



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC W 19049

Examensarbete 30 hp
September 2019

Effekten av olika typer av biokol på metallers löslighet i förorenad urban jord

Elin Norberg

REFERAT

Effekter av olika typer av biokol på metallers löslighet i förorenad urban jord

Elin Norberg

Förorenade markområden utgör ett stort miljöproblem som orsakar spridning av toxiska metaller till grund- och ytvatten. Samtidigt är många metaller toxiska för djur och människor, vilket gör att markmiljön kan påverkas och risker för människors hälsa uppkommer om de vistas på platsen. I Sverige finns idag över 80 000 förorenade områden och saneringstakten anses inte vara tillräckligt snabb.

Metallerna koppar (Cu), bly (Pb) och zink (Zn) hör till de allra vanligaste metallföroreningarna i jord. Lösligheten av dessa är avgörande för hur biotillgängliga de är samt i hur stor utsträckning de kan spridas till yt- och grundvatten. Biotillgängligheten och halterna i yt- och grundvattnet har i sin tur stor betydelse för hur stor exponeringen blir för människor och djur.

Biokol är ett organiskt material som genomgått kemisk omvandling i en syrefattig miljö vid höga temperaturer. Dessa framställningsbetingelser gör att biokol har stora möjligheter att fastlägga metaller genom adsorption till funktionella grupper på dess yta. Samtidigt fungerar biokol som ett jordförbättrande medel. Det anses även kunna lagra kol i upp till 1000 år och därmed fungera som en kolsänka. Biokol kan dessutom tillverkas av organiskt avfall vilket gör att avfallsströmmen minskar när detta framställs.

I studien har sex olika biokol blandats in i en jord förorenad med Cu, Pb och Zn. Syftet var att undersöka hur inblandningen påverkade lösligheten av metallerna. Samtidigt testades också fastläggningen av metallerna till tre rena biokol. Det visade sig att lösligheten förändrades när biokolen blandades in i jorden. I pH-intervallet 4 - 6 minskade lösligheten av alla metaller. Det framkom att ett av biokolen var bättre på att fastlägga metallerna än de andra. Detta biokol kom från anläggningen i Högdalen, Stockholm och var framställt av trädgårdsavfall.

Nyckelord: Biokol, metallers löslighet, pH, förorenad mark, fastläggning, pyrolysförhållanden.

Institutionen för mark och miljö, Lennart Hjelms väg 9, SE 750 07 Uppsala

Abstract

Effects of different types of biochar on metal solubility in contaminated urban soils

Contaminated ground constitutes an environmental problem that causes spread of metals to groundwater and surface water. Many of the contaminating metals are toxic to animals and humans and their spreading can cause negative effects on soil environment. In Sweden there are more than 80 000 contaminated sites and the decontamination rate is considered to be too slow.

The metals copper, zinc and lead are some of the most common contaminants in soils. The solubility of these metals affects how bioavailable they are and how much they can spread to groundwater and surface water. Bioavailability and concentration in water is crucial for the exposure of metals to humans and animals.

Biochar is an organic material that has been chemically transformed in an environment with little or no oxygen, at high temperatures. Due to these conditions, biochar is efficient for reducing the solubility of metals through adsorption to functional groups on its surface. Biochar also improve soil fertility, and it might also remain in the soil up to 1000 years and acts as a carbon sink. Furthermore, biochar can be produced from organic wastes and thus production of biochar can contribute to a reduced waste stream.

In this study, six different samples of biochar were mixed with a contaminated soil containing copper, lead and zinc. The aim was to investigate how the adding of biochar would affect the solubility of the metals, since the solubility is crucial for the spread of metals and their bioavailability. The sorption of the metals in three pure samples of biochar was also tested. It was found that the solubility changed when biochar was added to the soil. In the pH range 4 - 6, the solubility decreased for each metal. One of the biochar samples had better sorption capacity in the soil than the others.

Key words: Biochar, solubility of metals, pH, contaminated soil, sorption, pyrolysis conditions.

Department of soil and environment, Lennart Hjelms väg 9, SE 750 07 Uppsala

FÖRORD

Detta examensarbete är sista delen inom civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik vid Uppsala universitet och omfattar 30 högskolepoäng. Projektet utfördes på uppdrag av Sveriges Lantbruksuniversitet (SLU).Handledare var Jon Petter Gustafsson, Institutionen för mark och miljö, SLU. Ämnesgranskare var Dan Berggren Kleja, Institutionen för mark och miljö, SLU.

Tack till handledare Jon Petter Gustafsson, för viktiga synpunkter på rapporten och all värdefull hjälp med geokemisk modellering i Visual MINTEQ. Tack till ämnesgranskare Dan som hjälp till under hela processen med vägledning, upplägg av både rapport och experiment samt synpunkter på rapporten.

Tack också till Anja Enell, SGI, som bidragit till arbetet genom tips på relevanta artiklar, viktig information om projektet samt synpunkter på rapporten. Tack även till Cecilia Bandh, SLU, samt övrig personal och doktorander, som hjälpt mig att hitta rätt i labbet och att utföra mitt experimentella arbete på bästa sätt.

Elin Norberg
Uppsala, mars 2019

Copyright © Elin Norberg, institutionen för geovetenskap vid Uppsala universitet och institutionen för mark och miljö vid Sveriges lantbruksuniversitet, UPTEC W 19049, ISSN 1401–5765. Publicerad digitalt vid Institutionen för geovetenskaper, Uppsala Universitet, Uppsala 2019.

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Effekter av olika typer av biokol på metallers löslighet i förorenad urban jord

Elin Norberg

Metallerna koppar, bly och zink är vanligt förekommande föroreningar i jord (Ashman och Puri, 2002). Det är ett problem då dessa är giftiga för organismer som lever i marken och kan spridas till grundvatten och ytvatten. De kan även tas upp av människor och djur genom dricksvatten, inandning av ångor och damm från marken, eller genom intag av växter som vuxit där (Naturvårdsverket, 2009). Om föroreningarna är tillräckligt stora måste marken saneras för att undvika skadliga konsekvenser för miljön eller människors hälsa (SGI, 2018). Sanering innebär att föroreningarna avlägsnas från marken. Något som kan göras på flera olika vis med olika tekniker. Det vanligaste sättet är dock att avlägsna de förorenade jordmassorna och lägga dem på deponi (Naturvårdsverket, 2018b).

Istället för att ta bort föroreningarna skulle man kunna minska risken med föroreningarna genom att förändra lösligheten av metallerna. Det är nämligen lösligheten som är avgörande för hur lätt metaller sprids vidare från jord till vatten. Att metallen är löst gör också att den kan tas upp i växter, samt blir mer tillgänglig för markorganismer (Naturvårdsverket, 2009).

Biokol består av organiskt avfall som omvandlats kemiskt vid höga temperaturer, i en syrefattig miljö (IBI, 2017). Detta gör att biokol får flertalet egenskaper som gör att det är bra på att binda metaller och alltså minska deras löslighet. Att blanda in biokol i en förorenad mark skulle därför kunna minska lösligheten av metaller i jorden. Samtidigt har biokol ofta högt pH, och skulle därför också kunna höja jordens pH. Detta gör att även marken blir bättre på att binda metaller eftersom ett högt pH gör jorden mer negativt laddad, vilket innebär att den lättare binder till sig metallerna koppar, bly och zink som alla är positivt laddade (Eriksson m.fl., 2011).

I projektet blandades sex olika biokol in i en jord förorenad med metallerna koppar, bly och zink. Samtidigt undersöktes också tre av biokolerna utan att blandas med jord. Syftet var att utvärdera biokolens förmåga att binda metaller, samt undersöka hur jordens förmåga att binda metaller påverkades av de inblandade biokolerna och vad en eventuell förändring kunde bero på.

Det visade sig att jorden som undersöktes redan hade ganska stor förmåga att binda metaller, och halten löst metall var alltså redan relativt låg. Jorden hade också ett högt pH som inte ändrades när biokolerna blandades in, trots att biokolerna hade högre pH än jorden. Studien kunde också visa att alla tre rena biokol som undersöktes band metaller bra och att förmågan var väldigt olika i de tre rena biokolerna som undersöktes. Vidare visade resultaten att biokol framställda vid olika temperaturer påverkar lösligheten olika. Två biokol av samma organiska material, men framställda vid olika temperaturer ingick

nämligen i studien. Det visade sig att biokolet med högre omvandlingstemperatur var bättre på att binda koppar och bly men något sämre på att binda zink.

Den ökade bindning av metaller skulle kunna hänga ihop med innehållet av syre i förhållande till kol. Det fanns nämligen ett möjligt samband mellan innehållet av syre per kolatom (O/C) och förmågan att binda metall, där ett högre O/C gav en större bindningsförmåga. Sambandet kunde inte beläggas, men enligt teorin är innehåll av mycket syre en indikation på att det kan finnas många funktionella grupper på biokolet, vilka kan binda metaller starkt (Eriksson m.fl., 2011).

Utifrån resultaten konstaterades att ett av biokolen verkade bättre på att minska lösligheten än de andra. Detta biokol kallades 1A:BC och var framställt av trädgårdsavfall. I övrigt var inte så mycket känt om hur det framställdes vilket gör det svårt att avgöra vad den höga bindningsförmågan berodde på. I de rena biokolen minskade halten löst metall mer i detta biokol än i övriga när det kommer till metallerna Cu och Zn. Varför detta var bäst skulle kunna hänga ihop med O/C-innehållet som var stort i detta biokol.

ORD OCH BEGREPP

CEC – Katjonbyteskapaciteten, det vill säga förmågan att elektrostatiskt binda katjoner.

DOC – Löst organiskt kol.

Geokemiskt aktiv koncentration – den koncentration av ett ämne som är tillgänglig för att delta i kemiska reaktioner.

K_d -värde – Ett mått på förhållandet mellan löst och fastlagd fas hos ett ämne.

Ligand – En jon eller molekyl som binder till en metall.

SOM – Fast organiskt material.

TIC – Totalt oorganiskt kol.

TOC – Totalt organiskt kol.

Innehåll

1. INLEDNING.....	1
1.1. SYFTE.....	2
1.2. FRÅGESTÄLLNINGAR.....	2
1.3. AVGRÄNSNINGAR.....	2
2. BAKGRUND	3
2.1. RISKBEDÖMNING AV FÖRORENADE OMRÅDEN.....	3
2.2. METALLERS LÖSLIGHET I MARK	4
2.2.1. Adsorption.....	4
2.2.2. Mineralutfällningar.....	5
2.2.3. Markfaktorer som styr lösligheten av metaller i mark	6
2.2.3. Lakteter och K_d	6
2.2.4. Koppar (Cu).....	7
2.2.5. Bly (Pb)	8
2.2.6. Zink (Zn)	8
2.3. BOKOL.....	9
2.4. BOKOL SOM SORBENT AV METALLER.....	10
2.4.1. Råmaterialens betydelse.....	11
2.4.2. Pyrolystemperaturens betydelse	11
3. MATERIAL OCH METOD.....	13
3.1. INNAN STUDIEN	13
3.1.1. Jordprovtagning.....	13
3.1.2. Framställning av bokol.....	13
3.1.3. Inblandning av bokol i jord	14
3.2. PILOTSTUDIE – INFÖR pH-BEROENDE LAKTEST	15
3.3. pH-BEROENDE LAKTEST.....	16
3.4. GEOKEMISKT AKTIV KONCENTRATION	17
3.5. KALIBRERING/NOGGRANNHET	17
3.6. K_{d-TOC} -VÄRDEN.....	17
3.6.1. Samband mellan K_{d-TOC} och bokolens kvalitet.....	18
3.7. GEOKEMISK MODELLERING	19

3.7.1.	Möjliga utfällningar i laklösningarna	19
3.7.2.	Referensjordens löslighet	20
4.	RESULTAT	22
4.1.	pH.....	22
4.2.	METALLHALTER.....	24
4.3.	K _d -TOC-VÄRDEN.....	27
4.3.1.	Samband mellan K _d -TOC och biokolens kvalitet.....	30
4.4.	MODELLERINGSRESULTAT	33
5.	DISKUSSION.....	37
5.1.	PH.....	37
5.2.	METALLÖSLIGHET	37
5.3.	K _d -TOC -VÄRDEN.....	38
5.4.	BIKOLENS KVALITET	38
5.4.1.	Pyrolystemperatur	39
5.4.2.	Råmaterial	40
5.5.	GEOKEMISK MODELLERING	40
5.5.1.	Möjliga utfällningar i jorden och biokol 1A:BC	40
5.5.2.	Referensjordens löslighet	41
5.6.	FORTSATTAS STUDIER.....	41
6.	SLUTSATSER.....	42
7.	REFERENSER.....	44
	BILAGOR	49
A.	LAKTESTER	49
B.	JORDARNAS OCH BIKOLETS INNEHÅLL.....	52
C.	MODELLERING	55

1. INLEDNING

I Sverige finns idag runt 80 000 markområden som anses vara eller riskerar att vara förorenade. Av dessa områden anses 1200 utgöra en mycket stor risk för människors hälsa. Trots att det finns en rad olika metoder för att sanera förorenad mark är den allra vanligaste metoden att schakta bort och deponera den förorenade jorden. Samtidigt utgör deponier en stor del av de områden som anses förorenade (SGI, 2018).

Några av de oorganiska potentiellt toxiska ämnena är metallerna koppar (Cu), bly (Pb) och zink (Zn) (Saha m.fl., 2017). Dessa binder generellt till jord i stor utsträckning (Brady, 1990). Däremot ökar mobiliteten med minskat pH och blir signifikant vid måttliga till låga pH-värden. Därför är kalkning en metod som kan förhindra utlakning av dessa metaller, till följd av en pH-höjning (Brady m.fl., 1990).

En saneringsmetod som inte undersökts så mycket i fält är att tillföra biokol till marken för att minska föroreningarnas löslighet och därmed göra dem mindre biotillgängliga och svårare att laka ut (Zama m.fl., 2018). Flera studier har visat att inblandning av biokol till jord, precis som kalkning, höjer dess pH (Ahmad m.fl., 2014; Mukome m.fl., 2013; Kim m.fl., 2015; Wagner och Kaupenjohann, 2014). Då biokol även har andra immobiliserande egenskaper samt flera fördelar så som att det är relativt billigt och lätt att tillverka (Qian m.fl., 2016), har jordförbättrande egenskaper (Kim m.fl., 2015) och har möjligheter att fungera som kolsänka (Lehmann, 2007) skulle det kunna vara både ekonomiskt och ekologiskt gynnsamt att använda denna metod.

Statens geotekniska institut (SGI) har fått finansiellt stöd från Energimyndigheten för att utföra ett projekt som avser att utveckla en teknik som med hjälp av biokol ska förbättra jordkvaliteten i urban, förorenad mark. Tekniken går ut på att stabilisera föroreningar och göra marken bördigare. Inom studien skall det undersökas hur sex olika biokol påverkar en måttligt förorenad jord, förorenad med polyaromatiska kolväten (PAH) och metallerna Cu, Pb och Zn. Efter att tester är utförda i laboratoriemiljö kommer fälttester att utföras med det mest lovande biokolet.

1.1. SYFTE

Avsikten med projektet var att undersöka hur fastläggning av metaller i en jord påverkas av tillförsel av sex olika biokol framställda av olika substrat och vid olika pyrolystemperaturer. Detta undersöktes experimentellt genom skakförsök utförda med en urban jord förorenad med metallerna Cu, Pb och Zn. Syftet var att undersöka om, och i så fall hur mycket, de framtagna biokolen immobiliserade metallerna. Målet var också att ta reda på hur biokolen i sig påverkade metallers löslighet, samt undersöka hur biokolens sammansättning och pyrolysförhållanden påverkade adsorptionsförmågan. Därför undersöktes även tre av de sex biokolen utan att blandas med jord. För att ta reda på hur fastläggningen påverkades av jordens pH undersöktes denna inom ett brett pH-intervall (3 - 8).

1.2. FRÅGESTÄLLNINGAR

Utifrån syftet togs följande frågeställningar fram:

- Hur förändras jordens naturliga pH när 3 % biokol blandas in?
- Hur fördelar sig Cu, Pb respektive Zn mellan lösning och fast fas i jorden vid olika pH-värden när respektive biokol är inblandat?
- Hur påverkas biokolets förmåga att binda metaller av pyrolystemperatur och råmaterial?
- Hur skiljer sig sorptionsförmågan hos det organiska materialet i rent biokol från jordens eget organiska material?
- Hur korrelerar sorptionsförmågan hos de olika biokolen med dess kvalitet, så som O/C-innehåll, specifik yta, askhalt samt karbonathalt?
- Vilka mekanismer reglerar lösligheten av metallerna i de biokolsinblandade jordarna samt i ursprungsjorden?

1.3. AVGRÄNSNINGAR

Av sex undersökta biokol var det endast tre som undersöktes i ren form: två biokol framställda av träflis vid olika temperatur, samt ett framställt av trädgårdsavfall. Just dessa valdes ut för att kunna resonera kring skillnader till följd av pyrolystemperatur och ursprungsmaterial. Studien i laboratoriemiljö syftade till att beskriva ett system just när jämvikt har ställt in sig. Vad som sker under fältförhållanden där det kan förekomma rumslig variation i kemisk miljö i och kring enskilda biokolspartiklar, det vill säga lokala icke-jämviktssituationer, har därmed inte undersökts.

2. BAKGRUND

2.1. RISKBEDÖMNING AV FÖRORENADE OMRÅDEN

Ett förorenat markområde avser mark som har så höga halter föroreningar att de ger upphov till ett möjligt hot mot miljön eller människors hälsa (SGI, 2018). Ett av riksdagens 16 miljö kvalitetsmål *Giffri miljö* berör sådana områden. I definitionen beskrivs att förekomst av utvunna ämnen som finns i miljön inte ska utgöra ett hot mot biologisk mångfald eller människors hälsa (Naturvårdsverket, 2018a). I Sverige finns idag runt 80 000 förorenade områden. 1200 av dessa utgörs i sin tur av områden som anses utgöra en mycket stor risk för människors hälsa (Naturvårdsverket, 2019).

Förorenade markområden utgörs bland annat av gamla industrifastigheter, energianläggningar och bensinstationer och är områden som vanligtvis uppkommit till följd av industriell verksamhet. Många av dem bidrar än idag till ytterligare utsläpp och behovet av sanering är stort (SGI, 2018). I förorenade markområden är metaller vanligt förekommande oorganiska föroreningar och Cu, Pb och Zn hör till de allra vanligaste. Utsläpp av just metaller kan komma från bland annat deponier, avloppsslam, vapenindustri och gruvdrift (Ashman och Puri, 2002).

När riskerna med ett förorenat markområde utvärderas bedöms vilka skyddsobjekt som kan utsättas för föroreningskällan via olika exponeringsvägar. Skyddsobjekten består av markmiljö, grund- och ytvatten samt människor. För grund- och ytvatten gäller att spridningen inte bör ge upphov till en höjning av befintliga halter (Naturvårdsverket, 2009) vilket gör att lösligheten i marken blir viktig för att avgöra hur mycket som kan spridas vidare till dessa skyddsobjekt.

I markmiljön är syftet att skydda markens organismer och ekologiska funktioner. Vid fördjupad riskbedömning görs en bedömning av biotillgängligheten för att skydda markmiljön. Denna beror av flera olika faktorer så som jordens organiska material och pH. För att bedöma biotillgängligheten kan lakteter utföras för att ta fram lösligheten av metallen, vilken ger en indikation på biotillgängligheten (Naturvårdsverket, 2009).

Människan som skyddsobjekt syftar till att skydda människor som vistas på platsen och kans exponeras av förorening genom hudkontakt, intag av jord, inandning av damm och ånga, samt intag av växter eller dricksvatten vid känslig markanvändning (Naturvårdsverket, 2009).

