trace Elements in Contaminated Soils and Sediments: a Review of Sequential Extraction Procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (6): 451-467.
- Griffin, T., Coulston, F. & Wills, H. (1976). Biological and clinical effects of continuous exposure to airborne particulate lead. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 26 (Supplement): 191-208.
- Hade, S. & Soesoo, A. (2014). Estonian graptolite argillites revisited: a future resource? *Oil Shale*, 31 (1): 4.
- Haghiri, F. (1974). Plant uptake of cadmium as influenced by cation exchange capacity, organic matter, zinc, and soil temperature. *Journal of Environmental Quality*, 3 (2): 180-183.
- Haraldsen, T. (2016). *Alunskiferjordsmonn og berggrunn Merket*: Norsk institutt for bioøkonomi.
- Hauge, K. (2010). *Alunskifer - bergartenes sorte får*: Norges Geotekniske Institutt. Tilgjengeleg frå: <http://forskning.no/forurensning-geofag/2010/08/alunskifer-bergartenes-sorte-far> (lese 20.01.17).
- He, Q. B. & Singh, B. R. (1994). Crop uptake of cadmium from phosphorus fertilizers: I. Yield and cadmium content. *Water, Air, and Soil Pollution*, 74 (3): 251-265.
- Hedmark - geologi (2009). *Store norske leksikon*. Tilgjengeleg frå: <https://snl.no/Hedmark%2Fgeologi> (lese 21.02.17).

- Høibråten, S., Dullum, O. & Aas, P. (2001). *Ammunisjon med utarmet uran – bakgrunn og virkninger*. Kjeller: Forsvarets forskningsinstitutt. 51 s.
- Jensen, K. A. (2016a). *Induktivt koplekt plasma massespektrometri*. Laboratoriehefte i KJM340: Noregs miljø- og biovitenskaplege universitet.
- Jensen, K. A. (2016b). *Lukket dekomponering med UltraClave*. Laboratoriehefte i KJM340: Noregs miljø- og biovitenskaplege universitet.
- Jernbaneverket (2016). Dovrebanen, Sørli - Hamar - Brumunddal. *Ingeniørgeologisk rapport*, ICP-56-V-26302: Jernbaneverket. 41 s.
- Kerndorff, H. & Schnitzer, M. (1980). Sorption of metals on humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44 (11): 1701-1708.
- Kopittke, P. M., Asher, C. J. & Menzies, N. W. (2008). Prediction of Pb speciation in concentrated and dilute nutrient solutions. *Environmental Pollution*, 153 (3): 548-554.
- Lavergren, U., Åström, M. E., Bergbäck, B. & Holmström, H. (2009). Mobility of trace elements in black shale assessed by leaching tests and sequential chemical extraction. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 9 (1): 71-79.
- Luster, M. I. & Simeonova, P. P. (2004). Arsenic and urinary bladder cell proliferation. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198 (3): 419-423.
- Lægreid, M., Bøckman, O. C. & Kaarstad, O. (1999). *Agriculture, Fertilizers & the Environment*. New York: Cabi Pub. Norsk Hydro. 320 s.
- Mattilsynet (2013). *Tungmetaller og andre grunnstoffer*. Tilgjengeleg frå: http://www.mattilsynet.no/mat_og_vann/uonskede_stofferimaten/miljogifter/tungmetaller_og_andre_grunnstoffer.6000 (lese 20.01.17).
- Mellum, H., Arnesen, A. & Singh, B. (1998). Extractability and plant uptake of heavy metals in alum shale soils. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 29 (9-10): 1183-1198.
- Milton, A. H. & Rahman, M. (2002). Respiratory effects and arsenic contaminated well water in Bangladesh. *International Journal of Environmental Health Research*, 12 (2): 175-179.
- Mushak, P. (1980). Metabolism and systemic toxicity of nickel. I: Nriagu, J. O. (red.) *Environmental science and technology, Nickel in the environment*, s. 499 - 524. Canada: John Wiley & Sons.

