



Biokol för rening av kväve och fosfor ur dagvatten i Segeåns avrinningsområde

Oscar Hassby

2014

Miljövetenskap

Examensarbete för kandidatexamen 15 hp

Lunds universitet

Biokol för rening av kväve och fosfor ur dagvatten i Segeåns avrinningsområde

Oscar Hassby

2014

Examensarbete för kandidatexamen 15 hp, Lunds universitet

Intern handledare: Håkan Wallander, Mikrobiologisk ekologi, Lunds universitet

Extern handledare: Jenny Ahlqvist, Segeåns Vattendragsförbund och vattenråd

Abstract

Stormwater from urban areas contain a number of pollutants, among which nitrogen and phosphorous have been of lesser focus. In this study I aim to investigate if biochar has the potential to fill the role as water filter in urban areas, and to pin point what should be experimentally investigated in order to evaluate biochar in comparison to two contemporary filter systems: bioreactors and chalk filters. In natural systems, nitrogen is most efficiently removed from water by denitrification, and phosphorous is removed by adsorption and precipitation. Biochar can facilitate microorganisms and capture materia crucial in the denitrification process and is, if produced in the right conditions, capable of retaining phosphorous with primarily magnesium oxide groups. When treated in slow pyrolysis at high temperatures, oak, sugarcane and rapeseed are good precursors to biochar. In order to get a high amount of magnesium oxides the precursor material of biochar can either be anaerobically digested or pretreated with magnesium.

When measuring the potential of biochar to remove nitrogen from water, the experiments should focus on measuring conditions for bacteria, levels of oxygen in the filter and the efficiency by which nitrogen is removed. When measuring the potential of biochar to remove phosphorous from water, the experiments should focus on the efficiency and longevity of the retention capacity. In order to evaluate the potential for phosphorous and nitrogen to be removed in the same filter, the experiment should also focus on if phosphate is removed more efficiently in aerobic conditions than in anaerobic conditions.

Biochar has a great potential to fill many roles in our society, removing nutrients from storm water may be one of them. The benefits of having biochar as a filter for stormwater extends beyond the removal of nitrogen and phosphorous, different kinds of pollutants may be caught in the process and eliminated.

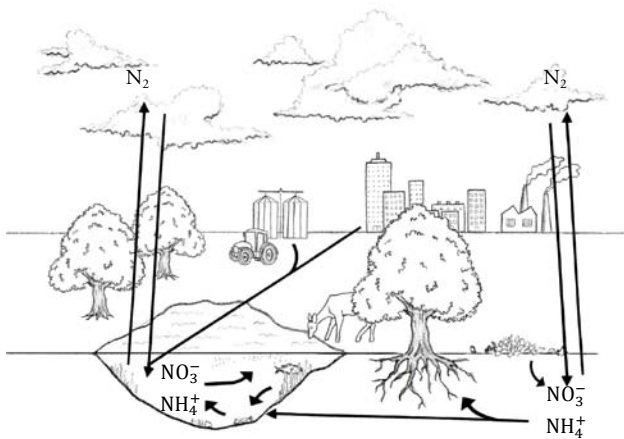
Innehållsförteckning

1 INLEDNING	1
1.1 BAKGRUND	2
1.2 SYFTE OCH FRÅGESTÄLLNINGAR	4
1.3 MILJÖVETENSKAPLIG RELEVANS	4
2 METOD	6
3 RESULTAT	7
3.1 KVÄVE OCH FOSFOR I MILJÖN	7
3.1.1 Utsläpp av kväve och fosfor	7
3.1.2 Denitrifikation och retention av kväve i naturen	7
3.1.2.1 Denitrifikation	7
3.1.2.2 Adsorption av kväveföreningar på organiskt material	8
3.1.3 Retention av fosfor i naturen	9
3.1.3.1 Adsorption och utfällning	9
3.2 DENITRIFIKATION OCH RETENTION AV KVÄVE OCH FOSFOR I BOKOL	10
3.2.1 Denitrifikation och retention av kväve i bokol	10
3.2.1.1 Denitrifikation i bokol	10
3.2.1.2 Adsorption av kväve i bokol	12
3.2.2 Retention av fosfor i bokol	13
3.2.2.1 Adsorption av fosfor i bokol	13
3.4 PRODUKTION AV BOKOL FÖR DENITRIFIKATION OCH RETENTION AV KVÄVE OCH FOSFOR	15
3.5 UPPSTÄLLNING AV EXPERIMENT	16
3.5.1 Separata experiment för rening av kväve och fosfor	17
3.5.1.1 Experiment för rening av kväve	17
3.5.1.2 Experiment för rening av fosfor	18
3.5.2 Gemensamt experiment för kväve och fosfor	18
4 DISKUSSION	20
4.1 MILJÖVETENSKAPLIG RELEVANS	22
5 SLUTSATSER	23
TACKORD	24
REFERENSER	25
APPENDIX	29
APPENDIX 1	29

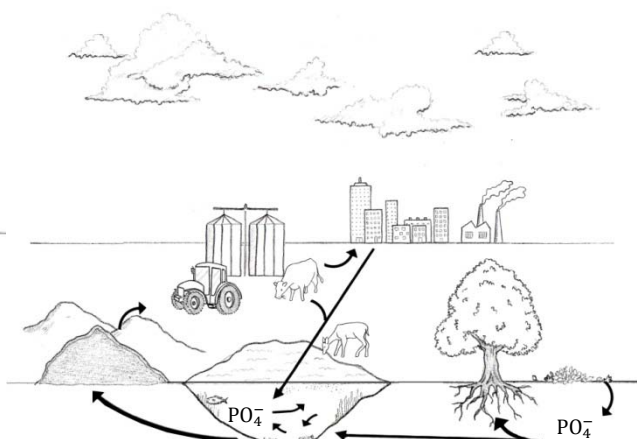
1 Inledning

Kväve- och fosforföreningar är viktiga näringsämnen för växter och förekommer fritt i naturen. De former av näringsämnena som är tillgängliga för växter är ofta även vattenlösliga och kan därmed transporteras via vattendrag och hamna i sjöar eller hav. Om koncentrationen av dessa näringsämnen blir för stor kan det orsaka en explosiv ökning av växtplankton¹, en så kallad algblooming, då tillgång på näring inte längre begränsar tillväxten. En för stor mängd växtplankton kan använda upp syret i en sjö på grund av den ökande cellandningen, dels från växtplanktonen under natten och dels från den ökande nedbrytningen av döda växtplankton som sjunker mot botten. Om syrenivåerna sjunker för mycket riskerar vattnet att bli obeboeligt för till exempel fiskar, och fenomen som fiskdöd² kan uppstå. Om stora mängder cyanobakterier förekommer kan deras gifter inte bara innebära problem för djur i vattnet, utan kan även förstöra vårt dricks- och badvatten.

Kvävets (figur 1) och fosfors (figur 2) kretslopp skiljer sig åt på ett flertal sätt. Kväve i form av kvävgas (N_2) utgör runt 78 % av luften vi andas in, men denna form av kväve är inte tillgänglig för växter (Smith & Smith 2012:452). Kväve kan fixeras naturligt via kvävefixerande bakterier, eller att blixurladdningar binder kvävet med syre varpå kvävet löses i vatten och följer med regnet ned som kväveoxid, så kallad atmosfärisk deposition (Smith & Smith 2012:453). Kvävefixerande organismer omvandlar kväve till ammoniak (NH_3) vilket oftast snabbt omvandlas till ammonium (NH_4^+) i jorden (Smith & Smith 2012:453). Ammonium kan tas upp av växter eller oxideras av nitrifikationsbakterier i två steg: ammonium till nitrit, $NH_4^+ \rightarrow NO_2^-$ (*Nitrosomonas*) och nitrit till nitrat, $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$ (*Nitrobacter*) (Smith & Smith 2012:453). Nitrat är tillgängligt för växter men kan även genomgå denitrifikation, där bakterier omvandlar nitraten till kvävgas och lustgas (N_2O) (Smith & Smith 2012:453). Fosfors kretslopp sker via sedimentation och följande vittring av berggrund innehållande fosfor (Smith & Smith 2012:454). Fosfor cirkulerar även i terrestra och akvatiska ekosystem (figur 2).



Figur 1 Kvävets kretslopp (modifierad efter Smith & Smith 2012:453)



Figur 2 Fosfors kretslopp (modifierad efter Smith & Smith 2012:455)

Segeåprojektet är ett samarbete mellan sju kommuner, Lunds, Burlövs, Staffanstorps, Malmös, Trelleborgs och Vällinges kommun, och ämnar förbättra vattenkvaliteten och den biologiska mångfalden i Segeå (Davidsson 2014). I projektet som beställdes av Segeåns Vattenråd och Vattendragsförbund utförde ekologgruppen i

¹ Små friflytande celler med klorofyll

² Fiskdöd (*fish kills*) sker när en vattenmassa blir syrefri, fiskarna kvävs till döds (Brönmark & Hansson 2005)

Landskrona AB inventeringar av Segeån, där bland annat påverkan som dikning och vattenkemi undersöktes (Davidsson 2014). Projektet mynnade i åtgärder för rening av kväve i tillflöden till Börringesjön och rening av fosfor i tillflöden till Havgårdssjön, som båda har utflöde i Segeå. Åtgärderna innefattar flisfilterbäddar och kalkfilterbrunnar som ett alternativ till dammar och våtmarker vilka tar för stor areal i anspråk vid anläggning (Davidsson 2014). För rening av dagvatten i tätorter stöter flisfilterbäddar och kalkfilterbrunnar på samma problem som dammar och våtmarker i jordbruksmark; de tar för stor plats. Segeåns Vattendragsförbund och Vattenråd efterfrågar därför en alternativ metod som är mindre skrymmande och vill undersöka om biokol kan användas som dagvattenrenare i urbana miljöer.

1.1 Bakgrund

I denna del av studien presenteras kortfattat en inledning till biokol och vilka åtgärder som genomförts inom Segeåprojektet, och vilka problem som kan uppstå i fält.

Biokol är en produkt av material med hög halt organiskt kol som behandlats termiskt i syrefri eller syrefattig miljö. Processen kallas för pyrolys och temperaturerna vid behandling varierar vanligtvis mellan 200°C och 900°C (Lehmann & Joseph 2009). Vid pyrolys förändras materialets egenskaper på ett flertal sätt. Med ökande temperatur övergår kolet i materialet från alkyl-kol (enkelbindningar) till aryl-kol (aromatisk struktur) (Krull et al. 2009). Ytterligare en förändring som sker i biokol är att ytan per viktenhet (m^2g^{-1}) ökar, vidare i texten kallad BET-yta (efter Braunauer, Emmett och Teller). BET-ytan på ett material mäts genom att mätta materialet med en gas, vanligtvis kvävgas eller koldioxid, varpå den adsorberade gasen mäts (Downie et al. 2009).

Biokol har främst undersökts med avseende att förbättra egenskaper i jordbruksmark, så som vattenhållningsförmåga och minskad urlakning av näringsämnen, men även som ett sätt att lagra kol i marken, som annars hade mineraliserats och transporterats till atmosfären som koldioxid (Lehmann & Joseph 2009). Biokol har även undersökts som en metod att rena vatten från kväve- och fosforföreningar (Sarkhot et al. 2013; Streubel 2011; Berger 2012), men resultaten varierar på grund av att man har använt olika typer av biokol; olika produktionsförhållanden och olika grundmaterial ger biokolet olika egenskaper.

För att förbättra vattenkvaliteten i Segeån har Segeåprojektet anlagt flisfilterbäddar, vars huvudsakliga funktion är att skapa goda förhållanden för denitrifikation, och kalkfilter för retention av fosfor (Davidsson 2014). Tre flisfilterbäddar anlades 2012 vid Börringesjön, 2013 uppdaterades en av flisfilterbäddarna och ett kalkfilter lades till för att fånga fosfor. Vidare har två kalkfilterbrunnar anlagts vid Havgårdssjön för rening av fosfor, vilka färdigställdes 2012 (Davidsson 2014) (figur 3). Segeån och dess avrinningsområde visas i appendix 1. Kalkfilterbrunnarna anlades i samarbete med Svenska Miljöinstitutet (IVL) och ingår i ett projekt som sträcker sig utanför Segeåprojektet, där även fosfordammar och dikesfilter anlagts (Persson & Ekstrand 2013).

Flisfilterbäddarna i Segeåns avrinningsområde är uppbyggda av flismaterial från bok och är 1-2 m djupa och har en area på 20-400 m^2 , beroende på tillrinningsytan (Davidsson 2014). Filterbäddarna matas med vatten från



Figur 3 Lokaler för tre flisfilterbäddar och tre kalkfilterbrunnar (stjärnor) i Segeåns avrinnings-område. (Davidsson 2014).

Segeån visas som en blå linje ovan filterbäddarna. (Davidsson 2014).



Figur 4 Flisfilterbädd med synliga spridarrör och dräneringsrör (Davidsson 2014).

dränering som sprids över bädden med spridarrör. När dräneringsvattnet passerat filterbädden leds de vidare med dräneringsrör (figur 4). Flisfilterbäddarna är anpassade för att underlätta denitrifikation av kväveföreningar, vilket återför kväve till atmosfären i form av kvävgas.

I ekologigruppens rapport (Davidsson 2014) beskrivs två flisfilterbäddar ingående, vilka nämns i texten som B11 och B14 (figur 3). Tillrinningsområdet för de två bäddarna är 35 ha för B11 och 30 ha för B14. Vattentemperaturen i de två bäddarna var som minst runt 2°C och som högst 18°C för B14 - flödet upphörde i B11 i slutet på maj då temperaturen uppmättes till 14°C.

Reningseffektiviteten för de två filterbäddarna visade sig vara väldigt föränderlig. B11 renade i snitt 15 % av det inkommande nitrat-nitritkvävet, men under en av tidpunkterna för mätning visade bädden ett nettotillflöde av nitrat-nitritkväve till recipienten. B14 renade i snitt 21 % av det inkommande nitrat- och nitrit-kvävet. Under mätperioden 2012-11-07 till 2013-05-21 visade B11 en ökande rening av både total-kväve och nitrat- och nitrit-kväve, med en maximal rening på 25 % i början på maj. B14 visade större variation i reningen, och stabiliserades först i april där utflödet av total-kväve och nitrat- och nitrit-kväve visade lägre koncentrationer i utflödet än i inflödet. Den maximala reningen av nitrat- och nitrit-kväve i B14 mättes i juli och uppgick till 74 %.

Eftersom bäddarna var nya vid provtagningen måste resultaten betraktas med försiktighet. Ett potentiellt problem som belyses i rapporten är att en biofilm (en film av mikroorganismer på en yta) måste hinna utvecklas för att denitrifikation ska fungera. Tillväxten av denna biofilm är temperaturberoende vilket betyder att reningen är ineffektiv under vintermånaderna. Ytterligare ett problem som nämns är att material kan läcka ut när bädden är ny vilket kan orsaka en underskattning av bäddens reningsförmåga då delar av föroreningarna i utflödet kommer från bädden. Vidare nämns att flödet varierade säsongsmässigt, mellan 1 och 20 L/s, med de högsta värdena uppmätta i början av januari och februari. Det varierande flödet i kombination med få tidpunkter för mätning gjorde mätresultaten slumpmässiga och därmed svåra att tolka.