Om ett markområde, efter riskbedömning, anses vara så förorenat att det utgör för stor risk för hälsa eller miljö måste marken saneras. Den vanligaste saneringsmetoden i Sverige är idag att schakta bort de förorenade jordmassorna för att sedan lägga dem på deponi (SGI, 2018). Enligt Naturvårdsverkets (2018b) bedömning är saneringstakten idag för låg för att nå miljömålet *Giffri miljö* till nästa generation. För att ändra på det krävs

en teknikutveckling. Med bättre saneringsmetoder som är ekonomiskt gynnsamma skulle schaktning och deponi kunna minska och saneringstakten öka (Naturvårdsverket, 2018b).

Inblandning av biokol i jord har potential att fungera som saneringsmetod av metallförorenad mark (Zama m.fl., 2018). Behandling av jord på detta vis bygger på att biokol kan adsorbera metaller samt förändra markfaktorer som styr metallers löslighet (Qian m.fl., 2016).

2.2. METALLERS LÖSLIGHET I MARK

2.2.1. Adsorption

Adsorption står för ökad koncentration av en jon på en fast yta till följd av elektrostatisk bindning eller andra reaktioner (Wiklander, 1964). Dessa mekanismer beskrivs här.

Katjonbyte

Kolloidala partiklar, små partiklar med en diameter mindre än 1 μm , har stor betydelse för jordens adsorptionsförmåga (Alamgir, 2016). De består främst av humus- och lerpartiklar, vilka oftast är mindre än 2 μm . Till följd av en liten diameter har partiklarna en stor ytareal i förhållande till massan, det vill säga en stor specifik yta (Wiklander, 1964).

De kolloidala partiklarnas yta, både externt och internt, har variabla eller permanenta laddningar som i de flesta jordar är negativa. Ju större specifik yta partiklarna har desto större nettoladdning kan jorden få (Wiklander, 1964). Den negativa laddningen gör att kolloider attraherar katjoner som kan bindas elektrostatiskt. Då kemisk jämvikt eftersträvas kommer det därför alltid finnas katjoner bundna till kolloiderna. Därmed krävs ett jonbyte för att binda metallföroreningar som når jorden. Ju större nettoladdning en jord har desto högre adsorptionsförmåga får den. Denna adsorption kallas katjonbyteskapacitet (CEC) och är alltså ett mått på hur många katjoner som kan adsorberas elektrostatiskt. (Eriksson m.fl., 2011).

Lerpartiklar av typen 2:1 kan ha permanenta laddningar medan andra lermineral och humusämnen har variabla laddningar som beror av pH. CEC i en jord tenderar att öka med ökat lerinnehåll (Gerrard, 2000). Ökningen beror dock mycket på vilket lermineral det handlar om och de kolloidala humusämnena ökar CEC ännu mer än lerpartiklar (Eriksson m.fl., 2011).

Ytkomplex

Humusämnena och järn- och aluminium(hydr)oxider kan adsorbera metaller genom specifik adsorption, så kallad komplexbindning. Komplexbindning är starkare än den elektrostatiska adsorptionen, men styrkan varierar mellan olika metaller (Eriksson m.fl., 2011).

Både Pb och Cu bildar starka komplex med humusämnena, och vid höga pH-värden kan framför allt Pb binda till järn- och aluminium(hydr)oxider (Tiberg m.fl., 2016; Sjöstedt m.fl., 2018). I humusämnena är det framförallt grupperna COOH och OH som binder

metaller. Vätejoner konkurrerar med metalljonerna vilket gör att styrkan i metallbindning varierar med pH, och ökar nära linjärt inom pH-intervallet 3 till 10 (Young, 2013).

Även Fe- och Al-(hydr)oxider förekommer som kolloidala partiklar som kan ha betydelse för transporten av metaller i svenska jordar, då dessa binds starkt till vissa metaller med kovalent bindning (Löv m.fl., 2018).

2.2.2. Mineralutfällningar

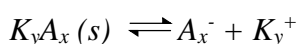
Mineralutfällningar bildas om de joner som ingår i utfällningen förekommer i höga koncentrationer i markvattnet. Det som har betydelse för utfällningsmekanismen är alltså koncentrationen fria joner. Därför förhindras fällning av närvaron av kolloidala partiklar och lösta ligander som kan bilda komplex med metallerna. (Young, 2013).

Vid pH över 7, då koncentrationen av karbonatjoner är hög kan Pb fällas ut och bilda $PbCO_3$. Även Cu och Zn kan fällas som karbonater, vilket de är extra benägna att göra om kalcit ($CaCO_3$) finns tillgängligt (Elert m.fl., 2006).

Sulfat- (SO_4^{2-}) och fosfatmineral (PO_4^{3-}) kan bildas om markvattnet innehåller höga halter av dessa joner. Många av dem löses dock ganska lätt, vilket gör att det krävs mycket höga koncentrationer metall för att de ska bildas. Pb kan dock bilda flera svårlösliga utfällningar med fosfat (Elert m.fl., 2006).

För att veta om en särskild mineralutfällning är möjlig kan mättnadsindex (SI) beräknas. Detta är ett mått på hur nära jämvikt en lösning är med avseende på ett visst mineral. I beräkningen används jonaktivitetsprodukten (IAP) samt löslighetsprodukten (K_s) för mineralet i fråga (Kleja m.fl., 2006).

Begreppen kan förklaras utifrån följande reaktionsformel, där K^+ , står för katjonen, A^- för anjonen och K_yA_x för mineralutfällningen:



IAP är produkten av den faktiska koncentrationen av de ingående jonerna (ekvation 1) och K_s beskriver produkten av samma koncentrationer när jämvikt råder och är alltså en konstant (ekvation 2) (Kleja m.fl., 2006).

$$IAP = \{A^-\}^x * \{K^+\}^y \quad (1)$$

$$K_s = \{A^-\}^x * \{K^+\}^y \quad (2)$$

SI är kvoten mellan dessa två där det logaritmerade värdet beskrivs av:

$$\text{Log } SI = \log (IAP / K_s) \quad (3)$$

Detta betyder alltså att ett log SI -värde på noll indikerar jämvikt samt att värden över noll innebär att utfällningen är termodynamiskt möjlig (Kleja m.fl., 2006).

2.2.3. Markfaktorer som styr lösligheten av metaller i mark

pH

pH är den parameter som har störst inverkan på adsorptionen (Kleja m.fl., 2006). Ett ökat pH ökar de negativa ytorna på partiklar med variabel ytladdning. Det gör att ett ökat pH ger fler ytor att adsorberas till genom katjonbyte. En pH-höjning leder också till att konkurrensen mellan vätejoner och metalljoner minskar på de metallbindande funktionella grupperna. Det gäller grupper på såväl organiskt material som järn- och aluminium(hydr)oxider (Young, 2013).

Halt DOC

Halten DOC i marken har stor betydelse för lösligheten av metaller. Då DOC är negativt laddat, där nettoladdningen ökar med ökat pH, tar det med sig katjoner ut i lösningen genom att komplexbinda dem till sig (Kleja m.fl., 2006). En hög halt DOC leder alltså till en ökad halt löst metall. Denna effekt är extra stor hos joner som binder mycket starkt till DOC, så som framförallt Cu, men även Pb (Kleja m.fl., 2006).

Konkurrens

Koncentrationen katjoner har betydelse för jordens adsorptionsförmåga då dessa joner konkurrerar med varandra. Ju högre laddning de har desto starkare binds de elektrostatiskt till negativt laddade ytor (Eriksson m.fl., 2011). Då komplexbindning är starkare än elektrostatisk adsorption är konkurrenskraften större hos joner som bildar komplex. Ju starkare komplex de bildar desto högre konkurrens. Till exempel så bildar Cu, men även Pb starka komplex med humus (Kleja m.fl., 2006), vilket gör att de kan konkurrerar ut metaller som binder svagare, så som Zn (Saha m.fl., 2017).

2.2.3. Lakteter och K_d

Vid riskbedömning av förorenad mark tas hänsyn till hälsorisker vid vistelse på området samt risken att föroreningar sprids och utlakas (Elert m.fl., 2006). Denna bedöms ofta utifrån totalhalten av föroreningen, vilket kan vara missvisande då det bara är en viss del av den totala halten i jorden som är tillgänglig för djur och växter samt kan lakas ut (Venegas m.fl., 2016; Elert m.fl., 2006). Lakteter har därför blivit vanligare, både för att bedöma risken för utlakning och påverkan på människors hälsa (Elert m.fl., 2006; Elert m.fl., 2008).

I lakttest späds jorden som skall testas med en vätska. Vanligt är att använda avjonat vatten som laktlösning, men på senare tid har även en svag saltlösning, 0,001 M $CaCl_2$, börjat användas som laktvätska. Jorden späds enligt en bestämd L/S-kvot som anger volymen lösning per massan fast material (1/kg) (Elert m.fl., 2006).

pH-värdet i laklösningen har stor inverkan på i hur stor utsträckning metaller lakas ut (Naturvårdsverket, 2002). Därför har man utvecklat pH-beroende lakttest där pH förändras. Detta görs genom att tillsätta en stark syra eller bas, för att sedan låta proverna skakas för att uppnå jämvikt. Informationen från pH-beroende lakttester kan också användas som indata till geokemiska modeller som i sin tur visar vad som styr lösligheten av ämnet och hur det fastläggs (SGI, u.å.).

För att avgöra om en metall är i lösning eller adsorberad är det vanligt att filtrera lakvätska genom ett membranfilter med porstorleken 0,45 µm (Elert m.fl., 2006), vilket anses ge tillräckligt noggrann separation mellan löst och fast fas (Alloway, 1990).

Utifrån lakttest kan ett platsspecifikt K_d -värde tas fram. K_d (l/kg) är ett mått på jordens adsorptionsförmåga och kan beräknas genom ekvation 4 (Kleja m.fl., 2006).

$$K_d = \frac{C_s - C_w}{C_w} \quad (4)$$

Där C_s är den totala koncentrationen fördelad till fast fas i jordsuspensionen (mg/kg) och C_w är totalkoncentrationen i lösningen (mg/l).

Metaller kan vara väldigt starkt bundna i kristallgitter i jorden och därmed inte anses lakbara på kort sikt (Kleja m.fl., 2006). Om den geokemiskt aktiva koncentrationen, den koncentration av ett ämne som är tillgänglig för att delta i kemiska reaktioner, är känd kan den därför användas istället för C_s för att få en ännu bättre bild av verkligheten.

2.2.4. Koppar (Cu)

Koppar är en essentiell metall som är toxisk för organismer vid höga koncentrationer. Toxiciteten beror främst på biotillgängligheten i jorden samt de enskilda organismernas känslighet (Oorts, 2013). Förbränning av olja, kol, trä och visst avfall, samt industriell användning utgör vanliga källor till Cu-föroreningar i marken (Alloway, 1990).

Cu uppträder som både en-, två- och trevärd jon, men Cu^+ är inte stabil i vatten och bildar istället Cu^{2+} , medan Cu^{3+} är betydligt ovanligare och av liten betydelse i biologiska system (Oorts, 2013).

Koppar adsorberas främst genom specifik adsorption, vilket gör att den är en av de spårmetaller som är minst rörlig i jorden. Detta gör också att mängden koppar som lakas ut generellt är väldigt liten (Alloway, 1990). Typiskt binder koppar i mark till Mn- och Fe-oxider, organiskt material och lermineral (Oorts, 2013; Bradl, 2004; Alloway, 1990). Det organiska materialet är det som brukar dominera adsorptionen av Cu^{2+} . Detta består av humussyror och fulvosyror, till vilka Cu binds. Generellt ökar halten löst koppar med minskat pH, men även oxidations/reduktionspotential samt förekomsten av konkurrerande joner påverkar lösligheten (Oorts, 2013).

2.2.5. Bly (Pb)

Bly är en vanlig förorening i de flesta urbana områden. Detta till följd av de många användningsområden och föroreningskällor som förekommit historiskt och som finns idag, så som avloppsslam, gruvdrift och ammunition (Alloway, 1990).

I jorden uppträder Pb främst i bunden form (Steinnes, 2013). Metallen kan bindas hårt till jord, genom olika processer vilket gör att den oftast inte är särskilt tillgängligt för växter. Bara en mycket liten del av det Pb som finns i jorden är tillgängligt för upptag (Alloway, 1990). Däremot är det toxiskt för de flesta organismer vid förhållandevis låga koncentrationer (Eriksson m.fl., 2011).

I många miljöer är koncentrationen Pb så pass höga att metallen, trots den låga biotillgängligheten, utgör en hälsorisk (Alloway, 1990). Pb är heller inte, enligt dagens kännedom, essentiellt för några organismer (Steinnes, 2013; Alloway, 1990).

I förhållande till andra metaller har Pb en lång uppehållstid i jord, till följd av dess låga löslighet, och ackumuleras fortfarande på många platser (Alloway, 1990).

I oxiderande förhållanden förekommer främst den tvåvärda jonen, Pb^{2+} , som löst Pb. Blyjonen kan bilda utfällningar med karbonater, sulfater och fosfater samt komplexbinda till lermineral, organiskt material och oxider (Steinnes, 2013). Dessutom binds Pb starkt till humusämnen genom komplexbildning (Eriksson m.fl., 2011).

Den totala andelen löst Pb i marken beror främst på den totala mängden Pb i jorden samt pH. Lösligheten ökar med minskat pH vid oxiderande förhållanden (Saha m.fl., 2017).

2.2.6. Zink (Zn)

Zink är, likt Cu, en essentiell metall som är toxisk vid för höga koncentrationer. Den är en av de spårmetaller som är mest toxisk för biosfären, vilket är kopplat till dess stora möjlighet att tas upp av växter samt de konsekvenser ett upptag i växter ger (Alloway, 1990).

De största föroreningskällorna är gruvdrift, jordbruk, avloppsslam och användande av gödningsmedel och pesticider (Alloway, 1990).

Zn kan bindas som ett innersfärskomplex med organiska syror och till Al-, Mn-, och Fe-(hydr)oxider (Mertens och Smolders, 2013; Alloway, 1990). Dock binds de inte så starkt till humus och andra komplex som Cu och Pb (Saha m.fl., 2017). På lermineral kan Zn adsorberas enbart genom jonbyte, vilket också kan ske på organiskt material. Denna adsorption är beroende av pH och sker när halterna är avsevärt högre än bakgrundsnivån (Mertens och Smolders, 2013).

Den absolut vanligaste formen av löst Zn är som jonen Zn^{2+} . Vid höga pH kan lösligheten öka till följd av bindning som organiska komplex och bildning av Zn-hydroxid (Mertens

och Smolders, 2013). I sura jordar under pH 5 uppträder Zn till stor del som lösta joner och kan därmed lätt lakas ut, vilket kan leda till zinkbrist i växter (Aubert och Pinta, 1977).

2.3. BOKOL

Biokol är ett fast material som framställts under syrefattiga eller syrefria förhållanden, genom termisk omvandling av biomassa (IBI, 2017; Zama m.fl., 2018). Materialet är mörkt och rikt på kol, oftast 40 - 90 %, och framställs i regel vid temperaturer över 250 °C (Zama m.fl., 2018).

Omvandling av organiskt material till biokol sker vanligen genom pyrolys (Combrie m.fl., 2013; Qian m.fl., 2016). Generellt kan pyrolys av biomassa delas in i fyra steg. Först torkas det organiska materialet vid temperaturer upp till 100 °C. Då adsorberas värme och vatten frigörs men knappt någon kemisk omvandling sker. Därefter, under pre-pyrolysen, ökas temperaturen från 100 till 250 °C. Där påbörjas den kemiska omvandlingen i materialet, vilken fortfarande är liten, och en del CO och CO₂ bildas. Den viktigaste processen sker sedan vid 250 - 500 °C, där största delen av de kemiska reaktionerna och sönderdelningen av biomassan sker. Kondenserbara flyktiga makromolekyler bildas och frigörs här, liksom en rad mindre molekyler så som CO₂, CO, CH₄ och H₂. Sist, vid temperaturer över 500 °C, sker långsam nedbrytning av det material som fortfarande inte har omvandlats. Hur dessa processteg påverkar biomassan beror dock också på hur den är sammansatt. Fördelningen av cellulosa, hemicellulosa och lignin är avgörande för hur omvandlingen ser ut och vid vilka temperaturer den sker. Detta betyder att temperaturintervallen varierar mycket beroende på biomassans sammansättning (Wang och Luo, 2016).

Biokolets karaktär beror främst på vilket råmaterial som använts vid framställningen och på vilka pyrolysförhållanden som rådde, det vill säga vid vilken temperatur det pyrolyserades, hur snabb upphettningen var samt hur mycket luft som fanns tillgänglig (Liu m.fl., 2011; Zhang m.fl., 2013).

Framställning och användning av biokol kan medföra en rad olika ekonomiska och ekologiska fördelar. Att tillföra biokol till mark anses ge goda möjligheter att lagra kol under längre tid. Studier har uppmätt att kolet kan vara stabilt i över 1000 år (Hussain m.fl., 2016). Därmed skulle tillförsel av biokol till mark kunna fungera som en kolsänka och bidra till minskad klimatpåverkan. Vid pyrolysen finns också möjlighet att framställa bioenergi genom att ta tillvara på de gaser och den olja som bildas under processen. Något som skulle minska emission av växthusgaser ytterligare (Lehmann, 2007).

Framställning av biokol innebär också omvandling av organiskt material som annars skulle hanterats som avfall och produktionen har därmed potential att minska avfallsströmmen (Ahmad m.fl., 2014). Biokol kan också fungera väl som gödningsmedel till växter, vilket beror på partiklarnas stora yta och höga porositet samt biokolets pH-

höjande förmåga, dess höga CEC och stora innehåll av näringsämnen (Ding m.fl., 2016). Det finns även potential att använda biokol vid sanering av mark förorenad med både organiska och oorganiska föroreningar (Zama m.fl., 2018)

2.4. BIKOL SOM SORBENT AV METALLER

Det debatteras om biokol är en källa eller sänka av förorenande ämnen men i de flesta studier är slutsatsen att biokol kan adsorbiera både organiska och oorganiska föroreningar, och sorptionen är ofta högre än 50 % (Zama m.fl., 2018).

Det finns i huvudsak tre olika mekanismer som binder metaller till biokol. Dessa är katjonbyte genom elektrostatisk attraktion, utfällning samt komplexbildning med funktionella grupper på biokolets yta (Zama m.fl., 2018). Mekanismer som alla är beroende av pH (Young, 2013). Biokolets porstorleksfördelning, ytaarea, funktionella grupper och innehåll av aska har stor påverkan på förmågan att fungera som adsorbent (Qian m.fl., 2016). Men vad som har störst påverkan beror på vilket ämne som skall adsorberas.

Biokol har i allmänhet högt pH (Mukome m.fl., 2013). Det leder till att tillförsel av biokol till mark också kan öka pH jorden (Ahmad m.fl., 2104; Kim m.fl., 2015; Wagner och Kaupenjohann, 2014), vilket gör att metallösligheten generellt sett minskar (Young, 2013). Salam m.fl. (2018) menar att pH-höjningen kan bero på separationen av alkaliska salter från det organiska materialet, samt det ökade ask- och karbonatinnehållet som uppkommer vid pyrolys (Yuan m.fl., 2011). Biokol har också hög alkalinitet till följd av det höga karbonatinnehållet (Salam m.fl., 2018). Därmed är effekten större i jordar som är måttligt försurade (Salam m.fl., 2018), något som även Venegas m.fl. (2016) framhåller.

Den förhöjda temperaturen i pyrolysen gör att karbonater och funktionella grupper, så som -OH och -COOH ökar på det organiska materialets yta (Kim m.fl., 2015). Ytkemin på biokol är dock komplex och varierar betydligt, främst beroende på råmaterial och pyrolysförhållanden (Zama m.fl., 2018). Det har också visat sig att CEC kan öka betydligt vid inblandning av biokol i jord (Salam m.fl., 2018). Detta skulle kunna förklaras av de funktionella grupper som förekommer på biokolets yta (Salam m.fl., 2018; Wagner och Kaupenjohann, 2014).