- NACIS (China National Analysis Center for Iron and Steel) (2004). *Certificate of Certified Reference Materials NCS DC 73319 - NCS DC 73326*. Beijing, Kina.
- NACIS (China National Analysis Center for Iron and Steel) (2010). *Certificate of Certified Reference Materials NCS ZC73013 - Spinage and NCS ZC73014 - Tea*. Beijing, Kina.
- Narwal, R., Singh, B. & Panhwar, A. (1983). Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil: I. Effect of sewage sludge and soil pH on the yield and chemical composition of rape. *Journal of environmental quality*, 12 (3): 358-365.
- Narwal, R. P. & Singh, B. R. (1998). Effect of Organic Materials on Partitioning, Extractability and Plant Uptake of Metals in an Alum Shale Soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 103 (1): 405-421.
- Nielsen, A. T. & Schovsbo, N. H. (2015). The regressive Early-Mid Cambrian ‘Hawke Bay Event’ in Baltoscandia: Epeirogenic uplift in concert with eustasy. *Earth-Science Reviews*, 151: 288-350.
- NIST (National Institute of Standards & Technology) (2009). *Certificate of Analysis - Standard Reference Material 2709a*. Gaithersburg, USA.
- Norrish, K. (1975). Geochemistry and Mineralogy of Trace Elements. I: Egan, A. H. & Nicholas, D. J. D. (red.) *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*, s. 55-81: Academic Press.
- Norsk Elektronisk Legehåndbok (2001). *Vedlegg 2: Helseovervåkning av blyeksponerte (3.8)*: Norsk Elektronisk Legehåndbok. Tilgjengeleg frå:
<http://amv.legehandboka.no/handboken/kliniske-kapitler/vedlegg/gruppe-3---helseovervaking-i-forhold-til-eksponering/blyeksponerte-vedlegg-2-3.8/> (lese 16.06.17).
- Ottesen, R. T., Alexander, J., Joranger, T., Rytter, E. & Andersson, M. (2007). Forslag til tilstandsklasser for jord. *NGU-rapport*, nr. 2007.019. Trondheim: Noregs geologiske undersøking. 67 s.
- Oughton, D. H., Salbu, B., Riise, G., Lien, H., Østby, G. & Nøren, A. (1992). Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils. *Analyst*, 117 (3): 481-486.
- Paikaray, S. (2012). Environmental hazards of arsenic associated with black shales: a review on geochemistry, enrichment and leaching mechanism. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 11 (3): 289-303.
- Pettersson, O. (1977). Differences in cadmium uptake between plant species and cultivars. *Swedish Journal of Agricultural Research*, 7: 21-24.

- Popic, J. M., Salbu, B. & Skipperud, L. (2012). Ecological transfer of radionuclides and metals to free-living earthworm species in natural habitats rich in NORM. *Science of the Total Environment*, 414: 167-176.
- Pourrut, B., Shahid, M., Dumat, C., Winterton, P. & Pinelli, E. (2011). Lead Uptake, Toxicity, and Detoxification in Plants. I: Whitacre, D. M. (red.) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 213*, s. 113-136. New York, NY: Springer New York.
- Punamiya, P., Datta, R., Sarkar, D., Barber, S., Patel, M. & Das, P. (2010). Symbiotic role of *Glomus mosseae* in phytoextraction of lead in vetiver grass [*Chrysopogon zizanioides* (L.)]. *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1): 465-474.
- Rabinowitz, M. B., Wetherill, G. W. & Kopple, J. D. (1976). Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. *Journal of Clinical Investigation*, 58 (2): 260.
- Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46 (3): 449-455.
- Roberts, T. L. (2014). Cadmium and Phosphorous Fertilizers: The Issues and the Science. *Procedia Engineering*, 83: 52-59.
- Roivainen, P., Makkonen, S., Holopainen, T. & Juutilainen, J. (2011). Transfer of elements relevant to radioactive waste from soil to five boreal plant species. *Chemosphere*, 83 (3): 385-390.
- Ross, S. M. (red.) (1994). *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. England: John Wiley & Sons. 484 s.
- Salbu, B., Brandt-Kjelsen, A., Valle, L., Skipperud, L. & Govasmark, E. (2013). Screeningundersøkelse: Sporelementer og radionuklider i økologisk dyrkede grønnsaker - versjon rettet. *UMB-rapport*, 3/2013. Ås: Universitet for miljø- og biovitenskap. 13 s.
- Schmidt, J. A. & Andren, A. W. (1980). The atmospheric chemistry of nickel. I: Nriagu, J. O. (red.) *Environmental science and technology, Nickel in the environment*, s. 93 - 136. Canada: John Wiley & Sons.
- Sheppard, S. C. (1992). Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. *Water, Air, and Soil Pollution*, 64 (3): 539-550.