Davidsson (2014) diskuterar vidare att uppehållstiden av vattnet i flisfilterbädden, vilken vattenmättnad som finns samt vilket filtermaterial som används och hur beständigt det är, är viktiga parametrar för flisfilterbäddens funktion och effektivitet.

Upphållstiden av vattnet i flisfilterbädden bör enligt rapporten optimeras så att genomsläppligheten motsvaras av inflödet. Detta beskrivs som ett problem då inflödet varierar. Att denitrifikation fungerar bättre med längre uppehållstid stöds av en rad artiklar (Chun et al. 2009; Greenan et al. 2009; Woli et al. 2010; Cooper & Smith 1963). Vattenmättnad är av stor vikt för de kemiska förutsättningarna för denitrifikation då en syrefri miljö krävs. Davidsson (2014) föreslår som lösning att bäddarna kan modifieras så att vattenståndet kan höjas, vilket gör att bäddarna kan användas likt ett vattenmagasin om flödet befaras bli lågt. Ett problem som belyses med vattenmagasinerings är att det är svårt att tillämpa i praktiken, i och med det varierande vattenflödet. Metoden att göra om filtret till ett vattenmagasin måste därmed kunna modifieras efter flödet.

Eftersom flisfilterbäddarna är uppbyggda av flis från bok finns det gott om tillgängligt organiskt kol, vilket är en förutsättning för att denitrifikation ska fungera. Organiskt kol bryts ned långsamt under anaeroba förhållanden vilket har gjort att flisfilterbäddar kunnat bevara sin effektivitet i 15 år utan att byta ut kolkällan (Schipper et al. 2010a). Vid låga vattenflöden blir dock stora delar av flisfilterbädden utsatt för aerob nedbrytning. Moorman et al. (2010) visade att det översta lagret i en flisfilterbädd bröts ned till 75 % medan det undre lagret enbart bröts ned till 20 % under en period av nio år. Det övre lagret hade varit utsatt för aerob nedbrytning, medan det undre lagret hade en konstant anaerob miljö (Moorman et al. 2010).

Anläggningen av kalkfilter vid Havgårdssjön har genomförts och utvärderats av Svenska Miljöinstitutet (IVL) (Persson & Ekstrand 2013). Kalkfilterbrunnarna rymmer 2 m³ filtermaterial vardera (Hyttssand³ och Filtralite⁴ i den södra, samt Hyttssand och Polonite⁵ vid den norra anläggningen) och har ett 15 cm tjockt lager grus i botten som fungerar som spridare och som avskiljare mellan stigröret som distribuerar inflödet underifrån (figur 5). Kalkfilterbrunnarna har 5 ha tillrinningsområde vardera och ska klara av upp till 0.6 L/s. Det filtrerade vattnet leds sedan vidare till Havgårdssjön.

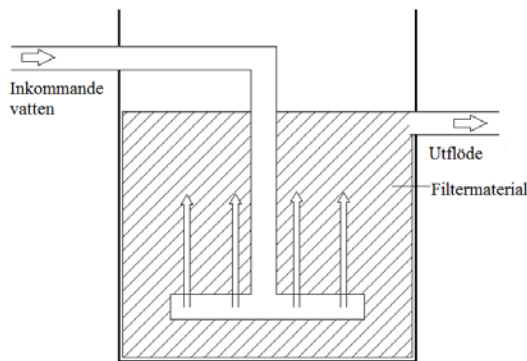
Provtagning av retentionen av fosfor i filtret har påbörjats, men data är ännu inte tillgänglig. Projektet lutar sig på tidigare undersökningar med kalkfilterbrunnar i Uppsala, Mjälby och Väringe (Ekstrand et al. 2011).

³ Hyttssand är behandlat masugnsslagg och består till överhängande del av kiesel, kalcium och magnesium (Ekstrand et al. 2011).

⁴ Filtralite består av LECA-kulor och kalcium (Ekstrand et al. 2011).

⁵ Polonite består av upphettad kalksten som krossats (Ekstrand et al. 2011).

Filtren renade mellan 23 % och 65 % av Tot-P och mellan 30 % och 59 % av fosfatet (Ekstrand et al. 2011). Lösningen har varit i bruk i över 2 år, och har fortfarande inte visat tecken på att retentionseffektiviteten faller.



Figur 5 Principskiss av kalkfilterbrunn med filtermaterial representerat som streckad yta (modifierad efter Ekstrand et al. 2011)

1.2 Syfte och frågeställningar

Syftet med denna studie är att sammanställa tillgänglig litteratur för att undersöka om kväve och fosfor kan fångas från dagvatten med biokol i en filterbädd. Jag ska undersöka om, i och med den mångfald av inneboende egenskaper som finns i biokol, en filterbädd med biokol har potential att rena kväve lika effektivt som en flisfilterbädd, samtidigt som den upptar en mindre yta. Om retention av fosfor kan ske samtidigt som retentionen av kväve i filterbädden med biokol sparas mer plats i och med att separata anläggningar inte behöver installeras.

För att kunna utvärdera hur väl biokol i en filterbädd fungerar i jämförelse med nuvarande reningsmetoder i Segeån ska jag först göra en genomgång av kretslopp och vilka faktorer som styr denitrifikation och retention av kväve- och fosforföreningar i naturen. Sedan gör jag en undersökning av biokolets förmåga att skapa goda förhållanden för denitrifikation och retention av kväve- och fosforföreningar med utgångspunkt i faktorerna som beskrivs i första delen. Därefter exemplifierar jag vilka produktionsmetoder för att tillverka biokol som ger gynnsamma egenskaper för denitrifikation och retention av kväve- och fosforföreningar. Resultat från och utförande av de nuvarande filterlösningarna (flisfilterbäddar och kalkfilterbrunnar) använder jag sedan som en bakgrund till ett förslag till uppställning av ett experiment. Resultaten från experimentet ska användas för att kvantitativt jämföra biokolets effektivitet med flisfilterbäddar och kalkfilterbrunnar. Frågor som ska besvaras i denna uppsats är

- Hur hamnar kväve- och fosforföreningar i recipienten och vilka processer och mekanismer styr förekomsten av dessa föreningar i naturen?
- Vilka egenskaper i biokol gynnar denitrifikation och retention av kväve- och fosforföreningar?
- Hur ska biokol tillverkas för att få goda egenskaper för denitrifikation och retention av kväve- och fosforföreningar?
- Hur ska experimentet av biokol som vattenrenare utformas och vad ska mätas för att kunna jämföra biokol med nuvarande reningsmetoder?

1.3 Miljövetenskaplig relevans

Studien behandlar övergödning och förorening av vattendrag, vilket är ett stort problem i Sverige. Övergödning och förorening är ett problem som tas upp i de svenska miljömålen, där följande mål är uppställda som berör ämnet: ingen övergödning, en giftfri miljö och levande sjöar och vattendrag. Övergödning finns även med i EU:s

Vattendirektiv och ingår som en del av den ekologiska statusen. Sveriges åar och vattendrag har överlag klassats till dålig ekologisk status. En lösning som kan användas på ett enkelt och hållbart vis för att förhindra läckage av näringsämnen är av stor vikt för att vi ska kunna uppfylla miljömål och kraven från EU:s Vattendirektiv, lösningen kan vara biokol. Forskare undersöker även biokolet som en metod att lagra koldioxid i jorden, då stabila fraktioner är svårnedbrytbara. Biokol har därmed även en potential att avhjälpa klimatförändringar som uppkommer på grund av koldioxid i atmosfären.

2 Metod

För att genomföra denna studie har jag valt att göra en kvalitativ litteraturundersökning, där jag sammanställer resultat från olika studier om biokolets förmåga att rena kväve och fosfor ur vatten. Data om biokol hämtas primärt från LUBsearch och Web of Science, där jag använder mig av sökorden "biochar", "adsorption", "nutrient*", "nitrogen", "nitrate", "ammonium", "fosfate", "mechanism*", "retention", "degradation" och "water" "storm water" i olika kombinationer. I de fall litteratur i referenserna inte finns tillgänglig på LUBsearch eller Web of Science använder jag mig av Google Scholar. Studien innefattar även undersökningar av rapporter från Segeåprojektet samt refererad litteratur om flisfilterbäddar och kalkfilterbrunnar. Kontakt med sakkunniga (bland andra Torbjörn Davidsson på Ekologgruppen i Landskrona AB) används för att hitta ytterligare litteratur inom ämnet.

Materialet är insamlat utifrån målet att sammanställa relevanta vetenskapliga artiklar om hur biokol kan användas för att fånga fosfor- och kväveämnen ur vatten. Under datainsamlingen har jag siktat på att hitta så många funktioner, och perspektiv på dessa funktioner, som möjligt. Även om det finns ett stort antal artiklar i ämnet så finns det en brist på standardisering när det gäller produktion och utvärdering av biokol. Ett stort antal av funna artiklar är skrivna om applicering av biokol i jordbruk, betydligt färre är skrivna om att rena näringsämnena ur vatten. Av denna anledning har det varit nödvändigt att abstrahera funktioner och egenskaper i biokol från jordbruksmiljö till vattenfilter. Jag gör inget anspråk av att ha täckt in hela fältet i denna litteraturundersökning, jag har snarare sammanfattat de vanligast förekommande funktionerna och egenskaperna av biokol på retention av kväve- och fosforföreningar. I denna studie har jag delvis utgått från referensverk för att få en sammanfattande bild från forskare som arbetat med biokol och relevanta processer (till exempel denitrifikation), och genom deras källor hittat material. Exempel på referensverk är Wetzel 2001, Lehmann & Joseph 2009 och Lehmann et al. 2011.

3 Resultat

3.1 Kväve och fosfor i miljön

3.1.1 Utsläpp av kväve och fosfor

Utsläpp av kväve och fosfor förknippas oftast med läckage från jordbruksmark, vilket har inspirerat åtgärder som flisfilterbäddar och kalkfilter för denitrifikation och retention av kväve och fosfor. Dessa metoder har genomförts i Segeåns avrinningsområde och redovisas i avsnitt 1.1. Dagvatten från urbana miljöer undersöks främst för dess bidrag av föroreningar som tungmetaller, klorerade organiska föroreningar och kolväten (till exempel olja) (Tsihrintzis & Hamid 1997), men utgör också ett problem för recipienten i och med utsläpp av kväve- och fosforföreningar (Taylor et al. 2005; Weibel 1969, refererad i Wetzel 2001:271). Kväve som belastar dagvatten kommer till största del från atmosfärisk deposition och djurspillning, men även från avgaser från trafik (Malmqvist et al. 1994). Kväveföreningar i dagvatten uppmättes i Melbourne till 2.17 mg/L (medelvärde, Tot-N) (Taylor et al. 2005), vilket kan jämföras med två av filterbäddarna anlagda i Segeåns avrinningsområden (B11 och B14, se 1.1) där medelvärden för Tot-N uppmättes till 14.0 respektive 5.7 mg/L (Davidsson 2014). Liknande nivåer uppmättes i Stockholms dagvatten där den högsta halten som uppmättes var 3.2 mg/L 1996 (Westlin 2004). Utsläpp av fosfor från urbana miljöer har visats vara proportionerlig mot populationen i en tätort (Weibel 1969, refererad i Wetzel 2001:271). Fosfor har även relaterats till trafikintensiteten (Westlin 2004). En undersökning av Gull Lake, Michigan, visade att 24 % av fosfor som hamnade i sjön kom från gödning av trädgårdar i närområdet (Moss et al. 1980, refererad i Wetzel 2001:271).

3.1.2 Denitrifikation och retention av kväve i naturen

3.1.2.1 Denitrifikation

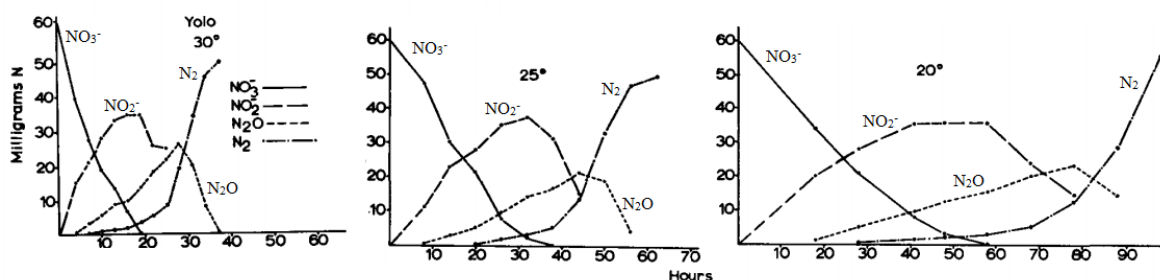
Denitrifikation är en process där nitrat (NO_3^-) reduceras till kvävgas (N_2) via nitrit (NO_2^-) och lustgas (N_2O) (Paul & Clark 1989:147). Reaktionen sker som en del av bakteriell respiration (Paul och Clark 1989:147), där bakterier får energi genom att oxidera organiskt eller oorganiskt material (Korom 1992). En viktig del i reaktionen är förflyttning av elektroner - om ett material ska oxideras måste även ett material reduceras, vilket kallas *redox* (reduktion/oxidation) (Korom 1992). Vid avsaknad av syre som elektronmottagare (reduktant), kan bakterier använda nitrat. Orsaken till att nitrat inte används när det finns syre i närheten är att nitrat ger mindre energi än syre (Korom 1992). Denitrifikation kan vara den dominanta metoden för oxidation av organiskt material när syrgasnivåerna understiger 2 mg/L och när det samtidigt finns nitrat tillgängligt (Stenger et al. 2013; Gillham & Cherry 1978, refererad i Korom 1992). Som elektrondonator (oxidant) kan bakterier använda organiskt material som glukos, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Korom 1992).

En av de vanligaste bakterierna som klarar av denitrifikation är *Pseudomonas*, men det finns även andra som helt eller delvis klarar av processen att omvandla nitrat till kvävgas (Paul och Clark 1989:153). Många bakterier klarar av att oxidera organiskt kol med hjälp av både syre och nitrat, och kallas fakultativa anaerobier (Korom 1992). De bakterier som oxiderar organiskt kol kallas för heterotrofer, medan de organismer som inte behöver organiskt kol kallas autotrofer (Korom 1992), till exempel oxiderar *Thiobacillus denitrificans* svavel under anaeroba förhållanden (Paul och Clark 1989:153). Autotrof denitrifikation är dock kvantitativt av mycket mindre relevans än heterotrof denitrifikation (Wetzel 2001:217) och kommer därför inte behandlas i denna text. Vidare i texten kommer denitrifikation att hänvisa till heterotrof denitrifikation. Vid heterotrof denitrifikation används organiskt kol som elektrondonator (Korom 1992), vilket antingen kan vara löst i vatten (eng: dissolved organic matter) eller partikulärt (eng: particulate organic matter) (Stenger et al. 2013). Mängden löst organiskt kol i vatten har visats vara starkt relaterat till hur mycket kväve som genomgår denitrifikation i jord (Paul och

Clark 1989:156). Om kol inte finns tillgängligt i tillräckligt stora mängder minskar reaktionshastigheten av denitrifikation (Moorman et al. 2010).

