



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning

2018

ISSN: 2535-2806

MINA fagrapport 51

Analyse av Cr(VI+) i biorest fra Romerike biogassanlegg

Ivan Dragicevic
Trine Sogn



Dragicevic, I. & Sogn, T. 2018. **Analyse av Cr(VI+) i biorest fra Romerike biogassanlegg**. - MINA fagrapport 51. 10 s.

Ås, april 2018

ISSN: 2535-2806

RETTIGHETSHAVER

© Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU)

Publikasjonen kan siteres fritt med kildeangivelse

TILGJENGELIGHET

Åpen

PUBLISERINGSTYPE

Digitalt dokument (pdf)

KVALITETSSIKRET AV

Forskningsutvalget, MINA, NMBU

OPPDRAKSGIVER

Energigjenvinningsetaten (EGE) i Oslo kommune, Romerike biogassanlegg

KONTAKTPERSON(ER) HOS OPPDRAGSGIVER

Espen Govasmark

FORSIDEBILDE

Feltforsøk med biorest, NMBU, Ås. Foto: Susanne Eich-Greatorex, NMBU

NØKKEWORD

Biorest, 6-verdig krom, 3-verdig krom, oksidasjonstrinn, HPLC-ICP-MS

KEY WORDS

Digestate, Chromium (6+), Chromium (3+), oxidation state, HPLC-ICP-MS

Ivan Dragicevic (ivan.dragicevic@nmbu.no) og Trine Sogn (trine.sogn@nmbu.no), Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning, Norges miljø- og biovitenskapelige universitet, Postboks 5003 NMBU, NO-1432 Ås.

I. Innholdsfortegnelse

I. Innholdsfortegnelse	3
1. Introduksjon.....	3
2. Teoretisk bakgrunn	4
3. Prøvetaking og forbehandling	4
4. Metoder for kromspesiering	4
5. Resultater og diskusjon.....	5
5.1 Metode 1.....	5
5.2 Metode 2.....	6
6. Konklusjon.....	7
7. Litteratur	8
8. APPENDIKS	9

1. Introduksjon

Formålet med dette prosjektet var å utvikle og kvalitetssikre en metode for bestemmelse av 6-verdig krom (Cr(VI+)) i biorest. Å kunne måle ulike tilstandsformer av krom (Cr) i prøver av jord og organisk materiale er vanskelig fordi kjemiske prosesser i selve analysemetoden vil kunne endre tilstandsformen til Cr. Dvs. at Cr som i utgangspunktet kan være 3-verdig, kan i løpet av analyseprosessen omdannes til 6-verdig og da feilaktig bli målt som Cr(VI+) . Imens 3-verdig Cr, Cr(III+) , er et mikronæringsstoff for dyr og mennesker, er Cr(VI+) påvist å kunne være kreftfremkallende. Dersom alt Cr feilaktig, på grunn av begrensninger i den analytiske metoden, blir målt som Cr(VI+) vil unødige begrensninger og kostbare tiltak feilaktig kunne igangsettes. Nøyaktig bestemmelse av Cr(VI+) vil dermed være svært viktig for å kunne gjøre riktige beslutninger m.h.p. restriksjoner og tiltak for å unngå spredning og uønsket miljøforurensning, samt opptak i fôr- og matprodukter.

Kompleksiteten og variasjonen i bioresten påvirker mulighetene for valg av analytisk metoder for bestemmelse av tilstandsformen til Cr. Det finnes i dag flere nyere teknikker for Cr-spesiering, men metoder som innbefatter bruk av koblede systemer som HPLC tilknyttet ICP-MS, er de mest lovende. Analysen av ulike tilstandsformer av Cr i biorest krever imidlertid en strukturert og trinnvis tilnærming for å kunne oppnå en tilfredsstillende nøyaktighet.

2. Teoretisk bakgrunn

Krom finnes naturlig i miljøet og jord dannet med utgangspunkt i serpentinrike bergarter kan for eksempel, naturlig, inneholde relativt høye konsentrasjoner Cr. Krom kan opptre i flere oksidasjonstrinn, men 3- og 6-verdig er de mest vanlige. Den 6-verdige formen foreligger i naturen kun ved sterkt oksiderende forhold. Krom, som treverdig kation (Cr (III+)) er et mikronæringsstoff for mennesker og dyr, men har ingen essensiell betydning i plantenes metabolisme. Krom er imidlertid også et potensielt forurensende og uønsket stoff da 6-verdig Cr er påvist kreftfremkallende. Seksverdig krom er også direkte skadelig for plantevekst. Krom vil for det meste akkumuleres i plantenes røtter og i liten grad omfordeles til de spiselige plantedelene. Biorest inneholder ofte Cr i relativt høye konsentrasjoner. Når biorest skal brukes som jordforbedringsmiddel eller gjødsel i agronomisk fôr- og matplanteproduksjon er det svært viktig å ha nøyaktig kjennskap til biorestens eventuelle innhold av Cr (VI+). Et høyt innhold av Cr (VI+) vil begrense muligheten til å resirkulere biorest i agronomisk planteproduksjon, mens innholdet av Cr (III+) er lite problematisk.

