

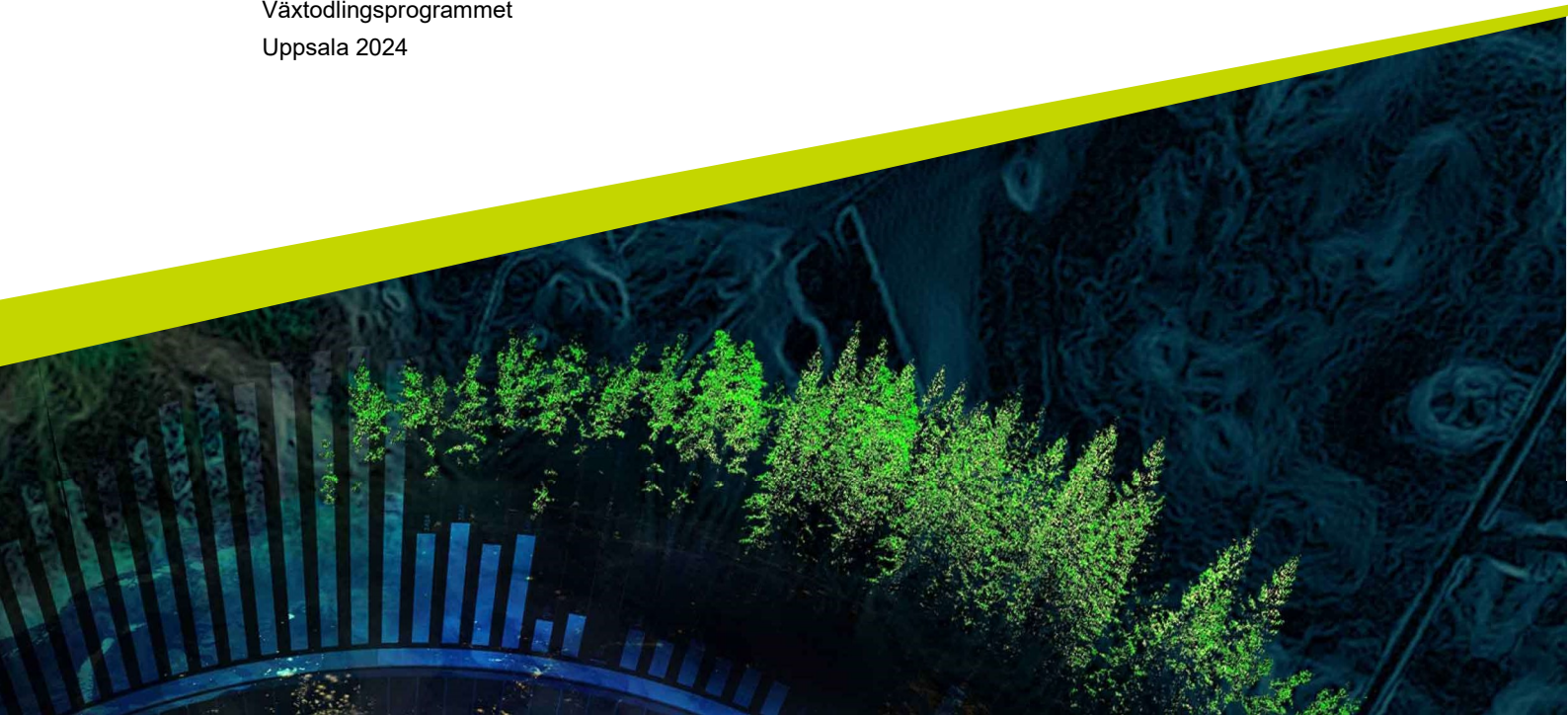


Tungmetallhalt i jordbruksgrödor efter tillförel av biokol till åkermark

Content of heavy metals in agricultural crops after the addition of biochar to farmland

Kirsti Veldman

Examensarbete/Självständigt arbete • 15 hp
Sveriges lantbruksuniversitet, SLU
Institutionen för växtproduktionsekologi
Växtodlingsprogrammet
Uppsala 2024



Tungmetallhalt i jordbruksgrödor efter tillförel av biokol till åkermark

Content of heavy metals in agricultural crops after addition of biochar to farmland

Kirsti Veldman

Handledare: Sigrun Dahlin, SLU, Institution för växtproduktionsekologi
Cecilia Palmborg, SLU, Institutionen för växtproduktionsekologi
Examinator: Martin Weih, SLU, Institution för växtproduktionsekologi

Omfattning: 15 hp
Nivå och fördjupning: G2E
Kurstitel: Självständigt arbete i Biologi
Kurskod: EX0894
Program/utbildning: Växtodlignsprogrammet
Kursansvarig inst.: Institutionen för växtproduktionsekologi
Utgivningsort: Uppsala
Utgivningsår: 2024

Nyckelord: Biokol, Bly, Kadmium, Koppar, Tungmetaller, Kadmium, Zink

Sveriges lantbruksuniversitet

Fakulteten för naturresurser och jordbruksvetenskap
Institutionen för växtproduktionsekologi

Sammanfattning

För att säkra en hållbar matproduktion behöver mark och grödor vara fria från toxiskt höga halter tungmetaller, samtidigt som de essentiella metallerna behöver finnas tillgängliga i tillräcklig mängd. De tungmetaller som behandlas i denna uppsats är de icke-essentiella tungmetallerna kadmium och bly samt de essentiella tungmetallerna koppar och zink. Bara en liten andel av tungmetaller i marken är växttillgängliga; lösta i markvätskan och upptagbara för växtrötter. Den största andelen är bunden till lermineral, organiskt material eller som komplex med olika negativa joner som är mer eller mindre lösliga. För att minimera toxiska halter tungmetaller hos grödor undersöks huruvida biokol kan bidra till en minskad halt av tungmetaller i växter. Biokol är material gjort på pyrolyserat organiskt material, exempelvis trä, gödsel eller slam. Beroende på biokolets substrat, pyrolysmetod och pyrolystemperatur kan biokolet mer eller mindre effektivt binda tungmetaller till ytan. Detta sker på grund av biokolets höga pH, höga CEC, stora specifika yta och stora mängd funktionella grupper som kan bilda komplex. I denna uppsats sammanställs studier från Europa och Kanada där man undersökt tungmetallhalten i grödor efter tillsats av biokol. Dessutom har data från ett fältförsök i Umeå använts för att undersöka tungmetallhalten i vete och korn efter tillförsel av biokol utan eller i kombination med ammoniumsulfat. Resultatet från litteraturstudien visar att halten av kadmium och bly minskade signifikant i grödorna efter biokoltillsats, med undantag för några studier där ingen signifikans hittades för någon behandling. Fältförsöket visade liknande trender, men utan signifikanta skillnader mellan behandlingarna med avseende på biokol. Minskningen i upptaget av tungmetallerna sker för att biokolet höjer jordens pH och CEC. Dessutom bidrar biokolets yta med olika anjoner, såsom karbonater och sulfater, som binder kadmium och bly och gör dem otillgängliga för växten. För zink och koppar fanns en större variation i resultaten, ibland togs det upp signifikant mer och ibland signifikant mindre av dessa metaller efter biokoltillsats. Anledningar till ökad halt kan vara biokolets vattenhållande förmåga eller bildning av lösliga salter med dessa metaller. I fallen då zink och koppar minskade finns det risk för brist av dessa metaller i marklösningen, alltså i markens växttillgängliga pool, och biokoltillförsel kan därmed leda till brist av dessa essentiella näringsämnen i växten. För framtida studier är det av betydelse att se hur biokolets egenskaper verkar över längre tid i marken, hur biokoltillsats påverkar upptaget av tungmetaller i jordar med högre andel ler och med biokol baserat på slam och halm istället för trä.

Nyckelord: Biokol, Bly, Kadmium, Koppar, Tungmetaller, Zink

Abstract

To ensure a sustainable food supply, crops and soil must be free from toxic levels of heavy metals, while the essential metals must still be available for the crops. The heavy metals discussed in this essay are the non-essential heavy metals cadmium and lead, and the essential heavy metals zinc and copper. Only a small percentage of the heavy metal content in the soil is available to plants, meaning they are solved in the soil solution and available for plant roots. The majority is bound to clay particles, organic matter, or in complexes with anionic compounds which are more or less soluble. To minimize toxic levels of accumulated heavy metals in crops the effects of adding biochar to soil have been studied. Biochar is a material made of pyrolyzed organic material such as woodchips, manure or sludge. The biochar will, to different extents, bind heavy metals depending on the pyrolysis feedstock, method and temperature. This is because of biochar's high pH, high CEC, large surface area and a high quantity of charged functional groups on the surface of the biochar. In this essay, studies on the uptake of heavy metals in crops after adding biochar to the soil in Europe and Canada have been compiled to understand the effect of biochar on plant heavy metal uptake and content. Additionally, data from a field trial in Umeå has been used to study the uptake of heavy metals in wheat and oats after adding biochar to the soil. The biochar was either added without or in combination with ammonium sulfate. The results from the literary study show that the concentration of cadmium and lead in crops was generally significantly lowered when biochar was added to the soil, although a few studies found no significance at all. The field study showed similar trends, but no statistically significant differences regarding biochar were found. The increase of pH, CEC and addition of anions, such as carbonates and sulfates, have shown to bind these heavy metals and make them unavailable to the crops. For zinc and copper, a broader variety in results were found. Sometimes there was a significant increase and sometimes a significant decrease in the crops after adding biochar to the soil. The reason for this may be the biochar's high water holding capacity and the formation of easily soluble salts with these metals. In the cases where zinc and copper decreased in plants, there is a risk of deficiency of these essential nutrients. Future studies would be meaningful to see how the biochar's properties evolve over time in the soil, how adding biochar to clay soils, or biochar made of sludge and straw instead of wood, affects the uptake of heavy metals in crops.

Keywords: Biochar, Cadmium, Copper, Heavy Metals, Lead, Zinc

Innehållsförteckning

1.	Inledning	7
1.1	Introduktion	7
1.2	Syfte	10
1.3	Frågeställningar	10
1.4	Hypotes	10
1.5	Bakgrund.....	11
	1.5.1 Biokol	11
	1.5.2 Biokolets affinitet.....	13
	1.5.3 Tungmetallers bindning/löslighet i marken	13
	1.5.4 Växternas upptag av tungmetaller.....	15
	1.5.5 Kadmium.....	15
	1.5.6 Bly.....	16
	1.5.7 Koppar	17
	1.5.8 Zink	17
1.6	Fältförsök Röbbäcksdalen	18
2.	Material och metod	19
2.1	Litteraturstudie	19
2.2	Fältförsök Röbbäcksdalen	20
	2.2.1 Etablering och skötsel.....	20
	2.2.2 Skörd och provpreparering	21
	2.2.3 Kemisk analys.....	21
	2.2.4 Statistisk analys	22
3.	Resultat	23
3.1	Kadmium	26
3.2	Bly	27
3.3	Koppar.....	28
3.4	Zink	29
3.5	Resultat Röbbäcksdalen	30
	3.5.1 Vete.....	30
	3.5.2 Havre	32
4.	Diskussion	33
4.1	Metoddiskussion	33
4.2	Effekten av biokol på växtupptag av kadmium och bly	35
4.3	Effekten av biokol på växtupptag av koppar och zink.....	37
4.4	Fältförsök Röbbäcksdalen	39
4.5	Framtida studier	40
5.	Referenser	41

1. Inledning

1.1 Introduktion

För att säkra en hållbar matproduktion i Europa och världen krävs friska jordar, det vill säga jordar som kan brukas hållbart och samtidigt leverera höga, näringsrika skördar. Enligt EU's Proposed Mission (Veerman et al. 2020) ska 75% av Europas mark vara frisk. En frisk mark innebär att marken genom människans brukande ska kunna producera näringsrik och säker mat, lagra och reglera vatten och kol, ha god näringscirkulation och låg halt föroreningar, samt att människan ska bevara och skydda biodiversitet. Föroreningar som nämns innefattar de höga halter av tungmetaller som är toxiska för växten och/eller människan. Industrier och intensivt jordbruk har ökat halterna bioackumulerade tungmetaller (Scutarasu & Trincă 2023) varav kadmium, bly, zink och koppar är de som kommer att studeras i denna uppsats.

Tungmetaller är metaller som har en densitet över 5 g/cm^3 . Vissa av dessa är essentiella näringsämnen men kan vid för höga koncentrationer bli toxiska för växter. Tungmetaller som är essentiella näringsämnen för växter är mangan (Mn), koppar (Cu), zink (Zn), och molybden (Mo). Några av de tungmetaller som inte har påvisat någon livsnödvändig funktion för växter och redan vid låga koncentrationer är toxiska är kadmium (Cd), bly (Pb) och kvicksilver (Hg) (Eriksson et al. 2011). För människa och djur tar njurarna skada vid förhöjda kadmiumhalter medan förhöjda blyhalter påverkar nervsystemet negativt (Livsmedelsverket 2024). Koppar och zink är essentiella för människor liksom växter. Brist kan ge anemi, blodbrist eller störd hjärnfunktion medan långvarigt högt intag av koppar kan leda till leverskador. Zinkbrist leder istället till hämrad tillväxt och utveckling hos barn medan det hos vuxna leder till hudförändring samt försämrad sårhäkning och aptit. För höga halter av zink i födan anses inte vara toxiskt för människor då det ej lagras i kroppen. Däremot kan tillfälliga höga halter leda till kräkningar (Nordic Council of Ministers 2023).