För att denitrifikation ska ske måste det finnas nitrat som kan agera elektronmottagare. Om nitratkoncentrationen överstiger 20 mg/L är reaktionshastigheten oberoende av koncentrationen, och beror snarare på tillgängligheten av en elektrondonator (till exempel organiskt material) (Paul och Clark 1989:155). Om nitratkoncentrationen understiger 20 mg/L börjar reaktionshastigheten sjunka. Diffusionshastigheten av nitrat i vatten påverkar även reaktionshastigheten på så vis att nitrat måste förflyttas dit denitrifikation sker (Paul och Clark 1989:156). Nitratkoncentrationen kan även påverka produktion av lustgas, där låg koncentration nitrat ger hög produktion av lustgas och vice versa (Paul och Clark 1989:156). Reaktionen som omvandlar nitrat till kvävgas är även tidsberoende, ju längre tid reaktionen har att verka, desto större del av kvävet omvandlas till kvävgas (figur 6)

Denitrifikation har visats vara optimal under neutral pH-nivå (6-8), och minskar med minskande pH för att helt stanna av när pH understiger 4 (Paul och Clark 1989:157). Temperaturen påverkar också reaktionshastigheten i denitrifikationsprocessen som ökar med ökande temperatur (Paul och Clark 1989:157; figur 6) och avstannar nästan helt när temperaturen faller under 2°C (Wetzel 2001:217). Den optimala temperaturen för denitrifikation är betydligt högre än vad temperaturen vanligtvis är i sötvatten (Wetzel 2001:217). Temperaturen påverkar även hur mycket lustgas som bildas, låga temperaturer ger en hög andel lustgas och höga temperaturer ger en hög andel kvävgas (Cooper and Smith 1963). De flesta denitrifikationsbakterierna klarar av reduktion av nitrat till nitrit, men betydligt färre klarar av att reducera lustgas till kvävgas (Paul och Clark 1989:153). Utsläpp av lustgas är problematiskt, då det är stabilt och kan färdas upp i stratosfären där det bryter ned ozon (Paul och Clark 1989:158).



Figur 6. Produkter av denitrifikation beroende på tid i jord under anaeroba förhållanden vid 20, 25 och 30°C och pH 6.8 (Cooper och Smith 1963).

3.1.2.2 Adsorption av kväveföreningar på organiskt material

Kväve förekommer i vatten som nitrat, nitrit, ammonium och kväve bundet i organiskt material (Wetzel 2001:206). Adsorption av dessa ämnen på organiskt material beror på fysikaliska och kemiska egenskaper i materialet. Adsorption av positivt laddade joner (katjoner), i det här fallet ammonium, kan bindas till en yta via katjonbyte. Katjonsbyteskapacitet definieras enligt Bache (1976 refererad i Dohrmann 2006) som förmågan att adsorbera katjoner "på så vis att de enkelt kan bytas ut mot konkurrerande joner". Eftersom den adsorberade jonen kan bytas ut av en konkurrerande jon kan jonbyte betraktas som en svag bindning (Gustafsson et al. 2007).

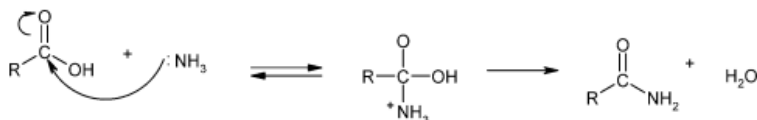
Ammonium i en vattenlösning befinner sig i jämvikt med ammoniak (Wennman 1999; ekvation 1).



Jämvikten beskriven i ekvation 1 beror bland annat på pH, om pH ökar minskar antalet protoner i vattnet och reaktionen förskjuts åt höger, mer ammoniak bildas (Wennmann 1999). Om retention av ammonium är beroende av att det återfinns som ammoniak kan en höjning av pH därmed gynna processen.

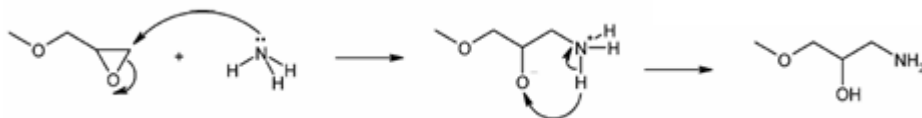
Ammoniak har visats kunna binda till funktionella grupper på organiskt material. En bindning som kan uppstå är vätebindning mellan ammoniak och epoxy- och hydroxylgrupper på grafit (aromatiskt kol likt strukturen som återfinns i biokol) (Seredych & Bandosz 2007). Styrkan av bindningen beror på tillgänglighet av vatten, där en torr adsorbant gav starkare bindning än när vatten var tillgängligt vilket föreslogs bero på att vatten konkurrerar om att binda till epoxy- eller hydroxylgrupper (Seredych & Bandosz 2007). Ammoniak kan även binda till ett material genom kemisk reaktion med en funktionell grupp, till exempel en karboxylsyra (figur 7)

(Seredych & Bandosz 2007). Ammoniak kan attackera det yttre kolet i gruppen genom en så kallad nukleofil substitution (S_N2), där en hydroxidgrupp tvingas bort och bildar vatten för att ge plats för ammoniak (Seredych & Bandosz 2007).



Figur 7 Nukleofil attack på karboxylsyragrupp av ammoniak, de böjda pilarna visar hur elektroner rör sig (Seredych & Bandosz 2007)

Reaktion kan även ske med epoxy- (figur 8) och fenolgrupper (Seredych & Bandosz 2007).



Figur 8 Nukleofil attack på epoxygrupp av ammoniak, de böjda pilarna visar hur elektroner rör sig (Seredych & Bandosz 2007)

Inkorporering av ammoniak genom nukleofil substitution sker om ammoniak är en starkare bas än lämnandegruppen (Ellervik & Sterner 2007:168). I en polär protisk lösning (till exempel vatten: polär molekyl med väte) är hydroxidgruppen en starkare bas än ammoniak (Ellervik & Sterner 2007:173), vilket gör att reaktionen inte gärna sker om inte hydroxidgruppen protoneras. Protonering av hydroxidgruppen innebär att en väteatom binder in och bildar vatten, vilket utgör en betydligt svagare bas och därmed en bättre lämnande grupp (Ellervik & Sterner 2007:173). För att hydroxidgruppen ska protoneras krävs dock ett överskott på vätejoner, det vill säga lågt pH (Ellervik & Sterner 2007:173). I ett högt pH kommer därför denna reaktion att ske långsammare och mer sällan.

3.1.3 Retention av fosfor i naturen

3.1.3.1 Adsorption och utfällning

I limniska system är majoriteten av fosfor bunden i organiskt material, av de dryga 10 % som finns som inorganiskt fosfor är den största delen ortofosfat (PO_4^{3-}) (Wetzel 2001:240). Fosfor kan fångas med fem olika mekanismer (Boström et al. 1988; Williams & Mayer 1972, refererad i Boström et al. 1988):

1. sedimentation av fosformineral från avrinningsområdet
2. adsorption eller sedimentation av fosfor bundet till inorganiskt material
 - a. fosfor faller ut tillsammans med järn eller mangan
 - b. adsorption (lera, amorf oxyhydroxider (järnoxyhydroxid - $FeO(OH)$), etc.)
 - c. association med karbonat
3. Sedimentation av fosfor med alloktont organiskt material
4. Sedimentation av fosfor med autoktont organiskt material
5. Fosfor assimileras av organismer

Eftersom det eftersträvade syftet är att rena rinnande vatten från löst inorganiskt fosfor är punkt två och punkt fem de enda av intresse i denna studie.

Fosfat faller ut med järn, eller som komplex med järnoxyhydroxid ($FeO(OH)$) under aeroba förhållanden (Kalff 2002:247). I anaeroba förhållanden använder mikroorganismer järnoxyhydroxiden som elektronmottagare, och reducerar järnet från $Fe(III)$ till $Fe(II)$ varpå fosfat släpper från komplexet (Kalff 2002:248). Adsorption och desorption av fosfat till aluminiumoxyhydroxid fungerar på samma sätt som för järnoxyhydroxider (Kalff

2002:250). Denna typ av retention är därför inte effektiv om systemet blir anaerobt. Fosfat kan även binda till kalcium och bilda kalciumfosfat, men även med magnesium genom att bilda aggregat (Wetzel 2001:244).

Fosfor cirkulerar även i terrestra och akvatiska system via organismer (figur 2), där primärproducenter (till exempel bakterier och alger) tar upp kväve och fosfor och sedan konsumeras av primärkonsumenterna (Brönmark & Hansson 2005:36). När konsumenterna dör bryts de ned av bakterier som assimilerar delar av näringen och håller kvar den i ekosystemet. Bakteriernas förmåga att assimilera näring ur vattnet och hålla kvar det i ekosystemet kallas för *microbial loop*, och är en viktig funktion då det tillåter att näring som annars sedimenterats återförs till näringskedjan (Wetzel 2001:409).

3.2 Denitrifikation och retention av kväve och fosfor i biokol

3.2.1 Denitrifikation och retention av kväve i biokol

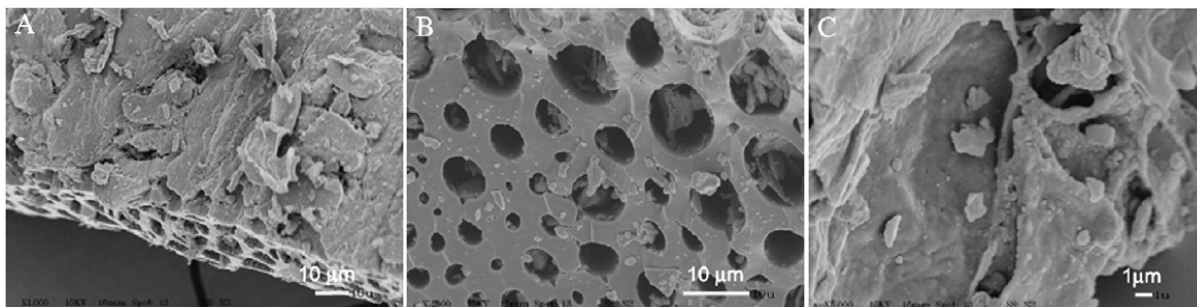
Eftersom denitrifikation återför kväve till atmosfären kommer denna metod inte att mätta biokolet genom att binda till alla platser för adsorption. Denitrifikation bör därför vara den optimala metoden för kväverening i en filterbädd. Denitrifikation fungerar dock enbart på oxiderat kväve (nitrat och nitrit) (Korom 1992); ammonium, ammoniak och kväve bundet i organiskt material måste fångas på annat sätt. En undersökning från Melbourne visade att runt 40 % av kvävet i dagvattnet var i NO_x -form (Taylor et al. 2005). Undersökningen visade vidare att halten löst organiskt kväve var runt 30 %, följt av partikulärt organiskt kväve och ammoniak (NH_3). För rening av dessa material kan adsorption vara till hjälp, då biokol har uppvisat en god egenskap för adsorption av både organiska material (Ahmad et al. 2014; Ahmad et al. 2012; Inyang et al. 2010) och inorganiska material via en hög katjonbyteskapacitet (Mukherjee et al. 2011; Hale et al. 2013; Cheng et al. 2006; Atkinson & Fitzgerald 2010; Kloss et al. 2011; Inyang et al. 2010; Mitchell et al. 2013).

3.2.1.1 Denitrifikation i biokol

För att denitrifikation ska fungera i en filterbädd med biokol behöver bakterier kunna fästa och växa på biokolet. Bakterier kan fästa till ytor via flockulering, adsorption, kovalent bindning till ytan, länkning av celler inducerat av kalcium, inkapsling i gel samt att de fångas i biokolets struktur (Cassidy et al. 1996). Adsorption av bakterier på aktiverat kol undersöktes av Rivera-Utrilla et al. (2001) som visade att adsorptionen ökade med ökande hydrofobicitet, aska och antal makroporer som är större än 3 μm . Porer (figur 9) som är ett par mikrometer och är fyllda med vatten utgör ett lämpligt habitat för denitrifikationsbakterier (Paul och Clark 1989:15) då de kan fungera som skydd från predation och minskar tillförseln av syre (Lehmann et al. 2011). Bakteriers medellängd uppmättes i ett försök till 1,4-3 μm (Katz et al. 2003), porer mindre än så kan därmed inte betraktas som lämpligt habitat för bakterier. Syrenivåer kan även regleras i och med att aerobiska bakterier reducerar syre i vattnet innan det når denitrifikationsbakterierna (Paul och Clark 1989:17), vilket även gynnar processen i och med att kväve kan oxideras och därmed öka andelen kväveföreningar som är tillgängliga för denitrifikation. Biokolets BET-yta⁶ styrs främst av mikroporer, det vill säga porer som är mindre än 2 nm, vilket visas av ett positivt linjärt samband (Downie et al. 2009). Makroporer⁷ bidrar betydligt mindre till BET-ytan, men den stora porvolymen ger utrymme där mikroorganismer kan leva (Downie et al. 2009). Biokolets BET-yta är därför av mindre relevans för bakterier än porvolym.

⁶ Yta per volymenhet (m^2g^{-1}), se avsnitt 2.2

⁷ Porer större än 50nm (Wildman & Derbyshire 1991)



Figur 9 Biokol förstorat 1000x (A), 2000x (B) och 5000x (c) med tydliga porer (A och B) (Peterson et al. 2012).

Heterotrofa denitrifikationsbakterier oxiderar organiskt material och hur mycket kväve som omvandlas beror bland annat på hur stor mängd organiskt kol som finns tillgängligt (Paul & Clark 1989:156). I flisfilterbäddar är detta inget problem, då bädden innehåller en stor mängd tillgängligt organiskt kol (Schipper et al. 2010a). Tillgängligheten av organiskt kol i biokol kan däremot visa sig problematiskt, då produktionsprocessen gör att stora delar av kolet återfinns i stabil aromatisk struktur (Zhao et al. 2013). Stabiliteten påverkas av behandlingstemperatur och -tid, där ökande temperatur och tid ger större fraktion stabilt biokol (Zhao et al. 2013). Biokol har visats kunna öka mikrobiell aktivitet i jord men en del av effekten beror på att volatila organiska föreningar och näringsämnen som inte är starkt bundna till biokolet blir tillgängliga för mikroorganismerna (Cheng et al. 2006). Om mikroorganismerna enbart har dessa ämnen som elektrondonatorer kommer biokolets positiva effekt att vara korvarig (Cheng et al. 2006). För att biokol ska fungera långsiktigt krävs därmed en extern organisk kolkälla.