For rutinemessig bestemmelse av ulike tilstandsformer av Cr i biorest er det ønskelig med analysemetoder som raskt og effektivt gir nøyaktige resultater. I løpet av de siste årene har tandemteknikker, slike som kobler en HPLC til en ICP_MS f.eks., gitt gode resultater. I dette studiet er flere ulike analytisk tilnærminger (Cuello et al. 2016; Neubauer 2003; Sakai 2013; Prokisch et al. 1997; Scientific 2003; Scientific 2016) utført, arbeidet er i noen grad oppsummert, og det ble valgt to ulike spesieringsmetoder.

3. Prøvetaking og forbehandling

Bioresten i Oslo EGE biogassanlegg ble prøvetatt fire ganger i løpet av et år (april 2016, mai 2016, september 2017 og april 2017). Alle prøvene ble lagret kjølig og på samme måte før forbehandling. I forbehandlingsmetode 1 ble prøvene blandet med destillert vann. I forbehandlingsmetode 2 ble prøvene tilført en høykonsentrert standard med Cr(VI+) («spiket»). Bioresten ble tilført høykonsentrert Cr(VI+), som sertifisert referansemateriale (CRM). Biorestprøvene ble tilført, høykonsentrert Cr(VI+)-løsning («spiket»). Materialet «spiket» med Cr (VI+) ble blandet i et forhold biorest/vann på 1:1, for å kunne måle bevaringen av Cr(VI+) i prøven. En 1:1- blanding av biorest og vann var nødvendig for å redusere matrikseffektene når Cr(VI+) skulle bestemmes.

4. Spesieringsmetoder

Totalkonsentrasjonen av Cr i bioresten ble bestemt ved bruk av en Agilent ICP-MS 8800 TripleQ. For analytisk kvalitetskontroll ble husdyrgjødsel brukt som internstandard og referanse. For å bestemme tilstandsformene av Cr ble prøvene kjørt igjennom en Agilent HP1260 væskechromatograf (Agilent Technologies Inc., USA) seriekoblet med en ICP-MS/MS, i et tidsoppløselig analytisk oppsett (TRA). Krom ble spesiert v.hj. a. to ulike metoder.

I metode 1 ble en Hamilton PRP-1 kolonne (4.6 mm x 150 mm, 5 µm) benyttet. Kolonnen ble ført til likevekt ved bruk av en mobil væskefase bestående av 1 mM tetrabutylammonium hydroksid og 0.6 mM EDTA, med pH justert til 9. I denne tilstanden ble Cr(III+)-toppene separert fra Cr(VI+)-toppene. I kolonnen hadde den mobile væskefasen en konstant gjennomstrømningshastighet på 1.5 mL min⁻¹.

I metode 2 ble en Hamilton PRP-X100 kolonne (2.1 mm x 250 mm, 5 µm) benyttet. Denne kolonnen ble ført til likevekt ved bruk av en mobil væskefase bestående av 40 mM

ammonium karbonat og 0.2 mM EDTA. I denne tilstanden ble Cr(III+)-toppene skilt fra Cr(VI+)-toppene. I denne kolonnen hadde den mobile væskefasen en konstant gjennomstrømningshastighet på 0.55 mL min⁻¹. Injeksjonsvolumet var på 50 µL.

I begge metodene ble det benyttet kalibreringskurver for Cr(VI+)-konsentrasjoner på 0,1 og 5 µg L⁻¹ løst og fortynnet i en mobil fase. LOD, LOQ og RL ble beregnet v.hj.a. fem blanke prøver (gjentak) (se Appendiks).