Den största delen av tungmetaller i marken kommer från vittrat modermaterial. Föroreningar från exempelvis industrier i form av atmosfärisk deposition (Eriksson et al. 2011), samt olika gödselmedel har bidragit till ackumulering av tungmetaller i jorden (Alengebawy et al. 2021). Särskilt gödsling med fosforgödselmedel, kalkning och rötresten över lång tid bidrar till att kadmium, koppar och zink ackumuleras i jorden. I Sverige har man under lång tid gödslat

med fosforgödselmedel som varit rikt på kadmium. Idag gödslas det mer med apatitbaserade fosforgödselmedel med lägre kadmiumhalt (Eriksson et al. 2011) och det är förbjudet att sprida mer än 100 g kadmium per ton fosfor (Kemikalieinspektionen 2024). Atmosfärisk deposition, främst från luftmassor från centrala Europas industrier, idag den största bidragande antropogena faktorn till kadmium och bly i svensk åkermark (Eriksson et al. 2011).

Kadmium är skadligt för växten vid koncentrationer från 3 mg kg^{-1} ; då inhiberar metallen koldioxidfixering, vilket minskar fotosyntesaktiviteten, ökar osmotisk stress och producerar reaktiva syreradikaler (ROS) (Ismael et al. 2019). Dessutom minskar upptaget av essentiella näringsämnen som zink och järn när större mängder kadmium tas upp av växten (Haider et al. 2021). Bly medför liknande problem från 30 mg kg^{-1} (Kabata et al. 2010) då olika enzymsynteser för fotosyntes och metabolism inhiberas, vilket i sin tur leder till att fotosyntes- och respirationshastigheten minskar (Collin et al. 2022). Följden blir en sämre tillväxt och skörd.

Zink och koppar tillförs medvetet i fodermedel till animalier och när stallgödsel hamnar på åkermarken tillförs dessa essentiella näringsämnen (Eriksson et al. 2011). På rena växtodlingsgårdar finns istället en risk för koppar- och zinkbrist om då den skördade zinken och kopparn ej återförs. Eftersom zink påverkar fotosyntesen och tillväxthormoner leder zinkbrist till hämmad växt (små plantor och blad), försämrad fruktsättning och ökad frostkänslighet (Jordbruksverket 2003). Kopparbrist (mellan $2\text{-}5 \text{ mg kg}^{-1}$) leder likt zinkbrist (mellan $10\text{-}20 \text{ mg kg}^{-1}$) till försämrad tillväxt, fruktsättning och ökad frostkänsligheten men bidrar också till försämrad förvedning av olika organ i växten (Kabata et al. 2010, Chen et al. 2022). För höga halter av zink (från 100 mg kg^{-1}) och koppar (från 20 mg kg^{-1}) leder istället till toxiska effekter (Kabata et al. 2010). Toxiska halter koppar leder till försämrad rottillväxt som i sin tur leder till minskad förmåga för växten att ta upp vatten och näring (Chen et al. 2022). Dessutom kan hög mängd koppar i marken leda till att fosforupptag inhiberas och upptaget av kväve minskar. För höga halter av koppar påverkar även fotosyntesen negativt på grund av störningar i tylakoid- och kloroplastmembran som leder till bildning av ROS. Denna konsekvens samt försämrad rottillväxt gäller även för zinktoxicitet (Balafrej et al. 2020).

Effekterna av för höga halter av tungmetaller beror som nämnt på vilken metall det gäller, men generellt leder för höga koncentrationer till förändring av permeabilitet i cellmembran, konkurrens om/upptag av bindningsställen i reaktioner och/eller metaboliter och affinitet till exempelvis fosfat i ADP och ATP (Kabata-Pendias 2010). Alla dessa faktorer påverkar i sin tur livsviktiga system

för växter som fotosyntesen, upptag av andra näringsämnen (synergistiskt eller antagonistiskt) och respiration. Toxiciteten beror på proportionerna mellan tungmetallerna och andra joner.

För att varken växten, miljön eller människan ska ta skada av för höga (eller låga) halter tungmetaller finns det olika gränsvärden (tabell 1).

Tabell 1: Gränsvärden för metallhalter i åkermark vid användning av avloppsslam (Statens Naturvårdsverk 1994), halter för brist och toxicitet (Kabata-Pendias 2010), gränsvärden för halter i livsmedel (Europeiska Unionen 2023) och påvisad tillräcklig halt i växande gröna delar av grödor (Jordbruksverket 2003).

Metall	Gränsvärde åkermark (mg kg ⁻¹ TS)	Gränsvärden EU (mg kg ⁻¹)	Toxicitet (mg kg ⁻¹)	Brist (mg kg ⁻¹)	Tillräcklig halt (mg kg ⁻¹ TS)
Kadmium	0,4	0,10*	5-30	-	-
Bly	40	0,20**	30-300	-	-
Koppar	40	-	20-100	2-5	5-15
Zink	75	-	100-400	10-20	30-200

*spannmål (som ej är ämnade för destillattillverkning). Korn och råg har gräns på 0,050 mg kg⁻¹, **spannmål

För att minska tungmetallhalten i odlade grödor och minska tungmetalltoxiciteten i mark förespråkar en del forskare biokoltillförsel (Guo et al. 2024). Biokol, som bildas genom pyrolys av organiskt material, har påvisats kunna binda tungmetaller i marken vilket gör dessa otillgängliga för växten. I denna uppsats kommer just grödornas tungmetallshalt (kadmium, bly, koppar och zink) efter tillförsel av biokol att undersökas.

1.2 Syfte

Tungmetaller kan både vara essentiella näringsämnen (zink och koppar) och/eller leda till toxicitet i växten vid förhöjda koncentrationer. Syftet med studien är att utifrån befintlig relevant litteratur och resultat från en pågående fältstudie i Umeå undersöka hur tungmetallhalten i grödor som är relevanta för odling i tempererade klimatförhållanden varierar vid tillsats av biokol till jordarter relevanta för Nordeuropa.

1.3 Frågeställningar

- Hur påverkas halten kadmium, bly, zink och koppar i Nordeuropas vanliga jordbruksgrödor efter tillförsel av biokol till åkermark?
- Hur varierar upptaget med avseende på om tungmetallen är ett essentiellt näringsämne eller ej?

1.4 Hypotes

Författarens hypotes är att biokoltillsats kommer att minska tungmetallhalten i grödorna eftersom biokolets pH-höjande egenskaper gör tungmetallerna mindre vattenlösliga (och därmed mindre växttillgängliga). Dessutom bidrar biokolet till många negativt laddade ytor (ytor med negativa funktionella grupper) som kan tänkas binda in de metallkationerna.

Författarens hypotes är att metallens kemiska egenskaper (exempelvis metallens storlek och laddning) har större betydelse än om metallen är essentiell eller ej. Det är nämligen detta som kan påverka metallens bindningsförmåga till biokolets yta. Kanske att växterna har mekanismer för att ta upp koppar och zink när de är svårtillgängliga vilket gör att de inte påverkas lika mycket av biokoltillsats.

1.5 Bakgrund

1.5.1 Biokol

Biokol är ett material som har många fördelaktiga egenskaper såsom hög porositet (och därmed stor vattenhållande förmåga), stor specifik yta med funktionella grupper som leder till högt CEC samt högt pH (jämfört med svenska jordar som har ett pH mellan 5,6-7,1 (Eriksson 2021)) då biokol har vanligtvis ett pH runt 8 (Alkharabsheh et al. 2021). Biokol framställs genom att biomassa förbränns (300-700 °C) i nästan eller helt syrefri miljö, så kallad pyrolys (Lehmann & Joseph 2009). Processen är lik träkolframställning men kolet är ämnat att spridas på mark och förbättra markens produktivitet. Biokolets egenskaper påverkas av vilken sorts av organiskt material som pyroliseras, vilken typ av pyrolys som utförs och pyrolysens temperatur.

Den viktigaste faktorn som påverkar biokolets egenskaper är vilken sorts biomassa som pyroliseras. Exempel på olika substrat är växtmaterial/rester, trä, stallgödsel och organiska restprodukter från industri (Ippolito 2020). Exempelvis har biokol gjort på stallgödsel eller växtrester högre andel näringsämnen, högre pH och färre stabila kolföreningar än biokol gjort på trä (Alkharabsheh et al. 2021). Biokolets alkalinitet beror främst på ask-innehållet (Bandara et al. 2021). Eftersom olika föreningar bryts ner vid olika temperaturer kommer andelen av olika komponenter och temperaturen påverka biokolets fysiska och kemiska struktur (Lehmann & Joseph 2009). Biomassan är även det som har störst påverkan på katjonbyteskapaciteten (CEC). Exempelvis konstaterade Zama et al. (2017) att biokol gjort på fjäderfägödsel har cirka 3–5 gånger så hög CEC som biokol gjort på boveteskal. Eftersom antalet negativa laddningar ökar med ökat pH leder detta till en ökning CEC (Eriksson et al. 2011).

Olika typer av pyrolys påverkar också biokolets egenskaper (Alkharabsheh et al. 2021). De 4 övergripande typerna av pyrolys är långsam pyrolys, snabb pyrolys, gasifiering och torrefiering. Produkterna är syntesgas (kolmonoxid och vätgas), biokol och bioolja i olika förhållanden. Högre temperatur och uppvärmningshastighet leder till lägre andel biokol och högre andel bioolja och syntesgas (tabell 2)

Tabell 2: Översikt över olika former av pyrolys, pyrolystemperatur, uppvärmningshastighet och produkternas andel (Alkharabsheh et al. 2021)

Typ av pyrolys	Temperatur	Uppvärmningshastighet	Produkter
Långsam pyrolys	300–800 °C	0-10 °Cs ⁻¹	35-45% Biokol 25-35% Bioolja 20-30% Syntesgas
Snabb pyrolys	350-1000 °C	17 °Cs ⁻¹	5-20% Biokol 10-20% Bioolja 50-60% Syntesgas
Gasifiering	700-1000 °C	5-100 °Cs ⁻¹	5% Biokol 10% Bioolja 85% Syntesgas
Torrefiering	Först 160-180 °C, sedan 200–300 °C	<1 °Cs ⁻¹	70% Biokol 5 % Bioolja 5-10% Syntesgas

En annan indelning av olika sorters pyrolys är långsam, medel och snabb pyrolys där snabb pyrolys innebär snabb uppvärmningshastighet under kort tid (max en minut) medan långsam pyrolys innebär långsammare uppvärmningshastighet mellan 30 min upp till tre timmar (Shaaban et al. 2014).

Under pyrolysen bryts kemiska bindningar och det bildas nya funktionella grupper som nitro-, metyl-, hydroxyl- och karboxylgrupper (Alkharabsheh et al. 2021). Avgörande för vilka föreningar som bryts ner och vilka funktionella grupper som bildas är pyrolystemperaturen. Andelen hemicellulosa, cellulosa och lignin i biomassan har betydelse då dessa kräver olika temperaturer för att brytas ner (200-260°C, 240-350°C respektive 280-500°C) (Lehmann & Joseph 2009). Vid ökande temperatur minskar andelen protonerbara grupper (formyl-, karboxyl- och hydroxylgrupper), därmed ökar biokolets alkalinitet (Alkharabsheh et al. 2021).

Katjonbyteskapaciteten minskar något med ökad temperatur men varierar mer beroende på vilken biomassa som pyroliseras (Zama et al. 2017). Biokolets specifika yta ökar något med ökad temperatur då evaporerande organiska föreningar lämnar porer efter sig (Shaaban et al. 2014). Yuan et al. (2019) konstaterade även att kinin-, ester-, och aldehydgrupper ökade vid långsam pyrolys jämfört med snabb pyrolys vid samma pyrolystemperatur men att

hydroxylgruppernas förekomst var större vid snabb pyrolys. Skillnad i pyrolystemperaturen orsakar alltså skillnader i biokolets kemiska och fysiska struktur (Zama et al. 2017). Det är detta samt förekomsten av oorganiska komponenter (karbonater, fosfater) som bestämmer biokolets adsorptionskapacitet.

1.5.2 Biokolets affinitet

Biokol visar stor affinitet för tungmetaller genom pH-beroende mekanismer. Dessa är katjonbyte, komplexbildning med funktionella grupper på biokolets yta samt utfällning (Gustafsson et al. 2020).

Bindning av tungmetaller på biokolets yta genom katjonbyte beror som nämnt på biokolets CEC. Tungmetaller kan också bindas till biokol genom komplexbildning med funktionella grupper på biokolets yta. Vilka komplex som bildas beror på vilken metall och vilka funktionella grupper som finns på biokolets yta, och vad de har för laddning (Gustafsson et al. 2020). Neutrala ytor hos biokol består av karboxyl- och hydroxylgrupper medan de negativt laddade ytorna utgörs av funktionella grupper som innehåller syre eller kväve, ytor med C- π -elektroner (omättade kolatomer eller kolatomer med dubbel- eller trippelbindningar) och mineral som innehåller CaO, MgO och CaCO₃. På grund av askan (mineral som är kvar efter förbränning) och biokolets många negativa ytladdningar är biokol basiskt.