En källa till externt organiskt kol är organiska föreningar lösta i vatten, bland annat föroreningar från urbana miljöer. Major et al. (1988) visade att tillsats av nitrat till mark förorenad av bensen ökade nedbrytningshastigheten av föroreningen i och med att den utnyttjades som elektrondonator i denitrifikationsprocessen. Organiskt material från tätorter kan därmed utnyttjas om de blir tillgängliga för mikroorganismerna. Adsorption av opolärt organiskt material har visats öka med ökande BET-yta, hydrofobicitet och ökande mängd mikroporer (Yang et al. 2010). Opolära alifatiska kolväten (alkaner, alkener, alkyner: kolväten i kedjor) återfinns bland annat i olja och bensin (Westlin 2004; Tsihrintzis & Hamid 1997). Polärt organiskt material adsorberas bäst av biokol med hög andel polära funktionella grupper, vilket visas i en artikel som mätte adsorption av fluorinerade herbicider (Sun et al. 2011). Polära organiska material kan bland annat vara kolväten med hydroxid (-OH), amid (-NH₂) eller karboxylgrupper (-COOH, figur 10), som till exempel fenoler. Adsorptionen av polära organiska material sker genom vätebindning till funktionella grupper i biokolet innehållande syre (Sun et al. 2011). Biokolets fysiska och kemiska egenskaper kommer därmed påverka vilka organiska föreningar som binds till biokolet. Sun et al. (2011) drar slutsatsen att biokol producerade under låga temperaturer har hög halt volatila ämnen kvar i strukturen som innehåller funktionella grupper vilka bidrar till biokolets polaritet. Biokol producerade under hög temperatur fungerar sämre för polära ämnen i och med att de volatila ämnena försvinner vid högre temperatur (Sun et al. 2011). En annan studie visar att biokol oxideras över tiden, hydrofobiska biokol bildar karboxylgrupper vilket ökar dess polaritet (Cheng et al. 2006).

Biokol har visats stimulera mineralisering av externt organiskt kol, mätt i avgiven koldioxid (respiration), när det nyligen blivit tillsatt i jord, men effekten avtar generellt med tiden (Zimmerman et al. 2011). Liang et al. (2010) föreslår att biokol egentligen har långsiktigt negativ inverkan på mikroorganismer och stödjer detta med att visa på att avgiven koldioxid minskar när biokol tillsätts i jord. Den minskade koldioxidproduktionen kan vara ett resultat av att organiskt kol binder irreversibelt till biokolet och därmed är otillgängligt för mikroorganismer att bryta ned (Liang et al. 2010).

Ett mer sannolikt scenario, enligt Lehmann et al. (2011), är att eftersom substrat, näring och mikroorganismer befinner sig på samma plats (*co-location*) sker mineraliseringen effektivare i biokol, vilket gör att mindre kol används för respiration. Mätta koldioxidhalter ger därmed en felaktig bild av aktiviteten i mikroorganismssamhället när man jämför med respiration i jord. Jin (2010) visade att halten löst organiskt kol och mikroorganismer var större i jord som behandlats med biokol än jord utan behandling, samtidigt som respirationen sjönk. Mängd mikroorganismer mättes med metoden *simultaneous chloroform fumigation extraction* och visade att 47.5 % av det organiska kolet (även mikroorganismer) var bundet till biokol (Jin 2010). Efter att mätningen justerats enligt Freundlich-modellen för adsorption (se adsorptionsmodellen i figur 13) visades att mikrobiellt C hade ökat med 18.5-37.5 % (Jin 2010). Resultatet från försöket tyder på att löst organiskt kol

bundet till biokol är tillgängligt för mikroorganismer, och stödjer teorin om en effektivare mikrobiell mineralisering av organiskt kol i biokol vilket resulterar i en mindre mängd avgiven koldioxid. Ett liknande försök med biokol producerat av eukalyptus visade ett motsäggande resultat, där mängden mikroorganismer minskade när biokol tillsattes (Dempster et al. 2012). Dempster et al. (2012) kontrollerade så att resultatet inte berodde på att mikrobiell biomassa fortfarande var adsorberad till biokolet efter extraktionen, och förklarade det motsäggande resultatet med att olika biokol använts. Att mineralisering blir effektivare stöds även av experiment som visar att fenol har lägre toxicitet och bryts ned i högre utsträckning när det adsorberas till aktiverat biokol (Erhardt och Rehm 1985). Ytterligare en faktor som kan förklara den minskade mätta koldioxiden är att koldioxid faller ut som karbonat på biokolet som en följd av biokolets alkalinitet och förhöjda pH (Lehmann et al. 2011).

Denitrifikationsprocessen är även beroende av pH, neutralt pH (6-8) ger optimala förhållanden (Paul och Clark 1989:157). Beroende på vilket material och vilken temperatur som används erhåller biokol olika pH (Al-Wabel et al. 2013; Sun et al. 2014). Experiment visar att pH ökar med ökande produktionstemperatur (Al-Wabel et al. 2013; Lehmann 2007; Zhao et al. 2013). Biokol har även visats kunna höja pH i jord, vilket förklaras genom en förhöjd alkalinitet (van Zwiiten et al. 2010). Mohanty et al. (2013) undersökte hur upphettningshastighet påverkade biokolets egenskaper och användningsområde och kom fram till att en långsam upphettningshastighet resulterade i ett stabilt biokol med hög alkalinitet. En annan studie förklarar att förändring av pH i biokol beror på en minskning av sura funktionella grupper och en ökning av biokolets alkalinitet som ett resultat av ökande behandlingstemperatur (Chun et al. 2004). En förändring av pH kan även bero på denitrifikationsprocessen, där en av produkterna är bikarbonat (HCO_3^-) som ökar alkaliniteten (Christianson 2011). Ett ökat pH påverkar även hur bra mikroorganismer fäster till biokolet. Ett högt pH ger biokolets yta en negativ laddning (Xu et al. 2011). Mikroorganismer är negativt laddade vid neutralt pH (Paul och Clark 1989:13) och kan binda till en negativt laddad yta via jonbindning med multivalenta ämnen (valens högre än tre) (Paul och Clark 1989:13).

Biokol har visats kunna påverka avgivningen av lustgas vid denitrifikation, mätt i förhållandet mellan avgiven lusgas och summan av avgiven lustgas och kvävgas ($\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2+\text{N}_2\text{O})$) (Cayuela et al. 2013). Vid vissa förhållanden och med vissa biokol kunde detta förklaras med en del av den minskade avgivningen av lusgas skyllas på en minskad denitrifikation (Cayuela et al. 2013). Faktumet att lustgasen minskade mer i förhållande till kvävgas tyder på att biokolet ger positiva effekter (Cayuela et al. 2013). En teori som nämns är att biokol möjliggör en effektivare förflyttning av elektroner, vilket gör att denitrifikationsbakterierna kan använda både elektrondonator och elektronmottagare mer effektivt (Cayuela et al. 2013). Denna teori går i samma linje som teorin av Lehmann et al. (2011) som beskriver att elektrondonatorn och elektronmottagaren används effektivare eftersom de ockuperar samma plats (*co-location*) vilket beskrivs ovan i detta avsnitt.

3.2.1.2 Adsorption av kväve i biokol

Under förutsättningen att nitrat och nitrit tas om hand genom denitrifikation, lämnar det ammonium och kväve i organiskt material att tas om hand på annat sätt. Som nämnt tidigare kan biokol adsorbera organiskt material, varpå bakterier kan använda kolet som elektrondonator. För att rena ammonium från vatten krävs att det antingen först oxideras till nitrat eller nitrit för att sedan genomgå denitrifikation (Schipper et al. 2010b), eller att biokolet kan adsorbera det.

Biokol har visats kunna adsorbera ammonium i ett försök där vatten från djurhållning renades (Sarkhot et al. 2013). Adsorptionen påverkades dock positivt av andra organiska ämnen i vattnet, vilket visades av att retentionen sjönk när en lösning med enbart vatten och näring användes jämfört med retentionen av orenad spillning från anläggningen (Sarkhot et al. 2013). En av mekanismerna som föreslogs som skäl för adsorption av ammonium var katjonbyteskapacitet, då man fann en signifikant korrelation mellan adsorberat ammonium och avgivet kalcium (Sarkhot et al. 2013). Orsaken till att förekomsten av organiska ämnen ökar adsorptionen förklaras inte men är av intresse då den i denna studien tänkta bädden med biokol kommer att rena vatten med löst och partikulärt organiskt kol närvarande. Biokol har visats kunna öka katjonsbyteskapaciteten i jord (Liang et al. 2006; van Zwiiten et al. 2010; Clough & Condon 2010) och denna effekt är i sin tur beroende på vid vilken temperatur biomassan behandlas. Motstridiga resultat har dock presenterats angående biokolets inverkan på katjonbyteskapacitet: Lehmann (2007) visade att katjonbyteskapaciteten ökade med ökande produktionstemperatur medan Zheng et al. (2013) visade motsatsen. Chun et al. (2004) fann att sura funktionella grupper minskade när produktionstemperaturen steg (se avsnitt 3.2.1.1), vilket kan vara en

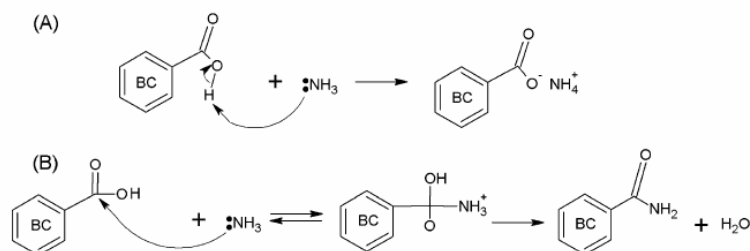
förklaring till varför katjonsbyteskapaciteten minskade i biokol producerade i hög temperatur (Zheng et al. 2013).

Det har visats att biokol kan oxideras över tiden (se avsnitt 3.2.1.1), då det bland annat bildas karboxylgrupper (figur 10) bundna till kolstrukturen i biokolet (Cheng et al. 2006), vilka kan bidra till att binda in ammoniak (Seredych & Bandosz 2007). Oxidationen av biokolet kommer även att öka dess katjonsbyteskapacitet (Clough & Condron 2010).



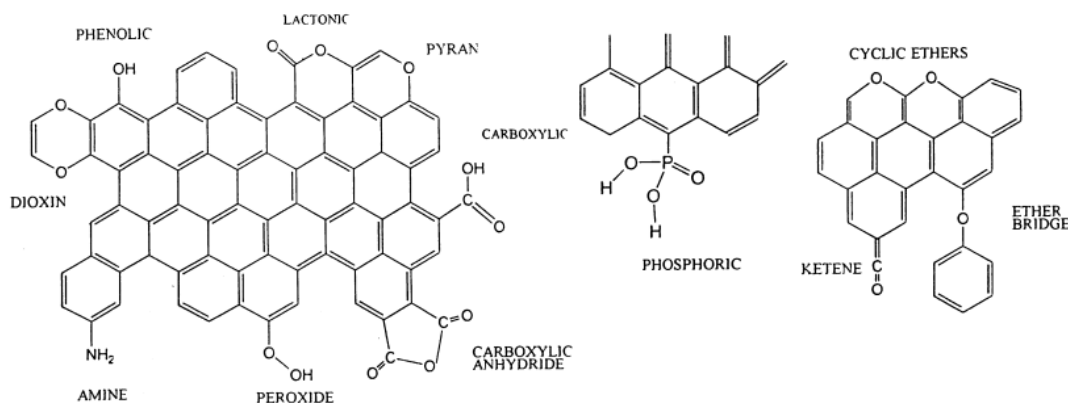
Figur 10 En karboxylgrupp bunden till ett kolskelett (R) (Cheng et al. 2006)

Ett sätt karboxylsyragruppen kan binda in ammoniak är jonbindning, vilket betyder att det har bildats ett salt (figur 11A). Denna bindning löses dock upp av vatten (Spokas et al. 2012) och kommer därför inte vara relevant i en filterbädd där vatten ska strömma igenom kontinuerligt. Ett annat sätt är att ammoniak reagerar med karboxylsyragruppen genom en nukleofil substitution (figur 11B), där en hydroxylgrupp ersätts med vad som slutligen blir en amid (C-NH_2) (Spokas et al. 2012).



Figur 11 A) Formation av ammoniaksalt B) Nukleofil substitution, ammoniak attackerar karboxylsyra och ersätter en hydroxylgrupp (OH), de böjda pilarna visar hur elektroner rör sig (Spokas et al. 2012, anpassad från Seredych & Bandosz 2007)

I och med den stora mängden och mångfalden av funktionella grupper i biokol (figur 12) (Brennan et al. 2001; Cheng et al. 2006) kan substitutionsreaktioner vara en relevant funktion för retention av kväve.



Figur 12 Funktionella grupper som vanligtvis återfinns i aktiverat kol (Brennan et al. 2001)

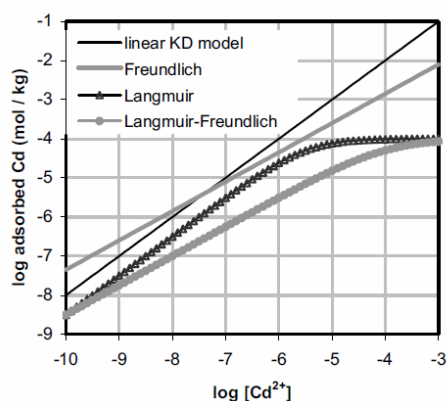
3.2.2 Retention av fosfor i biokol

3.2.2.1 Adsorption av fosfor i biokol

I ett försök att rena ammonium (se avsnitt 3.2.1.2) och fosfat från vatten från djurhållning visades goda resultat för retention av fosfat (Sarkhot et al. 2013). Biokolet producerades under låg temperatur och behandlades i 8-12 timmar, där olika trämaterial användes (Sarkhot et al. 2013). I studien adsorberades 96 % av fosfatet på 24 timmar, och 100 % på en vecka, efter en veckas desorption genom att tillföra kalciumklorid (CaCl_2) höll biokolet

kvar runt 60 % av fosfatet (Sarkhot et al. 2013). En mekanism för retention av fosfat som föreslås av Sarkhot et al. (2013) är att hydroxylgrupper byts ut mot fosfat, vilket kan förklara att pH höjdes i lösningen. Andra möjliga mekanismer för adsorption föreslås vara vätebindning mellan protonerat fosfat (H_2PO_4^-) och fenolgrupper ($\text{C}=\text{O}$), eller utfällning med kalcium (Sarkhot et al. 2013). De två sista förklaringarna var enligt Sarkhot et al. (2013) inte realistiska, då pH var för högt för att fosfat skulle protoneras till den grad att vätebindningar utgjorde en väsentlig del av adsorptionsmekanismerna, samt att minskningen av kalciumkoncentrationen var för liten för att förklara retentionen av fosfat. Försöket visade även att natrium, magnesium, sulfat och nitrit läckte från biokolet i större utsträckning än vad som kan förväntas av mängden adsorberat fosfat, vilket tyder på att vissa ämnen i biokolet läcker (Sarkhot et al. 2013). Biokolet klarade dock av att hålla kvar 79 % av det adsorberade kalciumet (Sarkhot et al. 2013).

Biokol har även visats kunna fånga fosfat genom adsorption till magnesiumoxidgrupper (MgO) (Yao et al. 2011a; Zhang et al. 2012). Yao et al. (2011a) producerade biokol av anaerobiskt nedbrutna (rötade) restprodukter av sockerbeta, med en temperatur på 600°C i 2 timmar. Biokolet i försöket utvecklade höga halter MgO som stod för retentionen av fosfat (Yao et al. 2011a). I en annan studie karakteriserade Yao et al. (2011b) biokol producerat med samma material och metod, där biokol från rötade restprodukter från sockerbetar jämfördes med biokol från sockerbetar som inte rötats. Biokol producerat av rötade restprodukter från sockerbetar hade en högre halt magnesium än biokol producerat av material som inte rötats, och det var enbart biokolet producerat av rötat material som innehöll magnesiumoxid (Yao et al. 2011b). Biokolet producerat av rötat material visade en retention av fosfat på 76 % efter 24 timmar i en 50 mL lösning med 61.5 mg fosfat /L med 0.1 g tillsatt biokol (Yao et al. 2011b). Retentionen av fosfat i biokolet producerat från material som inte rötats var försumbar (Yao et al. 2011b). Adsorption av fosfat till magnesiumoxid har visats följa Langmuir-Freundlichmodellen, den är linjär tills adsorbanten börjar mättas (figur 13) (Yao et al. 2011a).