I flertalet studier har det visat sig att Pb adsorberar väl till biokolets yta, för en rad olika biokol framställda av olika ursprungsmaterial (Zhang m.fl., 2013). Cu binder främst till syrerika funktionella grupper i biokol, om dessa finns tillgängliga. Detta leder till att mycket Na, Mg och K kan finnas i lösningen då dessa substitueras mot Cu på de funktionella grupperna (Zhou m.fl., 2018). Fällningar kan också vara en viktig mekanism för minskad löslighet av Pb (Zhou m.fl., 2018). För Zn gynnas adsorptionen till biokol av ökat CEC (Qian m.fl., 2016).

Sammanfattningsvis kan sägas att biokol främst bidrar till en minskad mobilitet av metaller genom höjning av pH, vilket ökar antalet adsorptionsplatser i jorden, samt genom att bidra med fler adsorptionsplatser på grund av sin stora specifika yta, höga CEC och många funktionella grupper (Kim m.fl., 2015).

2.4.1. Råmateriallets betydelse

Biomassa har ett högt innehåll av lignin, cellulosa och hemicellulosa och det är dessa beståndsdelar som är källan till biokolets sammansättning. Därmed är tillgången och proportionerna av dessa ämnen avgörande för innehållet i slutprodukten (Yavari m.fl., 2015; Wang och Luo, 2016).

Biokol framställt av trä har lägre halt aska än växtbaserat biokol (Mukome m.fl., 2013); Yavari m.fl., 2015; Enders m.fl., 2013). Detta till följd av det höga innehållet av lignin (Yavari m.fl., 2015). Mukome m.fl. (2013) menar också att biokol framställt av trä ger upphov till lägre pH-ökning när det blandas med jord, vilket kan bero på att pH ökar med ökad halt aska (Wu m.fl., 2016). Däremot har biokol med mycket lignin generellt en hög ytarea samt en mycket porös struktur vilket leder till större möjlighet att fastlägga ämnen (Yavari m.fl., 2015).

pH i biokol beror till stor del av halten aska (Kim m.fl., 2015; Salam m.fl., 2018; Qian m.fl., 2016). I en studie av Qian m.fl. (2016) skiljde det flera pH-enheter mellan biokol med och utan den aska som bildades vid pyrolysen, där ett innehåll av aska gav upphov till ett betydligt högre pH. Kim m.fl. (2015e) menar att en ökning av pH i jord inblandad med biokol verkar ske oavsett vilket organiskt material som biokolet härstammar från.

Även mineralinnehållet i ursprungsmaterialet påverkar biokolet. En hög mineralhalt ger generellt en hög halt aska i slutprodukten (Yavari m.fl., 2015).

2.4.2. Pyrolystemperaturens betydelse

Då termisk nedbrytning av olika organiska beståndsdelar sker vid olika temperaturer har även pyrolystemperaturen en viktig del i biokolets slutliga kemiska, fysiska och strukturella sammansättning (Yavari, m.fl., 2015). Däremot har råmaterial större påverkan på innehåll än pyrolystemperaturen (Mukome m.fl., 2014; Enders m.fl., 2012).

Funktionella grupper så som de organiska anjonerna -COO^- och -O^- bidrar till stor del till alkaliniteten som finns i biokol, särskilt för biokol framställt vid låg temperatur. Halten organiska anjoner ökar nämligen med minskad temperatur. För biokol framställt vid högre temperatur (500 och 700) bidrar oorganiska karbonater istället mest till alkaliniteten (Yuan m.fl., 2011).

Halten aska ökar med ökad temperatur (Salam m.fl., 2018; Qian m.fl., 2016). Även pH ökar på samma sätt (Salam m.fl., 2018; Yuan m.fl., 2011) liksom koncentrationen C. Koncentrationerna av N-, H- och O-koncentrationerna minskar däremot (Salam m.fl., 2018; Enders m.fl., 2013). Något som är väntat då ökad temperatur ger ökad volatilisering

av kolväten och syreinhållande funktionella grupper (Rawal m.fl., 2016; Salam m.fl., 2018).

Den specifika ytan ökar med ökad pyrolystemperatur, men skiljer sig också mycket åt beroende på vilket råmaterial som biokolet framställts av. Denna temperaturberoende förändring kan bero på att fler mikro- och makroporer bildas då fler ämnen frigörs i form av gas (Salam m.fl., 2018). Halten cellulosa minskar betydligt från 300 och 500 °C, och verkar försvinna helt runt 500 °C (Salam m.fl., 2018; Zhou m.fl., 2018).

CEC varierar också med temperaturen men det finns inget tydligt samband. Yavari m.fl. (2011) visade att en ökad temperatur kan ge en minskning eller ökning av CEC i biokol framställt av olika råmaterial.

3. MATERIAL OCH METOD

3.1. INNAN STUDIEN

3.1.1. Jordprovtagning

Jordprover togs av NSR AB (Nordvästra Skånes Renhållning AB) från en förorenad mark i Helsingborg som fungerade som deponi på 60-talet. Jordproverna skickades till Eurofins för analys av totalhalter Cu, Pb och Zn, viktandel torrsubstans (TS) (enligt 12880:2000), halter totalt organiskt kol (TOC), totalt oorganiskt kol (TIC) i viktprocent av jordens totala massa (% w/w), samt mätning av pH. Efter analys skickades jorden till SGI där den siktades till <2 mm, varefter biokol kunde blandas in.

I tabell 1 visas totalhalterna i referensjorden av metallerna Cu, Pb och Zn, tillsammans med de generella riktvärdena för känslig (KM) och mindre känslig mark (MKM) (Naturvårdsverket, 2009). Där visas också de uppmätta halterna TOC, TIC och pH. Alla metaller kan utifrån generella riktlinjer anses förorena marken.

Tabell 1 TOC, pH, TIC och totalhalter Cu, Pb och Zn i den förorenade referensjorden, tillsammans med osäkerheter, och generella riktvärden för känslig – och mindre känslig markanvändning (KM och MKM).

	Halt (mg/kg TS)	Osäkerhet (%)	KM/MKM (mg/kg TS)	pH	% w/w
Cu	2500	25	80/200		
Pb	400	25	250/500		
Zn	2500	25	50/400		
TOC	31	15			3,1
TIC	4	10			0,4
pH				7,8	

3.1.2. Framställning av biokol

Innan studien framställdes sex biokol producerade av olika råmaterial vid varierande pyrolystemperaturer. Ett biokol genomgick också efterbehandling där gräset *Mischanthus* blandades in efter att resterande material pyrolyserats. Efter framställning skickades prover från varje biokol till Eurofins för analys av innehåll.

Tabell 2 visar de biokol som undersöktes tillsammans med råmaterial, pyrolystemperatur och producent.

Tabell 2 Biokolens beteckning tillsammans med substrat, pyrolystemperatur och namn på producent.

Provbeteckning	Råmaterial (pyrolystemperatur)	Producent
1A:BC	Trädgårdsavfall (-)	Högdalen, Stockholm
1B:BC	Trä från stormskada och beskärning (650 °C)	Carbonis, DE
2A:BC	Träflis (500 °C)	Carbonis, DE
2B:BC	Träflis (600 °C)	Carbonis, DE
3A:BC	Kornskal (Ca 600 °C)	Fatzer Recycling
3B:BC	Kornskal + Miscanthus (Ca 600 °C)	Som 3A:BC + Circular carbon för inbländning av Miscanthus.

I tabell 3 visas totalhalterna i biokolen av metallerna Cu, Pb och Zn. Där visas även några viktiga parametrar i biokolen och deras värde; specifik yta, O/C-kvot, halten aska och karbonat. För mätmetoder se bilaga B, tabell B.3. Observera att O/C-kvoten är betydligt högre i biokol 3B:BC än övriga. Halten Pb är även den betydligt högre i ett av biokolen; 2B:BC.

Tabell 3 Totalhalter Cu, Pb och Zn i de rena biokolen. Värden som skiljer ut sig är rödmarkerade.

	Biokol					
	1A:BC	1B:BC	2A:BC	2B:BC	3A:BC	3B:BC
Cu (mg/kg TS)	29	11	15	16	15	7
Pb (mg/kg TS)	4	<2	4	511	<2	<2
Zn (mg/kg TS)	207	61	170	271	153	36
Biokolparametrar						
Specifik yta (m ² /g)	134	222	74	60	45	4,6
O/C	0,083	0,037	0,049	0,059	0,083	0,619
Halt aska (% w/w)	11,7	5,6	9,3	13,5	19,0	5,2
Halt karbonat (% w/w)	2,3	0,9	0,9	2,1	3,1	1,0
pH	8,2	8,1	8,2	8,6	8,5	6,2

3.1.3. Inblandning av biokol i jord

Inblandning av biokol i jorden utfördes på laboratorium av SGI. Respektive biokol siktades till <4 mm, varefter 30 g biokol blandades in i 1 kg jord så att biokolet utgjorde 3 (2,91) viktprocent av jordens TS. När alla biokol var inblandat skickades de olika nya jordarna och tre rena biokol till SLU för utförande av lakteter i pH-beroende lakteter. Samtidigt skickades jordprover från varje jord till Eurofins för analys av totalhalter

metaller, makro- och mikroämnen. Analysresultat finns i bilaga B, tabell B.1, tillsammans med analysmetoder.

Tabell 4 visar beteckningar på de biokol och jordar som testades i denna studie. De olika beteckningarna anger hur stor andel av tillförd torrsubstansen som utgjordes av biokol, och vilket biokol som var inblandat i jorden.

Tabell 4 Beteckningar på de jordar och biokol som testades i projektet.

Provbeteckning	Andel biokol (% TS)	Biokol inblandat i jorden
Biokol		
1A:BC	100	
2A:BC	100	
2B:BC	100	
Jord-biokol-inblandningar		
1A	2,91	1A:BC
1B	2,91	1B:BC
2A	2,91	2A:BC
2B	2,91	2B:BC
3A	2,91	3A:BC
3B	2,91	3B:BC
Referensjorden	2,91	-

3.2. PILOTSTUDIE – INFÖR pH-BEROENDE LAKTEST

För att undersöka hur de olika jordarna och de rena biokolen påverkade lösligheten av metallerna Cu, Pb och Zn, vid olika pH, testades lösligheten när pH hade justerats. Detta gjordes genom ett pH-beroende lakttest (Se kap. 3.3). För att avgöra hur mycket syra som skulle tillsättas utfördes först en pilotstudie.

En L/S-kvot på 20 användes för samtliga prov i pilotstudien. Denna uppnåddes genom att tillföra 2,75 g jord (2,25 g TS) och 45 mL stamlösning till sex provrör per jord. För att erhålla olika pH bestod stamlösningen i varje rör av varierande volymer milliQ-vatten och syran HNO₃. Ungefär samma jonstyrka erhöles genom att även tillföra 10 mmol L⁻¹ NaNO₃.

Efter beredning skakades alla rör i minst 24 timmar, varefter de centrifugerades i 20 minuter med hastigheten 2500 varv/minut. Därefter dekanterades lösningen och pH mättes efter manuell omrörning i ett plastkärl. När tillfredställande pH uppmätts, det vill säga mellan 3 och 7,5, gjordes en exponentiell anpassning till medelvärdena av uppmätt pH vid de olika koncentrationerna tillsatt syra. Utifrån trendlinjens ekvation togs sedan nya koncentrationer ut för att, i det pH-beroende lakttestet, uppnå sex pH-värden mellan tre och jordens naturliga pH.

3.3. pH-BEROENDE LAKTEST

Den pH-beroende lösligheten av metallerna undersöktes inom ett pH-intervall på 3 till jordens/biokolets naturliga pH. Innan försöken påbörjades åldrades jorden i kylrum (4 °C) i ca två veckor (se bilaga A, tabell A.1. för exakta tider). I samtliga försök användes 120 mL centrifugrör av polypropylen. För varje jord/biokol bereddes sex centrifugrör genom att tillföra varierande koncentrationer av HNO₃, samt 10 mmol L⁻¹ NaNO₃ och MilliQ-vatten (se exakta koncentrationer i bilaga A, tabell A.3). Vidare tillfördes 6,12 g jord (5 g TS) till varje rör varefter 100 mL lösning tillfördes för att erhålla L/S-kvoten 20 l/kg. Alla provrör skakades i en vändskakapparat i 5 dygn för att uppnå jämvikt (Sjöstedt m.fl., 2018) varefter provrören centrifugerades i 20 minuter med hastigheten 2500 varv/minut (se bilaga A, tabell A.2 för exakta skaktider). Därefter dekanterades provet och pH mättes i den ofiltrerade lösningen.

Lakvätskan från varje provrör filtrerades genom ett membranfilter (PALL Laboratory, Arcodisc Supor) med pordiametern 0,45 µm. Därefter filtrerades 15 mL av lösningen igen genom att centrifugeras genom ett ultrafilter (PALL Laboratory, Macrosep Advance) med pordiametern 10 kDa (molekyler med vikten 10 kDa går igenom filtret). Membranfiltret användes för att avgöra hur höga metallhalter som fanns i lösningen, medan ultrafiltret användes för att avlägsna mindre kolloidala partiklar som skulle kunna gå igenom ett membranfilter. Tre plastflaskor per centrifugrör bereddes för att skickas till ALS Scandinavia för analys; en för analys av halter katjoner filtrerat genom membranfilter, en för analys av halter katjoner filtrerat genom ultrafilter och en för analys av halter anjoner, PO₄ och DOC, filtrerat genom membranfilter. Provflaskorna för analys av katjoner surgjordes med 1 % HNO₃, varefter alla prover skickades till ALS. I väntan på transport förvarades de i kylrum (+ 4 °C).

För att undersöka sorptionsförmågan hos de rena biokolen 1A:BC, 2A:BC och 2B:BC spikades de med metallerna Cu, Pb och Zn. Detta genomfördes genom att bereda en liter stamlösning med 2 mmol L⁻¹ koppar(II)nitrathydrat (Cu(NO₃)₂ * 3 H₂O), 2 mmol L⁻¹ bly(II)nitrat (Pb(NO₃)₂) respektive 2 mmol L⁻¹ zink(II)nitratsexahydrat (Zn(NO₃)₂ * 6H₂O). Salterna vägdes upp med noggrannheten +/- 1%. En mL av stamlösningen tillfördes sedan till varje provrör med variabel pipett för att uppnå koncentrationen 0,02 mmol L⁻¹. I övrigt skedde beredningen, filtreringen och analysen på samma sätt som för jordarna. För att inga metaller skulle hinna fällas ut i stamlösningen bereddes och tillsattes den som sista steg i processen, varefter provrören direkt sattes i skakmaskin. Även stamlösningen med metallsalter skickades till ALS, för att kontrollera tillsatserna av de olika metallerna. Dessa var som förväntat.

3.4. GEOKEMISKT AKTIV KONCENTRATION

Den geokemiskt aktiva koncentrationen av metallerna Cu, Pb och Zn i referensjorden bestämdes genom extraktion i 0,1 M HNO₃ (Gustafsson m.fl., 2016).

Analysen utfördes genom att tillföra 30 mL 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ och 1 g jord eller biokol (TS) till ett 45 mL centrifugrör. Därefter skakades proverna i 16 timmar för att uppnå jämvikt, varefter de centrifugerades i 20 min med hastigheten 2500 varv/minut. Sedan togs den överstående vätskan i respektive centrifugrör upp i engångssprutor och filterades genom ett 0,45 µm membranfilter, ner i provflaskor. Provflaskorna ställdes direkt i kyl och skickades sedan till ALS för analys av metallhalter enligt SS-EN ISO 11885.

3.5. KALIBRERING/NOGGRANNHET

Alla lösningar tillfördes med variabel pipett med <1 % osäkerhet som kalibrerats genom vägning av vatten. MilliQ-vatten, jord, biokol och salter som tillfördes vägdes upp på våg som kalibrerats mot viktsatser. pH mättes med en elektrod som kalibrerats mot en buffert med pH 4 och en med pH 7, samt kontrollerats mot en 1 mmol L⁻¹ lösning HNO₃. För höga pH skedde kalibrering istället med en buffert med pH 7 och en med pH 10. Alla centrifugrör var tvättades med 1 % HNO₃. Membranfiltren som användes sköljdes med 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ en gång, varefter det sköljdes med MilliQ-vatten tre gånger. Ultrafiltren centrifugerades med 1 mmol L⁻¹ HNO₃ varefter de centrifugerades samt sköljdes med MilliQ-vatten tre gånger. Övrig utrustning sköljdes noggrant med MilliQ-vatten innan användning.

3.6. K_d-TOC-VÄRDEN

För att jämföra hur väl de rena biokolen och jordarna fungerade som absorbenter, jämfört med referensjorden, beräknades K_d-värden för respektive biokol/jord.

Då humusämnen generellt har en mycket högre laddning per kg än lera (Eriksson m.fl., 2011) samtidigt som lerhalten var låg i referensjorden antogs att det organiska kolet i jorden stod för all adsorption av metall. K_d-värden för jordarna och de tre biokolens organiska kol beräknades därför för metallerna Cu, Pb och Zn, normaliserade till per kg TOC (K_d-TOC) i jorden blandad med biokol eller det rena biokolet.

Ekvation 5 utgår från ekvation 4 (avsnitt 2.1.3.) och visar hur K_d-TOC (kg TOC/l) för det organiska materialet i referensjorden och biokolen beräknades. Vid denna beräkning antogs att all metall adsorberades till organiskt kol.

$$K_{d-TOC} = \frac{C_{org}}{C_w} \quad (5)$$

Där C_w står för halten metall i lösningen (mg/L) och C_{org} står för totalhalten metall bundet till det organiska kolet i jorden/biokolet (mg/kg TOC).

C_{org} beräknades i sin tur som:

$$C_{org} = \frac{C_{tot}}{f_{TOC}} \quad (5)$$

Där f_{TOC} står för andelen TOC i biokolet/jorden (TS) och C_{tot} står för den totala metallkoncentrationen i biokolet/jorden (mg/kg TS).

Då andelen TOC i jorden förändrades efter inblandning av biokol beräknades den utifrån uppmätta halter i jorden och biokolet genom ekvation 7.

$$f_{TOC} = f_{TOC-Ref} * f_{jord} + f_{TOC-BC} * f_{BC} \quad (7)$$

Där $f_{TOC-Ref}$ står för andelen TOC (TS) i referensjorden, f_{jord} står för andelen jord i biokol-jordblandningen, f_{BC} står för andelen biokol i biokol-jordblandningen och f_{TOC-BC} står för andelen TOC i biokolet.

Eftersom biokolet i sig tillförde metaller men också gjorde att det skedde en utspädning av befintliga metaller vid inblandning räknades också totalhalterna (mg/kg TS) i jordarna med inblandat biokol om, genom ekvation 8.

$$Totalhalt_{jord} = Halt_{Ref} * f_{jord} + Halt_{BC} * f_{BC} \quad (8)$$

Där $Halt_{BC}$ står för metallhalten i biokolen och $Halt_{Ref}$ står för metallhalten i referensjorden (Cu, Pb eller Zn).

För att beräkna metallhalten i biokolen som testades med spikad lösning adderades biokolets ursprungliga halt (mg/kg TS) med halten tillförd metall (mg/kg) och den lösta halten subtraherades för att få ut den fastlagda halten. Samtidigt togs hänsyn till att biokolen inte mättes upp utifrån friskvikten i lakförsöken. Därmed beräknades totalhalten enligt ekvation 9.

$$Totalhalt_{BC} = Halt_{BC} + (Halt_{spik}/TS_{BC}) \quad (9)$$

Där $Halt_{spik}$ står för totalhalten i det spikade provröret och TS_{BC} står för TS i det aktuella biokolet.

3.6.1. Samband mellan K_d -TOC och biokolens kvalitet

För att undersöka om det fanns ett samband mellan biokolens kvalitet och deras fastläggningsförmåga jämfördes olika mätbara parametrar i de rena biokolen mot K_d -TOC vid ett utvalt pH. Då skillnaden i K_d -TOC inte var så stor i jordarna användes inte dessa vid denna jämförelse. De parametrar som valdes att jämföra var halt aska, halt karbonat, specifik yta och O/C-innehåll. pH värdet som användes var det där skillnaden i K_d - och

löslighet såg ut att vara stor och valdes därmed till 5,5. Detta betyder alltså att sambandet kan vara ett annat vid andra pH-värden.