5. Resultater og diskusjon

5.1 Metode 1

Analyseresultatene fra metode 1, kombinert med forbehandling 1 (biorest blandet med vann), gav svært lave konsentrasjoner av Cr (VI+) i biorestprøvene. Som vist i tabell 1, lå de målte konsentrasjonene av Cr (VI+) under MQL (metodens kvantifiseringsgrense) gjennom hele måleperioden. Målte konsentrasjoner av Cr(VI+) i biorestprøvene er følgelig så lave at de ikke har noen miljømessig negative konsekvens jfr. Norske krav (Mattilsynet 2017; Miljødirektoratet 2007). Biorestens konsentrasjon av Cr(VI+) ble også vurdert opp mot kravene gitt av Verdens helseorganisasjonen (WHO) og EU-direktivet (Commision 1998; WHO 2003) og konklusjonen ble den samme.

Tabell 1. Analyseresultater (metode 1) av biorest Cr(VI+) spesieringsanalyse (Forbehandling 1: biorest blandet med vann).

Prøvenavn	Cr(VI+)
	µg/l
Biorest (April 2016)	<MQL
Biorest (Mai 2016)	<MQL
Biorest (September 2016)	<MQL
Biorest (April 2017)	<MQL

Kvantifiseringsgrense, MQL (µg L⁻¹)	0.70	0.30
Rapporteringsgrense, RL (µg L⁻¹)	1.15	0.50

Med forbehandling 2 blir det som skjer med det naturlig foreliggende Cr(VI+) i biorestprøven når eksternt, høykonsentrert Cr(VI+) blir tilført, undersøkt. For å kunne måle bevaringen av Cr(VI+) i prøven, ble biorestprøvene altså tilført en løsning «spiket» med sertifisert referansemateriale av Cr(VI+), og blandet i et forhold biorest/vann på 1:1. To timer etter “spikingen” ble biorest/vann-blandingen setrifugert, og væskefasen ble analysert med det analytiske oppsettet i metode 1. I tabell 2 er analyseresultatene fra metode 1 for biorestprøver «spiket» med Cr (VI+) (forbehandling 2).

Tabell 2. Analyseresultater (metode 1) av bevaring av Cr (VI+) i «spiket» biorest (Forbehandling 2: «spiket» med CRM av Cr(VI+)).

Prøve	Cr (VI+), Spiket (oppkonsentrert)	Cr (VI+), Bevaring
	µg/L	%
Biorest (April 2016)	2.55	98.8
Biorest (Mai 2016)	2.30	91.8
Biorest (September 2016)	2.28	91.1
Biorest (April 2017)	2.40	96.0

Resultatene gitt i tabell 2 viser at det ikke var noen økning i Cr(VI+)-konsentrasjonen i biorestprøvene “spiket” med Cr(VI+). Følgelig kan det antas at det naturlige Cr-innholdet i biorestprøven domineres av mindre mobile Cr-former, slik som f.eks. Cr(III+).

5.2 Metode 2

Biorestprøvene blandet med vann (forbehandling 1) ble også analysert med metode 2. Analysedata fra metode 2, på biorest blandet med vann (forbehandling 1), er gitt i tabell 3. Da metode 2 er mer sensitiv enn metode 1, ble ikke analysemetode 2 benyttet på «spiket» biorest (forbehandling 2).

Resultatene fra metode 2 (Tabell 3) viser de samme lave Cr(VI+)- konsentrasjonene som metode 1 (Tabell 1 og 2). Målte konsentrasjoner av Cr(VI+) i biorestprøver blandet med vann (forbehandling 1) var fortsatt under MQL (Tabell 3). Samsvaret i måleresultater mellom metode 1 og 2 gir økt tillit til sikkerheten i måleresultatene.

Analyseresultatene fra metode 2 viser igjen at nivået av Cr (VI+) i biorestprøvene generelt er svært lavt og betydelig lavere enn verdiene som gir negative konsekvenser for miljøet, gitt av Norske forskrifter (*Mattilsynet, Forskrift om vannforsyning og drikkevann (drikkevannsforskriften) total Cr 50 µg L⁻¹; Statens forurensningstilsyn, Veileder for klassifisering av miljøgifter i vann og sediment (TA-2229/2007), God kvalitet total Cr 0.2 - 3.4 µg L⁻¹*).

Tabell 3. Analyseresultater (metode 2) for Cr(VI+) i biorest blandet med vann (Forbehandling 1).