Figur 13 Langmuir-Freundlich (nedersta plotten) visar hur adsorption av kadmium beror på den maximala möjliga adsorptionen av kadmium (Yao et al. 2011a).

Biokol med högt innehåll av magnesium har även visat hög retention av fosfor (Yao et al. 2013). I studien visades att biokol producerat av en biomassa berikat på magnesium hade högre retention av fosfat än biokol berikat på kalcium (Yao et al. 2013). 0,1 g magnesiumberikat biokol renade 88.5 % av fosfatet ur 50 mL lösning med 30 mg fosfat /L i ett 24 timmar långt försök (Yao et al. 2013). Med samma förhållanden gav kalciumberikat biokol en retention på runt 65 % (Yao et al. 2013). En undersökning av det magnesiumberikade biokolet visade förekomsten av magnesiumoxid och magnesiumhydroxid (Yao et al. 2013). Ytterligare ett exempel på hur förekomsten av magnesium förbättrade retention av fosfor gavs av Zheng et al. (2013) som jämförde ett antal biokol producerat från olika biomassor med olika behandlingstemperaturer och utvärderade deras potential att rena fosfat och ammonium ur vatten. Biokolet producerat ur biomassan som gav högst koncentration magnesium fångade mest fosfat (Zheng et al. 2013). Biokolet hade producerats i 500 , 600 och 700°C , av vilka biokolet producerat i 600°C gav bäst resultat (Zheng et al. 2013).

Rötning av material kan dock visa sig bli tidsödande och dyrt, då processen behöver övervakas under lång tid (Zhang et al. 2012). Zhang et al. (2012) föreslår istället syntetisk produktion av biokol med magnesiumoxidgrupper. Som källa för magnesium användes magnesiumklorid ($\text{MgCl}_2(6\text{H}_2\text{O})$) som löstes upp i avjoniserat vatten varpå biomassa blandades ned i lösningen och fick stå i 2 timmar (Zang et al. 2012).

Biomassan torkades sedan i ugn för att få bort vatten och behandlades därefter i 600°C i 1h. på 24 h fångade 0.1 g biokol 66.7 % av fosfatet ur 50 mL lösning med 20 mg fosfat/L (Zang et al. 2012). Denna metod för produktion av biokol med hög förmåga att fånga fosfat ur vatten är ett kostnadseffektivt alternativ till biokol producerat från rötat material eftersom den kostsamma metoden att först bryta ned materialet kringgås (Zhang et al. 2012).

Ytterligare ett sätt att fånga fosfat ur vatten är att producera magnetiskt biokol genom att först blanda biomassa med järnklorid för att sedan behandla biomassan genom pyrolys (Chen et al. 2011). Magnetiskt biokol producerat i 700°C gav den högsta retentionskapaciteten och fångade 99.4 % av fosfatet i en lösning med 2 mg fosfat/L, medan icke-magnetiskt biokol producerat i 700°C fångade 83.3 % under samma förhållanden (Chen et al. 2011). Den stora fördelen med magnetiskt biokol, förutom järnoxidens förmåga att fånga fosfat, är att det kan fångas i vatten med magnet vilket gör att läckage kan förhindras (Chen et al. 2011). Järn flockulerar dock med fosfat under aeroba förhållanden, en bindning som släpper när bakterier reducerar järn i brist på syre (Wetzel 2001:248). Denna reaktion föregås dock av reduktion av nitrat, vilket gör att så länge det finns tillräckligt med nitrat för bakterierna kommer järn inte vara den dominerande elektronmottagaren (Wetzel 2001:248)

3.4 Produktion av biokol för denitrifikation och retention av kväve och fosfor

För att anlägga en filterbädd med biokol som effektivt fångar kväve- och fosforföreningar ur vatten krävs det att biokolet erhåller rätt egenskaper. För rening av kväve är det gynnsamt med makroporer som habitat för bakterier, ett neutralt pH samt en hög BET-yta och funktionella grupper för retention av olika typer av organiskt material som fungerar som substrat för bakterierna. En hög hydrofobicitet gynnar adsorption av bakterier på biokolet, och erhålles när grundmaterialet behandlas med hög temperatur. Funktionella grupper kan också gynna direkt adsorption av ammoniak. Stabiliteten av biokolet är viktig för denitrifikationen, då bakterier inte kommer kunna bryta ned de stabila delarna. För retention av fosfor behövs funktionella grupper dit fosfat kan binda och metaller som kan fälla ut fosfat. Den viktigaste egenskapen i biokol för retention av fosfat är förekomsten av magnesium och magnesiumoxid. Berikning av biokol med järn kan, förutom att öka retentionen av fosfat, tillåta att biokolet fångas i vattnet med magnet.

Porers förekomst i biokol kan mätas med *mercury porosimetry* (Rivera-Utrilla et al. 2001) och påverkas till stor del på vilken biomassa som används vid pyrolysprocessen, vilket beror på att biomassans struktur återfinns i biomassan efter behandling (Downie et al. 2009). I ett experiment där aktiverat biokol producerades från trä och kol kunde den fundamentala strukturen av trä skönjas efter pyrolys i 600°C (Wildman & Derbyshire 1991). Till exempel har raps och ek visats ge en hög porvolym vid pyrolys i 400-900°C (Ahmad et al. 2014). Porerna är viktiga för såväl bakterier som för BET-ytan (se avsnitt 3.2.1.1; Downie et al. 2009). Eftersom mikroporer har en stor effekt på BET-ytan (Downie et al. 2009) är BET-ytan därmed beroende av vilken biomassa som används. För att få en hög BET-yta i biokol är även hög pyrolystemperatur viktig (Sun et al. 2011). Orsaken är delvis att porer bildas vid högre förbränningstemperatur, men även att flyktiga ämnen avdunstar och lämnar såväl mikro- som makroporer blottade (Sun et al. 2011). Porvolymen har även visats öka då biokolet tvättas efter produktion, vilket beror på att ämnen som sätter igen porerna i biokolet sköljs bort (Hale et al. 2013). Yao et al. (2011b) fann hög BET-yta i biokol producerat från rötad sockerbeta i 600°C ($449 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), men mätte inte porvolymen. En studie där aktiverat biokol undersöktes visade att om biokolet behandlades med hög temperatur kollapsade väggar mellan mikroporer vilket resulterade i bildandet av makroporer (Zhang et al. 2004).

Tillgängligheten av funktionella grupper och stabiliteten i biokol kan mätas med ^{13}C -NMR (Nuclear Magnetic Resonance) (Baldock & Smernik 2002). ^{13}C -NMR kan klassificera biokolet utifrån hur många procent av bindningarna som återfinns i alkylform (enkelbindning) eller arylform (aromatisk ring) (Trompowsky et al. 2005). Stabiliteten av biokolet beror på hur stor fraktion av det organiska kolet som befinner sig i aromatisk struktur (Krull et al. 2009) vilket kan visas med proportionen mellan väte (H) och kol (C) samt mellan syre (O) och kol (H/C och O/C). Ju lägre andel väte i förhållande till kol, desto fler bindningar finns lediga för dubbelbindningar mellan två kolatomer (C=C) eller för enkelbindningar mellan kol och syre (C-O) (Krull et al. 2009). Om även O/C-proportionen är låg kan det undersökta materialet anses ha hög aromaticitet (Krull et al. 2009). H/C- och O/C-proportionerna sjunker vanligtvis med ökande temperatur (Baldock & Smernik 2002). Proportionen mellan syre och kol kan även indikera förekomst och struktur av funktionella grupper innehållande syre (Krull et al. 2009). Med ökande temperatur övergår bindningar mellan kol och syre från alkyl till aryl, vilket

indikerar inkorporering av syre i en aromatisk struktur (Krull et al. 2009). De funktionella grupperna påverkar biokolets pH (se avsnitt 3.2.1.1) samt dess adsorption av ammoniak (se avsnitt 3.2.1.2) och fosfat (se avsnitt 3.2.2.1). Biokolets effekt på pH i ett rinnande vatten kan dock väntas vara kortsiktig då vatten kommer att strömma igenom anläggningen och därmed neutralisera eventuella sura eller basiska effekter långsiktigt.

Biokolets stabilitet är av betydelse då en hög stabilitet ger låg tillgänglighet av kolet för denitrifikationsbakterier, vilka då behöver en alternativ kolkälla (se avsnitt 3.2.1.1). Fördelen med att biokolet inte bryts ned är att anläggningen kan vara verksam under längre tid innan biokolet behöver bytas ut.

En grupp som är speciellt viktig för retention av fosfat är magnesiumoxid (MgO) vilken återfinns i biokol producerat av en biomassa som är rik på magnesium (se avsnitt 3.2.2.1). Två metoder har uppmärksammats i denna text för att maximera mängden MgO-grupper: pyrolys av rötat material, samt att berika biomassan på magnesium innan pyrolys (se avsnitt 3.2.2.1). Rötning av biomassa är en dyr process som kräver underhåll (Zhang et al. 2012) och kan därför inte anses gångbart om den enda slutprodukten som används är biokol. Produktionen av rötat material producerar metangas och ammonium som kan användas som energi respektive gödning (Babson et al. 2013) och därmed rättfärdiga den ökade kostnaden av biokolet om sådana anläggningar finns och infrastrukturen för omhändertagandet av metangas och ammonium är tillgängliga. Biokolet av rötad sockerbeta i experimentet av Yao et al. (2011b) hade med god marginal högst halt magnesium jämfört med andra studier undersökta i denna text. Rötad sockerbeta innehöll 97,9 g Mg/kg (Yao et al. 2011b), näst högst mängd magnesium hade gödsel från svin där halten uppmättes till 16,86 g Mg/kg i biokol producerat i 700°C (Meng et al. 2013). Även avloppsslam har visats innehålla hög halt magnesium, biokol producerat av avloppsslam i 600°C innehöll 14,5 g Mg/kg (Lu et al. 2013). BET-ytan i biokolet producerat av Meng et al. (2013) och Lu et al. (2013) var dock betydligt lägre (0,056 och 10,6 m²g⁻¹ respektive) än biokolet Yao et al. (2011b) producerade.

Gemensamt för biokol med goda förhållanden för denitrifikation och retention av kväve och fosfor är att de förbränns i syrefria förhållanden i hög temperatur under långsam upphettningshastighet. Egenskaper som eftersträvas är en stor andel magnesiumoxidgrupper, en hög BET-yta, en stor porvolym, och en hög stabilitet. Ett optimalt biokol för ändamålet att gynna denitrifikation och att fånga kväve och fosfor ur vatten i en filterbädd är enligt dessa resultat rötad eller magnesiumberikat raps för biokol med stor porvolym, hög magnesiumhalt och rimlig BET-yta (140 m²g⁻¹). Rötad sockerbeta kan fungera som biomassa om biokolet ska ha hög BET-yta (449 m²g⁻¹) och stort innehåll av magnesium och kalcium. Hög stabilitet, mätt som H/C-förhållande, ges vid förbränning av trä, buskar, sockerbeta och gräsarter vid varierande temperatur (200-800°C), men dominerar vid de högre temperaturerna (Al-Wabel et al. 2013; Sun et al. 2014; Li et al. 2013; Fang et al. 2014; Chun et al. 2004; Rutherford et al. 2012). Två av dessa biokol, producerat av Sun et al. (2014) med bambu och rester från sockerbeta, gav även hög BET-yta (375,5 och 388,3 m²g⁻¹ respektive) och ett pH strax över neutralt (9,2 respektive 7,5).

3.5 Uppställning av experiment

Den tänkta filterbädden med biokol ska rena dagvatten från kväve och fosfor innan vattnet når recipienten. Tanken är därmed att vid varje utsläppspunkt ska det finnas en filterbädd med biokol som kan klara av flödet från städerna. Uppbyggnaden av filterbädden i fält bör likna bäddar som redan är i funktion eftersom metoden är beprövad, om än med annat filtermaterial. Grunder för denna uppställning hämtas från Davidsson (2014) och Ekstrand et al. (2011) där flisfilterbäddar och kalkfilterbrunnar beskrivs.

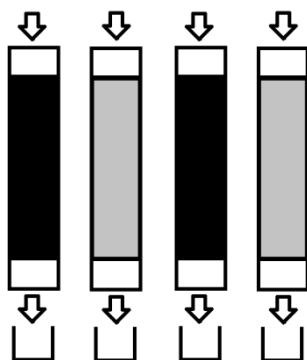
Detta försök kommer att vara preliminärt och bör därför göras i mindre skala i laboratorium innan ett filter med biokol kan testas i fält. Biokolets förmåga att rena kväve- och fosforföreningar ur vatten bör mätas genom att ställa upp två separata försök för rening av kväve respektive fosfor, samt att ställa upp ett gemensamt försök där både kväve och fosfor mäts samtidigt. De två separata experimenten ger möjligheten att utvärdera det gemensamma experimentet genom att jämföra effektiviteten vid vilken vattnet renats från kväve och fosfor och besvara frågan om kväve och fosfor renas mer effektivt i de separata experimenten.

Biokolets förmåga att rena fosfor och kväve ur dagvatten bör utredas med kolonnförsök (figur 14) där olika parametrar, som syretillgång, nitrat- och fosforkoncentration, temperatur och vattenflöde kan undersökas separat. Experimenten bör ha minst tre replikat för att tillåta statistisk analys av resultaten. Preliminärt är det viktigt att utreda många olika parametrar som kan påverka reningen av kväve och fosfor ur dagvatten för att ta reda på vilka som påverkar mest. När de viktigaste parametrarna är identifierade kan vidare experiment fokusera på dem.