- Sheppard, S. C., Sheppard, M. I., Gallerand, M.-O. & Sanipelli, B. (2005). Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium. *Journal of Environmental Radioactivity*, 79 (1): 55-83.
- Sigel, A., Sigel, H. & Sigel, R. K. O. (2012). *Cadmium: From Toxicity to Essentiality*. Metal Ions in Life Sciences, b. 11. Dordrecht: Springer. 560 s.
- Singh, B., Narwal, R., Jeng, A. & Almås, Å. (1995). Crop uptake and extractability of cadmium in soils naturally high in metals at different pH levels. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 26 (13-14): 2123-2142.
- Singh, K. P. (1997). Uranium uptake by plants. *Current science*, 73 (6): 532-535.
- Sirost, V., Guérin, T., Volatier, J.-L. & Leblanc, J.-C. (2009). Dietary exposure and biomarkers of arsenic in consumers of fish and shellfish from France. *Science of The Total Environment*, 407 (6): 1875-1885.
- Smith, E., Naidu, R. & Alston, A. M. (1998). Arsenic in the Soil Environment: A Review. *Advances in Agronomy*, 64: 149-195.
- Smith, S. E., Christophersen, H. M., Pope, S. & Smith, F. A. (2010). Arsenic uptake and toxicity in plants: integrating mycorrhizal influences. *Plant and Soil*, 327 (1): 1-21.
- Soriano-Disla, J. M., Gómez, I., Navarro-Pedreño, J. & Jordán, M. M. (2014). The transfer of heavy metals to barley plants from soils amended with sewage sludge with different heavy metal burdens. *Journal of Soils and Sediments*, 14 (4): 687-696.
- Statens forureningstilsyn (2009). Helsebaserte tilstandsklasser for forurenset grunn. *SFT-rapport*, TA2553/2009. Oslo: Statens forureningstilsyn. 30 s.
- Statens strålevern (2012). Alunskifer - kilde til radioaktivt avfall og radioaktiv forurensning. *Stråleverninfo* (7): 3.
- Svartjord (2015). *Store norske leksikon*. Tilgjengeleg frå: <https://snl.no/svartjord> (lese 20.01.17).
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 (7): 844-851.
- Thorsnæs, G. (2016). Stange, *Store norske leksikon*. Tilgjengeleg frå: <https://snl.no/Stange> (lese 21.02.17).
- Thorsnæs, G. & Askheim, S. (2016). Ås, *Store norske leksikon*. Tilgjengeleg frå: <https://snl.no/Ås> (lese 08.05.17).