Den tredje mekanismen för biokolets bindning av tungmetaller är utfällningar (Gustafsson et al. 2020). Utfällningarna bildas då metaller binder till fosfater och karbonater som finns i mineralerna i biokolet (Zama et al. 2017).

1.5.3 Tungmetallers bindning/löslighet i marken

Den största andelen av markens totala tungmetallhalt är inte växttillgängligt då den sitter bundet till lerpartiklar, humus och bildar utfällningar. Den växttillgängliga halten korrelerar istället bäst med koncentrationen av respektive metallkatjon i marklösningen (Kabata-Pendias 2010).

Tungmetallerna som undersöks i denna studie återfinns främst som tvåvärdade katjoner i marklösningen och det är i denna form de till största delen tas upp av växrötterna (Kabata-Pendias 2010). Katjonernas tillgänglighet för växten avgörs därför av hur mycket av tungmetallerna som är lösta i markvätskan respektive bundna till andra markkomponenter. Hur mycket av tungmetallerna som binds till markens komponenter (och därmed inte är växttillgängligt) beror på markens

katjonsbyteskapacitet (CEC), markens organiska material, oorganiska föreningar i marken, samt markens organismer. Alla dessa faktorer är pH-beroende.

Markens katjonsbyteskapacitet beror främst på markens mängd av lerpartiklar och organiskt material (Kabata-Pendias 2010). Lermineral har högt CEC på grund av stor specifik yta och negativa ytladdningar. CEC kan variera beroende på typ av lermineral och pH. Även organiskt material i marken ökar CEC då det har många funktionella grupper som kan binda metalljoner. I Sverige är jordavlagringarna unga och de grövre fraktionerna (sand, mo och mjåla) består främst av primära mineral som varierar med ursprungsmaterialet (Eriksson et al. 2011). Illit är det lermineral som dominerar i svenska odlingsjordar, men även vermikulit förekommer i högre andel. I varierande mängd förekommer även kaolinit och ibland låg halt smektit (främst i Skåne).

I 80% av Sveriges åkermark ligger pH värdet mellan 5,6-7,1 (Eriksson 2021). Mål-pH på åkermarken ökar med minskad mullhalt och ökad lerhalt, som lägst pH 5 och som högst pH 6,5. Lägre pH medför högre löslighet av alla tungmetaller som behandlas i denna uppsats, främst kadmium. Ökat pH leder istället till ökad adsorption av tungmetaller av främst organiskt material.

Små organiska föreningar som till exempel aminosyror och humussyror lösta i markvätskan kan ofta lätt binda till metalljoner (Kabata-Pendias 2010). En till faktor till metallernas löslighet i marken är alltså bindingsstyrkan och mobiliteten hos de komplex som bildas med organiskt material. Bindningsstyrkan och mobiliteten beror på vilken metall, storleken av den organiska gruppen och pH. Beroende på dessa faktorer kan komplexet antingen vara stabilt eller lösligt vilket påverkar huruvida växten kan ta upp metallen.

Olika oorganiska föreningar bidrar även till tungmetallernas (o)löslighet (Kabata-Pendias 2010). Hydroxider och oxider av järn, mangan och aluminium binder effektivt tungmetaller och kan inte tas upp av växten (Zhang et al. 2024). Det kan däremot bildas kadmiumkomplex med järn- (och aluminium- och calcium-) sulfater i jorden som är lösliga och tillgängliga för växten. Även klorider har visats bilda lösliga komplex med kadmium som då blir växttillgängligt i marklösningen.

Även markens mikroorganismer bidrar till markens tillgängliga innehåll av tungmetaller (Kabata-Pendias 2010). Genom mineralisering frigörs bundna ämnen medan andra immobiliseras på grund av organismernas eget upptag.

1.5.4 Växternas upptag av tungmetaller

Växternas främsta källa till tungmetaller är markvätskan (Kabata-Pendias 2010). Därför är upptaget beroende av koncentrationen av joniserade metaller eller metaller i form av kelat. Upptaget sker ofta redan vid låga koncentrationer i markvätskan (Kabata-Pendias 2010). Upptaget varierar mellan olika växter och deras utvecklingsstadier, samt är starkt beroende av markmiljöns temperatur, pH, redoxpotential (Eh), vattenhalt, lerhalt, organiskt material, näringsbalans, gasutbyte och koncentrationen av andra tungmetaller.

Rotupptag av näringsämnen sker antingen passivt, vilket sker genom diffusion, eller aktivt, vilken kräver metabolisk energi då transporten sker i motsatt riktning mot den kemiska gradienten. Upptaget korrelerar med koncentrationen av de lösta tungmetallerna i markvätskan som är i kontakt med roten. Generellt är absorptionen av tungmetaller aktiv men kan vid högre koncentrationer bli passiv (Kabata-Pendias 2010). Mekanismerna för upptag varierar mellan ämnen. Växtens rotexudat, bestående av olika organiska föreningar och joner, påverkar miljön runt rötterna och styr därmed också upptaget av tungmetaller (Antoniadis et al. 2017).

Metaller transporteras i växten genom xylemet och floemet bundet till en kelatbildande ligand. Stärkelse och lipider tros inte ha hög affinitet till metaller utan det är proteiner och stora ligander som formar komplex med metaller i växten (Kabata-Pendias 2010). Beroende på vilken ligand metallen binder till kommer den att transporteras genom/till olika ställen i växten (Antoniadis et al. 2017). Transporthastigheten i det vaskulära systemet beror på transpirationens intensitet. Generellt gäller att högre temperatur leder till ökad transpiration och därmed ökat upptag. Metallens rörlighet i växten beror även på många olika saker såsom pH, konkurrerande katjoner, redoxpotentialer, hydrolyser, polymerisering, salter, fosfater och andra kemiska föreningar (Kabata-Pendias 2010).

1.5.5 Kadmium

Kadmium är inte ett essentiellt näringsämne för växter men kan ändå effektivt absorberas av rötter (både passivt och aktivt) och blad, och den högsta koncentrationen återfinns ofta i rötterna (Haider et al. 2021). I marken förekommer kadmium löst i markvätskan till största del som Cd^{2+} , men även i andra jonformer med organiska och oorganiska ligander (Kabata-Pendias 2010). Kadmium binder som hårdast till organiskt material men även till lerpartiklar. Kadmiums löslighet är starkt pH-beroende då sura förhållanden ger en snabb ökning i andel löst kadmium.

Kadmiumet tas till största del upp som utbytbart kadmium och bundet till karbonater (Zhang et al. 2024). Kadmium kan tas upp av växten på flera olika sätt. Dels sker det genom att aktiv transport över membran med P-typ ATPas pump som tar upp Cd^{2+} (och även Pb^{2+} , Cu^{2+} och Zn^{2+}) medan vätejoner pumpas ut (Kumar et al. 2021). När kadmium på detta sätt har absorberats av rotens epidermis och transporteras till kortex genom apoplastisk väg (Zhang et al. 2024). Uptaget av kadmium kan också ske symplastiskt genom att jonen binder till metall-transporterande proteiner; här sker konkurrens med andra metaller. Kadmium kan även tas upp genom jonkanaler för divalenta metaller som exempelvis kalciumkanalen. Rotexudat som växten utsöndrar innehåller bland annat urinsyra och oxalsyra som kan bilda komplex med kadmium och kan absorberas av rotens epidermis och transporteras av YSL-proteiner (yellow-stripe-like-proteiner, metalltransportproteiner). Cd^{2+} anses vara den vanligaste formen av kadmium som tas upp, men metallen kan alltså bilda komplex som kan tas upp av roten. Komplexbildande ämnen som EDTA och NTA som ingår i vissa mikronäringsgödselmedel kan öka kadmiumets rörlighet i marken och växten (Zhang et al. 2024).

Den laterala transporten i växten från rothåren till xylemet kan ske både apoplastiskt (genom cellvägg) eller symplastiskt (genom cytoplasman, tar sig från cell till cell genom plasmodesmata). Kadmiums apoplastiska väg hindras dock till stor del av det kaspariska bandet i endodermis vid xylemets parenkym. Den vertikala transporten i växten sker främst genom xylemet (men floemet kan också ha viss betydelse för långväga transporter och omfördelning inom växten). Transportens omfattning beror på hur mycket som lagras i rotcellernas vakuoler (genom transportproteinerna CAX2, CAX4 och HMA3) samt xylemets kapacitet.

1.5.6 Bly

Bly är inte ett essentiellt näringsämne för växter. I marken förekommer bly generellt inte heller som stor andel löst i markvätskan. Bly binds speciellt hårt till organiskt material. Metallen kan bilda starka komplex med humus (Eriksson et al. 2011). Bly i marken har generellt låg löslighet då metallen bildar utfällningar med sulfater, fosfater och karbonater (Rahman et al. 2024, Shaaban et al. 2014). Som löst form förekommer bly främst som Pb^{2+} , och det är också den vanligaste formen av bly som tas upp av rötter är genom ATPas-pumpen eller genom kalciumkanaler (Rahman et al. 2024). I rötterna binds blyjonerna till karboxylgrupper på urinsyror eller till polysackarider. Bly ackumuleras därför i rötterna och endast en liten del transporteras genom xylem och floem till växtens ovanjordiska delar. Det har även konstaterats att dikotyledoner ackumulerar mer bly i rötterna för att de har fler divalenta bindningsställen än monokotelydoner

(Rahman et al. 2024). Det kaspariska bandet är det som främst hindrar blyet från att transponeras inom växten.

1.5.7 Koppar

Koppar är ett essentiellt näringsämne för växter och människan då det behövs i många olika enzymer, men alltför höga halter är toxiska. Växtens kopparupptag är proportionellt mot den växttillgängliga poolen av koppar (Kumar et al. 2021). Totalhalten i marken är däremot inget bra mått på den biotillgängliga halten koppar.

Koppar tas upp av rötterna antingen som Cu^+ eller Cu^{2+} (Kumar et al. 2021). Precis hur koppar tas upp av rotcellerna är enligt författarna inte fastställt, men väl i cellen reduceras det som tagits upp som Cu^{2+} till Cu^+ och transporteras med hjälp av olika transportenzymer från rotens epidermis genom parenkym och endodermis till xylet. Exempel på dessa transportproteiner är COPT (copper transporters), ZIP (zink iron regulated protein transporters, som också kan transportera koppar), HRAMP (natural resistance associated macrophage protein) och HMA (heavy metal ATPase). Nikotinaminder har hög affinitet för koppar och är de främsta föreningar som transporterar koppar långväga (genom xylem och floem).

1.5.8 Zink

Zink är ett essentiellt näringsämne för växter och behövs i många enzymer och i olika metabolismprocesser (Kabata-Pendias 2010). De flesta växter är mycket toleranta till höga halter av zink. I marken kan zink förekomma som fria joner och komplex, både katjoner och anjoner. De viktigaste bindningsställena för zink i marken är lermaterial och organiskt material. Zinkupptaget har visat sig vara linjärt med löst zink i markvätskan och har medel till hög mobilitet i växter men högsta koncentrationen finns i rötterna.

Zink tas främst upp av rötterna som Zn^{2+} men kan även tas upp som komplex med organiska ämnen (Gupta et al. 2016). Fytosideroforer (organiska föreningar med låg molekylvikt som har hög affinitet för metaller, exempelvis nikotinamin) utsöndras av stråsädesrötter. De binder zink och komplexet kan sedan tas upp av rötterna. Zinkjonerna förs in i rotcellerna genom ATPas-pump och ZIP (zink iron regulated protein transporters). Upptaget kan också ske passivt genom katjonkanaler utan specificitet. Transporten genom epidermis, cortex, endodermis och pericykeln kan ske apoplastiskt eller symplastiskt. I xylet transporteras

både zink och koppar som komplex med asparginer, histidiner, organiska syror och nikotinaminer (Gupta et al. 2016).

I floemet är mobiliteten högre än i xylemet eftersom det finns mer komplexbildande ligander. I floemet transporteras zink i jonform eller med organiska ligander såsom malat, histidin och nikotinamin (Gupta et al. 2016).

1.6 Fältförsök Röbäcksdalen

Ett fältförsök som kommer behandlas mer ingående i denna rapport är ett pågående försök i Umeå. Försöket är del av Boost Nordic Biogas project där olika kretsloppsgödselmedel kombineras för att undersöka avkastning och kvalitet på grödan. Ett av fosforgödselmedlen som undersöks är just biokol. Kombinerat med biokol har olika kvävegödselmedel tillsats. Dessa är ammoniumsulfat (restprodukt från järnindustri) och handelsgödsel (ammoniumnitrat, N27).

Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ett salt som är en restprodukt från stålindustrin som bildas genom att ammoniak, som finns i de gasen som produceras, adsorberas i svavelsyra och faller ut som kristaller (Jordbruksverket 2023).

Ammoniumsulfatet är mycket vattenlösligt och sprids därför som flytande blandning som kväve- och svavelgödselmedel. Växterna tar upp svavel i form av sulfat men kväveupptaget sker huvudsakligen i form av nitrat. Växten kan också ta upp kväve i form av ammonium men i tempererade jordar sker ofta nitrifikationen (oxidation av ammonium till nitrat) snabbt och föreligger det mesta kvävet i marken därför som nitrat. Nitrifikationen kräver syre och frigör vätejoner. De frigjorda vätejonerna försurar marken (Fågelfors 2015).