Prøvenavn	Cr(VI+)
	µg/l
Biorest (April 2016)	<MQL
Biorest (Mai 2016)	<MQL
Biorest (September 2016)	<MQL
Biorest (April 2017)	<MQL

Kvantifiseringsgrense, MQL (µg L ⁻¹)	0.18	3.29
Rapporteringsgrense, RL (µg L ⁻¹)	0.29	5.43

6. Konklusjon

Formålet med dette prosjektet var å kunne bestemme hvorvidt totalinnholdet av Cr i biorest forelå som Cr(III+), et mikronæringsstoff for mennesker og dyr, eller som det kreftfremkallende Cr(VI+). Studiet skulle også inkludere utprøving av ulike forbehandlingsmetoder, samt målemetoder for bestemmelse av tilstandsformen til Cr i biorest. I forbehandlingen ble bioresten enten tilført vann (forbehandling 1) eller tilført en høykonsentrert standard med Cr(VI+) (“spiket”) (forbehandling 2). Forbehandlede prøver ble analysert ved hjelp av et oppsett med HPLC seriekoblet med ICP-MS, og bruk av to ulike kolonner. Resultatene fra de ulike metodene var sammenfallende. Konsentrasjonen av Cr(VI+) var svært lav i alle biorestprøvene. Følgelig kan det konkluderes at det målte totalinnholdet av Cr i biorestprøvene i hovedsak foreligger som Cr(III+). Varierende forbehandling av biorest, kombinert med to ulike analytiske metoder gav sammenfallende verdier, noe som styrker sikkerheten i måleresultatene. Forbehandlingsmetodene og det analytiske opplegget anbefales dermed implementert som rutineanalyse for Cr i biorest.