- Tilset, M. (u. å.). *Nikkel*: Universitetet i Oslo. Tilgjengeleg frå: <https://www.mn.uio.no/kjemi/tjenester/kunnskap/periodesystemet/vis.php?e=Ni&vis=alt> (lese 31.01.17).
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R. & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, 88: 299-309.
- Tungmetaller (2009). *Store norske leksikon*. Tilgjengeleg frå: <https://snl.no/tungmetaller> (lese 20.01.17).
- Tvetene, M. S. N. (2016). *MIP- og ICP-OES*. Noregs miljø- og biovitenskaplege universitet, Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning, Ås: KJM340, Instrumentell uorganisk analyse. 38 s.
- Ultra, V. U. Y., Tanaka, S., Sakurai, K. & Iwasaki, K. (2007). Arbuscular mycorrhizal fungus (*Glomus aggregatum*) influences biotransformation of arsenic in the rhizosphere of sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Soil Science and Plant Nutrition*, 53 (4): 499-508.
- Vetterlein, D., Szegedi, K., Ackermann, J., Mattusch, J., Neue, H.-U., Tanneberg, H. & Jahn, R. (2007). Competitive mobilization of phosphate and arsenate associated with goethite by root activity. *Journal of environmental quality*, 36 (6): 1811.
- Wedeen, R. P. (1988). Bone lead, hypertension, and lead nephropathy. *Environmental Health Perspectives*, 78: 57-60.
- Wethe, P. I. (2001). *Fakta om utarmet uran*: Teknisk Ukeblad. Tilgjengeleg frå: <https://www.tu.no/artikler/fakta-om-utarmet-uran/273617> (lese 07.06.17).
- WHO (World Health Organization) (2010). *Exposure to arsenic: A major public health concern*. Sveits. 5 s.
- Wibetoe, G. (2017a). *Bly*: Universitetet i Oslo. Tilgjengeleg frå: <https://www.mn.uio.no/kjemi/tjenester/kunnskap/periodesystemet/vis.php?e=Pb&vis=alt> (lese 30.01.17).
- Wibetoe, G. (2017b). *Kadmium*: Universitetet i Oslo. Tilgjengeleg frå: <https://www.mn.uio.no/kjemi/tjenester/kunnskap/periodesystemet/vis.php?e=Cd&vis=alt> (lese 02.02.17).
- Øien, A. & Krogstad, T. (1987). *Øvelser i jordanalyser*. Norges landbrukshøgskole: Institutt for jordfag.

Vedlegg A – Innvekt av jord- og kornprøver til dekomponering

Tabell A1: Syner innvekta av jord- og tilhørende kornprøver. Alle prøver vart vege inn i tørrvekt. T står for Tokstad gard, N for Nordstad gard, S for Østre Skjerden gard og NN for Næsten gard. Ås-prøvene var tekne frå Kjerringjordet.

Prøvenr.	Type jord	Innvekt, jord (g)	Type korn	Innvekt, korn (g)
T1	Kalkjord	0,286	6-radsbygg	0,261
T2	Alunskiferjord	0,303	6-radsbygg	0,242
T3	Kalkjord	0,217	6-radsbygg	0,302
T4	Alunskiferjord	0,213	6-radsbygg	0,237
T5	Alunskiferjord	0,258	6-radsbygg	0,241
N6	Svartskiferjord	0,208	Kveite	0,220
N7	Svartskiferjord	0,230	2-radsbygg	0,209
N8	Myrjord	0,256	2-radsbygg	0,220
N9	Morene	0,256	Kveite	0,221
N10	Svartskiferjord	0,218	Kveite	0,243
S11	Alunskiferjord	0,224	Kveite	0,233
S12	Kalkjord	0,229	Kveite	0,269
S13	Alunskiferjord	0,265	Havre	0,204
S14	Kalkjord	0,216	Kveite	0,212
S15	Myrjord	0,253	6-radsbygg	0,217
NN16	Alunskiferjord	0,221	2-radsbygg	0,235
NN17	Alunskiferjord	0,236	2-radsbygg	0,207
NN18	Alunskiferjord	0,271	6-radsbygg	0,225
NN19	Kalkjord	0,209	6-radsbygg	0,231
NN20	Alunskiferjord	0,251	6-radsbygg	0,231
21 (Ås)	Lettleire	0,268	Kveite	0,220
22 (Ås)	Lettleire	0,262	Havre	0,231
23 (Ås)	Lettleire	0,288	2-radsbygg	0,234
24 (Ås)	Ukjent	0,251	6-radsbygg	0,251

Tabell A2: Syner innvekt av referansemateriala for jord og planter. Alle referansemateriala vart vege inn i tørrvekt.