I denna uppsats har vete- och havreprover från detta fältförsök analyserats på tungmetallinnehåll för att undersöka huruvida kadmium, bly, zink och kopparupptaget i havre och vete påverkas av biokoltillsats kombinerat med olika kvävegödselmedel.

2. Material och metod

2.1 Litteraturstudie

I SLUs biblioteks databaser (AGRIS, ScienceDirect) har studier sökts. Sökorden i olika kombinationer var: "biochar", "heavy metals", "trace elements", "crops" "Europe", "Canada" "temperate", "uptake", "field study". Reviews har hittats för respektive tungmetall genom sökning i databas. Artiklar har även hittats genom att söka i andra artiklars referenser. För underlag till resultatet har studier gjorda utanför Europa uteslutits utom Kanada.

Anledningen till att Kanada har valts med är för att marken där har utsatts för samma senaste istid som här i Sverige (Wisconsin/Weishel) och har därmed liknande jordartsbildning och ålder (Canadian Society of Soil Science, 2022a). Berggrunden består till största del också av sedimentära och metamorfa bergarter likt Sverige (Canadian Society of Soil Science 2022b). Kanadas jordbruksområden har även liknande klimatförhållanden som mellersta/norra Europa. Fältstudier från kontaminerade gruvområden uteslutits.

För att tas med måste studierna uppfylla följande krav:

- Vara utförd i Europa eller Kanada i tempererade områden
- Presentera resultat om någon eller flera av följande tungmetaller i växtmaterialet: kadmium, bly, zink, koppar

Totalt har nio studier använts i denna litteraturstudie utefter dessa urvalskrav.

Relevanta böcker och rapporter som använts under utbildningen, hittats i databas eller fåtts av handledare har använts.

2.2 Fältförsök Röbbäcksdalen

Fältförsöket är ett tre-årigt blockförsök beläget i Röbbäcksdalen i Umeå (N63°49'59", E 20°12'29"). De olika behandlingarna var biokol + full kvävegiva (1), biokol + ammoniumsulfat (2), biokol + ingen kvävegiva (3), mineralgödsel fosfor + full kvävegiva (4), mineralgödsel fosfor + ammoniumsulfat (5), mineralgödsel fosfor + ingen kvävegiva (6) (tabell 3).

2.2.1 Etablering och skötsel

Första årets gödslades det för hand med biokol, detta var den enda gången biokol tillsätts under försökets gång. Biokolet i detta försök kom från HSY (Helsingforsregionens miljötjänster) i Helsingfors och gjordes på en kombination av avloppsslam och parkavfall.

De andra gödselmedlen gödglas varje år, alltid för hand för att undvika körskador (tabell 4). Andra året gödglades även alla led med kaliumgödselmedel (K50). Inför sådd plöjdes och harvas rutorna.

Som kontroll användes full mineralgödselgiva och mineralfosfor (Superfosfor P20). Ammoniumsulfat till detta försök fås från SSAB i Oxelösund.

Tabell 3: tabellen visar de olika ledens och deras behandlingar

Led	Forforgödselmedel	Kvävegödselmedel
Biokol + N	Biokol	Ammoniumnitrat
Biokol + NS	Biokol	Ammoniumsulfat
Biokol + 0N	Biokol	Inget kväve
Mineral P + N	Mineralgödsel fosfor	Ammoniumnitrat
Mineral P + NS	Mineralgödsel fosfor	Ammoniumsulfat
Mineral P + 0N	Mineralgödsel fosfor	Inget kväve

Tabell 4: tabellen visar mängden av respektive gödselmedel för de leden där det tillsatts för respektive år. *motsvarar 66 kg P ha⁻¹, **=utspätt i 12 000 liter vatten, motsvarar 100 kg N ha⁻¹

	2023	2024
Biokol	2,2* ton ha ⁻¹	
Ammoniumsulfat (NS)	476 kg ha ^{-1**}	476 kg ha ^{-1**}
Ammoniumnitrat (N27)	100 kg ha ⁻¹	100 kg ha ⁻¹
Mineral fosfor (P14)	14 kg ha ⁻¹	14 kg ha ⁻¹

Första året (2023) odlades vårvete av sorten Quarna (utsädesmängd 550 kärnor/m²) och andra året havre av sorten Cilla (utsädesmängd 530 kärnor/m²) i 2,8 x 12 m stora rutor. Fyra replikat gjordes av varje behandling. Jordarten är en siltig sand med pH 5,8 innan försökets början.

Vetesådden skedde (27-5-23) med konventionell såmaskin (flexseeder) tvärs över rutorna två dagar efter gödsling. Kemisk bekämpning skedde enligt praxis för konventionell odling i Röbbäcksdalen. Under säsongen skedde gradering och kontroll av eventuella svampsjukdomar.

Sådden av havre skedde (31-5-24) och samma principer (skötsel, gradering) som för vetesådden tillämpades. För havret skickades bara en ett prov per led in på analys.

2.2.2 Skörd och provpreparering

Innan försökets början togs det ett samlat jordprov bestående av 10 jordprover med jordborr (diameter 28 mm) från vardera blockens diagonaler för pH bestämning.

Under skörden av den fullmogna grödan (9-5) togs det automatiskt ut delprov för varje ruta under tröskningen för att få ett representativt prov. Delproverna vägdes och torkades till lagringsduglighet. De rutvisa proverna och jordproverna skickades till externt labb (ALS Scandinavia, Luleå, där också ammoniumsulfatet och biokolet analyserades) för tungmetallanalys.

Innan proverna skickades till labb lagrades de i rumstemperatur, spannmålen i finmaskiga nätpåsar och jordproverna i plastpåsar som var öppna tills proverna torkat.

2.2.3 Kemisk analys

Uppslutning av spannmål skedde i salpetersyra/väteperoxid med spår av vätefluorid i mikrovågsugn enligt SE-SOP-0128 (SS-EN 13805:2014). Bestämning av metaller i fasta livsmedel med ICP-SFMS skedde enligt SS-EN ISO 17294-2:2023 och US EPA Method 200.8:1994 efter uppslutning enligt B-PF51HF-MW

Uppslutningen av jorden skedde genom upplösning i 7M salpetersyra i hotblock enligt SE-SOP-0021. Analys av metaller i jord, slam, sediment och byggnadsmaterial med ICP-SFMS skedde enligt SS-EN ISO 17294-2:2023 och

US EPA Method 200.8:1994 efter uppslutning av prov enligt S-PM59-HB (tabell 5).

Tabell 5: tabellen visar mängden/halten kadmium, bly, zink och koppar i biokolet, ammoniumsulfatet och jorden innan försökets början.

	Biokol (mg kg⁻¹ TS)	Ammoniumsulfat (ppm)	Jord (mg Kg⁻¹ TS)
Kadmium	0,75	<0,01	<0,1
Bly	23	0,9	6,72
Zink	960	0,5	25,9
Koppar	600	<0,3	4,04

2.2.4 Statistisk analys

En tvåvägs ANOVA med Tukey's HSD test gjordes på försökets vete-data i programmet JMP för att pröva signifikans på nivån <0,05. Som kontroll används leden som gödslats med mineralgödsel.

3. Resultat

Studierna som använts i denna uppsats har haft som syfte att undersöka hur halten tungmetaller ökar/minskar i växt och mark vid tillförsel av biokol (ibland kombinerat med exempelvis kompost eller slam) i antingen kontaminerad eller frisk mark. Majoriteten av studierna är gjorda på sandiga jordar, i lysimetrar, rutor i fält eller i krukor. Man undersökte hur mycket grödan tog upp, hur mycket jorden/biokolet höll fast och/eller hur mycket som utlakades av respektive tungmetall (tabell 6).

Tabell 6: Översikt över studier med plats, jordart och jordens pH där studien utfördes, vilket biokolssubstrat, pyrolystemperatur, och dos av tillsatt biokol studien använde, samt grödan vari tungmetallhalten mättes. I kolumnen Kontrollered anges halten av respektive metall i studiens kontrollered. Vid fleråriga försök anges halten för första året. De fyra kolumnerna längst till höger anger ifall tillsatsen av biokol ökade eller minskade halten av respektive tungmetall i grödan.

Studie	Plats, jordart	pH	Biokol	Dos	Gröda	Kontrollerad (mg kg ⁻¹)	Cd	Pb	Cu	Zn	
Stańczyk-Mazanek (2023) ^a	Polen	6,0	Malva	0,5%, 1%, 1,5% 2% (vikt)	Malva	0,04 ^{Cd} ; 0,39 ^{Pb} ; 5,8 ^{Cu} ; 57 ^{Zn}	-	-	+	-	
	Sand		400 °C		Majs	0,035 ^{Cd} ; 0,27 ^{Pb} ; 4,9 ^{Cu} ; 50 ^{Zn}	-	-	+	-	
					Solros	0,043 ^{Cd} ; 0,41 ^{Pb} ; 6,5 ^{Cu} ; 58 ^{Zn}	i.s.	-	+	-	
Mawof et al. (2022) ^b	Kanada	5,6	Korn	1%, 3% (vikt)	Potatis	1,5 ^{Cd} ; <0,03 ^{Pb} ; 12 ^{Cu} ; 20 ^{Zn}	-	i.s.	-	-*	
	Sand		535 °C								
Ayaz et al. (2021) ^b	Litauen	7,5	Grisgödsel	1,5 t ha ⁻¹	Vete	Presenteras ej	-	-	+	+	
	Kambisol		550 °C								
Mohamed et al. (2017) ^b	Kanada	5,7	Rödhirs	1%, 2% (vikt)	Vete	80 ^{Pb**}		-			
	Sand		400 °C								
Różyło et al. (2017) ^c	Polen	4,6	Korgvide	0,75 t ha ⁻¹ , 0,55 t ha ⁻¹ , 1,1 t ha ⁻¹	Vete	0,083 ^{Cd} ; 14 ^{Pb} ; 2,4 ^{Cu} ; 19 ^{Zn}	-	-	+	+	
	Siltig sand		350-700 °C								
Lucchini et al. (2014) ^c	Wales	6,8	Blandning ask, bok, ek	25 t ha ⁻¹ , 50 t ha ⁻¹	Korn	3 ^{Cu} ; 5 ^{Zn}			i.s.	i.s.	
	Lerig sand		450 °C		Åkerböna	10 ^{Cu} ; 58 ^{Zn}			i.s.	-	
Kloss et al. (2014a) ^a	Österrike	5,4 ^{Pl} ;	Blandat trä	1%, 3%vikt (30 t ha ⁻¹ , 90 t ha ⁻¹)	Vitsenap	Pl: 0,84 ^{Cd} ; 0,9 ^{Pb} ; 5 ^{Cu}	i.s.	i.s.	-		
	Lerig sand ^{Pl} ,	6,6 ^{Ca} ;				525 °C	Ca: 0,5 ^{Cd} ; 0,65 ^{Pb} ; 5 ^{Cu}	-	i.s.	-	
	Mellanlera ^{Ca} , Lättlera ^{Tj}	7,4 ^{Tj}					Tj: 0,9 ^{Cd} ; 0,8 ^{Pb} ; 6 ^{Cu}	-	i.s.	-	

Kloss et al. (2014b) ^a	Österrike Lerig sand	5,4	Trä, vetestrå 525 °C Vinstockar 400, 525 °C	3% vikt, (90 t ha ⁻¹)	Vitsenap	0,85 ^{Cd} ; 0,9 ^{Pb} ; 5 ^{Cu}	-	-	-
Beesley et al. (2022) ^a	Skottland Sandig lättlera	6	Blandning ek, tysklönn, ask, björk, 400 °C	1%, 5% (volym)	Korn Ärt	31 ^{Zn} 71 ^{Zn}			i.s. i.s.
Röbäcksdalen ^c	Sverige Siltig sand	5,8	Avloppsslam med tillsatt arkavfall	2,2 ton ha ⁻¹	Vete	0,27 ^{Cd} ; <0,03 ^{Pb} ; 8,9 ^{Cu} ; 43 ^{Zn}	-		i.s. i.s.

i.s. = icke signifikant, - = minskning i gröda vid biokoltillförsel, + = ökning i gröda vid biokoltillförsel

*= skal och rötter, **= 1000 mg kg⁻¹ Pb tillsatt till jorden, a = krukförsök, b = lysimeterförsök, c = fältförsök, Pl = planosol, Ca = cambisol,

Tj = tjernozem

3.1 Kadmium

En studie i Polen (Stańczyk-Mazanek 2023) undersökte effekten av biokol, tillverkad på malva (*Sida hermaphrodita*), på tungmetallhalten i energigrödorna malva, majs (*Zea mais*) och solros (*Helianthus annuus*). Det 3-åriga lysimeterförsöket visade att det andra året fanns en signifikant minskning i malvan vid 2% (vikt%) biokolstillförsel (23% minskning jämfört med kontroll år ett), och tredje året i majs vid samma halt biokol (37% minskning jämfört med kontroll år ett). I övrigt sågs ingen signifikant skillnad i kadmiumhalter varken mellan grödor, år eller biokoldos. I ett annat lysimeterexperiment minskade även kadmiumhalten i potatisknölar signifikant efter biokoltillsats både med och utan inblandning av kompost. Denna studie, gjord i Kanada av Mawof et al. (2022), undersökte effekten av biokol (gjord på kornhalm) och kompost. Under studiens två år hittades signifikant högre koncentrationer av kadmium i kontrollen, led utan tillsats, än i övriga led (olika halter biokol, med/utan kompost). Största minskningen hittades för 3% biokol + 7,5% kompost, då sågs en 78% minskning i potatisknölarna. Andra året hade behandlingar med biokol + kompost signifikant lägre halt kadmium i knölarna än led med bara biokol, men det fanns också en signifikans mellan 3% (vikt%) biokol och kontrollen (43% minskning). Blastens kadmiumhalter påverkades inte av någon behandling.

En studie som också kombinerade biokol med ett annat substrat var Różyło et al. (2017). De studerade hur tungmetallhalten varierade hos vete efter tillförsel av biokol producerat av korgvide (*Salix viminalis*) kombinerat med tillförsel av avloppsslam. Resultaten för denna studie presenterades som ett ackumulationsindex, alltså som kvoten av tungmetallhalten i grödan och tungmetallhalten i marken (kungsvattenextraktion) vid grödans uppkomst. Själva avloppsslammet innehöll 1,53 mg Cd kg⁻¹. Vid tillförsel av 1100 kg ha⁻¹ biokol fanns en signifikant minskning i vetets ackumulerade kadmiumhalt jämfört med kontrollen och led med 750 kg ha⁻¹ biokol (för båda 45% minskning).

En annan studie som använde biokol gjord på en träblandning var Kloss et al. (2014a) som jämförde hur upptaget av tungmetaller hos vitsenap (*Sinapsis alba L.*) varierade på olika jordar (Tjernozem, Planosol, Cambisol) i Österrike. Resultaten visade att kadmiumkoncentrationen minskade i Tjernozemen för alla tillsatta halter av biokol, 1% och 3% (vikt%) (34% som största minskning) och för Cambisolen vid 3 % (10% minskning).

I en annan studie av Kloss et al. (2014b) studerades tungmetallhalten i vitsenap efter tillförsel av olika sorters biokol (trä, vetestrå, vinstock med pyrolystemperatur på 400 °C och 525 °C). Kadmiumhalterna i vitsenapen

minskade signifikant för vetestrå-biokol (38% minskning), vinstock-400-biokol (48% minskning) och vinstock-500-biokol (20% minskning) men inte för det träbaserade biokolet. I lakvattnet noterades en förhöjd halt kadmium, speciellt för strå-baserat biokol, antagligen för att denna hade en hög halt aska och därmed ökade salthalten i markvätskan. Den förhöjda kadmiumhalten i lakvattnet påverkade dock inte växtens upptag.

En studie som utöver tungmetallhalten i växterna fokuserade mycket på markvätskan var Ayaz et al. (2021). De fann att kadmiumhalten i vårvete minskade efter tillförsel av biokol gjort på griségödsel. Hur mycket halten minskade berodde på mängden växttillgängligt vatten i marken; bästa resultaten erhöles för optimal mängd (15 % vattenhalt) eller överskott, 35% vattenhalt, (volym%) av växttillgängligt vatten. Dock är figurerna i denna studie otydliga och inte överensstämmande med brödtexten så resultaten bör tolkas med stor försiktighet. Inga procentsatser för minskningen eller rådata presenteras.

3.2 Bly

Stańczyk-Mazanek (2023) konstaterade en signifikant minskning av blyhalten vid 2% (vikt%) biokolstillförsel i både malva (51% minskning), majs (41% minskning) och solros (53% minskning) under experimentets tredje år (för malva även vid 1% (41% minskning) och 1,5% (46% minskning), för solros även vid 1,5% (49% minskning). Under de två första åren fanns ingen signifikant skillnad för någon gröda eller någon halt biokol. Däremot ökade halten bly i marken (totalhalt, extraherat med kungsvatten) signifikant under alla tre år. Detta beror enligt författarna antagligen på att biokolet immobiliserar blyet (biokolet själv hade låg blyhalt) så att det ej kan tas upp av växten eller förflyttas ner i markprofilen.

En studie gjord i Kanada av Mohamed et al. (2017) påvisade att blyhalten minskade i vetegroddar groende i petriskålar fyllda med lerig sandjord (som tillsatts olika mängder bly) och biokol. Biokolet var gjort av rödhirs (*Panicum virgatum*) som blandats med olika av halter K_3PO_4 och clinoptiolite (zeolit) som katalysatorer i pyrolysisprocessen och som kan bidra med gödslande/bindande egenskaper i marken. För bly påvisades att korrelationen mellan det som kunde extraheras ur jorden med Mehlich-3-metoden och det som kunde extraheras från vetet var högt för just denna jord ($r=0,89$) och att halten bly signifikant minskade i vetet efter biokoltillförsel (maximal minskning på ca 75% vid tillförsel av 2 vikt% biokol med maximala halter K_3PO_4 och clinoptiolite).

Andra studier som visade på att biokoltillsats minskar blyhalten i grödor är

Ayaz et al. (2021), Rózylo et al. (2017) och (Kloss et al. 2014a). Ayaz et al. (2021), visade att biokolet minskade blyhalten (vid 35% vattenhalt) i vårve te vid vattenöverskott i marken (procentsatser för minskningen eller rådata saknas). Rózylo et al. (2017) konstaterade att blyhalten i vetekärnor minskade signifikant (78% minskning) vid tillsats av slam och 5% biokol. Även i vitsenap konstaterade (Kloss et al. 2014a) att blyhalten minskade signifikant efter tillsats av biokol gjort på halm.

I vissa studier fanns ingen signifikant skillnad mellan behandlingar med och utan biokoltillsars. Mawof et al. (2022) påvisade exempelvis ingen variation i upptag av bly i potatis efter tillförsel av kornstråbaserat biokol (med eller utan kompost). Kloss et al. (2014b) fann inte heller någon skillnad i blyhalter i vitsenap efter olika jordars behandling med träbaserat biokol. Lucchini et al. (2013) hittade mycket låga koncentrationer bly i åkerböna (*Vicia faba*) men utan signifikant skillnad mellan behandlingar.

3.3 Koppar

Kopparhalten i grödor minskade signifikant för Mawof et al. (2022) och Kloss et al. (2014 b). Mawof et al. (2022) fann att upptaget av koppar i potatis minskade med biokoltillsats, 3% biokoltillsats minskade koppars bioavilibilitet som mest (42% minskning första året, 26% minskning andra året). Det fanns ingen skillnad mellan kopparkoncentrationerna i knölen, skalet eller roten. Kloss et al. (2014b) visade att även kopparhalten i vitsenap minskade signifikant vid tillsats av vinranka-400-biokol (29% minskning) och vetestrå-biokol (56% minskning). I lakvattnet minskade kopparhalten vid tillsats av strå- och träbaserat biokol samtidigt som halten också minskade i vitsenapen. För biokol gjort på vinranka ökade dock halten koppar signifikant i lakvattnet men inte i grödan, antagligen eftersom själva biokolet baserat på vinranka hade högre halt koppar då detta finns i fungiciderna som vinrankan behandlats med. Utlakningen av koppar korrelerade till mängden DOC (dissolved organic carbon, små organiska föreningar). Det poängteras också att detta kanske bara är en kortvarig effekt innan absorptionen spelar större roll. I denna studie påvisades också att det inte fanns någon korrelation mellan biokolets tungmetallers löslighet i kungsvattnet och det som är extraherbart i vatten. Därför rekommenderar författarna att biokolcertifieringar inte enbart ska certifiera utefter extraktioner med kungsvatten.

Kloss et al. (2014a) konstaterade också att kopparhalten i vitsenap minskade signifikant vid tillförsel av 3% biokol på alla tre jordar som undersöktes (minskningens procentsats eller rådata saknas). Detta i och med att jordarnas ökade pH vid tillförsel av biokol immobiliserar kopparn. I denna studie

konstateras också mängden koppar i vitsenapen i biokolsbehandlingen klassas som bristfällig (beroende på gröda/växtedel) och att koppar eventuellt behöver tillsättas för att få optimal avkastning.

Andra studier påvisade en signifikant ökning av kopparhalt i grödor. En av dessa var Stańczyk-Mazanek (2023) som konstaterade en signifikant ökning under alla försökets tre år. Den andra studien, Rózylo et al. (2017), konstaterade att koppar ökade signifikant (40,8% ökning) i vetekärnor efter tillsatser av 5 % biokol. Även Ayaz et al. (2021) visade på att kopparhalten ökade i vårvete efter tillförsel av biokol under torra förhållanden (vid 5% vattenhalt, hur mycket kopparhalten minskade presenterades inte).

3.4 Zink

Zinkhalten i grödor visade sig antingen öka, minska eller inte uppvisa någon signifikant skillnad. Studier som påvisade en minskning av zinkhalten var bland annat Stańczyk-Mazanek (2023). Denna studie visade att zinkhalten i alla grödor (malva, majs och solros) minskade signifikant för varje år, framförallt för 2% biokolhalt det tredje året (malva 71%, majs 79%, solros 78% minskning jämfört med kontrollen första året). En annan studie som i vissa fall visade en signifikant minskning i åkerböna (*Vicia faba*) och korn (*Hordeum vulgare*) efter biokolstillsats var Lucchini et al. (2013). Fältstudien var belägen i Wales och biokolet var gjort av en träblandning. Resultatet visade att inga höga nivåer av tungmetaller hittades i respektive grödas blad, men zinkkoncentrationen i åkerbönonerna efter 25 + 25 ton ha⁻¹ biokol minskade signifikant jämfört med kontrollen (minskningens procentsats eller rådata saknas).

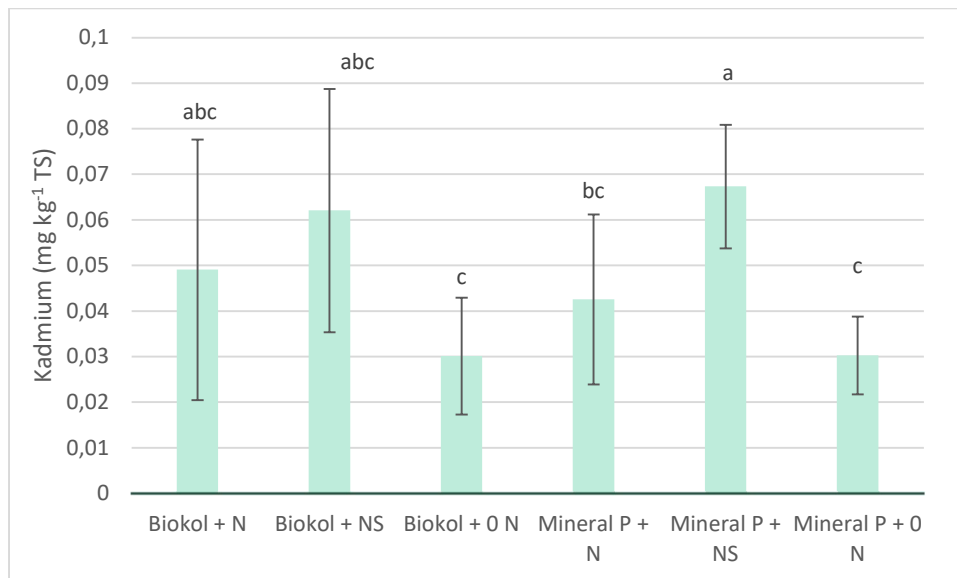
Studier som visar på en ökande zinkhalt i växter efter biokoltillförsel var Ayaz et al. (2021), Rózylo et al. (2017) och Mawof et al. (2022). Ayaz et al. (2021) visade på att zinkhalten ökade signifikant i vårvete under torra efter tillförsel av biokol gjort på grigödsel (minskningens procentsats eller rådata saknas). Själva biokolet innehöll en hög mängd tungmetaller som kan bero på att grisarna har fått farmalogiska tillsatser av zink och koppar för att öka tillväxten. Rózylo et al. (2017) konstaterade att zink ökade signifikant (36% ökning) i vetekärnor efter tillsatser av 5 % biokol och Mawof et al. (2022) fann för zink bara en signifikant minskning för potatisskal och rötter (inte i knölarnas inre) mellan kontroll och övriga led under försökets första år. Andra året fanns också signifikanta skillnader mellan led med hög inbladning av biokol + kompost och kontrollen i knölarnas inre (24% minskning), men effekterna var större för koppar (se 3.3).

Beesley et al. (2022) fann ingen signifikant skillnad i zinkhalten hos ärtor eller kornkärna efter spridning av biokol gjort på en träblandning. Varken 1% eller 5% (volym%) biokol gav någon signifikant effekt. Studien gjordes i Skottland där studiens jord under 90-talet fått stora tillsatser av zink genom slamtillförsel.

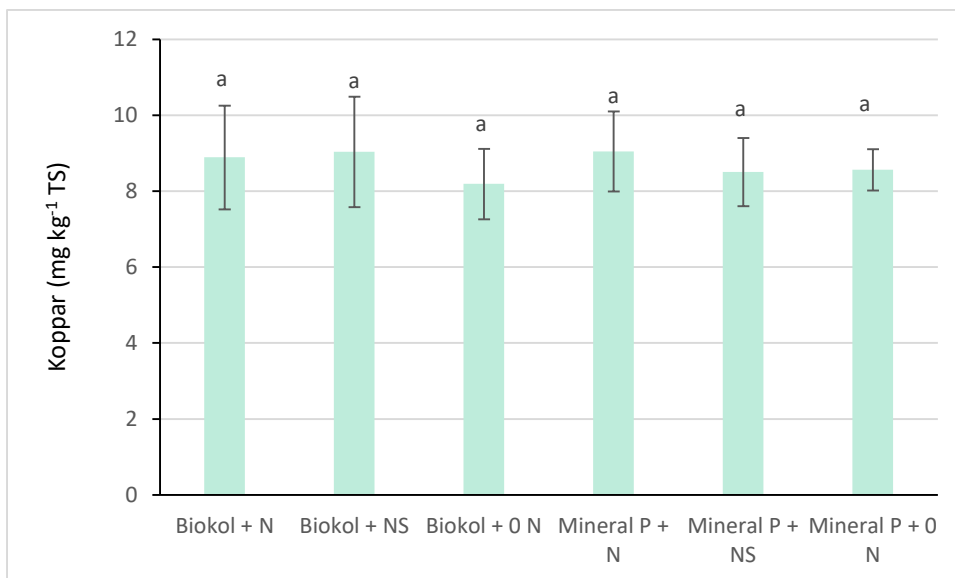
3.5 Resultat Röbbäcksdalen

3.5.1 Vete

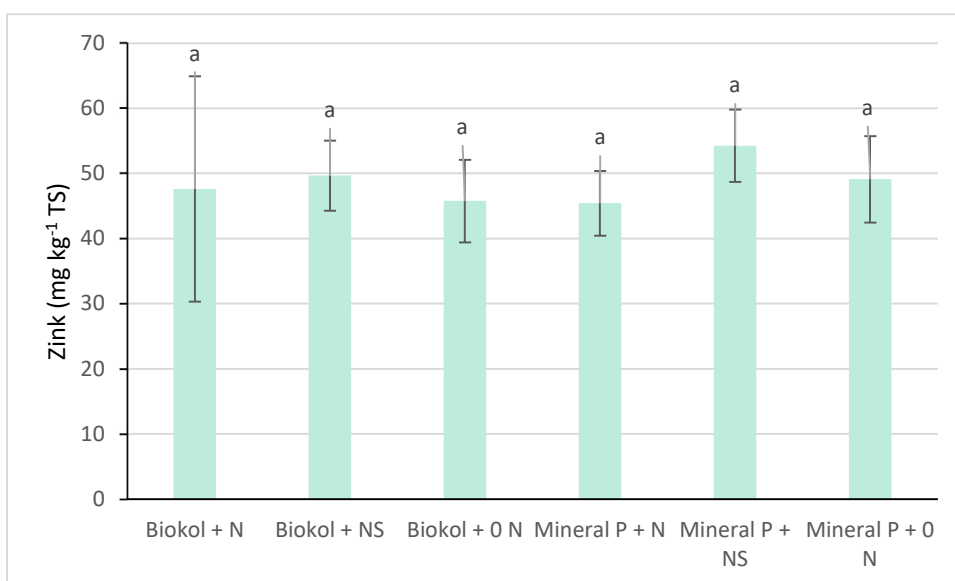
För kadmium kunde en viss signifikans hittas (Figur 1). Bly var däremot under detektionsgränserna ($<0,03 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$) och inga statistiska test gjordes därför för denna metall. För koppar (Figur 2) och zink (Figur 3) fanns ingen signifikans för någon behandling. För biokoltillsats kombinerat med olika kvävegödselmedel gavs ingen signifikant skillnad. Tillsats av biokol utan kvävegiva uppvisade en lägre kadmiumhalt än ledet med biokol + NS. Det fanns även en lägre kadmiumhalt i ledet med för mineral P + 0 N jämfört med mineral P + NS, men inte jämfört med mineral P och full kvävegödsling. Det verkar alltså vara gödslingen med ammoniumsulfat som har störst effekt. Det är nämligen ammoniumsulfatet som ger en signifikant höjning av kadmiumhalten i vete jämfört med vanlige eller ingen kvävegödsling (mineralgödsel fosfor).



Figur 1: Fältförsök Röbbäcksdalen 2023. Figuren visar medelvärde av kadmiumhalten i $\text{mg kg}^{-1} \text{ TS}$ i vete till följd av olika gödselbehandlingar. Olika bokstäver ovanför staplarna visar signifikant skillnad, felstaplarna visar standardavvikelse. N = ammoniumnitrat 100 kg ha^{-1} , NS = ammoniumsulfat 100 kg ha^{-1} , 0 N = ingen kvävegödsling



Figur 2: Fältförsök Rübäcksdalen 2023. Figuren visar medelvärde av kopparhalten i vete i mg kg⁻¹TS i vete till följd av olika gödselbehandlingar. Olika bokstäver ovanför staplarna visar signifikant skillnad, felstaplarna visar standardavvikelse. N = ammoniumnitrat 100 kg ha⁻¹, NS= ammoniumsulfat 100 kg ha⁻¹, 0 N = ingen kvävegödsling



Figur 3: Fältförsök Rübäcksdalen 2023. Figuren visar medelvärde av zinkhalten i vete i mg kg⁻¹TS vete till följd av olika gödselbehandlingar. Olika bokstäverna ovanför staplarna visar signifikant skillnad, felstaplarna visar standardavvikelse. N = ammoniumnitrat, 100kg ha⁻¹, NS= ammoniumsulfat 100 kg ha⁻¹, 0 N = ingen kvävegödsling

3.5.2 Havre

Då det för havre bara skickades in ett prov per led kunde inte data analyseras statistiskt. Bly var åter under detektionsgränserna ($<0,03 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS}$) för alla led (Tabell 4). Nedan presenteras värden från tungmetallanalyser i havre.

Tabell 4: Tabellen visar resultat från fältförsök i Röbbäcksdalen 2024. Resultaten visar halten kadmium, koppar och zink i havre efter behandling med olika gödselmedel. Anges i $\text{mg kg}^{-1} \text{ TS}$.

	Kadmium	Bly	Koppar	Zink
Biokol + N	0,0438	$<0,03$	4,52	38,3
Biokol + NS	0,0733	$<0,03$	4,73	49,2
Biokol + 0 N	0,0464	$<0,03$	3,76	40,9
Mineral P + N	0,0437	$<0,03$	4,69	44,2
Mineral P + NS	0,0836	$<0,03$	5,37	48,3
Mineral P + 0 N	0,0572	$<0,03$	3,62	36,9

4. Diskussion

4.1 Metoddiskussion

Generellt ur resultaten från litteraturstudien verkar gälla att biokoltillsats hämmar upptaget av kadmium och bly i växter medan zink och koppar antingen ökar eller minskar. De faktorer som påverkar om metallen ackumuleras i växten eller inte är markens pH, markens CEC, markens vattenhalt, vad det finns för andra ämnen för möjlig komplexbindning i marken och vilken växt upptaget gäller vilket Chen et al. (2018) också konstaterat.

Alla studier har även olika förutsättningar, klimatmässigt och jordmässigt. Olika lerhalt, organiskt material, oxider och andra oorganiska molekyler och skillnader i ursprungligt pH kan ge biokolet större eller mindre chans att öka antalet bindningsplatser. Vissa studier, exempelvis Stańczyk-Mazanek (2023) och Beesley et al. (2022), gjordes i krukor medan andra (Kloss et al. (2014 a), Kloss et al. (2014b), Mawof et al. (2022) gjordes i lysimetrar i fält och vissa som blockförsök i fält (Lucchini, Różyło et al. (2017)). I fältförsök kan platsens klimat och årets växtsäsong ha betydelse för resultaten. Exempelvis hänvisade Różyło et al. (2017) till ett kraftigt regn som en förklaring till ökad kväveutlakning i deras studie. Möjligtvis kan den höga vattenhalten under denna säsong medföra en högre löslighet av vissa komplex med zink vilket skulle kunna vara en förklaring till det ökade zinkupptaget.

Enligt Singh et al. (2012) och Chen et al. (2018) tar olika växter upp och distribuerar tungmetaller i olika utsträckning. Detta bör uppmärksammas vid jämförelse av olika studier som använder olika grödor (och vilka delar av grödan som provtas) för att undersöka tungmetallupptaget. Vilken gröda som studien undersöker tenderar att påverka vilken metall och hur mycket av denna som tas upp. Różyło et al. (2017) nämner att en för hög biokolhalt ger negativ effekt på avkastning men att detta också beror på grödan. Trender som kan utläsas ur tabell 3 är exempelvis att kadmium och bly minskar i vete medan koppar och zink ökar i grödan efter biokoltillsats, för korn fanns istället inga signifikanta skillnader. I vitsenap minskade både kadmium- och kopparhalt i de studier som undersökte denna gröda (Kloss et al. 2014a och Kloss et al. 2014b som hade mycket lika försöksupplägg). Sańczyk-Mazanek (2023) konstaterade att malva tog upp tungmetaller i högre halt än majs och solros. Några tydliga trender beroende på geografisk plats kan dock inte konstateras i denna uppsats.

Storleken av biokolsgivorna varierar mycket, från 0,75 ton ha⁻¹ (Różyło et al. 2017) till 90 ton ha⁻¹ (Kloss et al. 2014a). Givans storlek har betydelse beroende på hur mycket tungmetall det innehåller och hur mycket det späder marken, och biokolets substrat påverkar biokolets bindningsförmåga mycket, därför bör substratet noteras vid jämförelser (Ippolito 2020). I denna uppsats ses ingen trend mellan olika studier gällande tungmetallupptag i grödor och storleken på biokolsgivan. Det kan dock konstateras att det oftast är den högsta givan i respektive försök som ger en signifikant påverkan på växtens tungmetallupptag, både för minskat och ökat upptag (exempelvis Sańczyk-Mazanek (2023), Różyło et al. (2017)). Detta konstateras också av Major (2010) som nämner att det finns ett mycket stort spann på biokolsgivors storlek beroende på fältförhållanden. Vissa studier, som exempelvis Beesley et al. (2022), Stańczyk-Mazanek (2023) och Mawof et al. (2022) angav vikt- eller volymprocent tillsatt biokol utan att presentera jordens eller biokolets skrymdensitet vilket begränsar möjligheten att jämföra givans storleks effekt mellan olika studier.

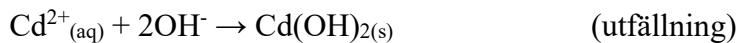
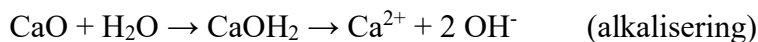
Det finns eventuellt en tendens till att fältförsök visar färre signifikanser än kruk- och lysimeterförsök (Lucchini et al. (2014), Röbbäcksdalen) men mellan dessa studier råder ingen överensstämmelse gällande vilka metaller som påverkas mest. Däremot visar fältförsöket av Różyło et al. (2017) tydliga signifikanta skillnader, även om biokolsgivan var mindre (maxdos 1,1 ton ha⁻¹) än för både Lucchini et al. (2014) (maxdos 50 ton ha⁻¹) och Röbbäcksdalen (2,2 ton ha⁻¹). Różyło et al. (2017) hade däremot lägst pH från början (4,6 jämfört med 6,8 (Lucchini et al. 2014) respektive 5,8 (Röbbäcksdalen)) vilket skulle kunna vara en anledning till att biokolsbehandling hade större effekt på växtens metallupptag. Det var dock mycket få studier som utfördes som fältförsök så för att få en bättre uppfattning om grödors upptag av tungmetaller i fält behövs fler fältstudier. För kruk- och lysimeterförsök ses ingen tydliga systematiska skillnader; faktorer såsom pH, biokolsgivans storlek och gröda verkar där ha större effekt på signifikanta skillnader än huruvida försöket gjorts i krukor eller lysimetrar.

Sammanfattningsvis kan det konstateras att växtens upptag beror på markkemiska förhållanden som ändras när biokol tillsätts till marken. Grödans vattenbehov skulle såklart kunna påverka ackumuleringen av tungmetaller då det är detta sätt tungmetallerna tas upp på. Grödans egenskaper som rot djup och sammansättning av rotexudat eller symbios med markorganismer skulle kunna göra att växten får ökad eller minskad tillgång till tungmetallerna som biokolet enligt litteraturen studien i flesta fall verkar immobilisera. Detta är dock inte faktorer som nämns som anledningar i lästa studiers resultat.

4.2 Effekten av biokol på växtupptag av kadmium och bly

Biokol verkar ha störst effekt på kadmiumupptaget hos grödan då alla studier förutom Stańczyk-Mazanek (2023) och Lucchini et al. (2014) fann en signifikant minskning av kadmium i växterna efter biokoltillförsel. Det ökade pH-värdet till följd av biokolets alkalinitet verkar vara den främsta faktorn som minskar kadmiumupptaget hos växterna, och även viktig för blyupptaget. Blyhalten minskade i alla studier förutom tre där ingen signifikans hittades. Fosfater och karbonater är specificerade som viktiga komplexbildare för bly, så deras förekomst i marken och biokolet är av betydelse (Zama et al. 2017). Bly har överlag hög elektronegativitet som kan leda till starka bindningar.

Biokolet påverkar markens pH på grund av dess höga kalciuminnehåll (Stańczyk-Mazanek 2023) och negativa laddningar Mohamed et al. (2017). Det förhöjda pH-värdet innebär fler hydroxidjoner som kadmiumjoner kan binda till och bilda fast form av $\text{Cd}(\text{OH})_2$, en utfällning som växter ej tar upp (Haider et al. 2021). Kadmiumet kan då bli otillgängligt för växtupptag på följande sätt:



Katjonbyte och komplexbildning på biokolets yta är andra sätt som kadmium immobiliseras och blir otillgängligt för växten. När kadmium har fler negativa ytor att binda till i form av katjonbyte eller komplexbildning leder det till en minskning i utfällningar av kadmium med karbonater. Löst form av kadmium och kadmium i komplex med karbonater är formerna som växten tar upp kadmium (Zhang et al. 2024). Katjonbytet och komplexbildningen leder alltså till mindre växttillgängligt kadmium.

Mohamed et al. (2017) konstaterade att även det ökande pH-värdet är en av anledningarna till att bly blir mindre upptagbart för växten. Biokolets stora area med många negativa laddningar hindrar blyet från att tas upp av växten. Mohamed et al. (2017) konstaterade en negativ korrelation mellan mängden mikroporer (area mikroporer per gram jord, vilken ökar vid biokoltillförsel) och en extraherad (från jorden) halt tungmetaller såsom bly och kadmium. Biokolets specifika yta minskar alltså växttillgängligheten hos bly och kadmium. I studien användes Mehlich-3-metoden, en svag extraktionslösning. Metoden visade sig ha en hög korrelation till växtens blyhalt och reflekterade därmed växttillgängligheten för den sandiga jorden.

Att tillföra kompost tillsammans med biokolet verkar ha en god effekt för att minska kadmiumupptaget hos potatis (Mawof et al. 2022). Kadmiumkoncentrationen i matjorden var förhöjd vid tillförsel av kompost + biokol (kornstrå) men detta var inte växttillgängligt. Detta till skillnad från (Stańczyk-Mazanek 2023) som inte fann någon signifikant skillnad i jordens totalhalt av kadmium. Komposten ökade markens CEC då det, likt biokol, också innehåller många funktionella grupper som fenol- och karboxylgrupper.

Biokolet gjort på kornhalm i Mawof et al.'s (2022) studie var producerad vid relativt hög temperatur (535 °C) och bidrog därför inte med lika mycket CEC som det hade gjort vid en lägre pyrolystemperatur (Shaaban et al. 2014). Detta kan vara en anledning till att komposten hade en betydligt större effekt än biokolet. Mawof et al. (2022) kan jämföras med Mohamed et al. (2017) som använde biokol gjort på rörhirs, pyroliserat vid 400 °C. Efter att detta biokol tillsattes till jorden kunde ett betydligt högre CEC mätas (från 1,78 till 1,94 cmol/m² vid 3 procent biokoltillförsel för Mawof et al. (2022) och för Mohamed et al. (2017) en fördubbling redan vid 1% tillsats resulterade i att jordens CEC höjdes betydligt mer efter biokolet tillsattes).

Att kadmiumupptaget inte minskade signifikant i två studier kan ha olika orsaker. Eventuellt kan det ha att göra med att dessa två studier hade jord med högst pH från början. Stańczyk-Mazanek (2023) hade ett pH 6,02 innan biokol och pH 6,71 efter biokol, Lucchini et al. (2014) hade ett pH på 6,8 innan biokol och pH 7,55 efter biokol. I surare jordar verkar alltså biokol ha större effekt på tillgängligheten än i jordar med högre pH från början. Lucchini et al. (2014) var den enda studien där CEC minskade istället för ökade vid tillsats av biokol, det kan också vara en förklaring utöver pH. Förklaringen till att minskningen i CEC i denna studie var att jorden från början hade högt CEC och biokolet relativt låg då det var träbaserat.

Tjernozemen i studien av Kloss et al. (2014a) motsäger dock resonemanget om att högt pH från början minskar biokolets påverkan på växtens tungmetallupptag. Den jorden hade från början ett pH på 7,2 och sju månader efter biokoltillförsel låg pH på 7,4 (1 vikt% biokol) eller 7,6 (3 vikt% biokol). pH i jorden ökade med 0,2 enheter (jämför med Stańczyk-Mazanek (2023) och Lucchini et al. (2014)) på 7 månader men resulterade ändå i att växterna tog upp en signifikant mindre mängd kadmium vid led med biokol. Biokolet använt av Kloss et al. (2014a) hade dock lägre kadmiumhalt än Stańczyk-Mazanek (2023) och Lucchini et al. (2014) (0,04 mg kg⁻¹ jämfört med 1,5 mg kg⁻¹ respektive <0,1 mg kg⁻¹). Gissningsvis kan biokolet späda ut den redan låga kadmiumhalten i jorden och därmed minska koncentrationen i den nya jord-biokolmassan.

Ayaz et al. (2021) fann också att både kadmium och bly minskade i växten vid normala (15 %) och höga (35%) vattenhalter i volymprocent. Vid låga vattenhalter (5%) fanns däremot ingen signifikant skillnad, men blyhalterna i alla led var mycket låga.

Sammanfattningsvis minskar normalt halten kadmium i grödorna vid biokolstillförsel vilket i de flesta fallen också gäller för bly. Inga studier påvisade en ökad halt av de icke-essentiella metallerna kadmium och bly efter biokoltillsats.

4.3 Effekten av biokol på växtupptag av koppar och zink

Koppar tas upp som Cu^{2+} eller Cu^+ (Kumar et al. 2021). Zink tas upp i växten som Zn^{2+} eller i komplex med fytosideroforer (Gupta et al. 2016). Katjonerna som växten tar upp borde möjligtvis binda till biokolets negativa yta och därmed inte tas upp av växten i lika stor utsträckning (Gustafsson et al. 2020). Majoriteten av studierna instämmer att koppar- och zinkhalten i växten signifikant minskar (exempelvis Mawof et al. (2022), Kloss et al. (2014a) och Kloss et al. (2014b) för koppar, Lucchini et al. (2014) och Stańczyk-Mazanek (2023) för zink), medan flertal studier istället påvisar en signifikant ökning av koppar och zink i växten efter biokoltillförsel (exempelvis Różyło et al. (2017) och Ayaz et al. (2021) för både koppar och zink, Stańczyk-Mazanek (2023)). I fallen där en signifikant minskning påvisas bör det noteras att biokoltillsatsen kan leda till brist av koppar och zink då de är essentiella näringsämnen. De kan då immobiliseras för mycket, eller möjligtvis lakas ut och därmed vara otillgängligt för växterna som Kloss et al (2014a) konstaterade.

Kloss et al (2014a) noterade att en tillsats av biokol vid odling av vitsenap kan leda till kopparbrist även om kungsvattenextraktioner påvisar hög totalhalt av koppar i biokol. Slutsatsen blev att kungsvatten inte ger relevanta värden för växttillgängligt koppar i biokol. Löst organiskt material (DOC, dissolved organic carbon) är enligt Mawof et al. (2014) viktigt för koppars immobilisering och vid tillräckligt hög halt biokol (3 vikt%) tillförs det tillräckligt mycket för att minska upptaget hos potatis.

Den signifikanta ökningen av koppar och zink skulle kunna bero på att själva biokolet ökar markens vattenhållande förmåga som kan öka ämnets löslighet. Enligt alla lästa studier höjer biokol markens pH-värde vilket enligt litteraturen borde göra metallerna mindre tillgängliga för växten. CEC i marken ökade också i

alla studier efter biokoltillförsel förutom hos Lucchini et al. (2014), eventuellt för att denna jord hade en hög andel ler och biokolet var gjort av trä som är det substrat som ger lägst CEC i biokolet (jämfört med exempelvis slam, halm eller gödsel). Det är etablerat att markens vattenhållande förmåga, främst i sandiga jordar med liten mängd organiskt material, ökar vid biokolstillsats (Seyedsadr et al. 2022). Denna egenskap verkade i de flesta studierna inte öka metallernas löslighet och upptag men kan vara en förklaring till ackumuleringen av zink och koppar i vissa. Vissa biokol kan även ha hög andel aska som antingen själv består av en del koppar och/eller zink, eller så kan de andra oorganiska ämnena som aska består eventuellt bilda lättlösliga salter med dessa metaller (Shaaban et al. 2014).

Huruvida själva växterna har några mekanismer specifikt för att ta upp just de essentiella tungmetallerna och inte de andra behandlas inte av studierna. Utifrån bakgrunden må detta vara osannolikt då växten för det mesta tar upp metallerna ospecifikt av P-typ ATPas så länge jonen har rätt storlek och laddning. Däremot har det visats att växter kan öka produktionen av transportzymer som transporterar koppar (inom COPT familjen) vid kopparbrist, vilket skulle kunna göra den lilla mängden som finns mer tillgänglig för växterna (Xu et al. 2024).

Sammanfattningsvis varierar resultaten mer för de essentiella tungmetallerna zink och koppar. Majoriteten av studierna visar på en minskning i grödan (hänsyn bör tas till pH, givans storlek, gröda), men även minskning kunde ibland påvisas vilket kan leda till brist av dessa metaller.

4.4 Fältförsök Röbäcksdalen

Fältförsöket i Röbäcksdalen visar inga signifikanta skillnader med avseende på biokoltillsats. Bara en kombination av biokol och ingen kvävegödsling minskar kadmiumupptaget hos vete i jämförelse med mineralt fosfor kombinerat med ammoniumsulfat. Då försuras marken samtidigt som det inte tillsätts något som biokol som kan buffra försurningen. För zink och koppar fanns inte några signifikanta skillnader mellan alla led vilket rimligtvis kan bero på samma anledningar som i de lästa studierna; biokolets vattenhållande förmåga, biokolets askhalt, storlek på givor av biokol och ammoniumsulfat.

För havret kan inga slutsatser kring skillnader av behandlingar göras då bara ett prov per led kunde skickas in till labb. Värdena i tabell 4 visar dock liknande trend som figur 1; att Biokol + NS och Mineralt fosfor + NS har de högsta värdena för kadmium. Kadmium har också störst procentuell skillnad mellan de olika behandlingarna (i jämförelse med zink och koppar, tabell 4) som kan indikera att behandlingarna har störst effekt på just kadmiumupptaget hos havre och inte lika mycket för zink och koppar, precis som konstaterat för vetet och i litteraturstudien. I jämförelse med tabell 1 indikerar ingen behandling brist eller toxiska mängder för någon metall, varken för vetet eller havret.

Givan biokol var i försöket $2,2 \text{ ton ha}^{-1}$ vilket kan anses som relativt låg jämfört med de flesta studierna i litteraturen som angav givan i vikt (exempelvis Kloss et al (2014b), maxdos 90 ton ha^{-1} och Lucchini et al. (2014), maxdos 40 ton ha^{-1}). Det bör det noteras att givan i många studier angavs som procentsats av den totala jordvolymen/vikten utan att kompletterande information om jordens densitet. Till följd av detta är det inte möjligt att jämföra absoluta mängder. Ett standardiserat sätt för att kunna jämföra givor skulle gynna möjligheten till att jämföra mellan olika försök. Slutsatsen som kan dras baserat på litteraturen är att biokoltillsatsen kan påverka växtens kadmiumupptag redan vid mindre biokolsgivor. Exempelvis påvisade Różyło et al. (2017) en 45% minskning vid en tillsats på $1,1 \text{ ton biokol}$. Röbäcksdalens fältförsök motsäger dock detta då givan på $2,2 \text{ ton ha}^{-1}$ inte visade någon signifikant effekt. Som nämnt i Metoddiskussionen ger dock den högsta dosen alltid störst effekt på grödornas tungmetallupptag i de studier där olika storlek på biokolgivor jämförs (exempelvis Stańczyk-Mazanek (2023), Kloss et al. (2014b)). Kontrollen hos Różyło et al. (2017) hade en högre halt kadmium än kontrollen i Röbäcksdalen ($0,38$ jämfört med $0,027$), så utgången för minskningen var

4.5 Framtida studier

I denna uppsats var de flesta studier utförda med biokol baserat på trä som ger biokol med relativt lågt CEC (dock också beroende på pyrolystemperatur). Ur ett samhällscirkulärt perspektiv skulle det även vara intressant att se hur substrat som slam och gödsel kan inkorporeras, då dessa också kan bidra till markens näringsinnehåll på ett positivt sätt.

De flesta studierna som hittades är gjorda på sandiga jordar. Det skulle vara intressant att se biokolets påverkan på mer lerhaltiga jordar. Lera har själv redan högt CEC och vattenhållande förmåga så huruvida biokol kan bidra till immobilisering av metaller är efter denna uppsats fortfarande oklart.

En viktig faktor att ta hänsyn till är att studierna presenterade i denna uppsats sträcker sig över max tre år. Biokol är en mycket stabil form av kol så långliggande fältförsök behövs för att se i vilken grad tungmetallerna immobiliseras eller eventuellt mobiliseras över en längre tid när biokolet åldras. Det är viktigt att se hur marken ska behandlas över tid för att de goda egenskaperna ska ge så stor effekt som möjligt och för att säkerställa att negativa effekter inte uppkommer över tid.

Gällande koppar och zink, som det i vissa sammanhang kan bli brist på, kan det behövas gödslas med dessa metaller. Då är det viktigt att det görs vid rätt tillfälle och i rätt mängd så att det inte fastläggs av jorden eller biokolet eller lakas utan till största mån tas upp av växterna. Det behövs även studeras vilka mekanismer som leder till att upptaget av dessa metaller i vissa fall ökar efter biokoltillsats, om det är på grund av möjliga anledningarna som biokolets vattenhållande förmåga och askhalt eller om det är andra anledningar som avgör.

Det kan även vara betydelsefullt att fortsätta kombinera biokol med andra medel såsom kompost, avloppsvatten/slam för att se hur de samverkar och passar samt vilka förhållanden och mängder som är optimala för en viss gröda eller jordtyp.

5. Referenser

- Alengebawy, A., Abdelkhalek, S.T., Qureshi, S.R. & Wang, M.-Q. (2021). Heavy Metals and Pesticides toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications. *Toxics*, 9, 42. <https://doi.org/10.3390/toxics9030042>
- Alkharabsheh, H., Seleiman, M.F., Battaglia, M.L., Shami, A.Y., Jalal, R.S., Alhammad, B.A., Almutairi, K.F. & Al-Saif, A.M. (2021). Biochar and its broad impacts on soil quality and fertility, nutrient leaching and crop productivity: A Review. *Agronomy*, 11 (5), 993. <https://doi.org/10.3390/agronomy11050993>
- Antoniadis, V., Levizou, E., Shaheen, S.M., Ok, Y.S., Sebastian, A., Baum, C., Prasad, M.N.V., Wenzel, W.W. & Rinklebe, J. (2017). Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation and phytoremediation- A review. *Earth-Science Reviews*, 171, 621–645. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.005>
- Ayaz, M., Stulpinaite, U., Feiziene, D., Tilvikiene, V., Akthar, K., Baltrėnaitė-Gedienė, E., Striugas, N., Rehmani, U., Alam, S., Iqbal, R., Toleikiene, M. & Doyeni, M. (2021). Pig manure digestate-derived biochar for management and crop cultivation in heavy metals contaminated soil. *Soil Use and Management*, 38 (2), 1307–1321. <https://doi.org/10.1111/sum.12773>
- Balafrej, H., Bogusz, D., Triqui, Z.-E.A., Guedira, A., Bendaou, N., Smouni, A. & Fahr, M. (2020). Zinc Hyperaccumulation in Plants: A Review. *Plants*, 9 (5), 562. <https://doi.org/10.3390/plants9050562>
- Bandara, T., Chaturika, J.B.A.J., Franks, A., Xu, J. & Tang, C. (2021). Interactive effects of biochar type and pH on the bioavailability of As and Cd and microbial activities in co-contaminated soils. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101767. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101767>
- Beesley, L., Trakal, L., Hough, R. & Mitchell, K. (2022). Mobility and crop uptake of Zn in a legacy sludge-enriched agricultural soil amended with biochar or compost: Insights from a pot and recirculating column leaching test. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 83545–83553. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21744-3>
- Canadian Society of Soil Science (2022a). *Canadian soils' geological legacy*. <https://groundedinsoils.wordpress.com/2022/02/13/canadian-soils-geological-legacy/> [2024-12-12]
- Canadian Society of Soil Science (2022b). *Soils' glacial legacy*. <https://groundedinsoils.wordpress.com/2022/03/26/soils-glacial-legacy/> [2024-12-12]
- Chen, D., Liu, X., Bian, R., Cheng, K., Zhang, X., Zheng, J., Joseph, S., Crowley, D., Pan, G. & Li, L. (2018). Effects on biochar on availability and plant uptake of heavy metals - A meta-analysis. *Journal of Environmental Management*, 222, 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.004>
- Chen, G., Li, J., Han, H., Du, R. & Wang, X. (2022). Physiological and Molecular Mechanisms of Plant Responses to Copper Stress. *International Journal of Molecular Science*, 23 (12950), 17. <https://doi.org/10.3390/ijms232112950>
- Collin, S., Baskar, A., Geevarghese, D.M., Syed Ali, M.N.V., Bahubali, P., Choudhary, R., Lvov, V., Tovar, G.I., Senatov, F., Koppala, S. & Swamiappan, S. (2022). Bioaccumulation of lead (Pb) and its effect in plants: A review. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 5, 100064. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2022.100064>

- Eriksson, J. (2021). *Tillståndet i svensk åkermark och gröda*. Institutionen för mark och miljö. https://pub.epsilon.slu.se/23486/1/eriksson_j_210514.pdf
- Eriksson, J., Dahin, S., Nilsson, I. & Simonsson, M. (2011). *Marklära*. 1. uppl. Författarna och Studentlitteratur.
- Europeiska Unionen (2023). Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006 (Text with EEA relevance). <http://data.europa.eu/eli/reg/2023/915/oj>
- Guo, W., Yao, X., Chen, Z., Liu, T., Wang, W., Zhang, S., Xian, J. & Wang, Y. (2024). Recent advance on application of biochar in remediation of heavy metal contaminated soil: Emphasis on reaction factor, immobilization mechanism and functional modification. *Journal of Environmental Management*, 371, 123212. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123212>
- Gupta, N., Ram, H. & Kumar, B. (2016). Mechanism of Zinc absorption in plants: uptake, transport, translocation and accumulation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 15, 89–109. <https://doi.org/10.1007/s11157-016-9390-1>
- Gustafsson, N., Nilsson, E. & Enell, A. (2020). Rekommendationer inför fältstudie av biokol som åtgärdsteknik. Statens geotekniska institut. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1463897/FULLTEXT01.pdf>
- Haider, F.U., Liqun, C., Coulter, J.A., Cheema, S.A., Wu, J., Zhang, R., Wenjun, M. & Farooq, M. (2021). Cadmium toxicity in plants : Impacts and remediation strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 211, 111887. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111887>
- Ippolito, J.A. (2020). Feedstock choice, pyrolysis temperature and type influence biochar characteristics: a comprehensive meta-data analysis review. *Biochar*, 2, 421–438. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00067-x>
- Ismael, M.A., Elyamine, A.M., Moussa, M.G., Cai, M., Zhao, X. & Hu, C. (2019). Cadmium in plants: uptake, toxicity, and its interaction with selenium fertilizers. *Metallomics*, 11 (2), 255–277. <https://doi.org/10.1039/c8mt00247a>
- Jordbruksverket (2003). Makronäringsämnen, mikronäringsämnen och pH i ekologisk grönsaksodling. Jordbruksverket. http://www2.jordbruksverket.se/webdav/files/SJV/trycksaker/Pdf_ovrigt/p7_18.pdf
- Jordbruksverket (2023). Gödselproduktion i Sverige
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soil and plants*. 4. uppl. Taylor & Francis group. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/slub-ebooks/reader.action?docID=1446631>
- Kemikalieinspektionen (2024). Svenska regler om kadmium i gödselmedel. Kemikalieinspektionen. <https://www.kemi.se/lagar-och-regler/lagstiftningar-inom-kemikalieområdet/regler-som-endast-galler-i-sverige/nationella-begransningar-och-forbud/kadmium-i-godsmedel> [2024-11-22]
- Kloss, S., Zehetner, F., Buecker, J., Oburger, E., Wenzel, W.W., Enders, A., Lehmann, J. & Soja, G. (2014a). Trace element biochemistry in the soil-water-plant system of a temperate agricultural soil amended with different biochars. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 4513–4526. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3685-y>
- Kloss, S., Zehetner, F., Oburger, E., Buecker, J., Kitzler, B., Wenzel, W.W., Wimmer, B. & Soja, G. (2014b). Trace element concentration in leachates and mustard plant tissue (*Sinapsis alba* L.) after biochar application to temperate soils. *Science of The Total Environment*, 481, 498–508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.093>

- Kumar, V., Pandita, S., Singh Sidhu, G.P., Sharma, A., Khanna, K., Kaur, P., Bali, A.S. & Setia, R. (2021). Copper bioavailability, uptake, toxicity and tolerance in plants: A comprehensive review. *Chemosphere*, 262, 127810. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127810>
- Lehmann, J. & Joseph, S. (2009). *Biochar for environmental management: An introduction*. 1. uppl. Earthscan. <https://www.css.cornell.edu/faculty/lehmann/publ/First%20proof%202013-01-09.pdf>
- Livsmedelsverket (2024). *Metaller*. *livsmedelsverket.se*. <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/oonskade-amnen/metaller1/bly> [2024-12-18]
- Lucchini, P., Quilliam, R.S., DeLuca, T.H., Vamerali, T. & Jones, D.L. (2014). Does biochar application alter heavy metal dynamics in agricultural soil? *Agriculture, Ecosystems & Environment*, (184), 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2013.11.018>
- Major, J. (2010). Guidelines on Practical Aspects of Biochar Application to Field Soil in Various Soil Management Systems. International Biochar Initiative. https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI%20Biochar%20Application%20Guidelines_web.pdf
- Mawof, A., Prasher, S.O., Bayen, S., Anderson, E.C., Nzediegwu, C. & Patel, R. (2022). Barley Straw Biochar and Compost Affect Heavy Metal Transport in Soil and Uptake by Potatoes Grown under Wastewater Irrigation. *Sustainability*, 14 (9), 5665. <https://doi.org/10.3390/su14095665>
- Mohamed, B.A., Ellis, N., Kim, C.S. & Bi, X. (2017). The role of tailored biochar in increasing plant growth, and reducing bioavailability, phytotoxicity, and uptake of heavy metals in contaminated soil. *Environmental Pollution*, 230, 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.075>
- Nordic Council of Ministers (2023). Nordic nutrition recommendations 2023. <https://pub.norden.org/nord2023-003/zinc.html> [2024-12-18]
- Rahman, S.U., Qin, A., Zain, M., Mushtaq, Z., Mehmood, F., Riaz, L., Naveed, S., Ansari, M.J., Saeed, M., Ahmad, I. & Shehzad, M. (2024). Pb uptake, accumulation and translocation in plants: Plant physiological, biochemical, and molecular response: A review. *Heliyon*, 10, e27724. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27724>
- Różyło, K., Świeca, M., Gawlik-Dzik, U., Stefaniuk, M. & Oleszczuk, P. (2017). The potential of biochar for reducing the negative effects of soil contamination on the phytochemical properties and heavy metal accumulation in wheat grain. *Agricultural and Food Science*, 26, 34–46. <https://doi.org/10.23986/afsci.59308>
- Scutarasu, E.C. & Trincă, L.C. (2023). Heavy Metals in Foods and Beverages Global Situation, Health risks and Reduction Methods. *Foods*, 12 (18), 3340. <https://doi.org/10.3390/foods12183340>
- Shaaban, A., Se, S.-M., Dimin, M.F., Juoi, J.M., Mohd Husin, M.H. & Mitan, N.M.M. (2014). Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.021>
- Singh, S., Zacharias, M., Kalpana, S. & Mishra, S. (2012). Heavy metals accumulation and distribution pattern in different vegetable crops. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4 (4), 75.81. <https://doi.org/10.5897/JECE11.076>
- Stańczyk-Mazanek, E. (2023). Analysis of the effect of sandy soil amendment with biochar on its physical and chemical properties and the quantity and

- quality of biomass yield of energy crops. *Desalination and Water Treatment*, 301, 216–227. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29494>
- Statens Naturvårdsverk (1994). Kungörelse med föreskrifter om skydd för miljön , särskilt marken, när avloppsslam används i jordbruket. <https://www.naturvardsverket.se/4ac4fa/globalassets/nfs/1994/snfs-1994-2.pdf>
- Veerman, C., Pinto Correia, T., Bastioli, C., Biro, B., Bourna, J., Cienciala, E., Emmett, B., Antoine Frison, E., Grand, A., Hristov Flichew, L., Kriauciūnienė, Z., Pogrzeba, M., Soussana, J.-F., Vela Olmo, C. & Wittkowski, R. (2020). Caring for soil is caring for life. Office of the European Union. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/4ebd2586-fc85-11ea-b44f-01aa75ed71a1/>
- Xu, E., Liu, Y., Gu, D., Zhan, X., Li, J., Zhou, K., Zhang, P. & Zou, Y. (2024). Molecular Mechanism of Plant Responses to Copper: From deficiency to Excess. *International Journal of Molecular Science*, 25 (13), 6993. <https://doi.org/10.3390/ijms25136993>
- Yuan, T., He, W., Yin, G. & Xu, S. (2020). Comparison of bio-chars formation derived from fast and slow pyrolysis of walnut shell. *Fuel*, 261, 116450. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116450>
- Zama, E.F., Zhu, Y.-G., Reid, B.J. & Sun, G.-X. (2017). The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb(II), Cd(II) and As(III) in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 148, 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.125>
- Zhang, X., Yang, M., Yang, H., Wang, J. & Wu, A.-M. (2024). The uptake, transfer and detoxification of Cadmium in plants and its exogenous effects. *Cells*, 13 (11), 907. <https://doi.org/10.3390/cells13110907>