En regressionsanalys gjordes med Excel för att testa om korrelationen mellan parametrarna och K_d -TOC var statistiskt signifikant. P-värden beräknades i Excels inbyggda analysverktyg *Regression*. Om P-värdet låg under 0,05 ansågs sambandet vara signifikant då detta visar att risken är 5 % eller mindre för att korrelationen skall bero på slumpen.

Eftersom det bara fanns tre K_d -TOC-värden per metall för de rean biokolen var det svårt att uppnå hög signifikans. Därför observerades och redovisas även R^2 -värdet för varje regression. Om detta var högt gjordes även samma regressionsanalys för den ökade eller minskade lösligheten och parametrarna. Detta gav upphov till 6 istället för tre datapunkter, och gjordes för karbonat och O/C.

3.7. GEOKEMISK MODELLERING

3.7.1. Möjliga utfällningar i laktlösningarna

Visual MINTEQ (VM), version 3.1 (Gustafsson, 2015) användes för att utvärdera lösligheten i referensjorden och i de olika laktlösningarna. Modelleringen bestod av två steg där det första syftade till att undersöka om några av metallerna, Cu, Pb eller Zn, fälldes ut och i så fall i vilken form. Denna modellering gjordes också för det bästa rena biokolet för att undersöka om skillnader i löslighet, förutom adsorption, även kunde bero på fällningar som biokolet gav upphov till. Till denna modellering användes lösta koncentrationer i lakvattnet som indata. De ämnen vars koncentration låg under detektionsgränsen sattes 0. NO_3^- lades också in utifrån tillförda koncentrationer NaNO_3 och HNO_3 i det pH-beroende lakttestet. Det karbonatbuffrande systemet lades in i modellen genom att lägga till CO_2 som gas och att systemet var öppet mot, och i jämvikt med atmosfären. Atmosfärens koldioxidtryck sattes till 0,0004 atm, något högre än defaultvärdet. Denna ändring gjordes då koncentrationen koldioxid i atmosfären ökat under de senaste åren och nådde strax över 400 ppm år 2016 (SMHI, 2017). Som temperatur användes 23 °C för att motsvara temperaturen i laboratoriet. pH sattes som fixerat till det som uppmättes efter det pH-beroende lakttestet.

Modelleringen resulterade i mättnadsindex som användes för att utvärdera möjliga utfällningar till nästa steg i modelleringen. Om en utfällning hade ett logaritmerat mättnadsindex (SI) över -1 ansågs den kunna fällas ut. Enligt teorin skall SI vara över 0 för att en fällning skall ske (Kleja m.fl., 2006). Då det fanns osäkerheter i indata antogs att halten löst metall kunde vara underskattad.

Se tabell 5 för en sammanställning av alla parametrar som togs med i modellen och hur de modellerades.

Tabell 5 Parametrar som användes vid modellering av möjliga utfällningar i Visual MINTEQ, samt hur de modellerades.

Parameter	Värde/Hur parametern modellerades
Temperatur	23 °C.
pH	Fixerat, utifrån pH uppmätt efter laktest.
Cu, Pb, Zn	Fixerat som lösta joner, utifrån total halt i lakvattnet.
PO ₄ , DOC, SO ₄ , Cl, F, (PO ₄)	Fixerat som lösta joner (PO ₄ fanns i 1A:BC), utifrån total halt i lakvattnet.
CO ₃	Styrs av jämvikt med atmosfärens CO ₂
NO ₃	Inlagd som totalhalt utifrån tillsats av NaNO ₃ och HNO ₃ i laktestet.
Ca, Fe, K, Mg, Na, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Mo, V	Fixerat som lösta joner, utifrån total halt i lakvattnet.

3.7.2. Referensjordens löslighet

I det andra steget modellerades metallernas löslighet i referensjorden (vid de sex pH-värdena). Detta gjordes för att undersöka vilka mekanismer i jorden som kunde påverka lösligheten, samt om referensjordens organiska material liknade det i en typisk genomsnittlig jord, vilket är vad som modelleras genom undermodellen *Stockholm Humic Model* (SHM) i VM. Lösligheten av de förorenande metallerna (Cu, Pb och Zn) modellerades genom att lägga in fast material som jonerna kunde adsorbera till som *possible solid phase*. Alla ämnen från den första modelleringen lades till som lösta metaller, med undantag av Cu, Pb och Zn vars lösligheter skulle modelleras. Dessa metaller lades till genom att införa den totala geokemiskt aktiva koncentrationen. NO₃⁻ lades till som total koncentration då det var denna som var känd. Även här sattes temperaturen till 23 °C och pH fixerades.

Adsorption till organiskt material modellerades med undermodellen SHM, där adsorptionen antas ske till Humus- (HA) och fulvosyror (FA). Likt Tiberg m.fl. (2016) och Sjöstedt m.fl. (2018) antogs allt fast organiskt material (SOM) bestå av 50 % organiskt kol, vilket betyder att halten SOM i jordarna uppskattades vara dubbelt så hög som halten totalt organiskt kol (TOC). Andelen aktivt SOM, som antogs binda metaller genom komplexbindning var 50 %. Av detta antogs hälften bestå av humussyror och hälften av fulvosyror. Allt DOM antogs utgöras av fulvosyror (FA) med en kolhalt på 50 %, enligt Tiberg m.fl. (2016) och Sjöstedt m.fl. (2018). För att inkludera högaffinitetsgrupper på humus som har betydelse för adsorptionen av Pb (Gustafsson m.fl., 2011) ansattes detta i SHM-modellen. 0,01 % av det organiska kolet på humussyror antogs bestå av högaffinitetsgrupper, enligt Tiberg m.fl. (2018).

De mineralutfällningar som enligt den första modelleringen ansågs kunna bildas lades till som möjliga fasta faser. De förinställda värdena för K_s användes för dessa.

Vid modelleringen noterades vad laddningsskillnaden var, det vill säga skillnaden mellan katjonernas och anjonernas laddning. Då den är noll i ett naturligt system fick den inte vara för stor. Var laddningsskillnaden över 10 % (till fördel för katjoner) ökades totalkoncentration NO_3^- i modellen. Så var fallet för de tre högsta pH-värdena, varför den totala koncentrationen NO_3^- ökades något vid dessa pH.

Se tabell 6 för en sammanställning av alla parametrar som togs med i modellen och hur de modellerades. I bilaga C, tabell C.1 och C.2 redovisas halterna och pH som lades in i VM.

Tabell 6 Parametrar som användes vid modellering av löslighet i Visual MINTEQ, samt hur de modellerades.

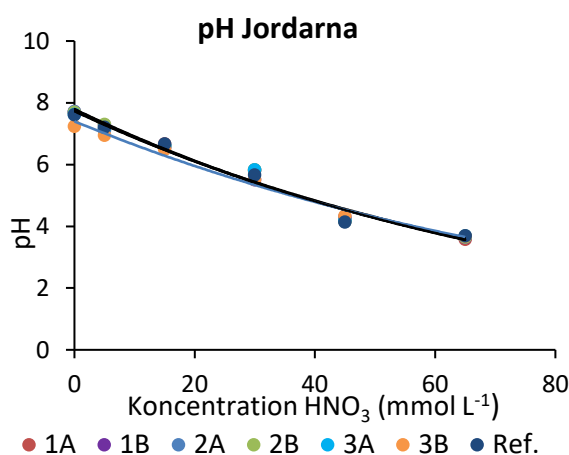
Parameter	Värde/Hur parametern modellerades
Temperatur	23 °C.
pH	Fixerat, utifrån pH uppmätt efter laktest.
Aktivt DOM	2*DOC.
Aktivt DOM som är FA	100 %.
Cu, Pb, Zn	Totalhalter i jordsuspensionen.
PO_4 , DOC, SO_4 , Cl, F	Fixerat som lösta joner, utifrån total halt i lakvattnet.
CO_3	Styrs av jämvikt med atmosfärens CO_2 .
Aktivt SOM	1*TOC, som utgjordes av 50 % vardera av FA respektive HA. SHM-modellen användes.
NO_3	Inlagd som totalhalt utifrån tillsats av NaNO_3 och HNO_3 i laktestet, justerade för att uppnå laddningsskillnad under 10 %.
Ca, Fe, K, Mg, Na, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Mo, V	Fixerat som lösta joner, utifrån total halt i lakvattnet.
Fällning av Cu	Tenorit, som <i>possible solid phase</i> , $\log K_s = 7,64$.
Fällning av Pb	Anglesit, som <i>possible solid phase</i> , $\log K_s = -10,8$.
Fällning av Zn	ZnCO_3 , som <i>possible solid phase</i> , $\log K_s = 7,79$.

Lera togs inte med i modellen som fast fas då lertypen inte var känd, vilket betyder att det är svårt att uppskatta den negativa laddningen enbart utifrån lerhalt. Detta eftersom lerpartiklars laddning är starkt beroende av mineraltyp (Gerrard, 2000).

4. RESULTAT

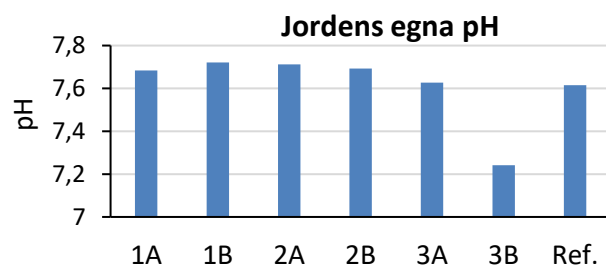
4.1. pH

Figur 1 visar pH efter det pH-beroende laktestet. Här uppnåddes liknande pH i alla jordar vid samma tillförda koncentration syra. Alla exponentiella anpassningar liknar varandra. Trendlinjen för 3B skiljer sig dock något åt vid högre pH, där samma koncentration syra gav lägre pH. Det visade sig att buffringsförmågan i alla jordar var ganska stor då höga koncentrationer syra behövde tillsättas för att minska pH. Detta beror troligen på att det fanns karbonat i systemet, något som ger en ökad alkaliniteten (Zhou m.fl., 2018). Denna halt var 0,4 % i jorden, se tabell 1 (TIC).



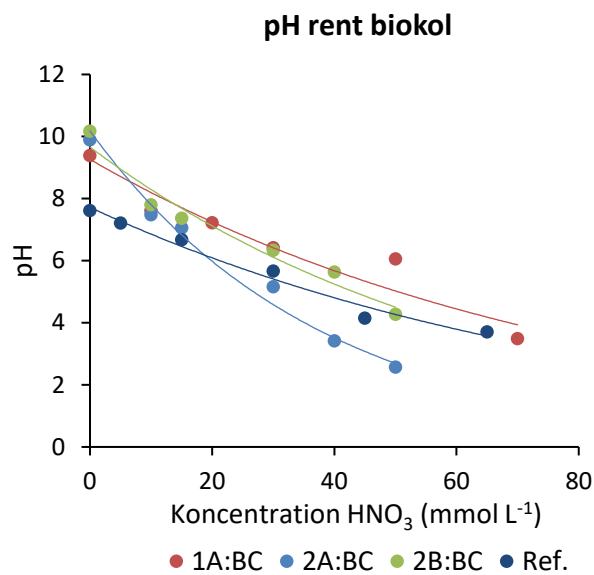
Figur 1 Jordarnas pH mätt i lösningen från det pH-beroende laktestet. Den blå trendlinjen representerar jord 3B och den svarta representerar de övriga jordarna.

Jordarnas egna pH, vilket uppmättes i jordsuspensionerna utan tillsatt syra, redovisas i figur 2. Alla jordens egna pH var relativt lika i alla jordar men något högre i alla biokolinblandade jordar jämfört med referensjorden. Jord 3B är dock undantagen från sambandet, och hade istället ett lägre pH än referensjorden. I tabell 3 visades biokolens naturliga pH. Detta var lägre för biokol 3B:BC (6,2) än övriga., vilka hade ett värde mellan 8,1 och 8,6.



Figur 2 Jordarnas egna pH, mätt utan tillsatt syra.

Figur 3 visar pH i lakvatten från det pH-beroende lakförsöket utfört på referensjorden och de rena biokolerna. De rena biokolerna och referensjorden skiljde sig från jordarnas pH till skillnad från jordarnas pH skiljde sig biokolens märkbart åt.



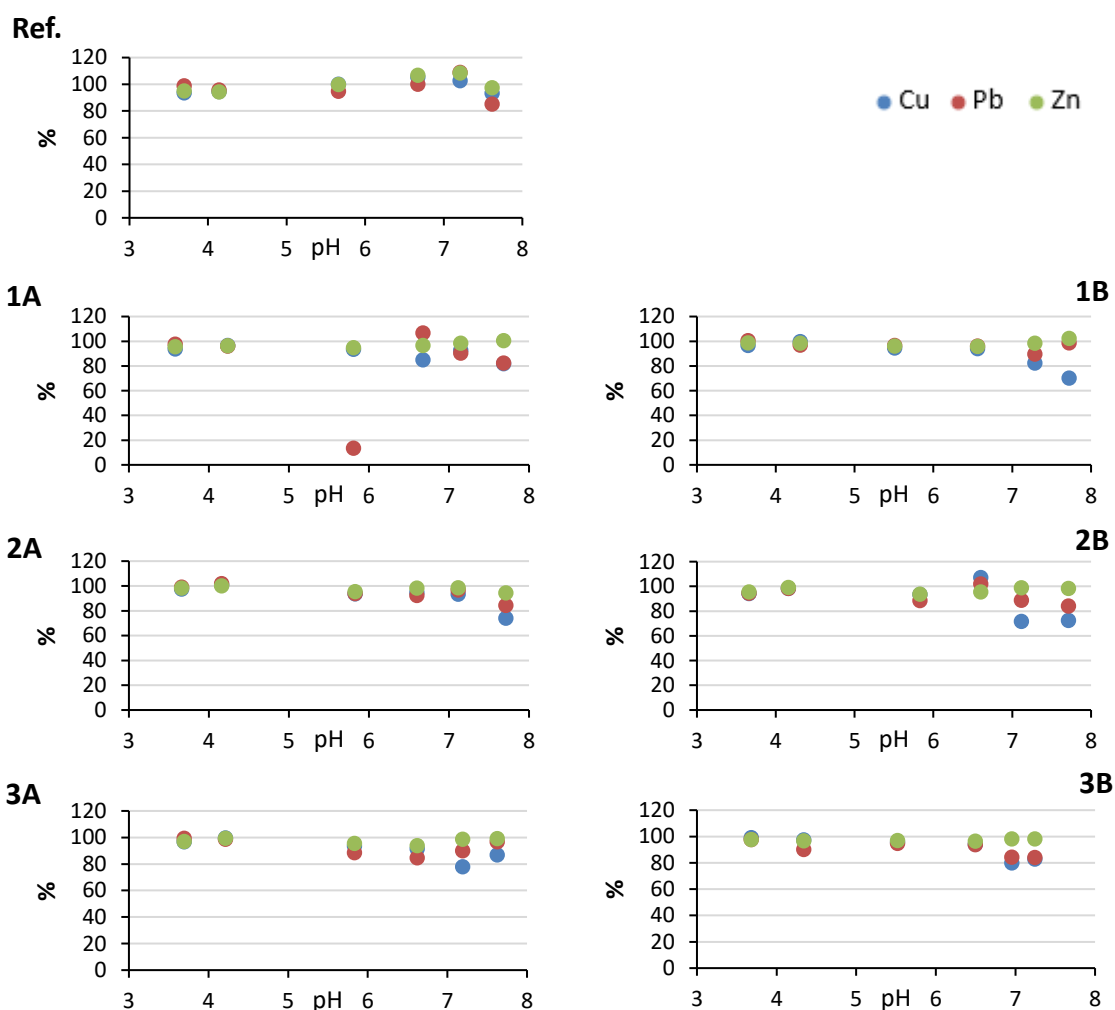
Figur 3 De rena biokolens och referensjordens pH efter pH-beroende skakttest.

Vid alla syratillsatser var pH högre för 2B:BC än 2A:BC, d.v.s. högre pyrolystemperatur gav högre pH i enlighet med Salam m.fl. (2018). Skillnaden i pH var liten vid låga tillsatser men ökade vid högre. Tabell 3 visade pH i vardera biokolen, uppmätt innan studien. Dessa skiljde sig åt från de som uppmättes och visas i figur 3.

I biokol 1A:BC uppmättes ett lägre naturligt pH än i 2A:BC och 2B:BC, men vid ökad syratillsats erhöles liknande pH i lakvattnen från 1A:BC och 2B:BC. Förändringen i pH i förhållande till koncentrationen syra för dessa båda biokol var liknande de pH som uppmättes i referensjorden. Detta tyder på att referensjorden och dessa biokol har ungefär lika stor buffringsförmåga. 2A:BC verkar ha något lägre buffringsförmåga, vilket den brantare lutningen tyder på.

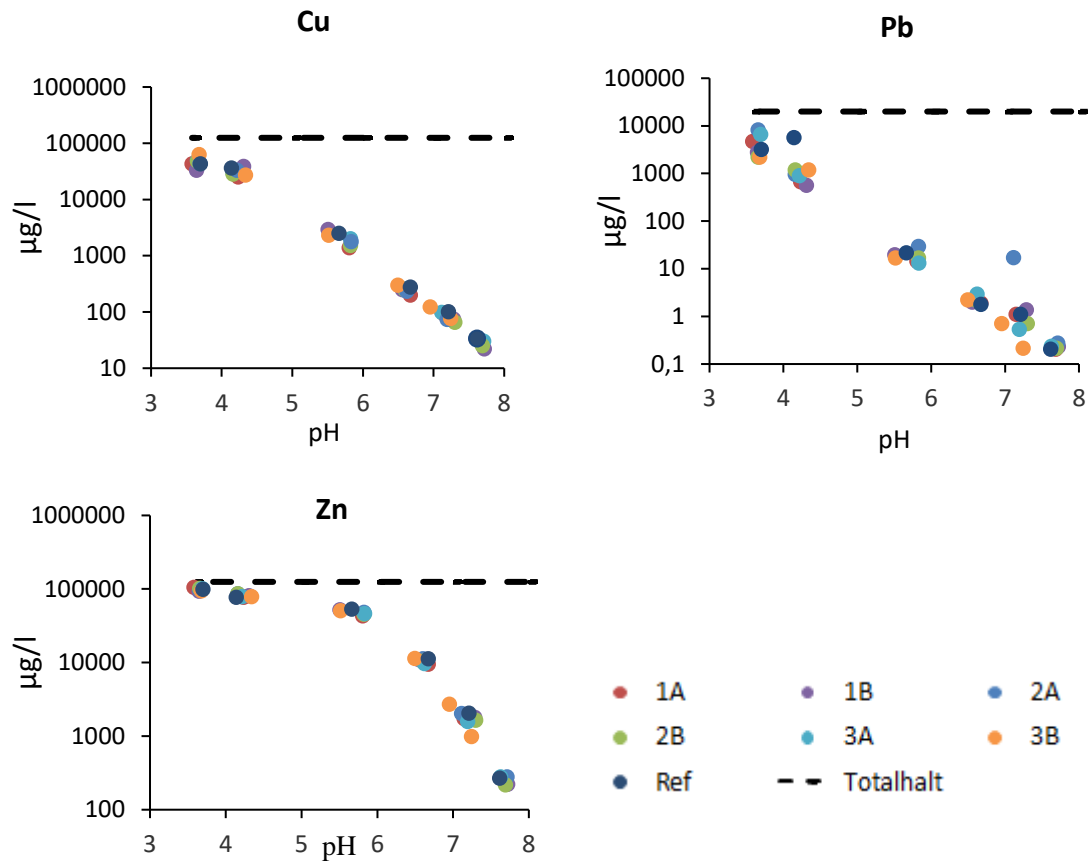
4.2. METALLHALTER

De uppmätta metallhalterna i lakvattnet filtrerat med ultra- respektive membranfilter var liknande för alla jordar, se figur 4. Som väntat uppmättes högre halter i membranfiltrerat lakvatten, men motsatt resultat förekom också. Skillnaden var dock sällan så stor att den överskred osäkerheten i mätresultaten. Detta resultat tyder på att det fanns låga koncentrationer av kolloidalt järn och/eller organiskt material som kunde binda metallerna. Skillnaden mellan halten löst järn följer också ett liknande mönster, se bilaga B, tabell B.2. Som graferna i figuren uppvisar blev skillnaden större för Cu och Pb vid höga pH-värden. Värt att notera är att också halterna i lakvattnet var lägre vid dessa pH.



Figur 4 Andelen metall som gått igenom membranfilter som också filtrerats genom ultrafilter. Ett värde över 100 % innebär att högre koncentration uppmättes i ultrafiltrerat lakvatten än i membranfiltrerat.

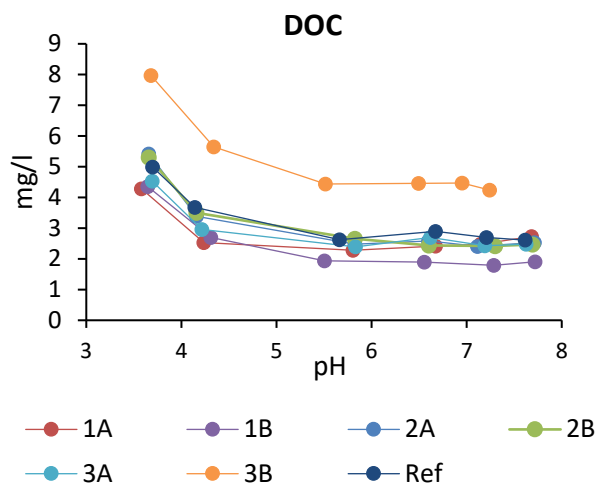
Då halterna var så lika i membran- och ultrafiltrerat lakvatten redovisas enbart halterna i ultrafiltrerat lakvatten i fortsättningen. Figur 5 visar halten löst metall i lakvatten filtrerat med ultrafilter tillsammans med den totala halten av metallerna beräknad utifrån L/S-kvoten.



Figur 5 Halten löst metall i lakvatten filtrerat med ultrafilter, i förhållande till totalhalten i jordsuspensionen. pH-värdena längst till höger i graferna motsvarar jordarnas egna pH, utan tillsatt syra.

Enligt figur 5 är halten av respektive löst metall liknande för alla jordar vid samma pH. En punkt vid pH 4,3 ligger långt ifrån övriga i diagrammet som visar Pb. Detta antas vara ett fel i mätresultaten orsakat av felkällor eller lokala skillnader i jorden. Enligt figuren närmar sig halten löst metall totalhalten vid låga pH. Zn är den metall som kommer närmast totalhalten och är också den metall med högst halt i lösning vid naturligt pH. Observera att skalan är logaritmisk vilket gör att mindre skillnader är svåra att urskilja.

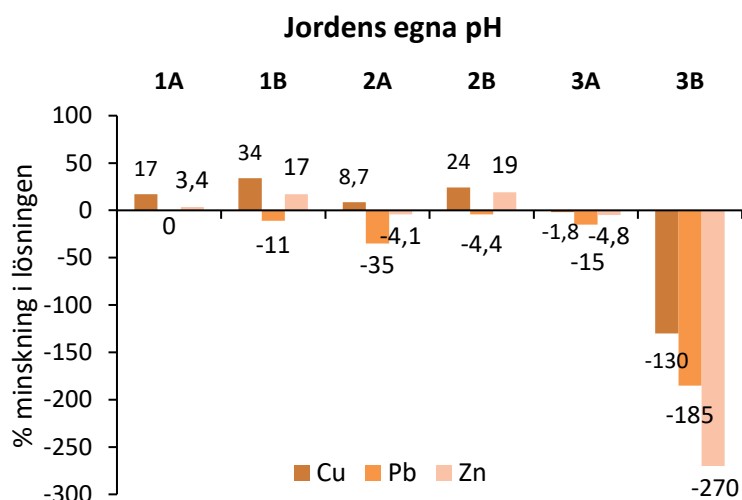
Halten DOC i alla jordar, vilken i hög grad reglerar lösligheten av metaller, redovisas i figur 6.



Figur 6 Halten DOC i jordarna.

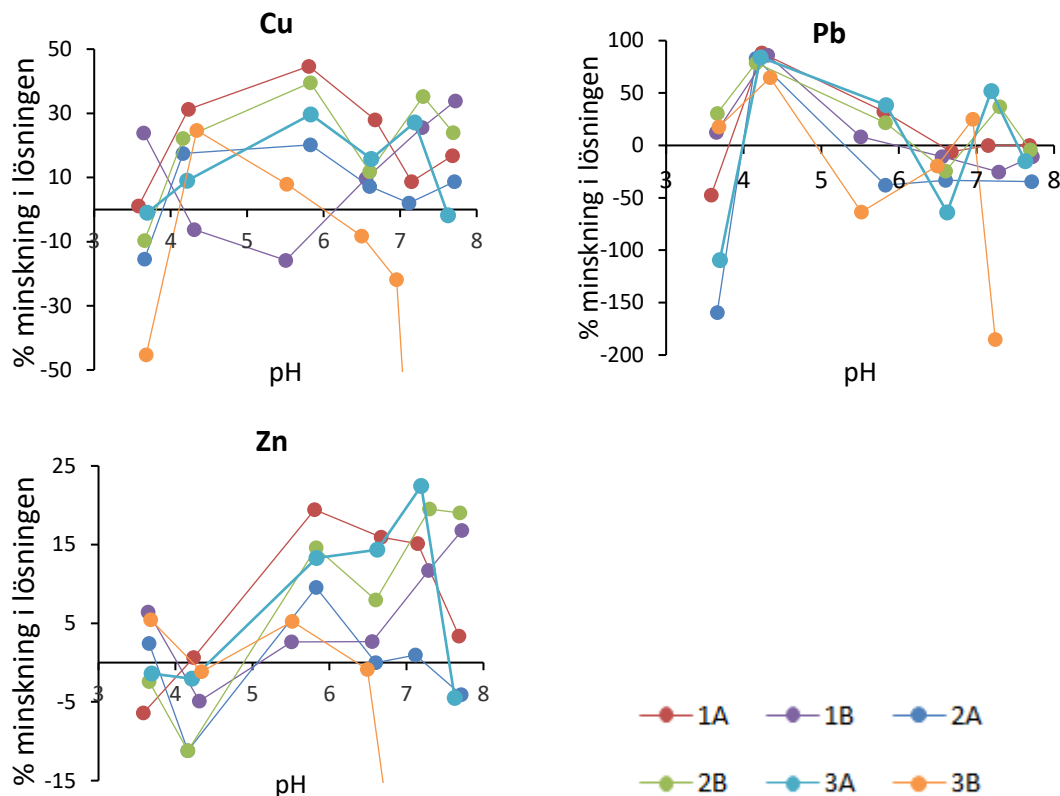
Som figur 6 visar har alla jordar en liknande halt DOC vid samma pH, med undantag av jord 3B. Halten DOC är mellan ca 50 och 100 % högre i 3B än i de övriga jordarna vid samtliga pH. pH-värdena längst till höger motsvarar jordarnas egna pH, utan tillsatt syra.

I figur 7 visas förändringen av löst metall (Cu, Pb och Zn) vid jordens egna pH.



Figur 7 Procentuell minskning av metaller i lösningen vid jordens egna pH.

I figur 8 redovisas förändringen av löst metall (Cu, Pb och Zn) för jord-biokolblandningarna i förhållande till referensjorden. Positiva värden innebär således att andelen löst metall minskat och att metallen fastlagts efter att biokol tillfördes. Negativa värden betyder istället att mer metall gått ut i lösningen.



Figur 8 Procentuell minskning av lösta metaller efter inblandning av biokol. Förändringen av halten Cu och Zn vid jordens egna pH är inte medtaget för jord 3B. I denna jord ökade koncentrationen löst Zn med 129 % vid jordens egna pH medan halten Cu ökade med 270 %. pH-värdena längst till höger motsvarar jordarnas egna pH, utan tillsatt syra.

Enligt figur 8 fastläggs alla metaller mest av biokol 1A, vid flertalet pH-värden. Biokol 3B är klart sämst på att adsorbera metaller vid naturligt pH. Den höga fastläggningen av P i en av punkterna beror sannolikt på fel i uppskattning av blyhalten i referensjorden vid samma pH.

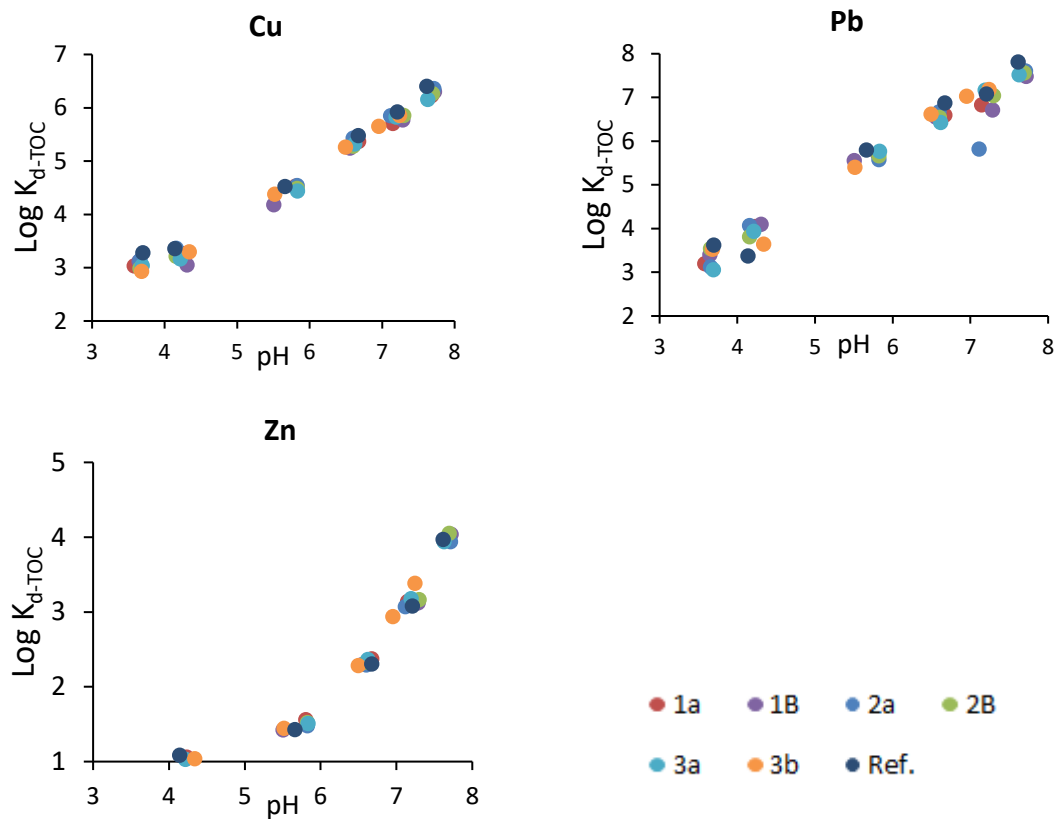
4.3. K_d -TOC-VÄRDEN

Tabell 7 visar halterna TOC i varje jord, vilka beräknades genom ekvation 4 och som användes för att ta fram K_d -TOC-värden i jordarna. Där visas också halterna TOC i varje biokol. Observera att endast biokol 1A:BC, A:BC och 2B:BC undersöktes i sin rena form.

Tabell 7 Andel TOC i jordarna, beräknat genom ekvation 4.

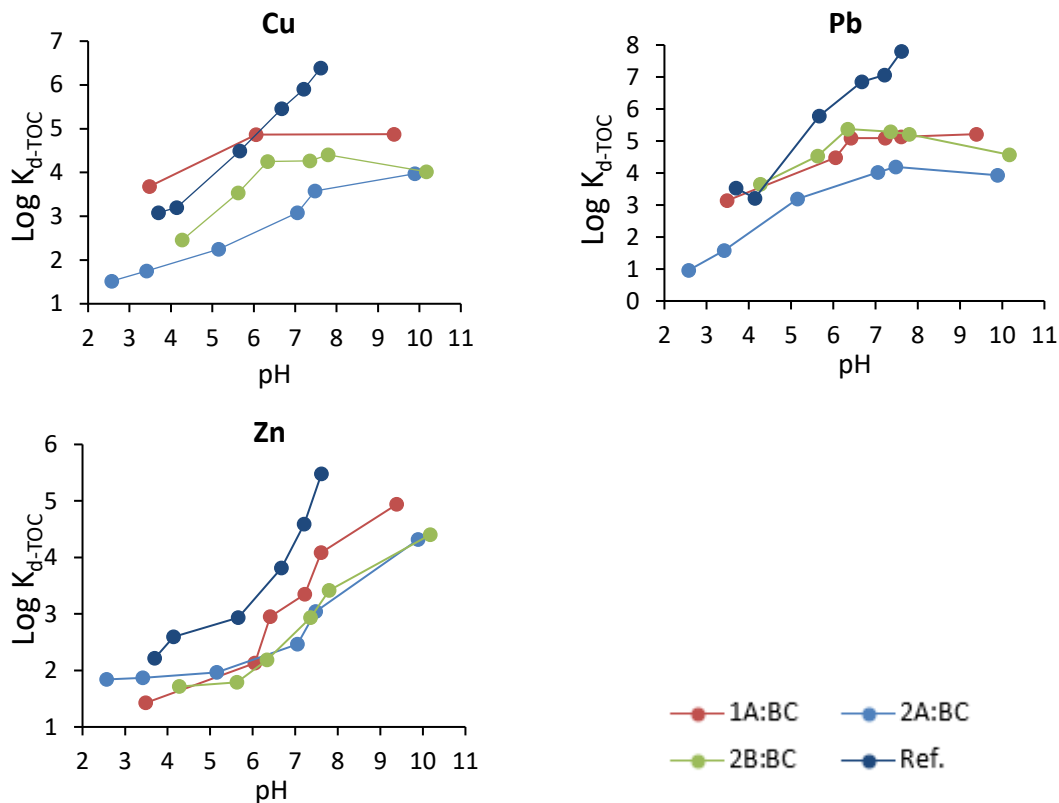
	1A 1A:BC	1B 1B:BC	2A 2A:BC	2B 2B:BC	3A 3A:BC	3B 3B:BC	Referens -jorden
Andel TOC i jorden (% w/w TS)	5,19	5,52	5,35	5,20	4,99	4,41	2,91
Andel TOC i biokolet (% w/w TS)	74,9	86,3	80,4	75,1	67,9	48,1	

I figur 9 visas K_d -TOC-värdena för TOC i jordarna, vilka beräknades genom ekvation 2. I likhet med lösligheten skiljer sig inte K_d -TOC-värdena särskilt mycket åt i de olika jordarna.



Figur 9 K_d -TOC i jordarna plottade mot pH. pH-värden längst till höger motsvarar jordarnas egna pH-värden, utan tillsatt syra.

De beräknade logaritmerade K_d -TOC-värdena för metallerna Cu, Pb respektive Zn i referensjorden och de rena biokolen 1A:BC, 2A:BC och 2B:BC visas i figur 10. Se tabell 7 för halten TOC i respektive biokol, vilken de beräknade K_d -TOC-värdena bygger på.



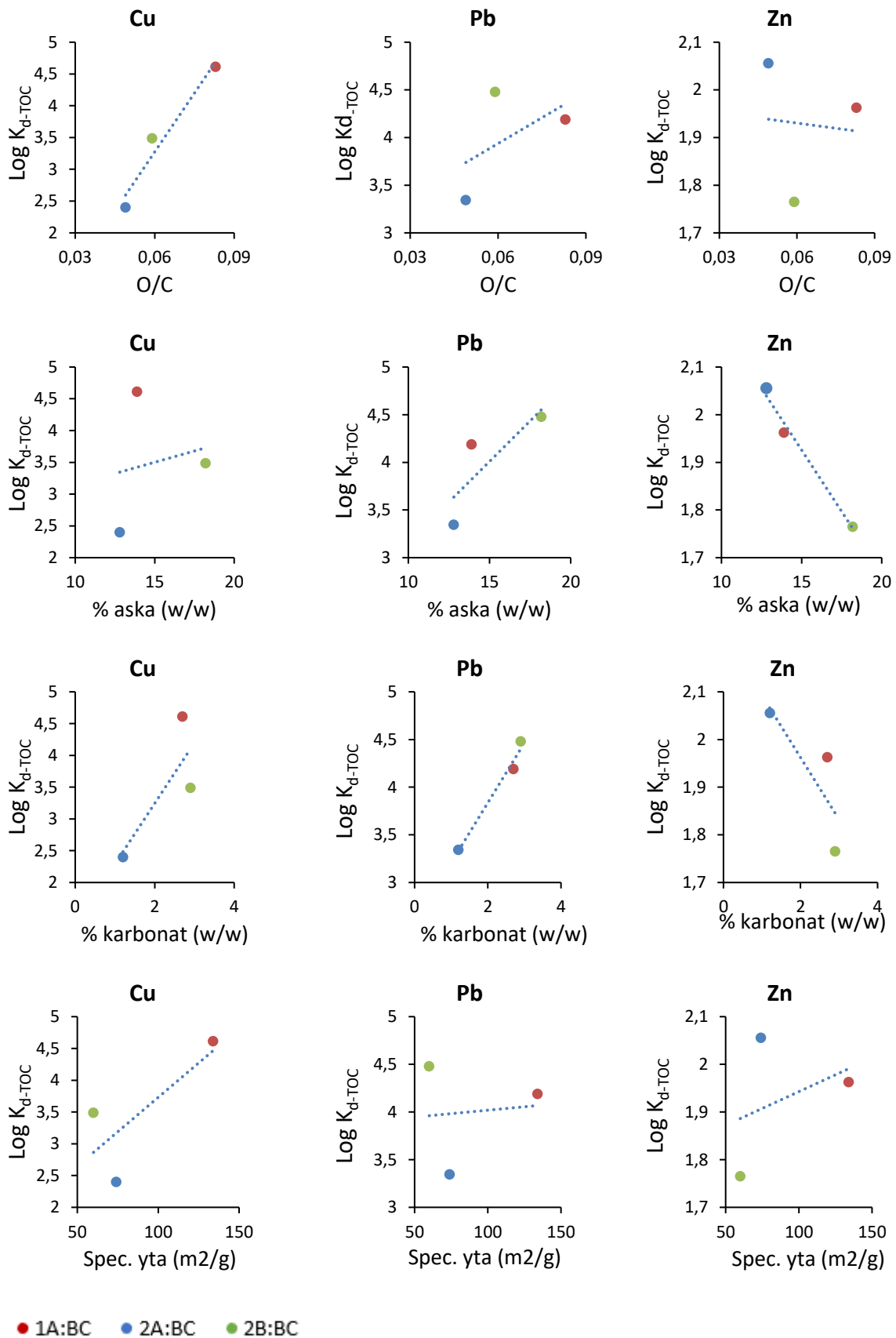
Figur 10 Det logaritmerade K_{d-TOC} -värdet i referensjorden och de rena biokolen för Cu, Pb respektive Zn.

K_{d-TOC} för Cu och Pb i 2B:BC är högre än det i 2A:BC vid nästan alla pH, vilket betyder att en högre halt Cu och Pb adsorberades i 2B:BC än 2A:BC. För Zn förhåller det sig istället tvärt om vid låga pH, medan K_{d-TOC} är väldigt lika för de båda vid höga pH-värden.

För alla metaller är adsorptionen vid de flesta pH-värden betydligt starkare till referensjorden än de tre olika rena biokolen. Biokol 1A:BC har högst K_{d-TOC} -värde av de olika biokolen när det kommer till Cu, där skillnaden är ganska stor mellan de olika biokolen. Vid låga pH-värden är det även bättre på att adsorbera Cu än referensjorden. Vad gäller adsorption av Pb är adsorptionsförmågan liknande hos biokol 1A:BC och 2B:BC medan biokol 2A:BC adsorberar metallen sämre. För adsorption av Zn verkar återigen biokol 1A:BC fungera bäst då det har en högre adsorptionsförmåga än övriga biokol vid höga pH-värden, medan adsorptionen är mer liknande för de olika biokolen vid låga pH-värden. Biokolens K_{d-TOC} verkar vara mer beroende av pH än referensjorden, i alla fall vad gäller Cu och Pb. Notera att det för biokol 1A:BC enbart finns tre punkter representerade i diagrammet i figur 10. Detta beror på att halterna Cu i lösningen var under detektionsgränsen i tre punkter ($<0,5 \mu\text{g/l}$). Halten Pb som fanns tillgängligt i biokol 1A:BC och 2A:BC från början var relativt låg medan den var högre i biokol 2B:BC. Detta gör att osäkerheten i beräkningarna av K_{d-TOC} för Pb blir större och att osäkerheten blir större vid jämförelse av de olika biokolen, eftersom de tillgängliga halterna varierade betydande mellan biokolen.

4.3.1. Samband mellan K_{d-TOC} och biokolens kvalitet

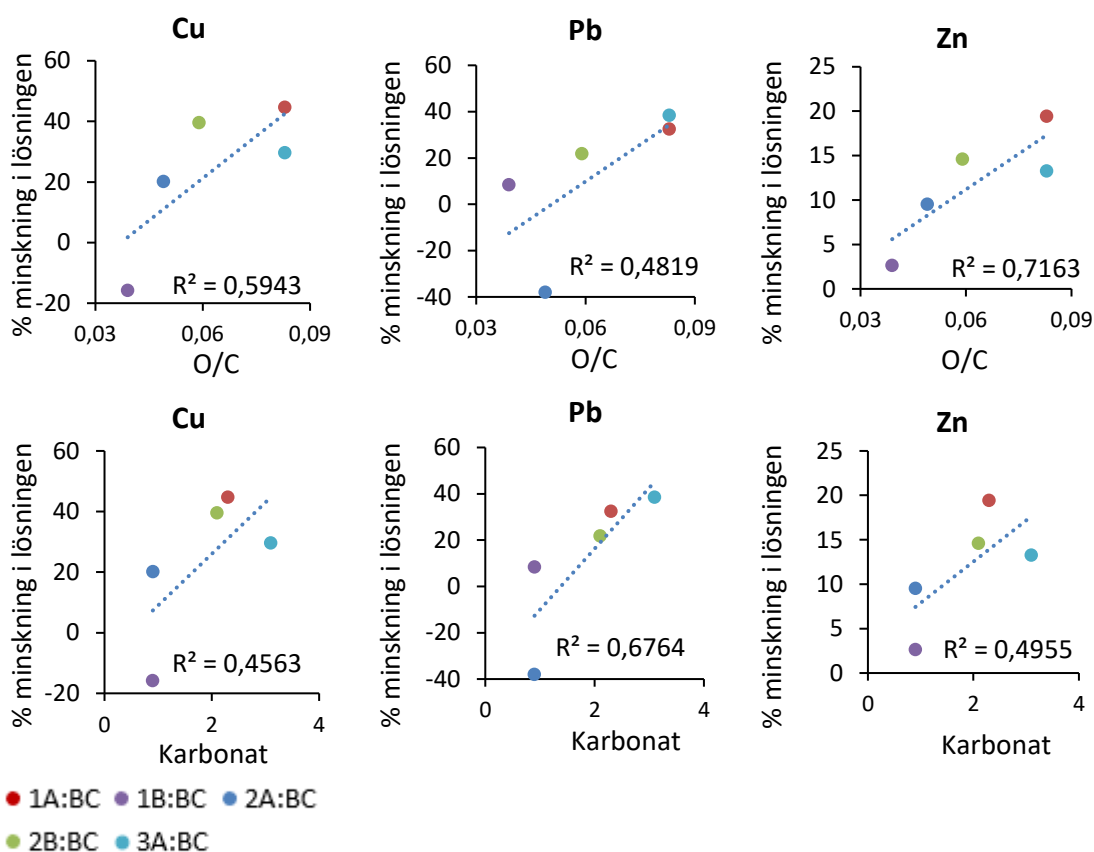
I Figur 11 visas förhållandet mellan K_{d-TOC} och olika parametrar (specifik yta, halt aska, halt karbonat och O/C-kvot) i biokolet vid pH 5,5. Just detta pH valdes för att skillnaden mellan lösligheten och K_{d-TOC} -värden i olika jordar/biokol där var stor, samt för att biokolen verkade ha effekt vid pH 5,5. Vidare är det troligt att vid detta låga pH styrs fastläggning till biokolet sannolikt helt av adsorptionsprocesser (mineralutfällningar är för lösliga vid detta pH). Samma förhållanden vid jordens egna pH-värde testades inte eftersom K_{d-TOC} -värdena för 2A:BC och 2B:BC inte skiljde sig så mycket åt.



Figur 11 Förhållandet mellan egenskaper och K_{d-TOC} i de rena biokolen 1A:BC, 2A:BC och 2B:BC, vid pH 5,5.

Enligt analysen av de linjära regressionerna var korrelationen inte signifikant för något av fallen. P understeg alltså aldrig 0,05. Inget samband uppvisades alltså mellan O/C och K_{d-TOC} , aska och K_{d-TOC} , karbonathalt och K_{d-TOC} eller specifik yta och K_{d-TOC} för någon av metallerna, Cu, Pb och Zn. Notera att K_{d-TOC} -värden för Zn inte skiljde sig åt så mycket i de olika biokolen (se Figur 10), varför denna korrelation generellt är mer osäker.

Då O/C- och K_{d-TOC} -graferna i Figur 12 hade ett högt R^2 -värde för Cu respektive Pb undersöktes om det fanns något samband mellan lösligheten och denna O/C respektive karbonat. Dessa samband visas i Figur 12. Observera att jord 3B inte är med i O/C-graferna. Detta beror på den avvikande kvoten O/C i detta biokol, vilken troligt beror på det färskare organiska materialet som är inblandat. Det pH-intervall som sambandet gäller för är pH 5,5 till 5,8.



Figur 12 Förhållandet mellan O/C-kvoten respektive halten karbonat och % minskad metallhalt i jordarna efter inblandning av biokol, vid pH 5,5 - 5,8. Då jord 3B hade så hög O/C-kvot togs detta ej med i dessa figurer. Korrelationen gäller alltså inte om 3B tas med.

Samma trend som för O/C respektive karbonat och K_{d-TOC} uppvisades för lösligheten vad gäller Cu och Pb. Här pekade även trenden för Zn åt samma håll, det vill säga ett positivt samband påvisades. Korrelationen var dock inte signifikant för någon av parametrarna. Utifrån Figur 11, och Figur 12 kan därmed inte sägas att det finns något samband mellan K_{d-TOC} och någon av de fyra parametrarna (O/C, halt karbonat, halt aska eller specifik yta).

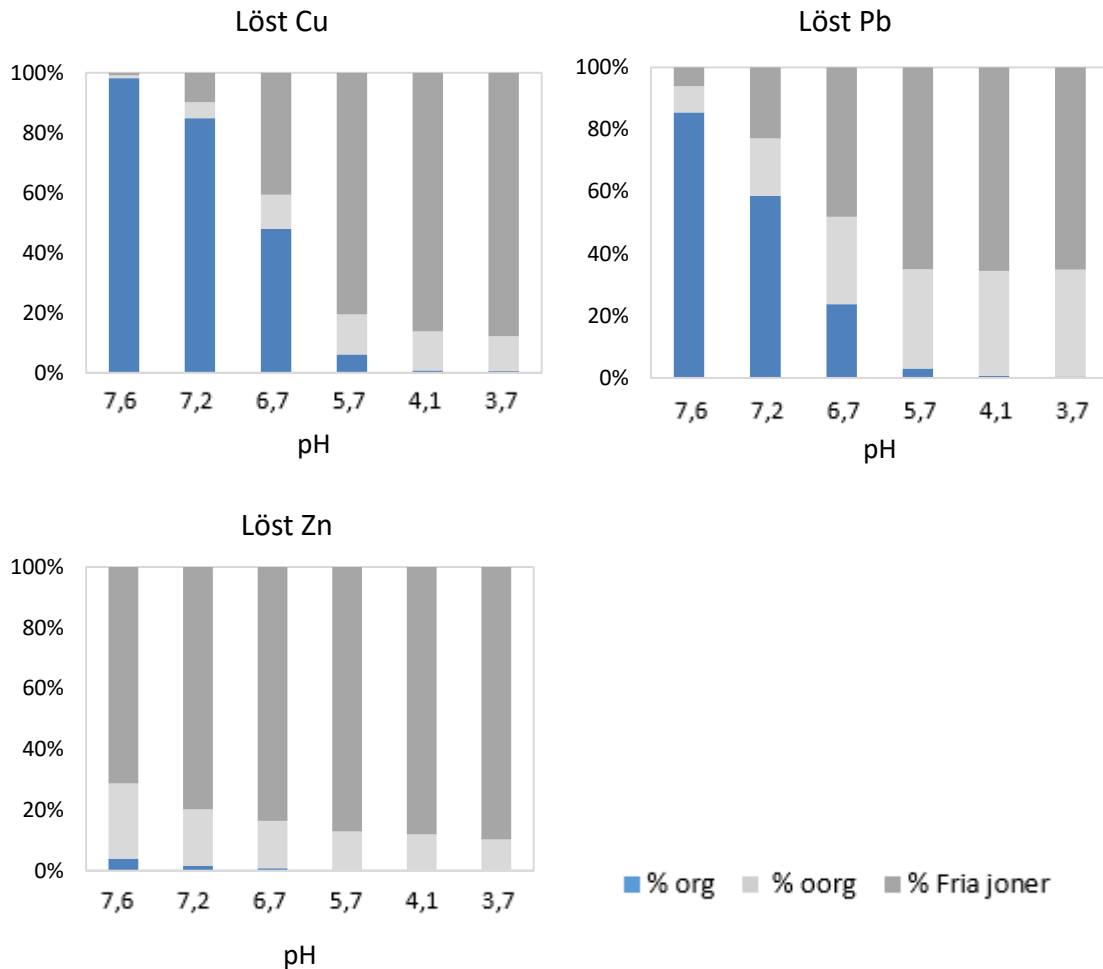
4.4. MODELLERINGSRESULTAT

I tabell 8 visas de mineralutfällningar i referensjorden som enligt modellering i Visual MINTEQ var möjliga, inklusive beräknade mättnadsindex. Enbart de mineralutfällningar med ett mättnadsindex över -1 antogs kunna bildas, vilket gjorde att ingen utfällning var möjlig för Zn medan Cu och Pb hade möjliga utfällningar. Då en mineralutfällning med Zn låg i närheten av -1 testades även den i den efterföljande löslighetssimuleringen av jordsuspensionen.

Tabell 8 Möjliga utfällningar i jordsuspensionen utan biokolstillsats för Cu, Pb och Zn, samt dess mättnadsindex, enligt modellering med Visual MINTEQ.

pH	Möjliga metallfällningar	Metall	log <i>SI</i>
7,62	ZnCO ₃	Zn	-1,324
7,21	Tenorit (CuO)	Cu	-0,326
	ZnCO ₃	Zn	-1,227
6,67	Tenorit (CuO)	Cu	-0,381
	ZnCO ₃	Zn	-1,581
5,66	Anglesit (PbSO ₄)	Pb	0,014
4,14	Anglesit (PbSO ₄)	Pb	-0,884
		Pb	1,275
3,70		Cu	-0,408

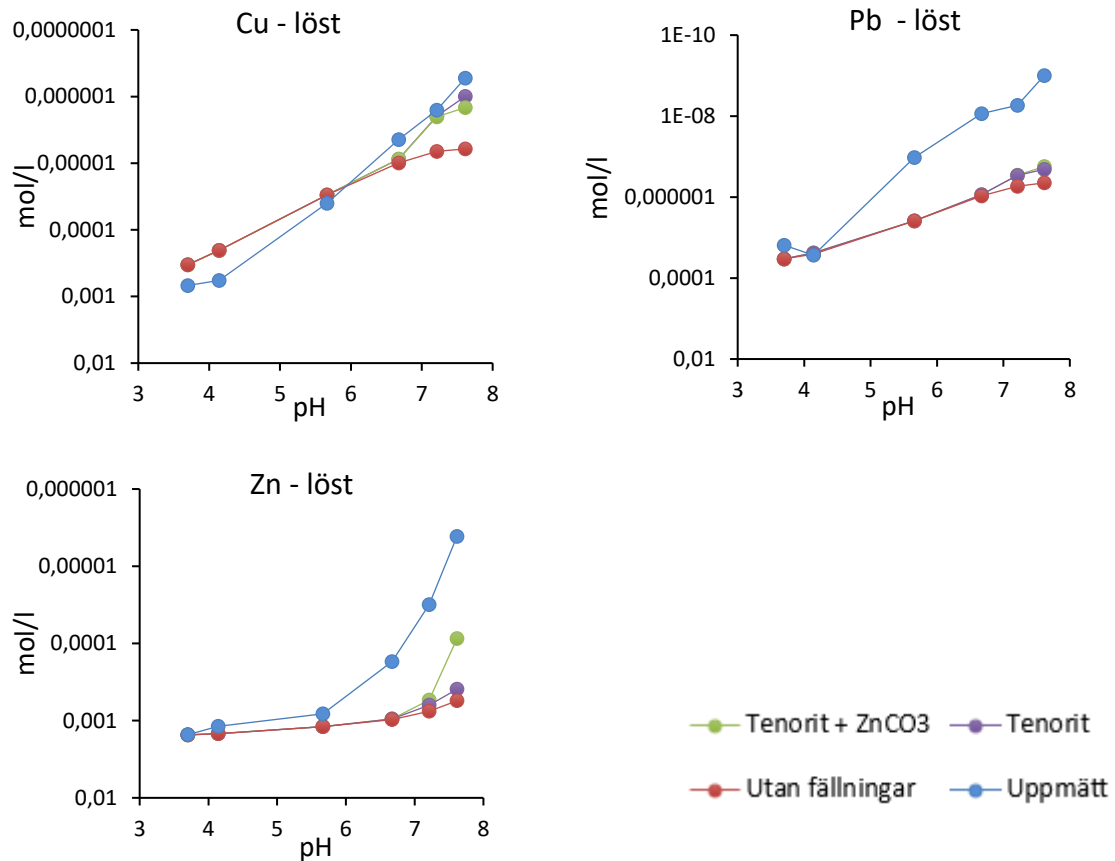
Med VM är det också möjligt att beräkna andelen löst metall som uppträder som fria joner eller är bundna till organiska eller oorganiska ligander. Figur 13 visar den förväntade fördelningen mellan olika species för de lösta metallerna.



Figur 13 Fördelningen mellan olika species, enligt modellering i Visual MINTEQ vid olika fixerade pH-värden.

Figur 13 visar att andelen löst Cu och Pb som var bundet till organiskt material var stor vid höga pH. Zn var i betydligt högre grad löst till oorganiska ligander eller uppträdde som fria joner

Utifrån tabell 8 kunde lösligheten av de olika metallerna i jordsuspensionen modelleras med antaganden om olika möjliga fastläggningsmekanismer (Figur 14). Utfällningar av tenorit och $ZnCO_3$ samt komplexbindning till SOM visas. Då anglesit inte gjorde någon skillnad i modellen redovisas dessa inte här. Observera att y-axeln är omvänd, med minskande värden uppåt.



Figur 14 Lösligheten i jorden modellerad med Visual MINTEQ. Allt modellerat med komplexbindning till SOM och med olika möjliga metallutfällningar. De blå prickarna representerar den uppmätta halten löst metall i ultrafiltrerat lakvatten.

Figur 14 visar att lösligheten för Pb och Zn överskattas i modellen vid alla pH. Däremot finns vissa skillnader mellan de olika metallerna. Lösligheten av Cu liknar den modellerade om Tenorit tas med som möjlig utfällning. De modellerade lösligheterna av Zn och Pb ligger längre ifrån de uppmätta men de modellerade värdena närmar sig de uppmätta när både Tenorit och ZnCO₃ tas med i modellen.

Då både analysresultat av jordarna och de rena biokolen indikerade att 1A:BC var bäst på att adsorbera metaller undersöktes detta biokol lite närmare, genom att beräkna mättnadsindex för olika relevanta mineralfaser för lösningarna. I tabell 9 visas de möjliga mineralutfällningar som enligt VM potentiellt kunde bildas.

Tabell 9 Möjliga utfällningar för Cu, Pb och Zn i suspensioner med rena biokol samt dess mättnadsindex, enligt modellering i Visual MINTEQ. (c) betecknar en kristallin fas.

pH	Möjliga metallfällningar	Metall	log SI
9,4	-	-	-
7,6	Klorpyromorfit (c)	Pb	3,221
	Klorpyromorfit (jord)	Pb	-0,809
	Plumbogummit	Pb	-0,272
7,2	Klorpyromorfit (c)	Pb	4,864
	Klorpyromorfit (jord)	Pb	0,834
	Plumbogummit	Pb	1,621
6,4	Klorpyromorfit (c)	Pb	4,9528
	Klorpyromorfit (jord)	Pb	0,498
	Plumbogummit	Pb	2,328
6,1	Klorpyromorfit (c)	Pb	7,429
	Klorpyromorfit (jord)	Pb	2,399
	Plumbogummit	Pb	4,047
3,5	-	-	-

Tabell 9 visar att endast Pb har möjlighet att fällas ut och att detta görs med PO₄, vilken ingår i alla fällningar. De metallutfällningar som var möjliga skiljer sig därmed starkt från förhållandena i jorden där fosfatjonerna spädades ut (Se tabell 8) och därmed inte ingick i någon fällning.

5. DISKUSSION

5.1. PH

Att pH blev liknande i alla jordar med biokol vid samma tillförda koncentration syra visade att den buffrande förmågan inte påverkades av tillförsel av biokol. De höga koncentrationer syra som krävdes för att uppnå låga pH-värden i referensjorden visade att jorden i sig redan hade en hög buffrande förmåga, vilket troligt berodde på en hög halt karbonat i jorden (tabell 3). I figur 3 framgår att också de rena biokolen hade ungefär samma eller sämre buffringsförmåga än referensjorden, då de exponentiella kurvorna liknade varandra i form, med lite flackare lutningen för referensjorden. Detta betyder att en jord med lägre alkalinitet och lägre pH hade reagerat annorlunda på inblandningen av de undersökta biokolen. I en sådan jord skulle det sannolikt vara möjligt att se en tydligare ökning i adsorptionsförmåga efter tillförsel av biokol, något som stöds av Sala m.fl. (2018) som menar att biokol generellt fungerar bättre i något försurade jordar.

5.2. METALLÖSLIGHET

Den lösta halten metall minskade eller ökade till följd av inblandat biokol, beroende på biokol och pH. Immobiliseringen verkade fungera bäst vid pH 4 - 6 för Pb, 4 - 7 för Cu och 5 - 7 för Zn (Se figur 8) Varför immobiliseringen av Pb minskade vid pH större N 6 kan bero på att sorptionen av Pb vid höga pH togs över av organiskt material och Fe/Al-(hydr)oxider som redan fanns i jorden. Pb binder nämligen starkt till Fe/Al-(hydr)oxider vid höga pH och har visat sig spela stor roll för att modellera lösligheten av Pb (Sjöstedt m.fl., 2018). Intervallet där immobilisering inträffade var större för Cu och Zn men Pb var den metall som kom upp i högst fastläggning. Vid ett pH runt 4 var minskningen av löst halt Pb så stor som nära 100 % i flera biokol-inblandade jordar, enligt figur 8. Detta förklaras dock troligen med att halterna av bly i referensjorden underskattades vid detta pH, vilket ger en överskattad minskning av halten metall i lösningen. Cu kom upp i nära 50 % minskning för det bästa biokolet, jord 1A, medan minskningen aldrig var över 25 % för Zn. Denna skillnad skulle kunna bero på att Cu, liksom Pb, har större konkurrenskraft till följd av deras större benägenhet att komplexbinda till humus och andra ämnen (Kleja m.fl., 2006).

Venegas m.fl. (2016) som analyserat en jord med hög buffertkapacitet och högt pH uppmätte trots detta en stor minskning av Cu (ca 85 %) vid inblandning av biokol som inte höjde pH nämnvärt. Något de menar kan bero på en stor ökning av ytor där specifik adsorption kan ske. Till skillnad från Venegas m.fl. (2016) skedde ingen sådan tydlig minskning i denna studie. Detta kan bero på att andelen biokol var för låg, då Venegas m.fl. (2016) tillsatte en halt på 10 % istället för 2,9 %. Detta styrks av Salam m.fl. (2018) som påvisade en betydande skillnad mellan 2 % och 5 % tillsatt biokol där 5 % gav effekt medan 2 % inte gjorde det. Andra studier har dock visat på förbättrad adsorption redan vid inblandningen 1 % (Wagner och Kaupenjohann, 2014).

Skillnaden mellan ökningen/minskningen av halt löst metall var liten för alla biokol men skiljde sig åt i biokol 3B:BC vid naturligt pH. Där var ökningen av halten upp till tre gånger så stor som i övriga jordar. Detta pH skiljde sig också från övriga samtidigt som det var det enda biokolet som också innehöll färskt organiskt material. Det är möjligt att det färska organiska materialet frigjorde syror under skakningen i laktestet. Den sämre absorptionsförmågan beror troligt på kombinationen av en ökad halt DOC (se figur 6) vilket leder till ökad löslighet, samt en minskad mängd material som kan adsorbera metaller. Detta till följd av att ”biokolet” till stor del bestod av färskt organiskt material med färre aktiva ytor att binda till än faktiskt biokol.

5.3. K_{d-TOC} -VÄRDEN

De K_{d-TOC} -värden som beräknades är överskattade eftersom totalkoncentrationen i jordsuspensionen användes vid beräkning istället för den geokemiskt aktiva koncentrationen. Detta bör dock inte påverka möjligheten att jämföra de olika K_{d-TOC} -värdena då dessa överskattades lika mycket i alla biokol/jordar. K_{d-TOC} -värdena var mer liknande i alla rena biokol vad gäller Zn (jämfört med Cu och Pb där det var större skillnad), se figur 9. Detta tros bero på att biokolen var bättre på att fastlägga de andra två metallerna då dessa binder starkare till komplex än Zn. Hade Cu och Pb däremot inte funnits i biokolssuspensionen skulle fastläggningen av Zn kunnat vara större, då konkurrens kan ha spelat roll för hur mycket Zn som fastlades (Eriksson m.fl., 2011).

5.4. BIKOLENS KVALITET

Förhållandena mellan kvalitet och K_{d-TOC} vid jordens egna pH-värde testades inte eftersom K_{d-TOC} -värdena för 2A:BC och 2B:BC inte skiljde sig så mycket åt. Att skillnaden var så liten beror troligen på att jordens metallbindande förmåga var så stark vid jordens egna pH-värde. Detta gjorde att effekten av pH överskuggade effekter av biokolet.

Det finns en antydning i resultaten att biokol 1A:BC är bäst på att adsorbera alla metaller. K_{d-TOC} värdet var högt i detta biokol och den minskade lösligheten i jord 1A var stor i förhållande till de andra jordarna. Något som skulle kunna bero på att detta biokol (utom 3B) har högst halt syreinnehållande funktionella grupper, vilket den höga O/C-kvoten tyder på (Wagner och Kaupenjohann, 2014). Det gick att se en tydlig trend som indikerade ett möjligt samband mellan Cu och O/C (Se figur 11). Korrelationen mellan K_{d-TOC} och O/C eller O/C och löslighet var dock inte signifikant för någon av metallerna (Cu, Pb eller Zn).

Salam m.fl., (2018) framhåller att ett högt karbonatinnehåll bidrar till hög alkalinitet i biokol. Alkaliniteten i sin tur bidrar till biokolets adsorptionsförmåga. Därmed skulle man generellt sett kunna koppla ett högt karbonatinnehåll till höga K_{d-TOC} -värden. Denna pH-effekt har dock tagits bort i denna studie då fastläggningen mellan de olika materialen jämfördes vid samma pH. Därmed är det inte troligt att det eventuella samband som

indikerades beror på att karbonat höjer absorptionsförmågan. Trenden beror troligt på någon annan parameter.

Det kan konstateras att den enda jord med biokol som också innehöll färskt organiskt material, 3B, skiljde sig åt från resterande. Detta biokol hade en O/C-kvot som var betydligt högre än övriga, samtidigt som det gav upphov till ett lägre naturligt pH i jorden än övriga, samt hade en betydligt högre halt lösta metaller vid naturligt pH. Därför togs detta biokol inte med vid jämförelsen. Detta motiverades med att det färska organiska materialet (som alltså inte är biokol) kan ha bidragit till skillnader, vilket diskuterats tidigare (se avsnitt 5.2.).

5.4.1. Pyrolystemperatur

I biokol 2B:BC uppmättes en högre halt aska än i 2A:BC vilket var i enlighet med Qian m.fl. (2016) och Salam m.fl. (2018) som menar att högre temperaturer i pyrolysen leder till högre askhalter. Samtidigt var adsorptionen av Cu och Pb bättre i biokol 2B:BC, något som skulle kunna förklaras av detta faktum. Även karbonathalten som ökar med temperatur (Kim m.fl., 2015), var högre i 2B:BC.

Detta stämmer dock inte för Zn där 2B:BC hade ett lägre K_d -TOC än 2A:BC. Denna skillnad skulle kunna bero på skillnad i CEC. Enligt Qian m.fl. (2016) är ett högt CEC viktigt för adsorptionen av Zn. Till skillnad från mycket annat verkar detta innehåll inte vara temperaturberoende. En ökad temperatur kan ge högre eller lägre CEC beroende på vilket råmaterial det handlar om (Yuan m.fl., 2011). Qian m.fl. (2016) menar dock också att en ökad askhalt ger ökad adsorption av Zn, vilket alltså inte stämmer i denna studie. Qian m.fl. (2016) studerade dock jorden endast förorenad med Zn. Då det, i referensjorden, förekommer fler föroreningar, som dessutom generellt binder starkare till jorden än Zn kan konkurrens dessa emellan göra att adsorptionsmöjligheterna förändras. Dessutom kan ökningen av adsorption till följd av högre halter aska som rapporterat av Qian m.fl. (2016), och högre halt karbonat vara kopplat till det ökade pH askan ger upphov till (Kim m.fl., 2015). En effekt som togs bort i och med att syra tillsattes.

Något som går emot flera studier är att O/C var högre i biokol producerat vid höga temperaturer, det vill säga biokol 2B:BC (500 °C) hade den högre O/C-kvoten 0,059 medan kvoten i 2B:BC (600 °C) var 0,049 (se tabell Tabell 3). Detta skulle kunna förklaras av andra parametrar i pyrolysen som också har betydelse, men som här inte var kända. Då råmaterialet har större inverkan på biokolets sammansättning (Mukome m.fl., 2014; Enders m.fl., 2012) skulle förklaringen annars kunna ligga i att det ändå var en variation i råmaterialet mellan biokol 2A:BC och 2B:BC, detta stärks också av att halten Pb var så mycket större i 2B:BC. Ett annat alternativ skulle kunna vara att temperaturskillnaden är så liten att den inte har så stor effekt. Enligt Wang och Luo (2016) sker största delen av den kemiska omvandlingen upp till 500 °C och biokolen är framställda precis över denna temperatur, vid 500 °C respektive 600 °C. Detta motsägs dock av att det fanns en skillnad i de båda biokolens innehåll.

5.4.2. Råmaterial

Att 1A:BC innehåller mer aska än 2A:BC (13,9 jämfört med 12,8 %) går emot studierna av Mukome m.fl. (2013), Yavari m.fl. (2015) och Enders m.fl. (2013) som visade att biokol av trä har lägre askhalt än biokol av grönt växtmaterial. I enlighet med Salam m.fl. (2018) och Qian m.fl. (2016) ger dock även en hög pyrolystemperatur högre askhalter, vilket syns på 2A:BC och 2B:BC. Detta skulle också kunna betyda att den relativt låga askhalten i 1A:BC beror på att den framställdes vid lägre pyrolystemperatur än 2A:BC och 2B:BC. Detta indikeras också av det faktum att 1A:BC hade den högsta O/C-kvoten (bortsett från 3B), vilken minskar med ökad pyrolystemperatur (Salam m.fl., 2018). Då temperaturen i pyrolysen inte var känd vid framställning av biokol 1A:BC är det svårt att bedöma om skillnader i innehåll och adsorptionsförmåga berodde på just innehållet eller temperaturen. Det skulle också kunna vara andra faktorer som bidrar till skillnaden då alla pyrolysförhållanden inte var kända.

5.5. GEOKEMISK MODELLERING

5.5.1. Möjliga utfällningar i jorden och biokol 1A:BC

Det är känt att Pb kan bilda starka fällningar med PO_4 (Elert m.fl., 2006). Modelleringen av biokol 1A:BC, utan jord, visade att Pb kunde fällas ut tillsammans med PO_4 genom tre olika fällningar. Något som också är i linje med Zhou m.fl. (2018) som menar att fällningar kan vara en viktig mekanism för fastläggning av Pb i biokol. Då det inte fanns något PO_4 i jorden skulle tillförsel av biokol 1A:BC kunnat göra att tre nya fällningar blev möjliga. Så var dock inte fallet då mätningar visade att PO_4 inte förekom i halter högre än detektionsgränsen i jord 1A eller i någon av de andra jord-biokolblandningarna. Hade detta biokol däremot tillförts i tillräckligt stor halt till jorden är det möjligt att tillskottet PO_4 hade kunnat bidra till fastläggning av Pb genom utfällningar.

Fördelningen mellan olika lösta species i referensjorden visade att Cu binds bäst till organiskt löst material, medan Pb binds nästan lika bra. Zn däremot är i liten grad löst med organiska ligander. Detta beskrivs också av Saha m.fl. (2017) som menar att Zn binder betydligt sämre till organiska funktionella grupper. Det visade sig också att lösligheten av Zn minskade minst av metallerna. Något som kan hänga ihop med att den inte adsorberar lika starkt till organiskt material.

Att jorden själv hade ett högt pH gör att flera utfällningar kan ha varit stabila i jorden. Det är då möjligt att dessa inte hann lösas upp till jämvikt när jorden surgjordes i laktestet. Detta kan ha ställt till problem vid modelleringen då den bygger på halten av de lösta ämnen som ingår i mineralutfällningen. Det är därför möjligt att t.ex. tenorit inte hunnit lösa upp sig vid surgörning. Samma sak kan gälla utfällningar till Pb, så som oxider eller fosfater. Fosfathalten låg under detektionsgränsen, men inte heller dessa löser upp sig till jämvikt vid lakförsöken vilket gör att fler mineralutfällningar än de som modellerades skulle kunna vara möjliga.

5.5.2. Referensjordens löslighet

Visual MINTEQ kunde relativt väl beskriva lösligheten av Cu i referensjorden även om den underskattades något vid låga pH-värden (figur 14). För Pb och Zn överskattades dock lösligheten väsentligt, främst vid höga pH-värden. Detta tyder på att Cu konkurrerade ut Pb och Zn i modellen, något som inte verkar stämma i verkligheten för denna jord (figur 14). En annan förklaring kan vara att bindning till Fe- och Al-(hydr)oxidtytor inte tagits med i simuleringarna, d v s ytterligare en yta kan ha bidragit till inbindningen av metallerna.

Simuleringarna indikerar att jordens organiska material inte är typiskt utan adsorberar metaller bättre vid höga pH än genomsnittsjorden vilken är den som modelleras (se figur 14). Andelen aktivt organiskt material skulle kunna ökas (det vill säga faktorn som DOC multipliceras med skulle kunna ökas från 2 som den var i den nuvarande modellen, se tabell 5 och tabell 6) för att öka inbindningen.

Att skillnaden mellan membran- och ultrafiltrerat lakvatten från testet med referensjorden inte var så stor tyder på att det inte fanns så mycket kolloidala Fe-(hydr)oxider i jordsuspensionen, vilka sannolikt är de viktigaste "bärarna" av kolloidalt Cu och Pb. Betydelsen är dock större för Cu och Pb vid höga pH vilket tyder på att dessa ändå kan ha funnits i lakvattnet. I så fall skulle dessa kolloidala järnhydroxider kunna vara förklaringen till varför lösligheten av Pb överskattades i modellen. Sjöstedt m.fl. (2018) visade att modellering av Pb i Visual MINTEQ kan förbättras om Fe-hydroxider tas med i modellen i form av ferrihydrit. Något som borde testas för att optimera modellen. Detta skulle i så fall kunna göras genom att lägga till oxalat-extraherbart Fe som ferrihydrit. Varför anpassningen till Pb inte var så väl passad kan även bero på att fler fällningar skedde som inte togs med i modellen, då jämvikt för dessa inte uppnåddes i lakförsöken.

5.6. FORTSATTA STUDIER

Vid eventuella fortsatta studier av samma biokol vore det relevant att testa en annan jord. Denna jord skulle lämpligen ha sämre adsorberande förmåga för att undersöka om biokolen kan ha mer effekt när större del metaller uppträder i löst form. Passande vore att undersöka inblandning av biokol i en jord med sämre buffrande förmåga, lägre pH, och/eller högre halt lösta katjoner i porvattnet.

Det vore önskvärt att analysera de övriga 3 rena biokolen för att få en bättre jämförelse av biokolens kvalitet och deras K_{d-TOC} -värden. Framförallt hade det varit relevant att analysera biokol 1B:BC, då temperaturen i detta var känd, till skillnad från 1A:BC. Det vore också av intresse att framställa biokolet under mer kontrollerade förhållanden, så att det med större säkerhet gick att säga vilka parametrar som bidrog till skillnader.

Det hade varit relevant att undersöka om biokolet har effekt när procentandelen biokol i jorden var högre. Då biokolet hade ett högre naturligt pH i jorden skulle det rimligtvis kunna höja jordens pH om halten inblandat biokol var tillräckligt stor.

Att mäta CEC i de olika biokolen hade också varit betydelsefullt för att undersöka hur detta förhöll sig till biokolens K_{d-TOC} -värden.

Det hade också varit intressant att undersöka samma jord förorenad med enbart en av metallerna. När så många katjoner som konkurrerade med varandra fanns i systemet var det svårare att avgöra vad låg löslighet berodde på. Berodde det på att biokolet var dåligt på att adsorbera metallen, eller på att det var bättre på att adsorbera en annan?

Till sist bör fältförsök göras för att undersöka om biokolen fungerar på samma sätt i ett slutet, naturligt system och under längre tid där förhållanden förändras. Om detta bara skulle göras på ett biokol rekommenderas 1A:BC, då detta tycktes ha störst adsorberande förmåga. Om ett sådant inte går att framställa igen då pyrolysförhållandena inte var kända rekommenderas att framställa ett biokol som har en hög O/C-kvot, då resultaten tyder på att detta kan ge en hög adsorption av Pb och Cu.

6. SLUTSATSER

Utifrån resultaten kunde slutsatsen dras att biokol 1A:BC verkar bäst på att fastlägga de undersökta metallerna Cu och Zn. Detta baseras på dess höga K_{d-TOC} -värden och på att detta biokol tycktes fungera bäst i jorden, det vill säga lösligheten minskade mest i denna jord-biokol-blandning. Utifrån samma resonemang om K_{d-TOC} -värden kan även biokol 2B:BC anses bättre än biokol 2A:BC vad gäller fastläggning av Cu och Pb, utom vid jordens egna pH-värde där K_{d-TOC} var ungefär lika stort för de båda biokolen. För Zn var skillnaden mindre mellan 2A:BC och 2B:BC, varför det är svårt att avgöra vilket som är bäst. Vad gäller fastläggningen av Pb var biokol 2A:BC klart sämst medan biokol 2B:BC var något bättre än 1A:BC. Dock var skillnaden inte så stor, varför det är svårt att avgöra vilket som var bäst av 1A:BC och 2B:BC på att fastlägga Pb. Nedan besvaras även frågeställningarna som projektet syftade till att undersöka.

- Jordens naturliga pH ändrades inte nämnvärt vid inblandning av biokol i jorden, vilket berodde på att pH redan från början var högt för att jorden innehöll kalciumkarbonat. Hade jorden haft en sämre buffrande förmåga tyder resultaten på att biokol 1A:BC fortfarande skulle fungera bäst, av de rena biokol som jämfördes, då detta hade högst buffrande förmåga.
- Cu, Pb och Zn befann sig till stor del adsorberade till jorden, både före och efter inblandning av biokol. Troligen berodde detta på att jorden hade liknande eller bättre buffrande förmåga som biokolen och redan från början hade en hög fastläggningsförmåga.
- Biokolets förmåga att binda metaller varierade betydligt mellan olika biokol, vilket märktes på de stora skillnaderna i K_{d-TOC} -värden. Vad som beror på råmaterial eller pyrolystemperatur går däremot inte att säga utifrån resultaten i denna studie. Mer information om sådana pyrolysförhållanden hade behövts för att avgöra detta,

samt fler biokolsmaterial. Det går dock att se vissa trender i innehåll och fastläggningsförmåga men ingen korrelation gick att påvisa.

- K_{d-TOC} -värdet i referensjorden skiljde sig från de i de rena biokolen. Framförallt var K_{d-TOC} i referensjorden mindre pH-beroende och var därmed generellt lägre vid låga pH-värden och högre vid höga pH-värden. Vid jordens egna pH-värde hade därmed referensjorden högre K_{d-TOC} -värde än biokolen, i de festa fall.
- Visual MINTEQ kunde relativt väl beskriva lösligheten av Cu, men överskattade lösligheten av Zn och Pb vid alla pH, men skillnaden mellan modellerad och uppmätt löslighet ökade med pH. Mineralutfällningar verkar spela en mindre roll som fastläggningsmekanism i de undersökta jordblandningarna.

7. REFERENSER

- Ahmad, M., Sang, S. L., Sung E. L., Mohammad I. W., Daniel, C. W. T., och Yong S. O., (2014). Biochar-Induced Changes in Soil Properties Affected Immobilization/Mobilization of Metals/Metalloids in Contaminated Soils. *Journal of Soils and Sediments*. Vol. 17, nr 3, ss. 717–730.
- Alamgir, M. (2016). The Effects of Soil Properties to the Extent of Soil Contamination with Metals. I *Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils*. Tokyo: Springer Japan, ss 1–19.
- Alloway, B. J. (1990). *Heavy metals in Soil*. Glasgow: Blackie.
- Ashman, M. R. och Puri, G. (2002) *Essential soil science: a clear and concise introduction to soil science*. Oxford: Malden, MA: Blackwell Science.
- Aubert, H. och Pinta, M. (1977). *Trace elements in soil*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company.
- Bradl, H. B. (2004) Adsorption of Heavy Metal Ions on Soils and Soils Constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 277, nr 1, ss 1–18.
- Brady, N., C. (1990). *The nature and properties of soils*. 10 uppl. New York: Macmillan.
- Crombie, K., Ondřej, M., Sohi, P S., Brownsort, P., och Cross, A. (2013) The Effect of Pyrolysis Conditions on Biochar Stability as Determined by Three Methods. *GCB Bioenergy* 5, nr 2, ss. 122–131.
- Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., Tan, X., Huang, X., Zeng, G., Zhou, L., och Zheng, B. (2016). Biochar to Improve Soil Fertility A Review. *Agronomy for Sustainable Development*. Vol. 36, nr 2.
- Elert, M., Eliaeson, K., Strandberg, J., Nilsson, S., Wadstein, E., Enell, A., Kleja, D. B. och Gustafsson, J. P. (2008) *Föroreningsspridning: tillämpning och utvärdering av metoder*. Stockholm: Naturvårdsverket (Rapport, 5834).
- Elert, M., Jones, C., Fanger, G., och Höglund, L., O. (2006) *Lakteter för riskbedömning av förorenade områden: huvudrapport och underlagsrapport 1a*. Stockholm: Naturvårdsverket.
- Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S. och Lehmann, J. (2012). Characterization of Biochars to Evaluate Recalcitrance and Agronomic Performance. *Bioresource Technology*. Vol. 114, ss 644–53.

- Eriksson, J., Dahlin, S., Nilsson, I. och Simonsson, M. (2011). *Marklära*. 1:1 uppl. Lund: Studentlitteratur.
- Gerrard, J. (2000) *Fundamentals of soils*. Routledge fundamentals of physical geography series. London: New York.
- Gustafsson, J. P., Tiberg, C., Edkymish, A. och Kleja, D. B. (2011). Modelling lead(II) sorption to ferrihydrite and soil organic matter. *Environmental chemistry*, nr 8, ss 485-492.
- Gustafsson, J. P. (2015). *Visual MINTEQ*. Tillgänglig: <https://vminteq.lwr.kth.se> [2019-02-23].
- Gustafsson, J. P., Persson, N. S., Kleja, D. B. (2016). Silver(I) Binding of Soil Are Different from Those of Isolated Humic Substances. *Environmental Science and Technolog.* Vol. 59, nr 14, ss 7453-7460.
- Hussain, M., Farooq, M., Nawaz, A., Al-Sadi, A. M., Zakari, M., Solaiman, S., Alghamis, U., M., Young, S. O., Kadambot H., M., S. (2016). Biochar for crop production: potential benefits and risks. *Journal of soil and sediment*. Vol. 17, nr 3, ss 685 – 716.
- International Biochar Initiative, IBI (2017). Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. Tillgänglig: https://www.biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final.pdf [2018-10-10].
- Kim, H. S., Kim, K. R., Kim, H. J., Yoon, J. H., Yang, J. E., Ok, Y. S., Owens, G. och Kim, K. H. (2015) Effect of Biochar on Heavy Metal Immobilization and Uptake by Lettuce (*Lactuca Sativa* L.) in Agricultural Soil. *Environmental Earth Sciences*. Vol. 74, nr 2, ss 1249–1259.
- Kleja, D. B., Elert, M., Gustaffson, J. P., Jarvis, N., Norrström, A. C. 2006. *Metallers mobilitet i mark*. 5536. Stockholm: Naturvårdsverket (Rapport, 5536).
- Lehmann, J. (2007) A handfull of carbon. *Nature*. Vol. 447, ss 143.
- Liu, Y., Yang, M., Wu, Y., Wang, H., Chen, Y. och Wu, W. (2011) Reducing CH₄ and CO₂ Emissions from Waterlogged Paddy Soil with Biochar. *Journal of Soils and Sediments*. Vol. 11, nr 6, ss 930–939.
- Löv, Å., Geert, C., Larsbo, M., Persson, I., Sjöstedt, C., Gustafsson, J. P., Boye, K., Kleja, D., B. (2018). Particle- and colloid-facilitated Pb transport in four historically contaminatet soil – Speciation and effect of irrigation intensity. *Applied geochemistry*. Vol. 96, ss 327 – 338.

- Mertens, J., och Smolders, E. Zinc. (2013) I *Heavy Metals in Soils*, redigerad av Alloway, B, J. 22, ss 465–493. Dordrecht: Springer Netherlands, ss 465–493.
- Mukome, F. N. D., Zhang, X., Silva, L. C. R., Six, J. och Parikh, S. J. (2013) Use of Chemical and Physical Characteristics To Investigate Trends in Biochar Feedstocks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61, nr 9, ss 2196–2204.
- Naturvårdsverket. (2018a). *Giftfri miljö. Sveriges miljömål*. Tillgänglig: <http://sverigesmiljomal.se/miljomalen/giftfri-miljo/> [2019-01-25].
- Naturvårdsverket. (2018b). *Lägesbeskrivning av arbetet med efterbehandling av förorenade områden 2017*. Tillgänglig: <https://www.naturvardsverket.se/upload/sa-mar-miljon/mark/forenade-omraden/lagesbeskrivning-20170413.pdf> [2019-02-01].
- Naturvårdsverket. (2002). *Sammanställning av lakteter för oorganiska ämnen*. Stockholm: Naturvårdsverket (Rapport, 5207).
- Naturvårdsverket. (2009). *Riskbedömning av förorenade områden*. Bromma: Naturvårdsverket (Rapport, 5977).
- Naturvårdsverket. (2019). *25 000 förorenade områden kartlagda och riskklassade*. Tillgänglig: <https://www.naturvardsverket.se/Miljoarbete-i-samhallet/Miljoarbete-i-Sverige/Uppdelat-efter-omrade/Forenade-omraden/Finansiering-av-efterbehandling/Resultat-av-Naturvardsverkets-anslag-for-efterbehandling-av-mark/25-000-forenade-omraden-kartlagda-och-riskklassade/> [2019-02-23].
- Oorts, K. (2013) Copper. I *Heavy Metals in Soils*, redigerad av Brian J. Alloway. Dordrecht: Springer Netherlands, ss 367–369.
- Qian, T., Wang, Y., Fan, T., Fang, G., och Zhou, D. (2016). A New Insight into the Immobilization Mechanism of Zn on Biochar: The Role of Anions Dissolved from Ash. *Scientific Reports*. Vol. 6, nr 1.
- Rawal, A., Joseph, S. D., Hook, J. M., Chia, C. H., Munroe, P. R., Donne, S., Lin, Y., Davi, P., Mitchel, D. R. G., Pace, B, Hovrat, J., Webber, J. B. W. (2016) Mineral-Biochar Composites: Molecular Structure and Porosity. *Environmental Science & Technology*. Vol. 50, nr 14, ss 7706 - 7714.
- Saha, J. K., Rajendiran, S., Coumar, M. V., Dotaniya, M. L., Samaresh, K., och Ashok, K. P. (2017). Major Inorganic Pollutants Affecting Soil and Crop Quality. I *Soil Pollution - An Emerging Threat to Agriculture*. Singapore: Springer Singapore. ss 75 - 104.

- Salam, A., Bashir, S., Khan, I., Rizwan, S., M., Chhajro, A., M., Feng, X., Zhu, J. och Hu, H. (2018). Biochars Immobilize Lead and Copper in Naturally Contaminated Soil. *Environmental Engineering Science*. Vol. 35, nr 12.
- Sjöstedt, C., Löf, Å., Olivecrona, Z., Boye, K., och Kleja, D. B. (2018). Improved Geochemical Modeling of Lead Solubility in Contaminated Soils by Considering Colloidal Fractions and Solid Phase EXAFS Speciation. *Applied Geochemistry*. Vol. 92, ss 110–120.
- SGI, Statens geotekniska institut. (2018). *Förorenade områden - SGI*. Tillgänglig: <http://www.swedgeo.se/sv/kunskapscentrum/om-geoteknik-och-miljogeoteknik/geoteknik-och-markmiljo/fororenade-omraden/> [2019-02-11]
- SGI, Statens geotekniska institut. (u.å). *Miljölaboratoriet SGI -En beskrivning av våra laboratorietester*. Tillgänglig: <http://www.swedgeo.se/globalassets/publikationer/ovrigt/pdf/sgi-miljolab.pdf>. [2019-01-27]
- SMHI. (2017). *Koldioxidhalten i atmosfären når nya rekordnivåer | SMHI*. Tillgänglig: <https://www.smhi.se/forskning/forskningsnyheter/koldioxidhalten-i-atmosfaren-nar-nya-rekordnivaer-1.126788> [2019-02-15]
- Steinnes, E. Lead. (2013) I *Heavy Metals in Soils*, redigerad av Brian J. Alloway, 22. Dordrecht: Springer Netherlands, ss 395–409.
- Tiberg, C., Kumpiene, J., Gustafsson, J. P., Marsz, A., Persson, I., Mench, M., och Kleja, D., B. (2016) Immobilization of Cu and As in Two Contaminated Soils with Zero-Valent Iron – Long-Term Performance and Mechanisms. *Applied Geochemistry*. Vol. 67, ss 144 -152.
- Tiberg, C., Sjöstedt, C., Gustafsson, J. P. (2018). Metal sorption to spodosol Bs horizon: Organic matter complexes predominate. *Chemosphere*, nr 196, ss 556 – 565.
- Venegas, A., Rigol, A och Vidal, M. (2016) Changes in Heavy Metal Extractability from Contaminated Soils Remediated with Organic Waste or Biochar. *Geoderma*. Vol. 279, ss 132–140.
- Wagner, A., och Kaupenjohann., M. (2014) Suitability of Biochars (Pyro- and Hydrochars) for Metal Immobilization on Former Sewage-Field Soils. *European Journal of Soil Science*. Vol. 65, nr 1, ss 139–48.
- Wang, S., och Luo, Z. (2016) *Pyrolysis of Biomass*. Berlin, Boston: De Gruyter.

- Wiklander, L. (1964). Cation and Anion Exchange Phenomena. I *Chemistry of the soil*, 2 uppl., New Yourk, USA: Reinhold publishing corporation, ss 163–204.
- Wu, H, Che, X., Ding, Z., Hu, X., Creamer, A. E., Chen, H., och Gao, B. (2016) Release of Soluble Elements from Biochars Derived from Various Biomass Feedstocks. *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 23, nr 2, ss 1905–1915.
- Yavari, S., Malakahmad, A., och Sapari, N. B. (2015). Biochar Efficiency in Pesticides Sorption as a Function of Production Variables—a Review. *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 22, nr 18, ss 13824–18341.
- Young, S. D. (2013). Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils. I *Heavy Metals in Soils*, 22. Redigerad av Brian J. Alloway. Dordrecht: Springer Netherlands, ss 51-95.
- Zama, E. F., Arp, H. P. H., Sun, G. X., Yuan, H., Y., Zhu, Y., G. och Reid, B., J. (2018) Advances in research on the use of biochar in soil for remediation: a review. *Journal of soil and sediment*. Vol 18, nr 7, ss 2433-2450.
- Zhang, W., Mao, S., Chen, H., Huang, L. och Qiu, R. (2013). Pb(II) and Cr(VI) Sorption by Biochars Pyrolyzed from the Municipal Wastewater Sludge under Different Heating Conditions. *Bioresource Technology*. Vol. 147, nr 11, ss 545–52.
- Zhou, Z., Xu, Z., Feng, Q., Yao, D., Yu, J., Wang, D., Lv, S., Liu, Y., Zhou, N. och Zhong, M. (2018). Effect of Pyrolysis Condition on the Adsorption Mechanism of Lead, Cadmium and Copper on Tobacco Stem Biochar. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 187, ss 996–1005.
- Yuan, J., Xu, R., Zhang, H. (2011). The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*. Vol. 102, nr 3, ss 3488 – 3497.

BILAGOR

A. LAKTESTER

Tabell A.1 Skaktider i pilotstudie och pH-beroende laktest

Jord/Biokol	Skaktid (h)
Pilotstudie	
Referensjorden	24
1A	24
1B (exklusive provrör 6)	24
1B (endast provrör 6)	63
2A	63
2B	63
3A	24
3B	24
2A:BC	65
2B:BC	26
pH-beroende laktest	
Referensjorden	119
1A	117
1B	117
2A	117
2B	117
3A	119
3B	119
1A:BC	119
2A:BC	115
2B:BC	115

Tabell A.2 Tid för åldrande av jordar, i kyl.

Jord	Tid i kyl (dagar)
Referensjorden	16
1A	15
1B	23
2A	21
2B	21
3A	21
3B	23

Tabell A.3 Tillförda massor, koncentrationer och volymer till provrören i det pH-beroende lakteten.

Jordnamn	Provrör	Jord (g)	Vatten (g)	HNO ₃ (mM)	NaNO ₃ (mM)	NaNO ₃ (g)
Ref.	1	6,119	90	0	10	4,2496
	2	6,119	85	5	10	4,2496
	3	6,120	75	15	10	4,2496
	4	6,121	60	30	10	4,2496
	5	6,120	45	45	10	4,2496
	6	6,120	25	65	10	4,2496
1A	1	6,121	90	0	10	4,2511
	2	6,120	85	5	10	4,2511
	3	6,121	75	15	10	4,2511
	4	6,119	60	30	10	4,2511
	5	6,120	45	45	10	4,2511
	6	6,120	25	65	10	4,2511
1B	1	6,121	90	0	10	4,2511
	2	6,122	85	5	10	4,2511
	3	6,122	75	15	10	4,2511
	4	6,122	60	30	10	4,2511
	5	6,121	45	45	10	4,2511
	6	6,119	25	65	10	4,2511
2A	1	6,120	90	0	10	4,2496
	2	6,119	85	5	10	4,2496
	3	6,121	75	15	10	4,2496
	4	6,121	60	30	10	4,2496
	5	6,119	45	45	10	4,2496
	6	6,119	25	65	10	4,2496
2B	1	6,119	90	0	10	4,2496
	2	6,119	85	5	10	4,2496
	3	6,121	75	15	10	4,2496
	4	6,119	60	30	10	4,2496
	5	6,119	45	45	10	4,2496
	6	6,119	25	65	10	4,2496
3A	1	6,121	90	0	10	4,2496
	2	6,121	85	5	10	4,2496
	3	6,119	75	15	10	4,2496
	4	6,120	60	30	10	4,2496
	5	6,121	45	45	10	4,2496
	6	6,122	25	65	10	4,2496
3B	1	6,121	90	0	10	4,2511
	2	6,120	85	5	10	4,2511
	3	6,120	75	15	10	4,2511
	4	6,120	60	30	10	4,2511
	5	6,119	45	45	10	4,2511
	6	6,121	25	65	10	4,2511

							Metallösning (mL)
2A:BC	1	5,000	89	0	10	4,2496	1
	2	5,002	79	10	10	4,2496	1
	3	5,003	74	15	10	4,2496	1
	4	5,001	59	30	10	4,2496	1
	5	5,001	49	40	10	4,2496	1
	6	4,999	39	50	10	4,2496	1
2B:BC	1	5,003	89	0	10	4,2496	1
	2	4,997	79	10	10	4,2496	1
	3	4,997	74	15	10	4,2496	1
	4	4,998	59	30	10	4,2496	1
	5	4,999	49	40	10	4,2496	1
	6	4,998	39	50	10	4,2496	1
1A:BC	1	5,000	89	0	10	4,2496	1
	2	5,001	79	10	10	4,2496	1
	3	4,997	69	20	10	4,2496	1
	4	4,999	59	30	10	4,2496	1
	5	5,001	39	50	10	4,2496	1
	6	5,003	19	70	10	4,2496	1

B. JORDARNAS OCH BOKOLETS INNEHÅLL

Tabell B.1 Jordarnas innehåll. Tabellen fortsätter på nästa sida.

Prov	Helsingborg (NSR AB) <2mm	Helsingborgsjord + Inblandning 3% 1.A Biokol Högdalen	Helsingborgsjord + Inblandning 3% 1.B Biokol Garden Waste	Helsingborgsjord + Inblandning 3% 2.A Wood chips 500 grader	Helsingborgsjord + Inblandning 3% 2.B Wood chips 600 grader
Resultat					
Ca	82,2	82.6	82.3	82.3	81,9
Sb	16	19	32	22	21
Mo	4,6	6,6	6,6	5,7	6,7
As	17	15	17	15	16
Ba	500	630	590	570	580
Pb	490	420	390	550	570
Cd	3,6	2,8	3,1	2,8	3
Co	12	9.2	9,9	9,7	9,5
Cu	2200	1800	2100	2600	1700
Cr	53	50	51	55	63
Hg	0.37	0.42	0,58	0,4	0,44
Ni	49	42	47	47	47
V	51	50	51	51	51
Zn	3000	2600	2600	2800	2700
C	3.5				
TIC	0,4				
TOC	3,1				
pH	7,8	7,7	7,7	7,7	7,7

Helsingborgsjord + Inblandning 3% 3.A Biochar from grain husk		Helsingborgsjord + Inblandning 3% 3.A mixed with miscanthus		Enhet	Mätosäkerhet	Metod
82.7	82.3	%	10%	SS-EN 12880:2000		
20	29	mg/kg Ts	15%	ISO 11466/EN13346 mod. / ICP-MS (Kungsv.)		
5,6	5,6	mg/kg Ts	15%	ISO 11466/EN13346 mod. / ICP-MS (Kungsv.)		
16	17	mg/kg Ts	25%	EN ISO 11885:2009 / SS 028311 utg 1		
630	560	mg/kg Ts	25%	EN ISO 11885:2009 / SS 028311 utg 1		
480	420	mg/kg Ts	25%	EN ISO 11885:2009 / SS 028311 utg 1		
22	2,9	mg/kg Ts	25%	EN ISO 11885:2009 / SS 028311 utg 1		
9,6	10	mg/kg Ts	25%	EN ISO 11885:2009 / SS 028311 utg 1		
2400	2100	mg/kg Ts	25%	EN ISO 11885:2009 / SS 028311 utg 1		
51	58	mg/kg Ts	25%	EN ISO 11885:2009 / SS 028311 utg 1		
0,39	0.39	mg/kg Ts	20%	SS028311mod/SS-EN ISO17852mod		
44	53	mg/kg Ts	25%	EN ISO 11885:2009 / SS 028311 utg 1		
h54	53	mg/kg Ts	25%	EN ISO 11885:2009 / SS 028311 utg 1		
2700	2700	mg/kg Ts	25%	EN ISO 11885:2009 / SS 028311 utg 1		
		% Ts	10%	EN 13137:2001		
		% Ts	10%	SS-EN 13137:2001 metodappl. A		
		% Ts	15%	SS-EN 13137:2001 metodappl. A		
7,6	7,7					

Tabell B.2 Kolloidalt järn i jordarna, beräknade utifrån skillnaden i membran- och ultrafilter

pH	1A	1B	2A	2B	3A	3B	Ref
3,6–3,7	-	-	-	-	-	-	-
4,1–4,4	-	-	-	-	-	-	-
5,5–5,8	-	-	-	-	0,00049	-	-
6,6–6,9	0,004	0,0057	0,0077	0,004	0,028	0,0027	0,0019
7–7,4	1,8	0,7	0,4	0,8	0,3	6,4	5
7,2–7,7	9	5	4	12	3	4	14

Tabell B.3

Parameter	Mätmetod
Halten aska	Analog DIN 51719:1997–07
Halten karbonat	DIN 51726:2004–06
O/C-kvot	DIN 51733: 2016–04 och DIN 51732: 2014–07
Specifik yta	DIN 66137/DIN ISO 9277
Cu	DIN EN ISO 17294–2: 2005–02
Pb	DIN EN ISO 17294–2: 2005–02
Zn	DIN EN ISO 17294–2: 2005–02

C. MODELLERING

Tabell C.1 Indata till modellering av löslighet i referensjorden

pH	Ca (mg/l)	Fe (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (µg/l)	Al (µg/l)	Ba (µg/l)	Cd (µg/l)	Co (µg/l)
7,62	270	0,002	16	13,6	267	29,5	57,2	0,565	0,432
7,21	428	0,002	18,5	17	295	7,2	74,9	2,58	0,672
6,67	619	0,002	20,7	20,5	302	12,2	92	9,98	12,2
5,66	795	0,0653	26,2	28	312	446	84,1	59,5	162
4,14	782	85,6	26,1	32,5	262	31600	76,2	92,2	204
3,70	877	251	28,8	46	269	91300	133	109	256

Tabell C.2 Indata till modellering av löslighet i referensjorden (fortsättning)

pH	Cu (µg/l)	Mn (µg/l)	Ni (µg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	DOC (mg/l)	SO4 (mg/l)	F- (mg/l)	Cl- (mg/l)	NO3- (mmolal)
7,62	125	70,2	9,67	20	125	2,61	586	0,7	6,05	10
7,21	125	497	67,5	20	125	2,7	525	0,485	5,46	15
6,67	125	5090	258	20	125	2,89	526	0,365	5,63	25
5,66	125	13700	719	20	125	2,62	439	0,448	5,49	40
4,14	125	16200	912	20	125	3,68	436	3,9	5,76	55
3,70	125	17800	1260	20	125	4,99	387	3,38	5,24	75