Referansemateriale	Innvekt (g)
NCSDC73324 (jord)	0,234
SRM 2709a (jord)	0,200
NCS ZC73013 (plante)	0,204
NCS ZC73014 (plante)	0,214

Vedlegg B – Sertifiserte intervall for referansemateriala

Tabell B1: Syner dei sertifiserte intervalla for As, Cd, Ni, Pb og U for valde referansematerial (NACIS 2004; NACIS 2010; NIST 2009).

	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	U [mg/kg]
NCS DC73324 (jord)	220 ± 14	0.13 ± 0.03	53 ± 4	314 ± 13	6.7 ± 0.7
SRM2709a (jord)	10.5 ± 0.3	0.371 ± 0.002	85 ± 2	17.3 ± 0.1	3.15 ± 0.05
NCS ZC73013 (spinat)	0.23 ± 0.03	0.150 ± 0.025	0.92 ± 0.12	11.1 ± 0.9	0.089 ± 0.011
NCS ZC73014 (te)	0.09 ± 0.01	0.062 ± 0.004	3.4 ± 0.3	1.5 ± 0.2	0.010 ± 0.002

Vedlegg C – Sekvensiell ekstraksjon, innvekt og resultat

Tabell C1: Syner innvekt av jordprøvene nytta til sekvensiell ekstraksjon. Alle prøvene vart vege opp i våtvekt. T står for Tokstad gard, N for Nordstad gard, S for Østre Skjerden gard, NN for Næsten gard.

Prøvenr.	Serie A (g)	Serie B (g)	Serie C (g)
T2	1,607	1,576	1,527
T3	1,429	1,508	1,500
N9	1,589	1,561	1,542
N10	1,359	1,548	1,439
S11	1,778	1,412	1,456
S15	1,512	1,520	1,448
NN17	1,602	1,559	1,492
NN19	1,567	1,533	1,486

Tabell C2: Syner samla konsentrasjon av As, Cd, Ni, Pb og U i jordprøvene frå sekvensiell ekstraksjon etter ICP-MS-analyse. T står for Tokstad gard, N for Nordstad gard, S for Østre Skjerden gard, NN for Næsten gard.

Prøvenr.	Serie A [mg/kg]					Serie B [mg/kg]					Serie C [mg/kg]				
	As	Cd	Ni	Pb	U	As	Cd	Ni	Pb	U	As	Cd	Ni	Pb	U
T2	19	0,50	40	30	5,6	20	0,50	39	29	5,4	19	0,51	40	32	5,9
T3	13	0,53	44	17	4,0	13	0,55	42	16	4,0	14	0,53	45	18	4,3
N9	6,4	0,22	80	22	1,7	6,5	0,22	75	21	1,6	7,3	0,24	87	25	1,8
N10	8,7	0,29	83	18	1,3	7,5	0,27	75	17	1,2	7,2	0,26	76	18	1,3
S11	15	1,3	61	19	6,1	15	1,2	56	17	5,5	15	1,4	61	20	6,4
S15	0,91*	0,48*	1,3*	0,53*	1,0*	9,2	0,87	30	9,4	4,6	10	1,0	33	11	5,1
NN17	43	1,9	87	27	13	42	1,8	78	25	12	45	2,1	91	30	14
NN19	23	1,4	55	19	8,1	24	1,4	52	18	7,9	23	1,6	55	19	8,5

* Grunna feil under utføring av metoden for Serie A, manglar prøve S15 resultat for trinn 5 og 6. Analyttane er dermed kraftig underestimert.