Gemensamt för de olika alternativen för experimentet är att variationer i abiotiska faktorer som temperatur, syreförhållanden, flöde, och sammansättning av ämnen i vattnet måste tas i beaktande för att kunna utvärdera resultaten. Temperaturen bör återspegla naturliga förhållanden och variationer mellan årstider. Medeltemperaturen för Skåne har varit mellan 14 och 18 °C i juni åren 2005-2013 (SMHI 2014). Medeltemperaturen för januari var mellan -5 och 5 °C (SMHI 2014). Temperaturen i försöken bör därmed inte överstiga 18 °C. Den lägsta temperaturen för försöken måste sättas så att vatten fortfarande kan rinna igenom filtren, en temperatur över fryspunkten är därmed nödvändig. Gränsen för denitrifikation kan sättas som undre gräns vilket ger en lägsta temperatur på 2 °C. Syreförhållandena är mycket viktiga för funktionen av denitrifikation och även för vissa mekanismer som står för retention av fosfor. För att mäta syrgasens inverkan på denitrifikation och retention av fosfor kan experimentet utföras med olika syrgashalter där effektiviteten av reningen kan mätas i relation till hur mycket syre som finns i systemet. Davidsson (2014) visade att flödet varierade säsongsmässigt, med maxflöden i januari och februari, varpå flödet minskade mot sommaren. Filtren ska därmed klara av att ta emot både höga och låga flöden. Sammansättningen av ämnen i vattnet är viktigt att återspegla i försöken, dels på grund av de potentiellt negativa effekterna de kan ha på avskiljningsförmågan, och dels på grund av att funktionen av denitrifikation i biokol delvis grundas på att organiska föreningar finns tillgängliga i vattnet. Ett standardiserat vattenprov är därmed nödvändigt för att representera dagvatten i försöken. Malmqvist et al. (1994) beskriver föroreningar i dagvatten och dess påverkan, där kväve, fosfor, zink, bly, koppar, olja, kadmium och kvicksilver tas upp. I rapporten ges även exempel på uppmätta halter (Malmqvist et al. 1994) som kan användas för att efterlikna dagvatten i experimentet.

Biokolets förändring över tiden, dess åldrande, är också viktigt att beakta vid uppställning av experimentet. Ett stabilt kol är att föredra om en elektrondonator kan tillföras externt eftersom det kommer att förlänga livstiden av filtret. Av denna anledning kan det vara av intresse att stabilisera biokolet via termisk och kemisk oxidering. (Cross & Sohi 2013).

Större partiklar i vattnet kan utgöra ett problem för funktionen av både denitrifikation och retention av kväve och fosfor då det riskerar att täppa igen porer och ytor där mekanismer sker. Att filtrera vatten från sådana fraktioner kan därmed vara viktigt för filterbäddens funktion.



Figur 14. Principskiss av kolonnförsök med filtermaterial
representerat som svarta och grå ytor i kolonnerna
(modifierad efter Berger 2012).

3.5.1 Separata experiment för rening av kväve och fosfor

3.5.1.1 Experiment för rening av kväve

För att testa om biokol kan rena kväve ur dagvatten bör experimentet utformas för att ge goda förutsättningar för denitrifikation. Detta betyder att vattnet ska flöda igenom filterbädden tillräckligt långsamt för att nitrat ska hinna omvandlas till kvävgas. I ett kolonnförsök kan detta åstadkommas genom att förlänga filtren och packa filtermaterial. För att nitrat ska omvandlas till kvävgas vid låga temperaturer behövs en hög uppehållstid. Även vid höga koncentrationer nitrat krävs en högre uppehållstid och vid låga koncentrationer kan uppehållstiden förkortas. Den hydrauliska konduktiviteten bör mätas i det producerade biokolet för att ta reda på hur en bädd

ska utformas för att få tillräckligt hög uppehållstid. Davidsson (2014) diskuterade möjligheten att magasinera vatten i en flisfilterbädd för att öka uppehållstiden, vilket kan överföras till experiment med biokol.

En viktig förutsättning för denitrifikation är en anaerob miljö, vilket kan tillåtas i kolonnförsök om ventiler placeras på båda ändarna av rören så att syre inte tillåts in i systemet. Syrenivåer bör mätas i inflödande och utflödande vatten. Vid undersökning av flisfilterbäddar i fält har det uppmärksammats att vattenflödet förändras säsongmässigt. Detta kommer att ge konsekvenser dels för åldrandet (oxidering, nedbrytning) av själva filterbädden, och dels för effektiviteten av denitrifikationsbakterierna. Ett sätt att härma detta i kontrollerad miljö är att tidvis tillfälligt torrlägga filtermaterialet, varpå förändringar i bädden och utflödet kan mätas.

Temperaturen har också en stor effekt på filterbäddarnas funktion. Ett sätt att undersöka hur årstiderna kan komma att påverka biokolet är att kyla ner ett filter som varit verksamt, mäta förändring i bädden och utflödet, för att sedan höja temperaturen och se hur lång tid det tar för filterbädden att återhämta sig.

Biokolets största svaghet när man jämför dess potential att gynna denitrifikation med flisfilterbäddar är bristen på en tillgänglig elektronmottagare, en kolkälla. Frågan är om det externa kolet löst i vattnet är tillräckligt för att tillåta en effektiv avskiljning av kväve genom denitrifikation. Fördelen med biokol är att en mindre mängd organiskt kol kan behövas vid denitrifikation då biokol teoretiskt kan tillåta en effektivare mineralisering. Om det visar sig att det i vattnet tillförda kolet inte är tillräckligt är ett alternativ att tillsätta en kolkälla till biokolet, till exempel flis. I en sådan uppställning står biokolet för habitat för bakterier och retention av löst organiskt kol, medan flis ger möjlighet för en buffert om halterna kol understiger vad som är nödvändigt för en effektiv denitrifikation.

Inför och efter experimentet bör även bakteriemängd och -aktivitet mätas för att tillåta jämförelse mellan en filterbädd med biokol och en flisfilterbädd. Förändring av pH och analys av vattnet före och efter experimentet är även viktigt för utvärdering av hur filtret kan komma att påverka recipienten nedströms.

3.5.1.2 Experiment för rening av fosfor

Biokolets förmåga att avskilja fosfor från vatten kan testas med filterexperiment uppställt i kolonner. Kalkfiltren är uppbyggda som cylindrar när de anläggs i fält, vilket gör att en mindre konstruktion är enkel att ställa upp i kontrollerad miljö. Kalkfilterbrunnarna är 2 m³, har 5 ha tillrinningsyta och ska klara av ett flöde på 0,6 L/s i fält. Inkommande vatten trycks upp underifrån, för att sedan ledas vidare. En uppställning som liknar kalkfiltren som är i bruk i fält är experimentet uppställt av Berger (2012), där förmågan att fånga kväve- och fosforföreningar jämfördes mellan aktiverat kol och biokol (figur 14). För att testa biokolets förmåga att avskilja fosfor från vatten kan ett experiment likt vad som visas i figur 14 ställas upp med individuella rör för de olika materialen som används i kalkfilter (se 1.1) eller en blandning av dem.

Som material i filtren för biokol bör rester från sockerbeta eller raps som rötats eller behandlats med magnesiumklorid innan pyrolys användas. Valet av material för produktion av biokol bör utvärderas inte bara utefter dess förmåga att avskilja fosfor, utan även utifrån tillgängligheten av materialet. Bambu är till exempel inte att betrakta som tillgängligt i Skåne, medan rester från sockerbeta är ett relevant alternativ.

Retentionen av fosfor bör mätas både i aeroba och anaeroba förhållanden för att se undersöka om fosfor kan fångas i en anaerob filterbädd eller om den bör fångas i ett separat filter. En forskningsrapport har genomförts med syfte att undersöka om fosfor kan bindas till anaeroba sediment med bland annat polonite och hyttsand (Renman et al. 2013). Resultaten visar att dessa material kan användas för att binda fosfor i anaeroba sediment (Renman et al. 2013) och det bör därför vara möjligt att mekanismen för avskiljning av fosfat med magnesiumoxid fungerar i en anaerob filterbädd.

3.5.2 Gemensamt experiment för kväve och fosfor

Ett filter för rening av kväve och fosfor ur vatten bör utformas på så sätt att denitrifikation är möjlig. Som ett resultat av experimentet visas om fosfor kan fångas av magnesiumoxidgrupper i anaerob miljö. Biokolet som ska användas i ett filter för både kväve och fosfor bör ha en stor andel MgO-grupper, hög porvolym och en hög BET-yta. Raps är ett bra material för produktion av biokol, då det både gett hög porvolym och hög andel magnesiumoxid vid pyrolys i hög temperatur. Sockerbeta är även det ett bra alternativ då det ger en hög BET-yta vid hög pyrolystemperatur och en hög halt MgO.

Systemets livstid kommer troligtvis inte att begränsas primärt av denitrifikationsprocessen, utan snarare av hur snabbt de mekanismer som binder in fosfat mätas. Under försökets gång bör prover tas av biokolet för att

mäta förändring av porvolym, BET-yta samt hur mättat av fosfat biokolet är. Med ett inflödande vatten som kan anses realistiskt kan en tillräcklig mängd sådana prover tillåta en projektion av hur länge en filterbädd med biokol kan vara verksam innan förhållandena för denitrifikationsbakterierna försämras och filtret behöver bytas ut.

4 Diskussion

Biokolets brist på enhetlig definition när det gäller produktion och nyttjande gör det svårt att definiera som en viss produkt med vissa egenskaper. Å andra sidan har biokolet en tydlig definition i och med att det konsekvent är material rikt på kol som hettas upp i syrefria eller syrefattiga förhållanden. Hur man väljer att använda produkten kan anses ligga utanför definitionen då det inte har någon direkt effekt på biokolets egenskaper i efterhand (samma biokol kan användas som filter, som tillsats i jordbruksmark, och som förbränning för energi).

Jämförelse mellan biokol och flisfilter kan göras genom att titta på var materialet kan härstamma från. Flisfilter görs, som namnet antyder, av flis från trä vilket begränsar produktionen av flisfilter till tillgänglighet av trä. Biokol å andra sidan kan produceras från allt mellan rester från jordbruket till slam från vattenreningsverk. Nackdelen med biokol, att ett produktionssteg är nödvändigt, kan kompenseras av att material är enkelt att komma över. En filterbädd med biokol har även fördelen att restprodukter, som rester från sockerbetor, kan användas. Ett utnyttjande av restprodukter kan dock inte betraktas som en lösning till ett problem som uppkommer av att vi upprätthåller en samhällsstruktur där produktion ständigt överstiger efterfrågan och att vi därmed lämnar berg av restprodukter efter oss. Utnyttjande av dessa restprodukter kan till och med anses skadligt utifrån vissa synsätt, då det uppmuntrar till ökad "produktion" av restprodukten. Biokol riskerar att bli just en sådan lösning som uppmuntrar till produktion av rester om ett visst material för produktion av biokol utses och anses som överlägset andra material. Mångsidigheten kan dock rädda biokolet från att möta ett sådan öde. I min undersökning har jag hittat och jämfört en rad olika biokol, men det finns fortfarande en uppsjö att undersöka vidare, klassificering av biokol är inte standardiserad, så jämförelser biokol emellan är svårt. De exempel jag ger i min studie på material som kan användas vid produktion av biokol för rening av kväve och fosfor ur vatten är alls inte heltäckande. Om tiden skulle komma att nya material skulle komma att behöva användas finns all möjlighet att annat material kan tjäna samma syfte med liknande funktion.

Avloppsslam är ett intressant material att använda för produktion av biokol. I vattenreningsverk fångas både organiska och inorganiska ämnen, vars koncentrationer avgör om slammet kan spridas på åkermark eller inte. Om avloppsslam behandlas med pyrolys kommer den organsiska fraktionen av föroreningarna, till exempel pesticider och läkemedelsrester, att brytas ned vilket gör att materialet är ett steg närmre att kunna återföras till åkermarken. Metaller försvinner dock inte vid pyrolys, utan stannar kvar som aska. En metod för att komma till rätta med detta problem är att skölja biokolet för att bli av med ämnen som inte sitter bundna i strukturen. En nackdel med att använda avloppsslam är att grundmaterialet förändras, vilket gör att egenskaperna i biokolet blir svåra att hålla konstanta. Om biokolet som produceras från avloppsslam används som det är tänkt i denna studie kommer det först att rena dagvatten från kväve och fosfor, vilket betyder att det kan berikas på organiska föroreningar och metaller (se avsnitt 3.5 och Malmqvist et al. 1994). En kontroll av biokolet är därför viktig innan det avgörs var biokolet ska lagras när det tjänat sitt syfte som dagvattenrenare.

Den stora mångsidigheten hos biokol ger upphov till ett stort antal alternativ för hur biokolet kan användas. De många olika parametrar som måste tas hänsyn till gör det också svårt att utvärdera exakt vad i processen som ger alla egenskaper i biokolet, och hur man kan applicera den kunskapen. Ett exempel kan ses i texten (se avsnitt 3.4) där raps och ek har visats ge hög porvolym i det slutgiltiga biokolet. När man tittar på grundmaterialet kan denna länk mellan materialen vara svår att se och det ges ingen förklaring i denna text på hur man ska kunna abstrahera denna kunskap för att teoretiskt hitta andra material som ger samma egenskaper. Detta problem belyser biokolets förmåga att få oss att hitta samband där det kanske inte finns samband. De mekanismer som verkar och tillåter biokol att agera som jordförbättrare, både för retention av näring och som habitat för mikroorganismer, är inte tillräckligt utredda för att ge en tillfredställande bild. Försiktighet bör därför iakttas när slutsatser dras. Grundmaterial bör kanske utvärderas utefter innehåll av olika organiska strukturer, som lignin och cellulosa, och av olika halter av oorganiska ämnen snarare än vilken växtart, eller typ av restprodukt som används. Om inte annat bör det inkorporeras i en standardisering av processen där biokol klassificeras för att förhindra att förvirrande fakta får företräde framför information med vilken en systematisk indelning av biokol kan vara möjlig.

Den mest spännande funktionen som tillåts i biokol i teorin är denitrifikation. Biokol har förmågan att ge goda förutsättningar för att denitrifikation ska fungera effektivare och samtidigt avge låga halter lustgas. Biokolet har dock en inneboende egenskap som både kan betraktas som en fördel och en nackdel, beroende på vilken del i processen vi väljer att koncentrera oss på: stabilitet av organiskt kol. Å ena sidan ger en stabil struktur biokolet en lång livstid, filtret bryts inte ned. Detta innebär att ifall denitrifikationsprocessen fungerar betyder det att det finns goda förutsättningar för att biokol ska utgöra en kostnadseffektiv lösning. Å andra sidan behöver denitrifikationsbakterierna kol som elektrondonatorer. I denna undersökning har jag utgått från teorin att organiskt kol kan fångas på biokolet och utnyttjas av bakterierna, men det är svårt att avgöra kvantitativt hur mycket organiskt kol som behövs för att tillåta att denitrifikationsprocessen fungerar effektivt. En lösning som föreslås är att blanda ned flis i bädden för att komplettera kolkällan. En blandning av biokol och flis är dock inte undersökt ordentligt, i denna text finns enbart en referens med ett liknande upplägg (Christianson et al. 2011) och resultaten från studien visade att tillsats av biokol i en bioreaktor inte gjorde stor skillnad. I teorin är dock detta en möjlig lösning, bland annat eftersom ingången i experiment som föreslås i min studie skiljer sig från experimenten utförda av Christianson et al. (2011).

En intressant egenskap i biokol som kan avhjälpa problemet med externt organiskt kol är dess förmåga att effektivisera mineraliseringen av organiskt kol. Frågan är hur stor effekt denna egenskap har i verkligheten, hur mycket mindre kol behöver tillsättas för att heterotrofa denitrifikationsbakterier fortfarande ska kunna omvandla nitrat till kvävgas? Ett optimalt scenario hade varit att förmågan att effektivisera mineraliseringen av kol väger upp biokolets brist på tillgängligt kol så att inget annat material behöver tillsättas.

Mekanismerna för retention av kväveföreningar är enligt resultatet från denna studie starkt beroende av abiotiska faktorer som pH. Nukleofil substitution av hydroxylgrupper på biokolet med ammoniak fungerar enbart vid lågt pH då hydroxylgruppen måste protoneras för att lämna plats åt ammoniak. Ammoniak, å andra sidan, bildas främst vid högt pH, vilket gör denna process intressant som möjlighet men den faktiska retentionen bör kvantitativt bli begränsad. Även adsorption av ammonium via katjonbyte är att betrakta som en mindre relevant mekanism för rening av kväve ur vatten, då det är en svag bindning som inte garanterar att det fångade kvävet stannar kvar i biokolet. Faktumet att dessa reaktioner sker, och hur de sker, ger oss dock en insikt i hur biokolet interagerar med externa ämnen och därmed en förståelse för hur och varför biokolet kan vara av intresse i andra fält. Tillfällig retention av ämnen är, till exempel, att betrakta som gynnsamt i jordbruket där stora mängder näringsämnen spolats ur marken vid kraftigt vattenflöde under en begränsad tidperiod. I det fortsatta arbetet med biokol som vattenrenare kan forskning med andra intentioner än vattenfiltrering användas om vi vet vilken information som är relevant att ta till sig. Insikt i varför olika mekanismer är viktiga i jordbruket ger oss därför en chans att använda material från studier där jordbruket varit i fokus samtidigt som vi inte luras av resultat som inte fungerar i ett kontinuerligt flöde.

Biokolets förmåga att rena fosfor ur vatten bygger, enligt min undersökning, främst på att rätt funktionella grupper finns i tillräckligt hög koncentration. Undersökningar av biokol för retention av fosfor har visat att det finns goda förutsättningar för att biokol att klara av en effektiv retention, frågan är hur länge biokolet är effektivt. Eftersom material som polonite och hyttsand är tillgängliga där rätt ämnen är närvarande i en hög koncentration och som har god retentionsförmåga i små (2 m^3) filter gör att denna del av undersökningen mest är av intresse om processen fungerar anaerobt så att denitrifikation kan verka i samma filter. Storleken på kalkfilterbrunnarna gör att de mycket väl kan fungera som komplement till, eller till och med som ersättning för, biokol när det gäller retention av fosfat ur dagvatten. Ett filter med biokol för retention av enbart fosfat kan inte förväntas överträffa kalkfilterbrunnar. Kalkfilterbrunnarna är överlägsna i och med att de till stor del består av de ämnen som står för retention av fosfat ur vatten. Biokolet består till största delen av kolstrukturer, där funktionella grupper bundna till kolet står för retentionen av fosfat. Den enda fördelen biokolet har över kalkfilterbrunnar är i en filterbädd där förutsättningar för bakterier förbättras. Retention av fosfat kan där öka via assimilering: bakterierna som står för denitrifikation tar även upp fosfat.

Denna studie av biokol som dagvattenrenare visar att det finns goda förutsättningar för att biokol ska fungera i en filterbädd för denitrifikation samtidigt som retention av fosfat sker. Biokolet kan gynna bakterier genom att tillhandahålla habitat i porer och på en hydrofob yta, och genom att fånga organiska ämnen som fungerar som elektrondonatorer i denitrifikationsprocessen. Nackdelen med biokol är att det inte innehåller tillgängligt organiskt kol. Om inte tillräckligt höga halter finns i dagvattnet riskerar filterbädden att bli ineffektiv. Det positiva är att teoretiskt bör det fungera att tillsätta organiskt kol i bädden. Fördelen med biokol, jämfört med flis, är att biokol är stabilare, har högre BET-yta, större porvolym, och en stor mängd funktionella grupper.

Biokol kan även effektivisera mineraliseringen av organiskt kol, vilket gör att mindre organiskt kol behövs vid denitrifikation. Teoretiskt bör därför biokol vara ett bättre material än träflis i en filterbädd.

4.1 Miljövetenskaplig relevans

Med en förbättrad rening av dagvatten har vi potential att minska belastningen på våra vatten. Dagvatten är, i relation till avrinning från jordbruk, en föroreningskälla som inte prioriterats inom ramen för vattenvård. Även om den största belastningen av kväve- och fosforföreningar inte kommer från dagvatten är det viktigt att ta denna källa i beaktande. Utsläpp av näringsämnen från jordbruk kan betraktas som nödvändiga då vi behöver ett effektivt jordbruk för att hålla upp konkurrenskraften hos bönderna. Utsläpp från dagvatten är däremot inte ett resultat av en tydligt nödvändig funktion - utsläppen är inte en bieffekt av produktionen av något nödvändigt. Om filterbäddar kan utvecklas som är tillräckligt små för att implementeras i tätorter har vi skaffat oss ytterligare ett sätt att bekämpa övergödning, inte bara i Sverige utan även i tätorter runt om i världen.

Biokolets förmåga att rena dagvatten sträcker sig indirekt över många andra ämnen än bara kväve och fosfor. Vattenkemin i recipienten kommer även förbättras genom retention och eliminering av organiska föreningar, vilket biokol kan bidra till och är en funktion som diskuteras i studien. Biokolets mångsidighet ger även möjlighet att fånga andra ämnen som förekommer i dagvatten, till exempel metaller. Att fortsätta arbetet med biokol som vattenrenare har därmed en potential att lösa andra viktiga problem som uppstår i och med föroreningar från tätorter. Att fokusera på kväve- och fosforföreningar är en bra utgångspunkt, dels för att allmänheten känner till effekterna av övergödning och dels för att pengar finns att söka om detta är syftet med reningen. En fortsatt utforskning av biokolets potential att gynna utvecklingen av ett hållbart samhälle kommer säkert resultera i att fler fält inkluderas i biokolets redan mångsidiga tillämpbarhet.

5 Slutsatser

- Kväve kan avskiljas från vatten via adsorption till ett material eller via denitrifikation. Eftersom denitrifikation återför kväve till atmosfären mättas inte materialet med denna mekanism, vilket gör att denitrifikation betraktas som den optimala metoden för rening av kväve ur vatten.
- Biokol har förmågan att gynna denitrifikation genom att dels tillhandahålla ett habitat för bakterier via en hydrofob yta och porer i kolstrukturen och dels öka bakterieras effektivitet att mineralisera externt organiskt kol.
- En fördel med flis i en filterbädd, jämfört med biokol, är att kolet i flis är mer tillgängligt för bakterier. Biokolets brist på tillgängligt organiskt kol behöver inte vara ett problem om det finns tillräckligt med organiskt kol i vattnet som rinner genom bädden. Om kolet i vattnet inte räcker kan flis tillsättas i en filterbädd med biokol. Biokolets fördel i en filterbädd är att filtret teoretiskt inte tar upp lika mycket plats som flisfilterbäddar.
- Biokolets förmåga att fånga fosfat ur vatten beror till stor del på hur mycket magnesiumoxidgrupper som finns i biokolet.
- Även om biokol har visat god förmåga att fånga fosfat ur vatten är det tveksamt om biokol kan konkurrera med kalkfilterbrunnar. Materialet i kalkfilter (främst kalciumkarbonat, magnesium och kisel) är koncentrerat och effektivt för retention.
- En stor fördel med biokol i filterbädd är att både denitrifikation och retention av fosfat kan ske. Om retentionen av fosfat inte är tillfredställande kan kalkfilterbrunnar fungera som komplement, då de inte tar upp stor plats.
- Experiment för att undersöka biokolets förmåga att rena kväve och fosfor ur vatten bör först genomföras i laboratorium och jämföras med material från flisfilter och kalkfilter. Den naturliga miljön bör återskapas så långt som möjligt - sammansättningen av föreningar i dagvatten, högsta och lägsta temperatur, olika syrgasförhållanden och olika flöden är exempel på parametrar som kan mätas för att få verklighetsförankrade resultat.
- Vid rening av kväve bör fokus ligga på att skapa rätt förhållanden för denitrifikationsbakterier. Viktiga parametrar är syrefri miljö, nitrat och organiskt material, samt att uppehållstiden är tillräckligt hög.
- Vid rening av fosfor är det viktigt att använda material med stor mängd magnesiumoxid. Viktigt att undersöka är hur effektivt biokol renar fosfat och hur länge filtret är effektivt. Vidare är det av intresse att undersöka om retentionen av fosfat skiljer sig mellan aeroba och anaeroba miljöer.

Tackord

Det här arbetet hade inte varit möjligt utan den hjälp och vägledning jag fått under tiden. Ett särskilt tack vill jag rikta till min interna handledare Håkan Wallander som tagit sig tid att vägleda mig genom arbetet. Jag skulle även vilja tacka min externa handledare Jenny Ahlqvist på Segeåns Vattendragsförbund och Vattenråd som läst igenom arbetet ett flertal gånger och hjälpt mig på vägen. Vidare vill jag tacka Torbjörn Davidsson på Ekologgruppen i Landskrona AB, som svarat på frågor angående deras projekt i Segeån, och Kristina Arnebrant på biblioteket i ekologihuset som hjälpt mig med att söka material. Sist men inte minst: tack Annelie för att du stått ut med sömnlösa nätter och lugnat mig när allt verkat förlorat.

Referenser

- Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.-K., Yang, J.E., Ok, Y.S. 2012. Effects of Pyrolysis Temperature on Soybean Stover- and Peanut Shell-Derived Biochar Properties and TCE Adsorption in Water. *Bioresource Technology*, 118:536-544.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S. 2014. Biochar as a Sorbent for Contaminant Management in Soil and Water: a Review. *Chemosphere*, 99:19-33.
- Al-Wabel, M.B., Al-Omran, A., El-Naggar, A.H., Nadeem, M., Usman, A.R.A. 2013. Pyrolysis Temperature Induced Changes in Characteristics and Chemical Composition of Biochar Produced from Conocarpus Wastes. *Bioresource Technology*, 131:374-379.
- Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D. 2010. Potential Mechanisms for Achieving Agricultural Benefits from Biochar Application to Temperate Soils: a Review. *Plant and soil*, 337:1-18.
- Babson, D.M., Bellman, K., Prakash, S., Fennell, D.E. 2013. Anaerobic Digestion for Methane Generation and Ammonia Reforming for Hydrogen Production: A Thermodynamic Energy Balance of a Model System to Demonstrate Net Energy Feasibility. *Biomass and Bioenergy*, 56:493-505.
- Baldock, J.A., Smernik, R.J. 2002. Chemical Composition and Bioavailability of Thermally Altered *Pinus resinosa* (red pine) wood. *Organic Geochemistry*, 33:1093-1109.
- Berger, C. 2012. *Biochar and Activated Carbon Filters for Greywater Treatment*, Sveriges Lantbruksuniversitet: Uppsala. 41 s.
- Boström, B., Andersen, J.M., Fleischer, S., Jansson, M. 1988. Exchange of Phosphorous Across the Sediment-Water Interface. *Hydrobiologia*, 170:229-244.
- Brennan, J.K., Bandosz, T.J., Thomson, K.T., Gubbins, K.E. 2001. Water in Porous Carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188:539-568.
- Brönmark, C., Hansson, L.-A. 2005. *The Biology of Lakes and Ponds*. 2 uppl. Oxford University Press: Oxford. 285 s.
- Cassidy, M.B., Lee, H., Trevors, J.T. 1996. Environmental Applications of Immobilized Microbial Cells: a Review. *Journal of Industrial Microbiology*, 16:79-101.
- Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Hanley, K., Enders, A., Lehmann, J. 2013. Biochar and Denitrification in Soils: When, How Much and Why Does Biochar Reduce N₂O Emissions?. *Scientific Reports*, 3:1-7.
- Chen, B., Chen, Z., Lv, S. 2011. A Novel Magnetic Biochar Efficiently Sorbs Organic Pollutants and Phosphate. *Bioresource Technology*, 102:716-723.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, S.D., Engelhard. 2006. Oxidation of Black Carbon by Biotic and Abiotic Processes. *Organic Geochemistry*, 37:1477-1488.
- Christianson, L.E. 2011. *Design and Performance of Denitrification Bioreactors for Agricultural Drainage*. Iowa State University: Ames, Iowa. 134 s.
- Christianson, L.E., Hedley, M., Camps, M., Free, H., Saggar, S. 2011. *Influence of Biochar Amendments on Denitrification Bioreactor Performance*. Massey University: Palmerston North, New Zealand. 8 s.
- Chun, J.A., Cooke, R.A., Eheart, J.W., Kang, M.S. 2009. Estimation of Flow and Transport Parameters for Woodchip-Based Bioreactors: I. Laboratory-Scale Bioreactor. *Biosystems Engineering*, 104:284-395.
- Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C.T., Xing, B. 2004. Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars. *Environmental Science & Technology*, 30:4649-4655.
- Clough, T.J., Condon, L.M. 2010. Biochar and the Nitrogen Cycle: Introduction. *Journal of Environmental Quality*, 39:1218-1223.
- Cooper, G.S., Smith, R.L. 1963. Sequence of Products Formed During Denitrification in some Diverse Western Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 27:659-662.
- Cross, A., Sohi, S.P. 2013. A Method for Screening the Relative Long-Term Stability of Biochar. *Global Change Biology. Bioenergy*, 5:215-220.
- Davidsson, T. 2014. *Inventering och Åtgärder vid Dräneringar inom Segeåns Avrinningsområde. Slutrapport*. Ekologgruppen i Landskrona AB: Landskrona. 247 s.

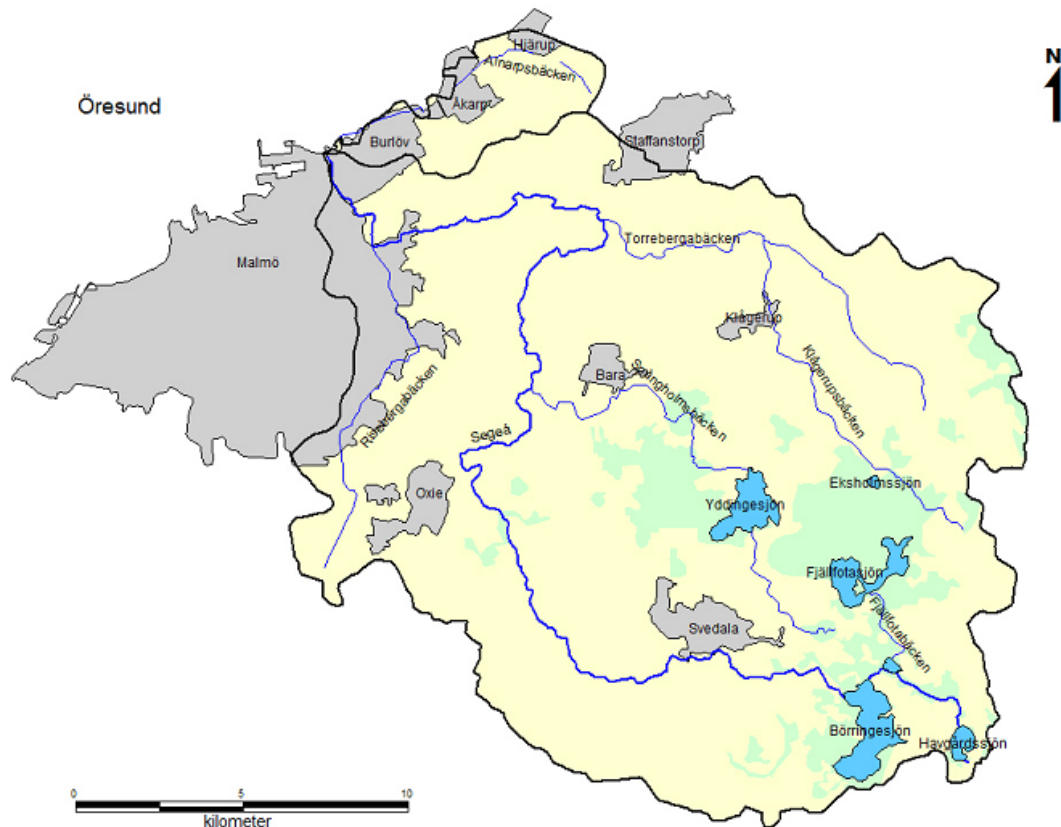
- Dempster, D.N., Gleeson, D.B., Solaiman, Z.M., Jones, D.L., Murphy, D.V. 2012. Decreased Soil Microbial Biomass and Nitrogen Mineralisation with Eucalyptus Biochar Addition to a Coarse Textured Soil. *Plant and Soil*, 354:311-324.
- Downie, A., Crosky, A., & Munroe, P. 2009. Physical Properties of Biochar. I: Lehmann, J. & Joseph, S. (eds.) *Biochar for Environmental Management : Science and Technology*, Earthscan: London. 13-32
- Dohrmann, R. 2006. Cation Exchange Capacity Methodology I: An Efficient Model for the Detection of Incorrect Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cation Results. *Applied Clay Science*, 34:31-37.
- Ehrhardt, H.M., Rehm, H.J. 1985. Phenol Degradation by Microorganisms Adsorbed on Activated Carbon. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 21:32-36.
- Ekstrand, S., Persson, T., Bergström, R. 2011. *Dikesfilter och Dikesdammar – Slutrapport fas 1*. IVL Svenska Miljöinstitutet: Stockholm. 85 s.
- Ellervik, U., Sterner, O. 2007. *Organisk Kemi*. 2. uppl. Studentlitteratur: Lund. 406 s.
- Fang, Q., Chen, B., Lin, Y., Guan, Y. 2014. Aromatic and Hydrophobic Surfaces of Wood-Derived Biochar Enhance Perchlorate Adsorption via Hydrogen Bonding to Oxygen-containing Organic Groups. *Environmental Science & Technology*, 48:279-288.
- Greenan, C.M., Moorman, T.B., Parkin, T.B., Kaspar, K.C., Jaynes, D.B. 2009. Denitrification in Wood Chip Bioreactors at Different Water Flows. *Journal of Environmental Quality*, 28:1664-1671.
- Gustafsson, J.P., Elert, M.E., Kleja, D.B., Jarvis, N. 2007. *Modeller för Spridning av Metaller från Mark till Vatten - Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering*. Rapport 5741, Naturvårdsverket: Stockholm. 100s.
- Hale, S.E., Alling, V., Martinsen, V., Mulder, J., Breedveld, G.D., Cornelissen, G. 2013. The Sorption and Desorption of Phosphate-P, Ammonium-N, and Nitrate-N in Cacao Shell and Corn Cob Biochars. *Chemosphere*, 91:1612-1619.
- Inyang, M., Gao, B., Pullammanappalli, P., Ding, W., Zimmerman, A.R. 2010. Biochar from Anaerobically Digested Sugarcane Bagasse. *Bioresource Technology*, 101:8868-8872.
- Jin, H., 2010. *Characterization Of Microbial Life Colonizing Biochar And Biochar-Amended Soils*. Cornell University: Ithaca, NY.
- Kalff, J. 2002. *Limnology: Inland Water Ecosystems*. Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J. s.
- Katz, A., Alimova, A., Xu, M., Rudolph, E., Shah, M.K., Savage, H.E., Rosen, R.B., McCormick, S.A., Alfano, R.R. 2003. Bacteria Size Determination by Elastic Light Scattering. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 9:277-287.
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M.H., Soja, G. 2011. Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties. *Journal of Environmental Quality*, 41:990-1000.
- Korom, S.F. 1992. Natural Denitrification in the Saturated Zone: A Review. *Water Resources Research*, 28:1657-1668.
- Krull, E.S., Baldock, J.A., Skjemstad, J.O., Smernik, R.J. 2009. Characteristics of Biochar: Organo-chemical Properties. I: Lehmann, J. & Joseph, S. (eds.), *Biochar for Environmental Management : Science and Technology*, Earthscan: London. 53-65.
- Lehmann, J. 2007. Bio-energy in the Black. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5:381-387.
- Lehmann, J., Joseph, S. 2009. Biochar for Environmental Management: An Introduction. I: Lehmann, J. & Joseph, S. (eds.) *Biochar for Environmental Management : Science and Technology*. Earthscan, London. 1-12
- Lehmann, J., Rilling, M.C., Thies, J., Masiello, A., Hockaday, W.C., Crowley, D. 2011. Biochar Effects on Soil Biota - a Review. *Soil Biology & Biochemistry*, 43:1812-1836.
- Li, J., Li, Y., Wu, M., Zhang, Z., Lü, J. 2013. Effectiveness of Low-Temperature Biochar in Controlling the Release and Leaching of Herbicides in Soil. *Plant and Soil*, 370:333-344
- Liang, B., Lehmann, J., Sohi, S.P., Thies, J.E., O'Neill, B., Trujillo, L., Gaunt, J., Solomon, D., Grossman, J., Neves, E.G., Luizão, F.J. 2010. Black Carbon Affects the Cycling of non-Black Carbon in Soil. *Organic Geochemistry*, 41:206-213.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J., Neves E.G. 2006. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Science Society of America*, 70:1719-1730.
- Lu, H., Zhan, W., Wang, S., Zhuang, L., Yang, Y., Qiu, R. 2013. Characterization of Sewage Sludge-derived Biochars from Different Feedstocks and Pyrolysis Temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102:137-143.
- Major, D.W., Mayfield, C.I., Barker, J.F. 1988. Biotransformation of Benzene by Denitrification in Aquifer Sand. *Ground Water*, 26:8-14.
- Malmqvist, P.-A., Svensson, G., Fjellström, C. 1994. *Dagvattnets sammansättning*. Rapport nr 1994:11. VA-Forsk: Stockholm. 48 s.

- Meng, J., Wang, L., Liu, X., Wu, J., Brookes, P.C., Xu, J. 2013. Physiochemical Properties of Biochar Produced for Aerobically Swine Manure and its Potential Use as an Environmental Amendment. *Bioresources Technology*, 142:641-646.
- Mitchell, P.J., Dalley, T.S.L., Helleur, R.J. 2013. Preliminary Laboratory Production and Characterization of Biochars from Lignocellulosic Municipal Waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99:71-78.
- Mohanty, P., Nanda, S., Pant, K.K., Naik, S., Kozinski, J.A., Dalai, A.K. 2013. Evaluation of the Physiochemical Development of Biochars Obtained from Pyrolysis of Wheat Straw, Timothy Grass and Pinewood: Effects of Heating Rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104:485-493.
- Moorman, T.B., Parkin, T.B., Kaspar, T.C., Jaynes, D.B. 2010. Denitrification Activity, Wood Loss, and N₂O Emissions over 9 Years from a Wood Chip Bioreactor. *Ecological Engineering*, 36:1567-1574.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A.R., Harris, W. 2011. Surface Chemistry Variations Among a Series of Laboratory-Produced Biochars. *Geoderma*, 163:247-255.
- Paul, E.A., Clark, F.E. 1989. *Soil Microbiology and Biochemistry*. 1. uppl. Academic Press Inc.: San Diego, California. 273 s.
- Persson, T., Ekstrand, S. 2013. *Kalkfilter och fosfordammar vid Havgårdssjön*. IVL Svenska Miljöinstitutet: Stockholm. 8 s.
- Peterson, S.C., Jackson, M.A., Kim, S., Palmquist, D.E. 2012. Increasing Biochar Surface Area: Optimization of Ball Milling Parameters. *Powder Technology*, 228:115-120.
- Renman, G., Renman, A., Gustafsson, J.P. 2013. *Reaktiva Sorbent för Fastläggning av Fosfor i Östersjöns Bottnar*. Kungliga Tekniska Högskolan: Stockholm. 38 s.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Moreno-Castilla, C. 2001. Activated Carbon Surface Modifications by Adsorption of Bacteria and their Effect on Aqueous Lead Adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76:1209-1215.
- Rutherford, D.W., Wershaw, R.L., Rostad, C.E., Kelly, C.N. 2012. Effect of Formation Conditions on Biochars: Compositional and Structural Properties of Cellulose, Lignin, and Pine Biochars. *Biomass and Bioenergy*, 46:693-701.
- Sarkhot, D.V., Ghezzehei, T.A. & Berhe, A.A. 2013. Effectiveness of Biochar for Sorption of Ammonium and Phosphate from Dairy Effluent. *Journal of environmental quality*, 42:1545-1554.
- Schipper, L.A., Cameron, S.C., Warneke, S. 2010b. Nitrate Removal from Three Different Effluents Using Large-Scale Denitrification Beds. *Ecological Engineering*, 36:1552-1557.
- Schipper, L.A., Robertson, W.D., Gold, A.J., Jaynes, D.B., Cameron, S.C. 2010a. Denitrifying Bioreactors - an Approach for Reducing Nitrate Loads to Receiving Waters. *Ecological Engineering*, 36:1532-1543.
- Seredych, M., Bandosz, T.J. 2007. Mechanism of Ammonia Retention on Graphite Oxides: Role of Surface Chemistry and Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111:15596-15604.
- SMHI (Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut). 2014. <http://www.smhi.se/klimatdata/meteorologi/temperatur/Hämtat> 2014-05-07.
- Smith, T.M., Smith, R.L. 2012. *Elements of Ecology*. 8. uppl. Pearson Benjamin Cummings: San Francisco. 612 s.
- Spokas, K.A., Novak, J.M., Ventre, R.T. 2012. Biochar's Role as an Alternative N-Fertilizer: Ammonia Capture. *Plant and Soil*, 350:35-42.
- Stenger, R., Clague, J., Woodward, S., Moorhead, B., Wilson, S., Shokri, A., Wöhling, T., Canard, H. 2013. Denitrification - the Key Component of a Groundwater System's Assimilative Capacity for Nitrate. I: Currie, L.D., Christensen, C.L. (eds.) *Accurate and Efficient Use of Nutrients on Farms*. Fertilizer and Lime Research Centre, Massey University: Palmerston North, New Zealand. 1-11.
- Streubel, J.D. 2011. *Biochar: its Characterization and Utility for Recovering Phosphorus from Anaerobic Digested Dairy Effluent*. Washington University: Washington. 158 s.
- Sun, K., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., Chen, H., Yang, L. 2014. Effects of Feedstock Type, Production Method, and Pyrolysis Temperature on Biochar and Hydrochar Properties. *Chemical Engineering Journal*, 240:574-578.
- Sun, K., Keliuweit, M., Kleber, M., Pan, Z., Xing, B. 2011. Sorption of Fluorinated Herbicides to Plant Biomass-Derived Biochars as a Function of Molecular Structure. *Bioresource Technology*, 102:9897-9903.
- Taylor, G.D., Fletcher, T.D., Wong, T.H.F., Breen, P.F., Duncan, H.P. 2005. Nitrogen Composition in Urban Runoff - Implications for Stormwater Management. *Water Research*. 39:1982-1989.
- Trompowsky, P.M., Benites, V.M., Madari, B.E., Pimenta, A.S., Hockaday, W.C., Hatcher, P.G. 2005. Characterization of Humic like Substances Obtained by Chemical Oxidation of Eucalyptus Charcoal. *Organic Geochemistry*, 36:1480-1489.
- Tsihrintzis, V.A., Hamid, R. 1997. Modeling and Management of Urban Stormwater Runoff Quality: a Review. *Water Resources Management*, 11:137-164.

- Wennman, P. 1999. *Vegetationsfilter för rening av lakvatten - kväveaspekter*. Sveriges Lantbruksuniversitet: Uppsala. 50 s.
- Westlin, A. 2004. *Dagvatten från Parkeringsytor*. Kungliga Tekniska Högskolan: Stockholm. 97 s.
- Wetzel, R.G. 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. 4. uppl. Academic Press: London. 1006 s.
- Wildman, J., Derbyshire, F. 1991. Origins and Functions of Macroporosity in Activated Carbons from Coal and Wood Precursors. *Fuel*, 70:655-661.
- Woli, K.P., David, M.B., Cooke, R.A., McIsaac, G.F., Mitchell, C.A. 2010. Nitrogen Balance in and Export from Agricultural Fields Associated with Controlled Drainage Systems and Denitrifying Bioreactors. *Ecological Engineering*, 36:1558-1566.
- Xu, R., Xiao, S., Yuan, J., Zhao, A. 2011. Adsorption of Methyl Violet from Aqueous Solutions by the Biochars Derived from Crop Residues. *Bioresources Technology*, 102:10293-10298.
- Yang, X., Ying, G., Peng, P., Wang, L., Zhao, J., Zhang, L., Yuan, P., He, H. 2010. Influence of Biochars on Plant Uptake and Dissipation of Two Pesticides in an Agricultural Soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58:7915-7921.
- Yao, Y., Gao, B., Chen, J., Zhang, M., Inyang, M., Li, Y., Alva, A., Yang, L. 2013. Engineered Carbon (Biochar) Prepared by Direct Pyrolysis of Mg-accumulated Tomato Tissues: Characterization and Phosphate Removal Potential. *Bioresource Technology*, 138:8-13.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P., Yang, L. 2011a. Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Biochar Derived from Anaerobically Digested Sugar Beet Tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 190:501-507.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmermann, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P., Yang, L. 2011b. Biochar Derived from Anaerobically Digested Sugar Beet Tailings: Characterization and Phosphate Removal Potential. *Bioresource Technology*, 102:6273-6278.
- Zhao, L., Cao, X., Mašek, O., Zimmerman, A. 2013. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 256-257:1-9.
- Zang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Inyang, M. 2012. Synthesis of Porous MgO-Biochar Nanocomposites for Removal of Phosphate and Nitrate from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*, 210:26-32.
- Zang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Dugaard, D., Brown, R.C. 2004. Preparation of Activated Carbon from Forest and Agricultural Residues through CO₂ Activation. *Chemical Engineering Journal*, 105:53-59.
- Zheng, H., Wang, Z., Deng, X., Herbert, S., Xing, B. 2013. Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil. *Geoderma*, 206:32-39.
- Zimmerman, A.R., Gao, B., Ahn, M. 2011. Positive and Negative Carbon Mineralization Priming Effects Among a Variety of Biochar-Amended Soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 43:1169-1179.
- van Zwiiten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., Cowie, A. 2010. Effects of Biochar from Saw Pyrolysis of Papermill Waste on Agronomic Performance and Soil Fertility. *Plant and Soil*, 327:235-246.

Appendix

Appendix 1



Figur 14. Segeån (mörkblå linje) och dess avrinningsområde (<http://www.segea.se/om-segea.html>)



LUNDS UNIVERSITET

Miljövetenskaplig utbildning

Centrum för klimat- och
miljöforskning

Ekologihuset

22362 Lund