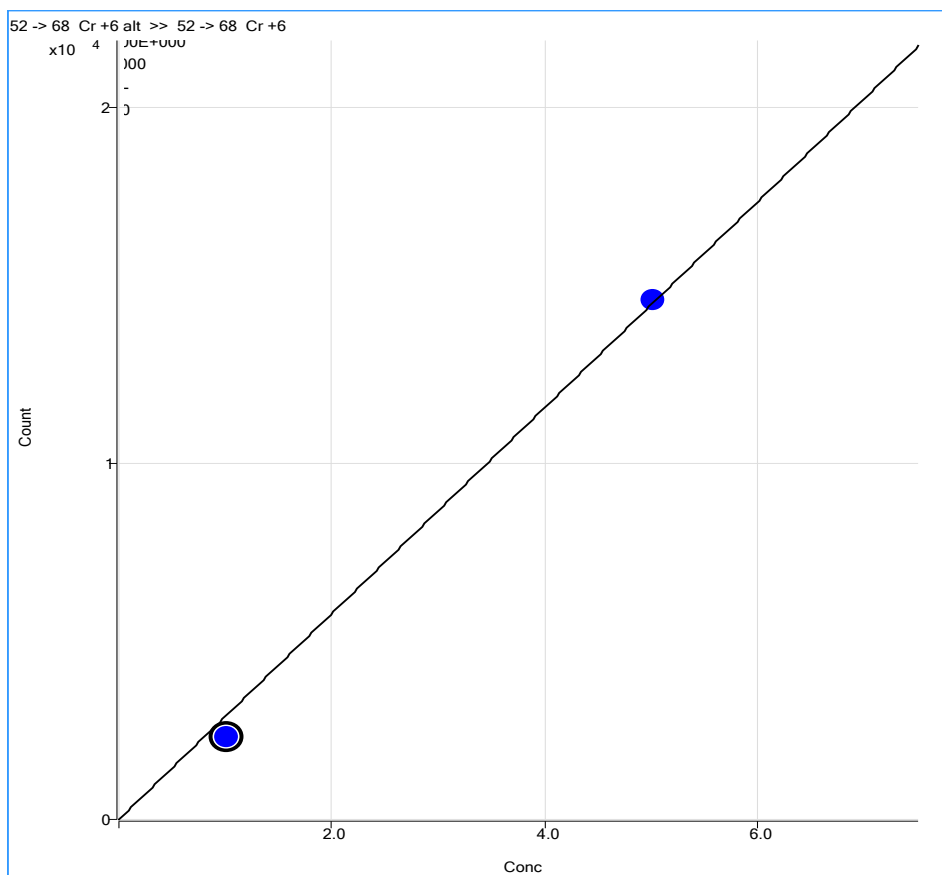
7. Litteratur

- Commision, E. (1998). Drinking Water Directive, 98/83/EC.
- Cuello, S., Entwisle, J., Benning, J., Liu, C., Coburn, S., McAdam, K. G., Braybrook, J. & Goenaga-Infante, H. (2016). Complementary HPLC-ICP-MS and synchrotron X-ray absorption spectroscopy for speciation analysis of chromium in tobacco samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (9): 1818-1829.
- K. Neubauer, W. R., P. Perrone. (2003). Chromium Speciation in Water by HPLC/ICP-MS. *Perkin-Elmer application note*.
- K. Sakai, J. S., D. Yan, X. Cheng Zeng. (2013). LC-ICP-MS method for the determination of trivalent and hexavalent chromium in toy materials to meet European regulation EN71-3:2012 Migration of certain elements. *Agilent Technologies - application note*.
- Mattilsynet. (2017). Forskrift om vannforsyning og drikkevann (drikkevannsforskriften).
- Miljødirektoratet, S. f. (2007). Veileder for klassifisering av miljøgifter i vann og sediment (TA-2229/2007).
- Prokisch, J., Katz, S. A., Kovacs, B. & Gyori, Z. (1997). Speciation of chromium from industrial wastes and incinerated sludges. *Journal of Chromatography A*, 774 (1-2): 363-371.
- Scientific, T. (2003). Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water Using Ion Chromatography. *Thermo Scientific - technical note*.
- Scientific, T. (2016). Determination of Cr(VI) in Water, Wastewater, and Solid Waste Extracts. *Thermo Scientific - technical note 26*.
- WHO. (2003). Chromium in drinking water. **WHO/SDE/WSH/03.04/04**. Originally published in **Guidelines for drinking-water quality**, 2nd ed. Vol. 2. *Health criteria and other supporting information*. World Health Organization, Geneva, 1996.

8. APPENDIKS

Metode 1

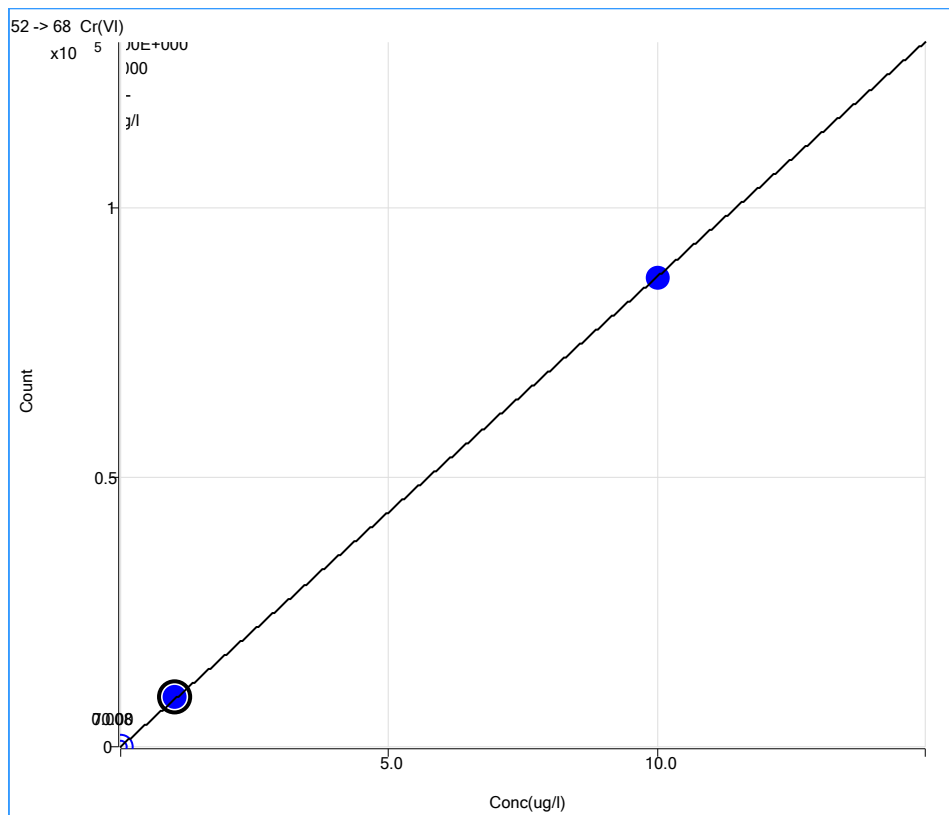
Standardkurve for Cr(VI+)



Laveste konsentrasjon	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.11	0.05
Deteksjonsgrense	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.23	0.10
Kvantifiseringsgrense	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.70	0.30
Rapporteringsgrense	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.15	0.50

Metode 2

Standardkurve for Cr(VI+)



Laveste konsentrasjon	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.03	0.54
Deteksjonsgrense	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.06	1.09
Kvantifiseringsgrense	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.18	3.29
Rapporteringsgrense	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.29	5.43