Vedlegg D – Totalkonsentrasjon, resultat ICP-MS-analyse

Tabell D1: Syner type plante dyrka på type jord, målt pH og mengda organisk materiale (OM) i jorda, samt resultatata for totalkonsentrasjonen av As og Cd i jord og planter frå ICP-MS-analyse. Overføringsfaktoren (TF) er rekna ut der det var mogleg. Der prøvene ikkje var kvantifiserbare (<LOQ), er LOQ-verdien gjeve. T står for Tokstad gard, N for Nordstad gard, S for Østre Skjerden gard, NN for Næsten gard, medan Å er prøvene henta frå Kjerringjordet, Ås.

Jordnr.	Jordsmonn	Plantetype	pH	OM %	As, jord mg/kg	As, plante mg/kg	As, TF	Cd, jord mg/kg	Cd, plante mg/kg	Cd, TF
T1	Kalkjord	6-rads bygg	6.1	4,2	12	0,0073	0,00061	0,37	0,08	0,22
T2	Alunskiferjord	6-rads bygg	7.3	6,7	21	0,011	0,00052	0,52	0,069	0,13
T3	Kalkjord	6-rads bygg	5.8	5,4	17	0,0096	0,00056	0,48	0,076	0,16
T4	Alunskiferjord	6-rads bygg	6.0	7,5	12	0,0061	0,00051	0,60	0,068	0,11
T5	Alunskiferjord	6-rads bygg	7.1	6,9	11	0,0098	0,00089	0,54	0,046	0,085
N6	Svartskiferjord	Kveite	6.2	12,9	10	<0,006		0,66	0,11	0,17
N7	Svartskiferjord	2-rads bygg	6.9	15,0	10	<0,007		0,62	0,032	0,052
N8	Myrjord	2-rads bygg	6.9	40,8	4,3	0,0071	0,0017	0,32	0,024	0,075
N9	Morene	Kveite	7.1	8,7	8,3	<0,006		0,24	0,0084	0,035
N10	Svartskiferjord	Kveite	7.6	5,2	11	0,0069	0,00063	0,25	0,013	0,052
S11	Alunskiferjord	Kveite	6.8	9,7	19	<0,006		1,3	0,25	0,19
S12	Kalkjord	Kveite	5.5	4,9	17	<0,005		1,1	0,25	0,23
S13	Alunskiferjord	Havre	5.5	13,4	40	0,011	0,00028	3,0	2,0	0,67
S14	Kalkjord	Kveite	6.5	7,1	17	0,0080	0,00047	0,80	0,070	0,088
S15	Myrjord	6-rads bygg	5.8	47,8	11	0,0082	0,00075	0,85	0,021	0,025
NN16	Alunskiferjord	2-rads bygg	6.7	10,6	54	0,0068	0,00013	2,1	0,017	0,0081
NN17	Alunskiferjord	2-rads bygg	6.6	11,6	66	0,080	0,0012	2,3	0,024	0,010
NN18	Alunskiferjord	6-rads bygg	7.1	12,3	64	0,0065	0,00010	2,7	0,073	0,027
NN19	Kalkjord	6-rads bygg	6.4	7,5	27	0,0069	0,00026	1,3	0,064	0,049
NN20	Alunskiferjord	6-rads bygg	6.6	8,6	23	0,0031	0,00013	1,5	0,11	0,073
Å21	Lettleire	Kveite	5.8	4,8*	3,4	<0,006		0,13	0,082	0,63
Å22	Lettleire	Havre	7.3	6,4	4,4	0,0069	0,0016	0,19	0,040	0,21
Å23	Lettleire	2-rads bygg	6.2	7,3	4,8	0,0097	0,0020	0,24	0,057	0,24
Å24	Manglar info	6-rads bygg			9,7	0,010	0,0010	0,90	0,049	0,054

* Mengd organisk materiale er usikkert grunna tap av ei lita mengd prøve (under 5 %).

Tabell D2: Syner type plante dyrka på type jord, målt pH og mengda organisk materiale (OM) i jorda, samt resultatata for totalkonsentrasjonen av Ni, Pb og U i jord og planter frå ICP-MS-analyse. Overføringsfaktoren (TF) er rekna ut der det var mogleg. Der prøvene ikkje var kvantifiserbare (<LOQ), er LOQ-verdien gjeve, medan <LOD tyder at tungmetallet ikkje var detekterbart i prøva. T står for Tokstad gard, N for Nordstad gard, S for Østre Skjerden gard, NN for Næsten gard, medan Å er prøvene henta frå Kjerringjordet, Ås.

Jordnr.	Jordsmonn	Plantetype	pH	OM %	Ni, jord mg/kg	Ni, plante mg/kg	Ni, TF	Pb, jord mg/kg	Pb, plante mg/kg	U, jord mg/kg	U, plante mg/kg	U, TF
T1	Kalkjord	6-rads bygg	6.1	4,2	38	0,21	0,0055	12	<LOD	2,5	0,0013	0,00052
T2	Alunskiferjord	6-rads bygg	7.3	6,7	50	0,14	0,0028	33	<LOD	9,3	<LOD	
T3	Kalkjord	6-rads bygg	5.8	5,4	50	0,22	0,0044	19	<0,04	4,9	<0,0009	
T4	Alunskiferjord	6-rads bygg	6.0	7,5	45	0,091	0,0020	21	<LOD	5,4	<LOD	
T5	Alunskiferjord	6-rads bygg	7.1	6,9	54	0,066	0,0012	24	<LOD	4,2	<LOD	
N6	Svartskiferjord	Kveite	6.2	12,9	76	0,13	0,0017	19	<LOD	8,7	0,0012	0,00014
N7	Svartskiferjord	2-rads bygg	6.9	15,0	73	0,073	0,0010	17	<LOD	11	<0,0013	
N8	Myrjord	2-rads bygg	6.9	40,8	36	0,049	0,0014	14	<LOD	7,3	<LOD	
N9	Morene	Kveite	7.1	8,7	99	0,14	0,0014	23	<LOD	3,1	<LOD	
N10	Svartskiferjord	Kveite	7.6	5,2	98	0,15	0,0015	20	<LOD	2,6	<LOD	
S11	Alunskiferjord	Kveite	6.8	9,7	79	0,25	0,0032	22	<LOD	8,6	<LOD	
S12	Kalkjord	Kveite	5.5	4,9	56	0,65	0,012	15	<LOD	6,4	<LOD	
S13	Alunskiferjord	Havre	5.5	13,4	91	9,5	0,10	28	<LOD	26	0,013	0,00050
S14	Kalkjord	Kveite	6.5	7,1	59	0,25	0,0042	17	<LOD	7,1	<LOD	
S15	Myrjord	6-rads bygg	5.8	47,8	39	0,022	0,00056	11	<LOD	5,7	<LOD	
NN16	Alunskiferjord	2-rads bygg	6.7	10,6	110	0,12	0,0011	27	<LOD	17	<0,0011	
NN17	Alunskiferjord	2-rads bygg	6.6	11,6	110	1,9	0,017	36	<0,05	19	0,018	0,00095
NN18	Alunskiferjord	6-rads bygg	7.1	12,3	130	0,15	0,0012	32	<LOD	21	<0,0012	
NN19	Kalkjord	6-rads bygg	6.4	7,5	64	0,18	0,0028	20	<LOD	11	<LOD	
NN20	Alunskiferjord	6-rads bygg	6.6	8,6	89	0,16	0,0018	24	<LOD	11	<0,0011	
Å21	Lettleire	Kveite	5.8	4,8*	26	0,39	0,015	16	<LOD	6,8	<0,0012	
Å22	Lettleire	Havre	7.3	6,4	28	1,9	0,068	21	<LOD	6,7	<0,0011	
Å23	Lettleire	2-rads bygg	6.2	7,3	29	0,10	0,0034	22	<0,05	6,1	0,0040	0,00066
Å24	Manglar info	6-rads bygg			36	0,14	0,0039	16	<LOD	20	0,0030	0,00015

* Mengd organisk materiale er usikkert grunna tap av ei lita mengd prøve (under 5 %).



Norges miljø- og biovitenskapelig universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway