



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS KATEDRA

Luiza Usevičiūtė

**PIROGENINIO KARBONATINGOJO PRODUKTO TAIKYMAS
IMOBILIZUOJANT POTENCIALIAI TOKSIŠKUS ELEMENTUS
PABĖGIUOSE IR UŽTERŠTAME DIRVOŽEMYJE**

**APPLICATION OF PYROGENIC CARBONACEOUS PRODUCT FOR
IMMOBILIZATION OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN RAILWAY
SLEEPERS AND POLLUTED SOIL**

Baigiamasis magistro darbas

Aplinkos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621H17004

Aplinkos apsaugos inžinerijos specializacija

Bendrosios inžinerijos studijų kryptis

Vilnius, 2017

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS

APLINKOS APSAUGOS KATEDRA

TVIRTINU

Katedros vedėjas

(Parašas)

prof. dr. Saulius Vasarevičius

(Vardas, pavardė)

(Data)

**PIROGENINIO KARBONATINGOJO PRODUKTO TAIKYMAS
IMOBILIZUOJANT POTENCIALIAI TOKSIŠKUS ELEMENTUS
PABĖGIUOSE IR UŽTERŠTAME DIRVOŽEMYJE**

**APPLICATION OF PYROGENIC CARBONACEOUS PRODUCT FOR
IMMOBILIZATION POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN RAILWAY
SLEEPERS AND POLLUTED SOIL**

Aplinkos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621H17004

Aplinkos apsaugos inžinerijos specializacija

Bendrosios inžinerijos mokslo kryptis

Vadovas

____prof. dr. Edita Baltrėnaitė____
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Konsultantas

____doc. dr. Eglė Marčiulaitienė____
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Lietuvių kalbos konsultantas

____Regina Žukienė____
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Vilnius, 2017

Bendrosios inžinerijos studijų kryptis

Aplinkos apsaugos technologijų ir vadybos studijų programa,

valstybinis kodas 621H17003

TVIRTINU

Katedros vedėjas

(Parašas)

Prof. dr. Saulius Vasarevičius

(Vardas, pavardė)

2015-09-30

(Data)

**BAIGIAMOJO MAGISTRO DARBO
UŽDUOTIS**

.....Nr.

Vilnius

Studentui (ei) Luizai Usevičiūtei.....
(Vardas, pavardė)

Baigiamojo darbo tema: ... Pirogeninio karbonatingojo produkto taikymas imobilizuojant potencialiai toksiškus elementus pabėgiuose ir užterštame dirvožemyje.....
patvirtinta 2017 m. kovo 17 d. dekanų potvarkiu Nr. 83ap

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas 201...m. d.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

Apžvelgti pramonės atliekas (susidarymo šaltinį, susidarančius kiekius, savybes) ir aptarti jų potencialą bioanglies gamybai bei tolesniam jos panaudojimui atsižvelgiant į kitas tokių atliekų tvarkymo alternatyvas. Aptarti užsienio ir Lietuvos autorių gautus mokslinius rezultatus tvarkant tokias atliekas, vertinant ekonominę tokių atliekų tvarkymo efektą. Išanalizuoti bioanglies, pagamintos iš tokių atliekų, savybes ir turimą užsienio patirtį aplinkosauginės rizikos požiūriu. Metodškai pasiruošti eksperimentams, skirtiems pagrįstai pagal tipiškas charakteristikas atrinktų pramonės atliekų paruošimą bioanglies gamybai. Atlikti didžiausią aplinkosauginę riziką keliančių bioanglies savybių tyrimus; įvertinti žaliavos ir bioanglies savybių skirtumus; remiantis eksperimentiniais tyrimais palyginti dabartinius tokių atliekų tvarkymo būdų ir bioanglies gamybos bei panaudojimo veiksmingumą. Remiantis tyrimų rezultatais suformuoti ir išspręsti modeliavimo užduotį. Darbo tema pristatyti pranešimus mažiausiai VGTU Jaunųjų mokslininkų konferencijose bei parengti mokslinį straipsnį.

Baigiamojo darbo rengimo konsultantai:

.....
.....
.....

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Vadovas

(Parašas)

.....prof. dr. Edita Baltrėnaitė.....

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Užduotį gavau

(Parašas)

Luiza Usevičiūtė

(Vardas, pavardė)

2014-05-23

(Data)

(Baigiamojo darbo sąžiningumo deklaracijos forma)

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Luiza Usevičiūtė, 20151225

(Studento vardas ir pavardė, studento pažymėjimo Nr.)

Aplinkos inžinerijos fakultetas

(Fakultetas)

Aplinkos inžinerija, ASmf-15

(Studijų programa, akademinė grupė)

**BAIGIAMOJO DARBO (PROJEKTO)
SĄŽININGUMO DEKLARACIJA**

2017 m. gegužės 23 d.

Patvirtinu, kad mano baigiamasis darbas tema „Pirogeninio karbonatingojo produkto taikymas imobilizuojant potencialiai toksiškus elementus pabėgiuose ir užterštame dirvožemyje“ patvirtintas 2017 m. kovo 17 d. dekanų potvarkiu Nr. 84ap, yra savarankiškai parašytas. Šiame darbe pateikta medžiaga nėra plagijuota. Tiesiogiai ar netiesiogiai panaudotos kitų šaltinių citatos pažymėtos literatūros nuorodose.

Parenkant ir įvertinant medžiagą bei rengiant baigiamąjį darbą, mane konsultavo mokslininkai ir specialistai: doc. dr. Eglė Marčiulaitienė. Mano darbo vadovas prof. dr. Edita Baltrėnaitė.

Kitų asmenų indėlio į parengtą baigiamąjį darbą nėra. Jokių įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs (-usi).



(Parašas)

Luiza Usevičiūtė
(Vardas ir pavardė)

Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Aplinkos inžinerijos fakultetas
Aplinkos apsaugos katedra

ISBN _____ ISSN _____
Egz. sk.
Data-.....-.....

Antrosios pakopos studijų **Aplinkos inžinerijos** programos magistro baigiamasis darbas 4 (aplinkos apsaugos inžinerija)

Pavadinimas **Pirogeninio karbonatingojo produkto taikymas imobilizuojant potencialiai toksiškus elementus pabėgiuose ir užterštame dirvožemyje**

Autorius **Luiza Usevičiūtė**

Vadovas **Edita Baltrėnaitė**

Kalba: lietuvių

Anotacija

Baigiamajame magistro darbe nagrinėjamos dirvožemio užterštumo bei medinių pabėgių kaip pavojingų atliekų susidarymo problemos, vertinimo būtinumas ir tikslai, užsienio šalių patirtis šioje srityje. Darbe nagrinėtas pušies medienos bioanglies, pagamintos dvejose skirtingose temperatūrose (450 °C ir 700 °C), potencialiai toksiškų elementų imobilizacinis efektyvumas Molainių buvusių nuotekų filtracijos laukų užterštame dirvožemyje. Šis vertinimas buvo atliekamas naudojantis dviem skirtingais metodais – kalcio chlorido ekstrakcija inkubaciniame tyrime bei perkoliavimo atliekas vienakrypte srove testu išplovimo tyrime. Taip pat buvo vertinamas potencialiai toksiškų elementų išsiplovimas iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio karbonatingojo produkto tipų (pagamintų 450 °C ir 700 °C). Išnagrinėjus teorinius ir praktinius išsiplovimo iš užteršto dirvožemio, pagerinto dviem pušies bioanglies tipais trimis skirtingais santykiais (1/5, 1/10 ir 1/20), bei medinių pabėgių pirogeninio karbonatingojo produkto vertinimo aspektus, pateikiamos baigiamojo darbo išvados ir siūlymai.

Darbą sudaro 6 dalys: įvadas, metodologija, rezultatai, modeliavimas, išvados ir rekomendacijos, literatūros sąrašas.

Darbo apimtis – 117 p. teksto be priedų, 54 iliustr., 12 lent., 227 bibliografiniai šaltiniai.

Atskirai pridedami darbo priedai.

Prasminiai žodžiai: Pirogeninis karbonatingas produktas, pušies mediena, pirolizė, elementų imobilizacija, potencialiai toksiški elementai, mediniai pabėgiai, užterštas dirvožemis.

Vilnius Gediminas Technical University
Faculty of Environmental Engineering
Department of Environmental Protection

ISBN ISSN
Copies No.
Date-.....-.....

Master Degree Studies **Environmental Engineering** study programme Master Graduation Thesis 4 (Environmental Engineering)

Title **Application of Pyrogenic Carbonaceous Product for Immobilization of Potentially Toxic Elements in Railway Sleepers and Polluted Soil**

Author **Luiza Usevičiūtė**

Academic supervisor **Edita Baltrėnaitė**

Thesis language: Lithuanian

Annotation

In the master thesis there were evaluated problems such as soil pollution and wooden railway sleepers as wastes disposal, evaluation necessity and aims, experience of investigators from foreign countries in this field. There was investigated biochar made at two different temperatures (450 °C and 700 °C) immobilisation efficiency of potentially toxic elements in the soil from Molainiai former sewage sludge fields. This evaluation was made using two different methods: calcium chloride extraction in the incubation experiment and up-flow percolation test in the leaching experiment. Also, there was investigated leaching of potentially toxic elements from two pyrogenic carbonaceous product types (made at 450 °C and 700 °C) from wooden railway sleepers. When all results were got, there were made conclusions and recommendations of the final thesis.

Structure: introduction, methodology, results, modelling, conclusions and recommendations, references.

Thesis consist of: 117 of text without appendixes, 54 pictures, 12 tables, 227 bibliographical entries.

Appendixes included.

Keywords: Pyrogenic carbonaceous product, pine wood, pyrolysis, immobilisation of elements, potentially toxic elements, wooden railway sleepers, polluted soil.

TURINYS

SANTRUMPOS	5
APIBRĖŽIMAI	6
ĮVADAS	7
1. BIOANGLIES SAVYBĖS IR JOS PANAUDOJIMAS DIRVOŽEMIO GERINIMUI	9
1.1. Bioanglies funkcijos dirvožemyje, gamybos ir fizinių cheminių savybių apibūdinimas	10
1.2. PTE nuotekomis užterštame dirvožemyje	26
1.3. Bioanglis ir dirvožemio atstatymas	33
1.4. Išplovimo procesai ir metodai	36
1.5. Kompiuterinis modeliavimas Wham programa	41
1.6. Su bioanglimi susijusi politika ir reglamentai	41
1.7. I dalies apibendrinimas	47
2. BIOANGLIES IMOBILIZACIJOS, IŠSIPLOVIMO IR BIOPRIEINAMUMO METODOLOGIJA	48
2.1. Dirvožemio mėginių pasirinkimas ir rinkimas	48
2.2. Bioanglies mėginių pasirinkimas ir rinkimas	50
2.3. Terminis bioanglies mėginių paruošimas	51
2.4. Dirvožemio fizinių ir cheminių savybių įvertinimas	52
2.5. Bioanglies savybių įvertinimas	55
2.6. Inkubacinis tyrimas	57
2.7. Išplovimo tyrimai	57
2.8. Augalų eksperimentai	59
2.9. Augalų fizinių ir cheminių savybių įvertinimas	60
2.10. WHAM modeliavimas	60
2.11. Statistinė analizė	61
2.12. II dalies apibendrinimas	62
3. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI	63
3.1. Skirtingų bioanglies tipų fizinių cheminių savybių apibūdinimas	63
3.2. Molainių dirvožemio savybių apibūdinimas	68
3.3. Inkubacinio tyrimo rezultatai	70
3.4. Išplovimo tyrimų rezultatai	74
3.5. Augalų eksperimento rezultatai	79
3.6. III dalies apibendrinimas	83
4. BIOPRIEINAMOS METALŲ FORMOS SUSIDARYMO MODELIAVIMAS	85
4.1. IV dalies apibendrinimas	95

IŠVADOS	96
REKOMENDACIJOS	98
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	99
AUTORIAUS PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS	116
AUTORIAUS PRISTATYMŲ SĄRAŠAS	117
PRIEDAI	118

SANTRUMPOS

BKM – bioanglies kokybės mandatas;
BI – bioanglies išeiga;
BTEX – benzenas, toluenas, etilbenzenas ir ksilenas;
DM – sausoji masė;
DNR – deoksiribonukleorūgštis;
EBC – Europos bioanglies sertifikatas;
FA – fulvinės rūgštys;
FAAS – liepsnos atominės absorbcijos spektrometras;
HA – huminės rūgštys;
IC – neorganinė anglis;
IOA – ištirpusi organinė anglis;
IOM – ištirpusi organinė medžiaga;
KMG – katijonų mainų geba;
MRT – vidutinis rezidencinis laikas;
NAPL – nevandeninių fazių skysčiai;
OM – dirvožemio organinė medžiaga;
PAA – policikliniai aromatiniai angliavandeniliai;
PB450 – pušies medienos bioanglis, pagaminta esant 450 °C pirolizės temperatūrai;
PB700 – pušies medienos bioanglis, pagaminta esant 700 °C pirolizės temperatūrai;
PCB – polichlorinti bifenilai;
PCP – pentachlorofenolis;
PSB450 – medinių pabėgių pirogeninis karbonatingas produktas, pagamintas esant 450 °C pirolizės temperatūrai;
PSB700 – medinių pabėgių pirogeninis karbonatingas produktas, pagamintas esant 700 °C pirolizės temperatūrai;
PTE – potencialiai toksiški elementai;
SEM – skenuojanti elektronų mikroskopija;
SNIP – sintetinio nusodinimo išplovimo procedūra;
SPP – specifinis paviršiaus plotas;
TC – bendroji anglis.

APIBRĖŽIMAI

Bioanglis – heterogeninis junginys, praturtintas aromatine anglimi ir mineralais. Ji yra gaminama pirolizės būdu iš tvariais būdais gautos biomasės esant kontroliuojamoms sąlygoms (nuo 350 °C iki 1000 °C pirolizės temperatūra, ribotos deguonies sąlygos) bei naudojantis švariomis technologijomis ir yra naudojama įvairiais tikslais, dažniausiai – kaip dirvožemio gerintojas (EBC 2016).

Pirolizė – biomasės skaidymas, ją kaitinant bedeguonėmis ar ribotomis deguonies sąlygomis. Produkcijos metu susidaro trys fazės: dujos, kondensaciniai garai bei anglis (=bioanglis) (Ronsee *et al.* 2013).

IVADAS

Problema

Tarša potencialiai toksiškais elementais (PTE) – tai visame pasaulyje aktuali ekologinė bei socialinė-ekonominė problema, kuri kyla dėl žmogaus antropogeninės veiklos. Dirvožemio tarša – aktuali problema visame pasaulyje, iki šiol neturinti unikalaus sprendimo. Pasaulyje plyti begalės dirvožemių, užterštų potencialiai toksiškais elementais. Kita problema susijusi su mediniais geležinkelių pabėgiais, nes kiekvienais metais Europoje susidaro nuo 0,5 iki 1 mln. t. medinių pabėgių atliekų. Kadangi šios atliekos klasifikuojamos kaip pavojingos, ypatingą problemą geležinkelių infrastruktūros valdymui kelia tokių pabėgių laikymas ir šalinimas. Yra poreikis platesnio spektro tyrimų su skirtingais dirvožemio tipais, bioanglimis bei žemės ūkio kultūromis. Potencialus teigiamas bioanglies poveikis ankstyvajam augalų augimui, kuriam įtakos turi potencialių toksiškų elementų toksiškumas, nėra dar gerai ištirtas.

Tyrimo aktualumas

Bioanglis yra plačiai tyrinėjama dėl galimybės ją panaudoti dirvožemio kokybės, augalų augimui gerinti bei šiltnamio dujoms iš dirvožemio mažinti ir manoma, kad gali būti svarbi aplinkoje esantiems teršalams (sunkiųjų metalų, policiklinių aromatinių angliavandenilių ir kitų organinių teršalų) adsorbavime. Kadangi bioanglis yra dažnai gaminama iš lignoceliuliozės biomasės atliekų (žemės ūkio (kvietinių pašarų, ryžių lukštų, medienos) ir kitų pramonės atliekų (nuotekų dumblas, paukštyrų ar galvijų fermų išmatos), bioanglies gamyba bei panaudojimas yra vertinamas darnaus vystymosi kontekste. Šiuo metu nepakanka eksperimentinių tyrimų duomenų sudarant apibendrintas rekomendacijas apie bioanglies kiekio normas priklausomai nuo dirvožemio tipo ir auginamų žemės kultūrų.

Tyrimo tikslas

Įvertinti pušies medienos bioanglies galimą imobilizacinį poveikį potencialiai toksiškais elementais užterštame dirvožemyje ir atlikti medinių pabėgių bioanglies rizikos vertinimą.

Uždaviniai

1. Pirolizės būdu pagaminti bioanglį iš pušies medienos ir medinių pabėgių 450 °C bei 700 °C temperatūroje bei įvertinti fizines chemines bioanglies ir dirvožemio savybes;
2. Įvertinti laiko trukmės poveikį PTE užteršto dirvožemio, sumaišyto su skirtingu pušies medienos bioanglies santykiu, cheminei sudėčiai (PTE koncentracijai, pH);

3. Taikant tyrimo perkoliuojant vienakrypte srove procedūras išanalizuoti PTE išsiplovimą iš dirvožemio ir pušies medienos bioanglies mišinio, esant skirtingam dirvožemio ir bioanglies santykiui bei medinių pabėgių bioanglies ir įvertinti eliatų chemines savybes;
4. Įvertinti pušies medienos bioanglies sumaišytos su dirvožemiu santykio (1/5; 1/10; 1/20) poveikį antžeminei sėjamosios avižos *Avena sativa* biomasei bei PTE akumuliacijai;
5. Sumodeliuoti potencialiai toksiškų elementų, esančių biologiškai prieinamoje formoje, koncentracijų pasiskirstymą gautuose dirvožemio mišinių eliatuose.

Objektas

Potencialiai toksiškų elementų (kadmio, chromo, vario, nikelio, švino ir cinko) išlaikymas pušies medienos bioanglyje, sumaišytoje su sunkiaisiais metalais užterštu dirvožemiu bei medinių pabėgių bioanglyje taikant tyrimą perkoliuojant atliekas vienakrypte srove.

Naujumas

Naudojant vienakryptės srovės išplovimo testą įvertinamas PTE išsiplovimas iš skirtingo dirvožemio ir pušies medienos bioanglies santykio mišinių bei medinių pabėgių bioanglies. Bioanglies pritaikymas užterštų dirvožemių imobilizacijai gali teikti naują dirvožemio taršos problemos sprendimo būdą.

Praktinė reikšmė

Pirolizė yra efektyvus būdas gaminti pirolizės produktus (bioanglį), gebančius imobilizuoti PTE užterštame dirvožemyje. PTE imobilizacija užterštame dirvožemyje dėl bioanglies panaudojimo sumažina tiesioginį PTE toksiškumą ar išplovimo frakciją, dėl ko pastebimai sumažėja taršos rizika aplinkai, kaip pavyzdžiui, PTE nutekėjimas į gruntinius vandenius. Fitoremediacinis augalas sėjamoji aviža (*Avena sativa*) ne tik tinka panaudoti PTE ekstrakcijai užterštame dirvožemyje, bet taip pat gali būti panaudojama bioenergijai išgauti.

1. BIOANGLIES SAVYBĖS IR JOS PANAUDOJIMAS DIRVOŽEMIO GERINIMUI

Cheminis poveikis daugiau įvardijamas kaip laikinas teigiamas ir pasireiškia pelenų nutekėjimu ir dirvožemio rūgštingumo (pH) modifikacija, skatinamas trumpalaikis mikrobinis aktyvumas, įtraukiant ir poveikį smulkioms labilioms dalelėms. Teigiamą naudą fizinėms dirvožemio savybėms pasireiškia dirvožemio tankumo, vandens išlaikymo gebos modifikacija bei dirvožemio agregatų skatinimu. Šie poveikiai gali būti laikini arba ilgalaikiai. Terminės dirvožemio savybės taip pat gali pakisti (Oguntunde *et al.* 2008).

Kiti poveikiai siejasi su katijonų mainų geba (KMG) bei specifiniu paviršiaus plotu (SPP), biologiniais ryšiais (su mikroorganizmais, grybais ir augalų šaknimis) ir biofizine nauda (tarpininkauja tarp mikroorganizmų ir mikrobinio substrato, skatina mezofaunos aktyvumą, įtraukiant sliekus). Potencialus žalingas poveikis dirvožemiui priklauso nuo naudojamos bioanglies šaltinio bei panaudojimo laiko ir kiekio. Neigiamas poveikis siejasi su maistingųjų medžiagų nutekėjimu, potencialiai toksiškų elementų (metalų) bei organinių teršalų patekimu į dirvožemį. Ten, kur bioanglis turi savybę traukti prie savęs azotą, tose vietovėse gali būti pastebimas trumpalaikis neigiamas poveikis javų maistingųjų medžiagų ištekliais, tai yra potencialiai sumažinamas azoto prieinamumas augalams po poveikiu bioanglimi.

Moksliniai bioanglies tyrinėjimai yra palyginti nauja tyrinėjimų sritis, todėl vis dar yra neapibrėžtumas tarp specifinių teritorijų pastebėjimų bendrumo, kai tuo tarpu individualių pastebėjimų ekstrapoliacija vis dar negalima. Šiuo požiūriu nėra metodologijų konvergencijos ir iki šios dienos nėra strateginės tyrinėjimų programos, įgalinančios sisteminį tyrimų rezultatų įvertinimą. Dėl to bioanglies-pirolizės sistemoje yra poreikis koordinuoti ir stiprinti tyrinėjimus pirolizės inžinerijoje tam, kad būtų gaminama bioanglis, kuri turėtų tam tikras daugiavandenes ypatybes dirvožemyje.

Bioanglis pasižymi savybėmis, kurios gerina dirvožemio kokybę, padeda jį išvalyti bei gerina ekosistemų funkcijas (Wingate *et al.* 2008):

- Didelė katijonų mainų geba (KMG);
- Didelė absorbcijos geba;
- Didelė mechaninė galia;
- Didelis anglies produktyvumas;
- Didelis organikos kiekis;
- Ilgas pusėjimo laikas (>100 metų);
- Didelė vandens išlaikymo geba;
- Didelė maistingųjų medžiagų sulaikymo geba;
- Didelė pesticidų sulaikymo geba.

1.1. Bioanglies funkcijos dirvožemyje, gamybos ir fizinių cheminių savybių apibūdinimas

Pagrindinės bioanglies funkcijos dirvožemyje

Greitas labilių substratų panaudojimas dirvožemyje gali teikti maistingųjų medžiagų atsargas dirvožemio mikrobinei biomasei, kuris gali būti panaudojamas augalų augimui. Potencialiai labilios anglies nauda dirvožemyje yra javų augimo skatinimas, jei substrate azoto yra mažai ir jei tuo metu papildomo neorganinio azoto papildymas yra ribojamas. Taip yra todėl, nes anglis bei azotas yra reikalingi naujos biomasės kūrimui ir mikrobus konkurencijai su šaknimis.

Azotas progresyviai garuoja pirolizės metu, todėl anglies bei azoto santykis bioanglyje yra paprastai didesnis nei pradinėje žaliavoje. Kita vertus, jei bioanglis yra labai stabili, ji netaps greitai prieinamu anglies substratu, reikalingu mikroorganizmų poreikiui išorės azotui. Azoto imobilizacija iš dirvožemio azoto priklauso nuo naudojamo bioanglies kiekio, labilių dalelių dydžio bei anglies ir azoto santykio bioanglies mėginio labilioje frakcijoje.

Stabilios bioanglies kiekis. Klimato pokyčių švelninimo kontekste *in situ* vidutinis rezidencinis laikas (MRT) yra viršijantis 100 metų. Vis dar nėra tvirtos metodologijos, įverinančios specifinės bioanglies MRT – tai yra vienas iš pagrindinių mokslinių tyrinėjimų užduočių. Suminis stabilios ir labilios anglies kiekis neatspindi bendro anglies kiekio bioanglyje, kadangi joje taip pat būna vidutinio stabilumo dalelių.

Išskyrus azotą, potencialios pirolizuojamos bioanglies maistinės medžiagos yra išlaikomos pirolizės metu (kaip ir potencialiai toksiški elementai). Didėjant anglies, deguonies ir vandenilio pašalinimui pirolizės metu didėja bendra mineralų koncentracija bioanglies likučiuose, kaip kad pelenuose. Bioanglies pelenų sudėtis didėja atvirkščia proporcija lyginant su anglies žaliava, analogiška tai, kuri susidaro deginimo metu.

Pelenų tirpumas gali lemti tai, kad mineralai tampa prieinami augalams, nors fosforas (kaip fosfatai) yra stipriai susijungęs su mineralais dirvožemyje, tai gali priklausyti nuo tiesioginio šaknų ar simbiotinių mikorizinių grybų išmetimo. Bendrai tariant, greitai prieinamų javų maistingųjų medžiagų suteikimas gali skatinti organinės medžiagos mineralizaciją, ypač marginalinėje aplinkoje.

Kita vertus, poringumas ir labiau specifinis porų tarpusavio susijungimas gali įtakoti tirpių bioanglies maistingųjų medžiagų išlaisvinimą, dėl ko šis išlaisvinimas tampa labiau progresyvus nei momentinis degių pelenų tirpumo atveju. Šis procesas galėtų sietis su kondensuotos dervos ir aliejų, kurie užveria bioanglies poras, mineralizacija (Fernandes *et al.* 2003).

Natūralus bioanglies šarmingumas gali padidinti mikroorganizmų aktyvumą rūgštesnėse dirvose didinant dirvožemio pH, kas tampa šaltiniu skaidant organinę medžiagą, dėl ko modifikuojant dirvožemio pH gali padidėti augalų produktyvumas dėl anglies substrato pridėjimo. Priklausant nuo

bioanglies sugebėjimo modifikuoti dirvožemio pH, jos vertė gali prilygti žemės ūkio kalkių vienai trečiajai (Van Zwieten *et al.* 2010) ir eksperimentinėmis sąlygomis gali padidinti dirvožemio pH 1 vienetu.

Greitėjanti abiotinė ir biotinė anglies paviršiaus oksidacija lemia paviršiaus karboksilo grupių daugėjimą ir padidėjusį sugebėjimą absorbuoti katijonus (Cheng *et al.* 2008), kas paaiškina didelį katijonų pokytį senoviniuose dirvožemiuose (Liang *et al.* 2006). Neigiamas pokytis skatina priešingą prieinamo azoto (NH_4^+) akumuliacijai, kuri yra susijusi su N_2O emisijomis ir azoto nutekėjimu. Mechanizmas, paremtas fosforo ir anglies dehidratacija taip pat buvo aprašytas dėl fosforo absorbcijos (Beaton *et al.* 1960), kas gali paaiškinti juntamą bioanglies poveikį javų fosforo paėmimui, kurį padeda atlikti mikoriziniai grybai (Lehmann and Rondon 2006) (1.1. lentelė).

1.1 lentelė. Skirtingų autorių tirtas bioanglies poveikis nagrinėtoms savybėms (www.fluxfarm.com/biochar.html)

Faktorius	Poveikis	Šaltiniai
Katijonų mainų geba	50 % padidėjimas	Glaser 2002
Trašų efektyvumas	10–30 % sumažėjimas	Gaunt and Cowie 2009
Šarminimo veiksnys	pH padidėjimas 1 vienetu	Lehmann 2006
Dirvožemio drėgmės išlaikymas	Iki 18 % padidėjimas	Tryon 1948
Javų produktyvumas	20–120 % padidėjimas	Lehman and Rondon 2006
Metano emisijos	100 % sumažėjimas	Rondon <i>et al.</i> 2005
Azoto oksido emisijos	50 % sumažėjimas	Yanai 2007; Renner 2007
Sumažėjęs piltinis tankis	Priklausomai nuo dirvožemio	Laird 2008
Mikoriziniai grybai	40 % padidėjimas	Warnock 2007
Biologinė azoto fiksacija	50–72 % padidėjimas	Lehmann and Rondon 2006

Priklausomai nuo dalelių dydžių pasiskirstymo dirvožemyje, nuo naudojamo bioanglies kiekio ir laiko, gali būti veikiamas dirvožemio dalelių dydžių pasiskirstymas bei vandens išlaikymo geba. Anglies poringumas varijuoja labai plačiai, kuris turi poveikį vandens, kuris gali būti išlaikomas, proporcijai ir lygiavertiškai sukaupto vandens prieinamumą ir tirpumą augalams, kurie gali pakankamai įsitempti ir išgauti turinį iš 0,1–30 μm diametro makroporų, kurios negali išleisti vandenį natūraliai. Struktūriškai tvirtų šios dimensijos porų yra gausu iš medienos gautoje bioanglyje (Brodowski *et al.* 2005) ir palyginti nedidelio didesnių porų skaičiaus jungimosi ryšys buvo tiriamas trijų dimensijų pagalba tomografijos būdu (Bird *et al.* 2008).

Kita vertus, miltelių pavidalo anglies iš žolinės žaliavos dalelių dydis yra mažesnis nei 50 μm (Janik *et al.* 1998), o dūlėjimo anglis, kuri paprastai yra randama didesniais fragmentais, taip pat

priklauso nuo šių dalelių dydžiui (Bradowski *et al.* 2006). Molinguose dirvožemiuose dalelės būna mažesnės nei 5 μm (Schmidt and Noak 2000). Dūlėjimo metu ir anglies, susidariusios iš medienos substrato, dalelių padėtis dirvožemio mineralo matrikse paprastai kinta per laiką. Viso to poveikis bendram poringumui, porų ir paviršiaus ploto prieinamumui dar nėra gerai ištirtas.

Yra nustatyta, kad didžioji dalis iš medienos gautos anglies poringumas sudarytas iš nm dydžio mikroporų (Pignatello *et al.* 2006). Aliejai ir dervos sudaro mažiau stabilius anglies komponentus, aplink kuriuos mikrobinis aktyvumas skatina mikroagregaciją, susijusią su vandens infiltracija ir atsparumu vandens erozijai. Ši anglies savybė agreguotis buvo tyrinėjama dirvožemyje lauko sąlygomis (Bradowski *et al.* 2006), nors trumpalaikė inkubacija su aktyvuota anglimi nesukėlė agregacijos formavimosi kontroliuojamose sąlygose (Watts *et al.* 2005).

Anglis turi gebą adsorbuoti polinius junginius, įtraukiant daugelį aplinkoje sutinkamų teršalų (Yu *et al.* 2006), ypatingai policiklinius aromatinčius angliavandenilius (PAA), kurie nusėda dirvožemyje ir sedimentuose (Rhodes *et al.* 2008). Bioanglies naudojimo reikšmė šalinant teršalus iš aplinkos priklauso nuo jos gebos atlikti šią funkciją, panašiai kaip ir anglis, stabilizacijos patikimumo ir reversijos ir nuo paties anglies bei teršalų vaidmens.

Galimybė, kad bioanglis katalizuoja organinių medžiagų irimą tam, kad būtų skatinamas mikroorganizmų buveinių atsiradimas, yra negalima, kadangi mikroorganizmų dauginimasis priklauso nuo prieinamo anglies šaltinio ir maistingųjų medžiagų komplekso. Su sąlyga, kad didžioji bioanglies anglis yra stipriai stabili, po pirminio mineralizacijos mikrobų nutekėjimo ir jų apsigyvenimo bioanglies mikroporose priklausys daugiausiai nuo netiesioginio bioanglies poveikio įgyti sustiprintą substratą. Tai gali įvykti taip pat dėl tirpių organinių medžiagų sulaikymo, antraip jos gali vandentakiais nutekėti į gilesnius sluoksnius arba dėl augalų šaknų aktyvumo pokyčių. Padidėjęs augalų produktyvumas turėtų atsispindėti per padidėjusį anglies sunkimąsi per augalo šaknis ir anglies nuosėdų viršžeminiame augime. Sunkumai dėl lauko duomenų interpretavimo buvo akcentuoti Majoro ir kitų (2010).

Daugelis augalų gali simbiotiškai būti susiję su mikoriziniais grybais, kurių siūliniai hifai išsikeroja po augalo šaknis, kurie gali paskatinti tiek maistingųjų medžiagų, tiek vandens paėmimą. Nors labiausiai limituojantis faktorius yra sėjimo kultūra, dirvožemio cheminės sąlygos ir naudojamų maistingųjų medžiagų kiekis labiau limituoja mikorizinių grybų dauginimąsi daugelyje sąlygų. Bioanglies skatinamas mikorizinis aktyvumas (Rondon *et al.* 2007; Yamato *et al.* 2006) galėtų būti panaudojamas saugoti vandens ir tirpių maistingųjų medžiagų atsargas. Warnockas ir kiti (2007) aprašė daugybę galimų mechanizmų.

Optimalus bioanglies kiekis, reikalingas dirvožemio gerinimui

Bioanglies kiekis, kuris gali būti pridėtas į dirvožemį dėl naudingų bioanglies savybių, įvertinant bioanglies naudingumą ir potencialią žalą, gali būti ribojantis faktorius naudojant bioanglį kaip dirvožemio gerintoją (Woolf 2008). Akivaizdūs įrodymai apie juodosios anglies didelių koncentracijų naudą tam tikro tipo dirvožemiams esti amazonės juodžemių *terra preta* ir *terra mulata* atveju – bioanglimi praturtinti dirvožemiai, kurie turi apytiksliai tris kartus daugiau dirvožemio organinės medžiagos, azoto ir fosforo nei lyginant su gretimais dirvožemiais ir du kartus viršija produktyvumą (Glaser 2007). Vienas *terra preta* hektaras gali turėti 250 mg dirvožemio organinės anglies viršutiniame 30 cm sluoksnyje (lyginant su 100 mg nepagerintuose dirvožemiuose iš panašios motininės uolienos) ir iki 500 mg ha⁻¹ viršutiniame 1 m sluoksnyje. Šią dirvožemio organinę anglį sudaro apie 40 % juodoji anglis (Lehmann 2007), nors daugelyje bioanglimi praturtintuose sluoksniuose – 40 cm sluoksnyje – yra apie 20 % (Glaser 2001). Vidutinis juodosios anglies kiekis *terra preta* dirvožemiuose siekė 25±10 mg/ha ir 25±9 mg/ha atitinkamai 0–30 cm ir 30–100 cm dirvožemio gyliuose (Glaser 2001). Šios vertės nebūtinai atspindi ribines vertes, koks juodosios anglies kiekis gali pagerinti dirvožemį.

Rekomenduojamas bet kokio dirvožemio gerintojo galimas panaudojimo kiekis turi būti paremtas plataus masto lauko tyrimų rezultatais. Šiai dienai nepakanka lauko tyrimų duomenų sudarant apibendrintas rekomendacijas apie bioanglies kiekio normas priklausomai nuo dirvožemio tipo ir auginamų žemės kultūrų (Guidelines on... 2010). Taipogi, bioanglies žaliava gali labai skirtis savo charakteristikomis, todėl specifinės bioanglies žaliavos kilmė (pvz., pH, peleningumas) taip pat veikia galimą bioanglies kiekį dirvožemio gerinimui. Nagrinėtoje literatūroje, keletas tyrimų gavo teigiamą bioanglies poveikį žemės ūkio kultūroms, kuomet bioanglies kiekis dirvožemyje siekė 5–50 t/ha. Tai yra platus diapazonas, bet dažnai, kai naudojamos kelios koncentracijos, tyrimų ploteliai su didesniu bioanglies kiekiu parodo geresnius rezultatus (Chan *et al.* 2007, 2008; Major *et al.* 2010). Kuomet kiekvienos bioanglies žaliavos anglies produktyvumas varijuoja, būtų pravartu ištirti tinkamą bioanglies anglies panaudojimo kiekį hektare. 10t/ha viščiukų fermos išmatų bioanglis turi mažesnę anglies produktyvumą (ir didesnę peleningumą) nei tokios pat medienos atliekų bioanglies panaudojimo koncentracija. Kita vertus, didelis bioanglies peleningumas gali būti įvairių augalams reikalingų maistmedžiagių šaltinis ir tai turėtų būti vertinama tiriant dirvožemio derlingumą lauko sąlygomis.

Bioanglies gamyba

Pirolizė yra termocheminis konversijos procesas, kurio metu skaidosi organinė medžiaga bedegumonėmis sąlygomis. Tik neseniai pirolizei reikalinga technologija, naudojanti kietus pirolizės

produktus, pakito nuo tų, kurie naudojami pirolizės būdu biokuro gamybai. Tačiau tiek anglies, tiek biokuro gamyba skiriasi nuo bioanglies gamybos technikos, vykdomų procesų ir operacijų.

Tik nedidelis pirolizinių sistemų kiekis yra optimizuotas bioanglies gamybai, taip vadinamos lėtos pirolizės sistemos. Skirtingos pirolizinės sistemos bioanglies gamybai buvo lyginamos skirtingų tyrėjų (Collison *et al.* 2009; Lehmann and Joseph 2009; Sohi *et al.* 2009). Pirolizės procesų ribinės ir būdingos temperatūros ir poveikio laiko vertės bei išgaunamų produktų vertės pateiktos 1.2. lentelėje.

1.2 lentelė. Pirolizės procesų (lėto, vidutinio ir greito) ir bioanglies produktyvumo palyginimas (Brownsort 2009)

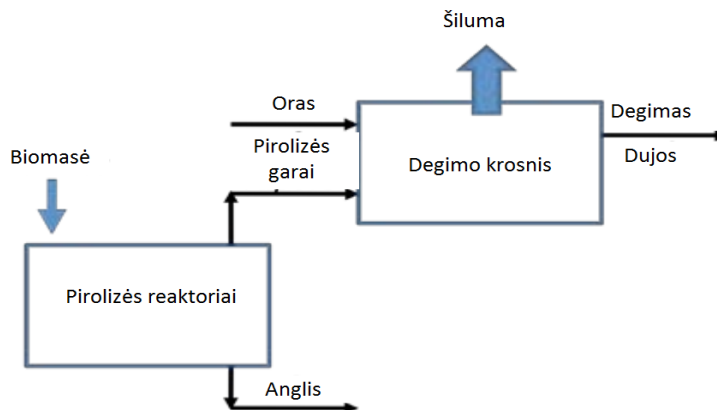
	Lėtoji pirolizė	Vidutinė pirolizė	Greitoji pirolizė
Procesas			
<i>Temperatūra</i>			
Variacija	250–750	320–500	400–750
Būdinga	350–400	350–450	450–550
<i>Laikas</i>			
Variacija	Minutės–dienos	1–15 minutės	Milisekundė–sekundės
Būdingas	2–30 minučių	4 minutės	1–5 sekundės
Produktyvumas (%)			
<i>Anglis</i>			
Variacija	2–60	19–73	0–50
Būdinga	25–35	30–40	10–25
<i>Skystis</i>			
Variacija	0–60	18–60	10–80
Būdinga	20–50	35–45	50–70
<i>Dujos</i>			
Variacija	0–60	9–32	5–60
Būdinga	20–50	20–30	10–30

Pagrindinė anglies produkcija yra kuras maisto gaminimui, geležies gamybai arba kaip pradinė medžiaga aktyvuotos anglies ruošimui. Reikalavimai anglies gamybai (geras degimas ir minimalus priemaišų kiekis) aiškiai skiriasi nuo tų, reikalingų bioanglies gamybai, pvz. ilgalaikis anglies stabilumas, naudingas poveikis dirvožemio savybėms, kaip katijonų apsikeitimo geba, pH, specifinis paviršiaus plotas ir t.t. Visa tai yra labai kompleksiška ir mažai ištirta dėl sudėtingos bioanglies sąveikos su dirvožemiu ir augalais.

Kita vertus, pirolizinės sistemos biokuro gamybai yra sėkmingai vystomos maksimizuojant pirolizės tirpalų kiekį, kai tuo tarpu minimizuojant nepageidautinų šalutinių produktų, tai yra anglies ir dujų, kiekį. Tai lėmė tokių technologijų, kaip greita ir staigi pirolizė, vystymąsi, kuri išgauna minimalų kietų medžiagų kiekį.

Lėtas kaitinimo greitis žemo deguonies lygio sąlygomis esant 400 °C temperatūrai lemia terminį lignoceliuliozinės biomasės skaidymą, pagaminant apytiksliai lygų dujų, biokuro ir bioanglies kiekį. Bioanglis, pagaminta tradicinėse krosnyse, yra dažnai naudojama komerciškai kaip kuras namų ūkiuose

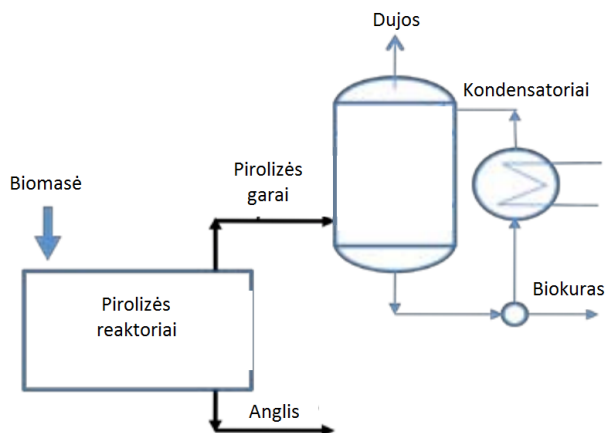
maisto gaminimui ar šildymui ar naudojamas pramonės įmonėse. Modernūs lėti pirolizatoriai sugaudo garus kaip chemikalų šaltinius ar tiesiogiai juos sudegina gaminant šilumą elektros generatoriuose ar pramonėje (1.1 pav.).



1.1 pav. Pirolizės schema bioanglies ir šilumos gamybai (Pelaez-Samaniego *et al.* 2008)

Lėtieji pirolizatoriai turi keletą pranašumų, panašiai kaip ir termodinaminėse konversinėse technologijose; objektai paprastai yra maži ir nebrangūs, jie gali skaidyti įvairius žaliavos šaltinius bei žaliava neprivalo būti iki gali susmulkinta. Tačiau juose sunku atlikti apskaičiavimus, kadangi šilumos transformacija į biomasę yra palyginti lėta, todėl žaliava turi palyginti ilgą skaidymo laiką. Lėtuose pirolizatoriuose pagaminama palyginti daugiau bioanglies, bet mažiau energijos nei kitose termocheminės konversijos technologijose. Lėti pirolizatoriai taip pat gali būti optimizuoti aukštos kokybės bioanglies gamybai.

Greitos pirolizės metu, biomasė yra greitai (<1 s) kaitinama $400\text{--}700$ °C temperatūroje bedeguonėmis sąlygomis. Tam, kad būtų galima pasiekti tokį didelį kaitinimo greitį, biomasės žaliavos dalelių dydis turi būti sumažintas iki <2 mm (Cummer and Brown 2002). Pirminis energijos produktas, biokuras, yra tamsiai rudas tirpalas, kuris susidaro kondensuojantis pirolizės garams (1.2 pav.).

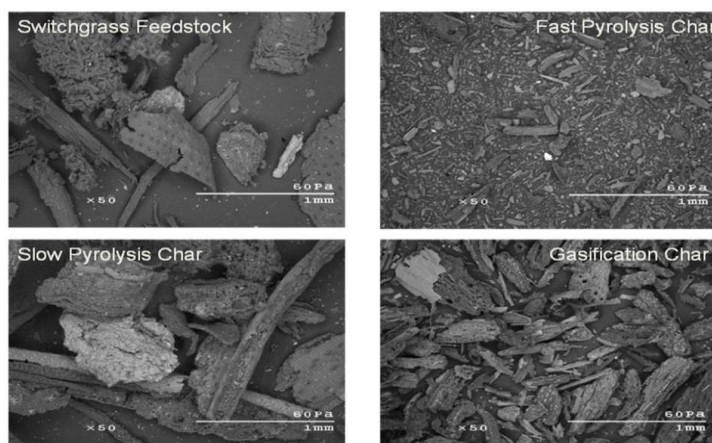


1.2 pav. Pirolizės schema bioanglies, biokuro ir biodujų gamybai (Pelaez-Samaniego *et al.* 2008)

Greitos pirolizės produktyvumą sudaro 60–70 % pradinės biomasės kaip biokuras ir 15–25 % visos masės kaip bioanglis (Mohan *et al.* 2006). Bendras greitos pirolizės energijos atkūrimas priklauso nuo biomasės žaliavos drėgnumo.

Tačiau lemiamas vaidmuo bet kokios gaminamos bioanglies kiekiui ir kokybei tenka pradinei bioanglies žaliavai ir pirolizės vykdymo sąlygoms bei sistemos anglies bei energijos balansui.

Bioanglies produktyvumas, taip pat kaip ir cheminės bei fizinės bioanglies charakteristikos priklauso nuo pradinės žaliavos kilmės (pvz.: mediena ar žolė), taip pat kaip ir nuo pirolizės vykdymo sąlygų (žema ar aukšta temperatūra, poveikio laikas; lėta ar greita pirolizė, kaitinimo greitis ir pradinės žaliavos paruošimas). Procesų parametrų įvairovė lemia bioanglies produktų formavimąsi, kurios reikšmingai skiriasi savo elementine ir peleningumo sudėtimi, tankumu, poringumu (1.3 pav.), porų dydžių pasiskirstymu, paviršiaus plotu, paviršiaus cheminėmis savybėmis, vandens ir jonų absorbcija bei išlaisvinimu, pH ir fizine struktūra (Krull *et al.* 2009; Chan and Xu 2009).



1.3 pav. Sakenuojančių elektroniniu mikroskopu (SEM) padarytos skirtingų bioanglių nuotraukų palyginimas su pradine žaliava nuotraukomis. Yra panašumas struktūroje, bet skirtumai dalelių dydyje ir poringume esant skirtingiems produkcijos procesams (cset.iastate.edu/research/current-research/biochar/)

Pirolizės procesų variacija gali būti iš anksto apgalvota arba ne. Iš anksto apgalvotas kintamumas remiasi produkto kiekio ir sudėties pokyčiais, kurie atsiranda dėl tyčinių vykdymo sąlygų pokyčių, kaip pvz.: pirolizės temperatūra. Neapgalvotas kintamumas priklauso nuo neplanuotų vykdymo sąlygų pokyčių, kurie atsiranda dėl pradinės žaliavos sudėties homogeniškumo ir minimalios procesų sąlygų kontrolės. Kintamumas siejasi su pagrindiniais kontroliuojamais parametrais, pvz. pradine žaliava, temperatūra, kaitinimo greičiu ir t.t.

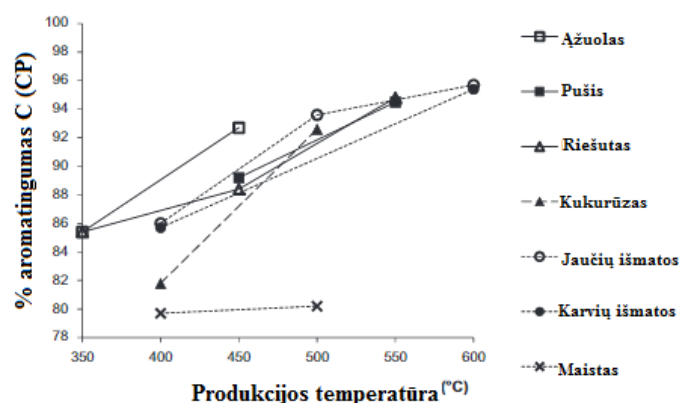
Biomasės pradinės žaliavos kintamumas, net ir iš vieno šaltinio, yra vienas iš pagrindinių variantiškumo veiksnių (Downie 2009). Tam tikro tipo biomasės tiksli sudėtis priklauso nuo daugybės faktorių ir varijuoja priklausomai nuo kur, kada ir kaip ji buvo užauginta, gauta ir laikyta. Grynoji anglies sudėtis toje pačioje biomasės pradinėje žaliavoje gali varijuoti iki 10 % (Gaur and Reed 1995).

Vieno pasirinkto biomasės žaliavos šaltinio kompozicija turėtų būti labiau pastovi, bet iš tikro nėra visiškai homogeniška, išskyrus siauroje skalėje, nebent būtų ta sudėtis specialiai maišoma ir suliejama. Pradinės žaliavos drėgmė ir dalelių dydis įvairuoja priklausomai nuo proceso apkrovos ir įtakoja gaunamo produkto kiekį. Sohis ir kiti (2010) nustatė, kad skirtingos pradinės žaliavos lemė skirtingą paviršiaus plotą, porų ir funkcinių grupių dydį, kas lemia bioanges sorbcines savybes. Sunas ir kiti (2011) nustatė, kad paukštynų fekalijų bioanglis pasižymėjo didesniu specifiniu paviršiaus plotu ir poringumu nei kviečių šiaudų bioanglis, nežiūrint to, kad abejos bioanglys buvo pagamintos esant tai pačiai temperatūrai (400 °C).

Bioanglis, gaminama žemos temperatūros sąlygomis (<300–400 °C) turi mažą paviršiaus plotą ir tik dalimis yra karbonizuota, kai tuo tarpu aukštesnės temperatūros (400–600 °C) didina poringumą (Lehman ir Joseph 2009). Žemose temperatūrose (250–400 °C) pagaminta bioanglis yra ko gero tinkamesnė gerinant dirvožemio derlingumą nei tos, kurios pagamintos aukštesnėse temperatūrose dėl palyginti stabilesnės aromatinės struktūros po pirolizės bei didesnio C=O ir C-H funkcinių grupių skaičiaus, kurios teikia maistingųjų medžiagų apsikeitimo vietas po oksidacijos (Noval *et al.* 2009). Pridėjus į dirvožemį bionglius, pagamintos žemose temperatūrose, yra gerinamas dirvožemio derlingumas didinant dirvožemio katijonų mainų gebą (KMG) (Liang *et al.* 2006). Kita vertus, Gell *et al.* (2011) nustatė, kad žemų temperatūrų bioanglis buvo daugiau fitotoksiška dėl dervos ir kitų organinių junginių akumuliacijos. Aukštos temperatūros skatina paviršiaus ploto aktyvumą, kai katijonų apsikeitimo geba (KMG) sumažėja dėl funkcinių grupių praradimo (Gou and Rockstraw 2007). Dar daugiau, tyrimai nustatė, kad dėl aukštų temperatūrų prarandama maistingųjų medžiagų dėl išgaravimo (Jensen *et al.* 2000; Olsson *et al.* 1997). Kai temperatūra viršija 500 °C, gali būti prarandama 50 % azoto (Gaskin *et al.* 2008). Taip pat aukštesnėse temperatūrose krenta fosforo koncentracija. Dar daugiau, atominis H/C ir O/C santykis mažėja, kai didėjant temperatūrai yra prarandamos H- ir O- funkcinės grupės, dėl to pasigamins didesnio aromatingumo ir mažesnio poliškumo bioanglis (Ahmad *et al.* 2013). Bendrai tariant, esant produkcijos temperatūroms, didesnėms nei 400 °C, bioanglių aromatingumas esti didesnis nei 80 % (1.3. lentelė) ir stebima didėjančio aromatingumo tendencija didėjant temperatūrai (1.4. pav.) (Mcbeath *et al.* 2013).

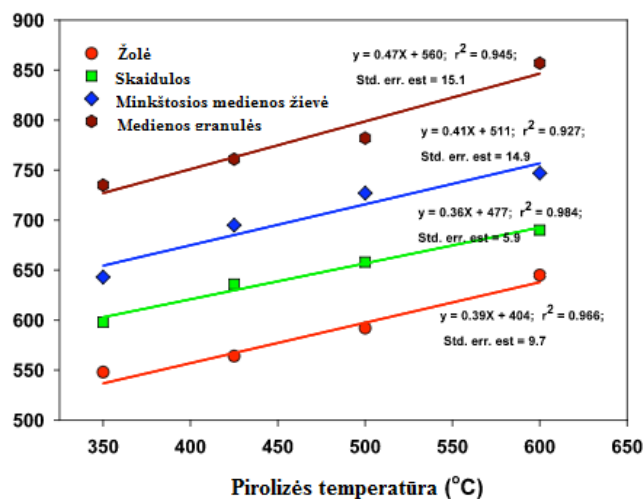
1.3 lentelė. Bioanglių aromatingumas (McBeath *et al.* 2014)

Mėginys	Aromatingumas (%)		C _{obs} (%)		-Δδ (ppm)
	CP	DP	CP	DP	
<i>Mediena</i>					
Ažuolas 350	□	□	51	99	0.5
Ažuolas 450	92.7	92.5	47	101	1.3
Pušis 450	89.2	92.7	44	97	1.3
Pušis 550	94.5	95.1	61	107	2.2
<i>Pasėlių atliekos</i>					
Riešutai 350	85.4	88.4	48	101	0.6
Riešutai 450	88.4	92.8	47	103	1.3
Riešutai 550	94.8	95.5	54	100	1.7
Javai 400	81.8	86	52	113	0.7
Javai 500	92.6	96.6	44	93	1.4
Javai 600	□	94.3	33	87	2.8
Soja 500	84.4	87.8	45	91	0.2
Ūgliai 500	83.9	88.4	33	49	0.9
Bambukas 400	91.3	95	29	60	1.5
Bambukas 500	90.6	90.8	41	77	1.4
Bambukas 600	□	94	8	53	4.6
<i>Išmatų žaliava</i>					
Jaučių išmatos 400	86	90.1	39	105	0.4
Jaučių išmatos 500	93.6	95	46	95	0.9
Jaučių išmatos 600	95.7	94.6	32	75	1.5
Karvių išmatos 400	85.7	89.9	43	98	0.7
Karvių išmatos 600	95.4	99.2	51	87	2.1
<i>Organinės atliekos</i>					
Maistas 400	79.7	80.7	40	81	-0.2
Maistas 500	80.2	85.8	35	81	0.2
Maistas 600	□	97.8	5	97	1.5
<i>Popieriaus atliekos</i>					
Popierius 400	□	□	39	62	0.3
Popierius 500	□	□	34	97	1.2
Popierius 600	□	□	28	68	2.7



1.4 pav. Bioanglių aromatingumo kitimas priklausomai nuo temperatūros (Enders *et al.* 2012)

Bendras įvairių pirolizės procesų bruožas yra anglies produktyvumas, kuris palaipsniui didėja didėjant temperatūrai (Joseph *et al.* 2009). Bioanglys su didesniu polikondensacinių aromatinių struktūrų kiekiu yra išgaunamos pirolizuojant žaliavą, esant 400–600 °C temperatūrai (Amonette and Joseph 2009). Kai temperatūra viršija 500 °C, pagaminama bioanglis, kurios C produktyvumas yra didesnis nei 80 %, esant 400–500 °C temperatūrai, bioanglių produktyvumas siekia 60–80 %, o bioanglys, pagamintas žemose temperatūrose (<350 °C) turi 15–60 % C produktyvumą (Joseph *et al.* 2009). Neseniai buvo atliktas tyrimas, kurio metu Granatsteinas ir kiti (2009) nustatė, kad C produktyvumas bioanglyse didėja vidutiniškai 41 g C kg⁻¹ didėjant pirolizės temperatūrai kas 100 °C (1.5 pav.).



1.5 pav. Ryšys tarp pirolizės temperatūros ir anglies produktyvumo (Granatstein 2009)

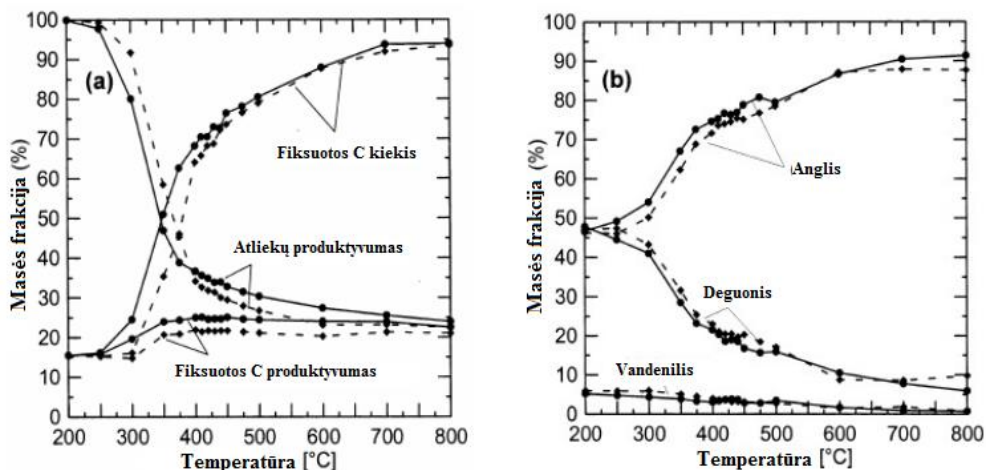
Kiti faktoriai, veikiantys bioanglies savybes yra kaitinimo greitis, karščio perdavimas įrenginyje ir slėgis produkcijos metu (Lehmann and Joseph 2009).

Kaitinimo greitis yra paprastai nulemiamas paties įrenginio pajėgumų ir negali varijuoti plačiame diapozone taikant bet kokią pirolizės įrenginį. Priklausomai nuo kaitinimo greičio, pirolizės procesai paprastai skirstomi į keturias kategorijas, pradedant aukščiausiu kaitinimo greičiu: staigūs (labai aukštas), greiti (didelis), vidutinio greičio (vidutinis) ir lėti (žemas). Pagrindinis kaitinimo greičio poveikis yra pirolizės produkto mišinio sudėčiai, kur aukštas kaitinimo greitis (ir trumpas poveikio laikas) lemia didelį skysčių (aliejų) kiekį, o žemas kaitinimo greitis (ir ilgas poveikio laikas) lemia didelį kietų medžiagų (anglies) kiekį (1.4. lentelė).

1.4 lentelė. Susidariusių pirolizės procesų produktų procentinė masės išraiška priklausomai nuo pirolizės tipo (Ogbonnaya and Semple 2013)

Procesas	Skystis (Biokuras)	Kieta medžiaga (Bioanglis)	Dujos
<i>Greitoji pirolizė</i> Temperatūra 500 °C Trumpas garavimo greitis (sekundės)	75	12	13
<i>Vidutinė pirolizė</i> Žema vidutinė temperatūra Vidutinis garavimo greitis (valandos)	50	25	25
<i>Lėtoji pirolizė</i> Žema vidutinė temperatūra (400–600 °C) Ilgas garavimo laikas (dienos)	30	35	35
<i>Dujifikacija</i> Didelė temperatūra >800 °C Ilgas garavimo laikas	5	10	85

Temperatūros kontrolė taip pat gali būti svarbus įvairovės veiksnys, ypačiai lėtoje pirolizėje. Mažesnis karščio kitimas ir ilgesnis poveikio laikas lėtoje pirolizėje lemia atsitiktinę kaitinimo greičio ir pasiektos aukščiausios temperatūros variaciją. Pavyzdžiui, lėtos pirolizės demonstracinis įrenginys Australijoje yra stipriai kontroliuojamas (Downie 2009) ir yra vykdomos ± 30 °C intervale tęstinėse sąlygose esant 550 °C temperatūrai. 1.6 paveiksle matyti šios įvairovės reikšmė, kuri įtakoja anglies kompoziciją ir savybes, gaunamą anglies kiekį ir pirolizės produktus.



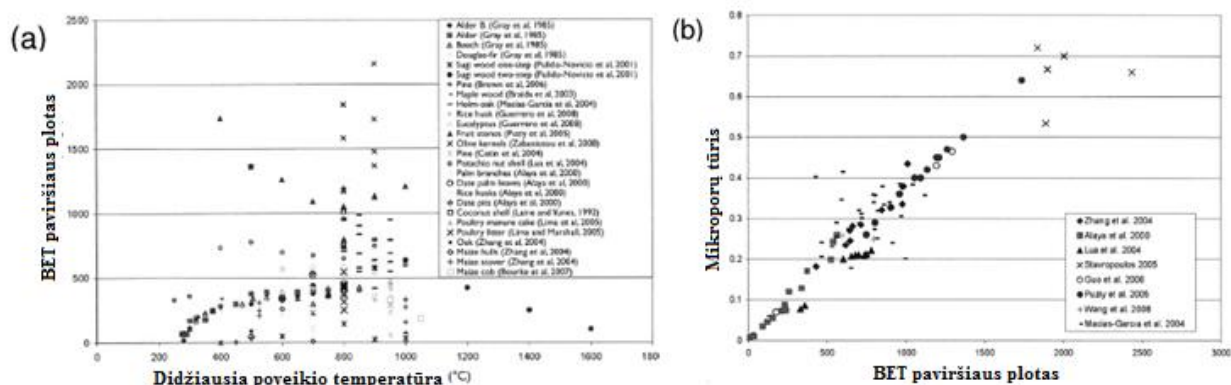
1.6 pav. Temperatūros ir kaitinimo greičio poveikis buko bioanglies produktyvumui (a) ir anglies, vandens bei deguonies (b) kiekiui. Išsines ir punktyrinės linijos žymi 2 °C ir 10 °C min^{-1} kaitinimo greitį (Antal and Gronli 2003)

Yra žinoma, kad bioanglis gali būti gaminama esant praktiškai bet kokiai pH (tarp 4 ir 12) pasirenkant tinkamą pradinę žaliavą ir būdingas vykdymo sąlygas (Lehmann, 2007). Esant žemoms pirolizės temperatūroms (iki 400 °C) gaunama rūgšti bioanglis ($\text{pH} < 7$). Augant pirolizės temperatūrai auga ir bioanglies pH, dėl ko ji tampa šarminesnė ($\text{pH} > 7$). Esant labai aukštoms temperatūroms (apie 800 °C) bioanglis gali pasiekti 12 pH.

Bioanglis turi savybę apsikeisti katijonais (kaip pvz. azotą į amonio formą NH_4^+) su dirvožemio tirpalu ir dėlto išlaikyti maistingąsias medžiagas. Katijonų apsikeitimo gebos dydis (katijonų mainų geba, KMG) yra efektyviai mažas esant labai žemai pH ir didėja augant pH (Lehmann 2007). Eksperimentinių tyrimų rezultatai parodė, kad šviežios bioanglies KMG yra paprastai mažas, tačiau su laiku didėja, kuomet bioanglis sensta dėl deguonies ir vandens poveikio (Cheng *et al.* 2008; Liang *et al.* 2006). Galimybė gaminti bioanglį su didesne KMG dar nėra ištirta.

Literatūros šaltiniai rodo, kad bioanglis gali būti gaminama su didele specifinio paviršiaus ploto (SPP) variacija. Pagrindiniai parametrai, įtakojantys SPP yra pirolizės temperatūra, kaitinimo greitis, poveikio laikas ir aktyvių reagentų buvimas (pvz. CO_2 , O_2 ir kt.). Paveikslėlis 1.7 rodo, kad bendras

1.7 pav. Bioanglies paviršiaus ploto priklausomybė nuo temperatūros (a) ir jo ryšys su mikroporų kiekiu (b) (Downie 2009)



bioanglies, pagamintos iš bet kokios žaliavos paviršiaus plotas turi tendenciją didėti augant pirolizės temperatūrai.

Taip yra daugiausiai dėl mikroporų vystymosi, kurios pagrinde yra atsakingos už paviršiaus plotą. Šiai dienai nėra aišku, ar papildomas paviršiaus plotas, kurį teikia mikroporos, atlieka tokį pat svarbų vaidmenį kaip ir dirvožemio makroporos ir todėl ar yra naudinga gaminti bioanglį su ekstremaliai dideliu SPP. Yra galimybė gaminti bioanglį su dideliu paviršiaus plotu makroporų ribose. Kita vertus, bioanglies fizinė struktūra turi tendenciją būti sugadintai dėl pradinės medžiagos, todėl yra svarbu prieš pirolizę gerai sumalti ir padaryti pradinę žaliavą labiau kompaktišką tam, kad gauti iš makroporų sudarytą produktą (Kurosaki *et al.* 2007). Sohi *et al.* (2010) nustatė, kad skirtingos pradinės žaliavos lėmė skirtingą paviršiaus ploto, porų ir funkcinių grupių dydį, kas lemia bioanges sorbcines savybes. Sun *et al.* (2011) nustatė, kad paukštynų fekalijų bioanglis pasižymėjo didesniu specifiniu paviršiaus plotu ir poringumu nei kviečių šiaudų bioanglis, nežiūrint to, kad abejos bioanglys buvo pagamintos esant tai pačiai temperatūrai (400 °C). Apibendrinant, aukštesnė pirolizės temperatūra lemia didesnę bioanglies specifinį paviršiaus plotą ir aromatingumą (Yao *et al.* 2012). Pavyzdžiui, anglis, pagaminta iš kviečių atliekų 500–700 °C temperatūroje yra puikiai karbonizuota, kurios specifinis paviršiaus plotas yra palyginti didelis (>300 m²/g⁻¹), kai tuo tarpu anglis, pagaminta 300–400 °C temperatūroje yra tik dalimis karbonizuota ir turi mažesnę specifinį paviršiaus plotą (<200 m²/g⁻¹) (Chun *et al.* 2004).

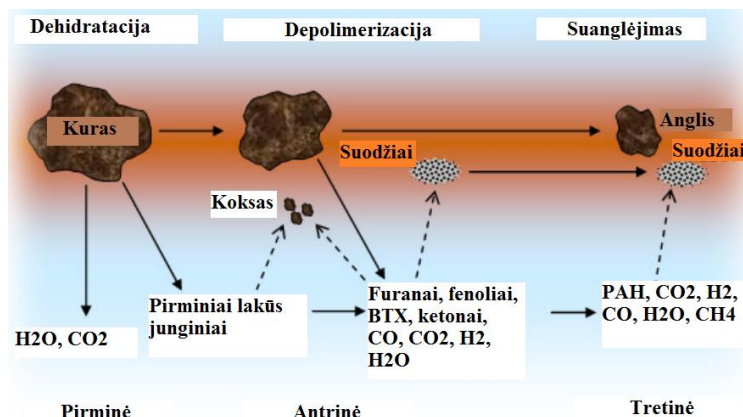
Teršalai, galintys būti bioanglyje

Yra du pagrindiniai potencialūs taršos iš bioanglies šaltiniai: pradinė žaliava ir konversijos procesai. Priklausomai nuo pirolizuojamos pradinės žaliavos kilmės ir paplitimo, bioanglis gali savo sudėtyje turėti tokius teršalus kaip sunkieji metalai ar organiniai junginiai. Kai kurie iš šių junginių patiria pokyčius konversijos procesų metu, kai tuo tarpu kiti išlieka nepakitę arba pakinta į potencialiai žalingus junginius. Kai vieni teršalai jau būna pradinėje žaliavoje, kiti gali susiformuoti konversijos (pirolizės) metu. Tai yra policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (PAA) ir tam tikrai atvejais

dioksinai. Šios pirolizės produktų fizinės formos gali sukelti tiesioginį pavojų žmonių sveikatai arba sumažinti ar padidinti pradinės žaliavos elementų, junginių ar kristalinių medžiagų pavojų ar susiformuoti pirolizės metu.

Sunkieji metalai esti pradinėje žaliavoje (kietose komunalinėse atliekose, nuotekų dumble, apdirbtoje medienoje ir kt.) yra linkę išlikti ir koncentruotis bioanglyje (Lievens *et al.* 2009; Ryu *et al.* 2007). Todėl svarbu gerai pasirinkti ir išanalizuoti pradinę žaliavą, iš kurios bus gaminama bioanglis, tam, kad būtų išvengta tarša padidėjusiu sunkiųjų metalų lygiu. Sunkieji metalai yra stabilios materijos, todėl išsilaiko su jais susijusių organinių medžiagų garavimo metu. Didžioji dalis sunkiųjų metalų todėl bus sutinkama pelenų pavidalu pačioje bioanglyje (kartu su kitais maistingųjų medžiagų elementais kaip fosforas ar kalis).

PAA gali susiformuoti iš bet kokios karbonatingos pradinės žaliavos. Pagrindinės cheminės sąlygos, dėl kurių pradeda formuotis PAA, yra aukšta pirolizės temperatūra bei antrinės ir tretinės pirolizės reakcijos (homogeninės ir heterogeninės) kaip parodyta paveiksle 1.8.



1.8 pav. Kuro pirolizės dalelių antrinės ir tretinės reakcijos (Mešek 2007)

Šių tretinių pirolizės produktų formavimasis didėja su pirolizės smarkumu (temperatūra ir poveikio laiku) ir tampa pastebimi temperatūrai pasiekus 750 °C. PAA (policikliniai aromatiniai angliavandeniliai): benzo(a)pirenas B(a)P, benzo(a)antracenas, benzo(b)fluorantenai, benzo(j)fluorantenai, benzo(k)fluorantenai, indeno(1,2,3-cd)pirenas, dibenz(a,h)antracenas.

Potenciali tarša iš geležinkelių medinių pabėgių

Sunkieji metalai yra vieni iš dažniausiai sutinkamų ir plačiausiai tyrinėtų cheminių junginių, kurie teršia aplinką. Svarbu pabrėžti, kad sunkieji metalai, kurie išsiskiria į aplinką dėl transporto sistemos (įtraukiant ir geležinkelius) yra vienas iš svarbiausių metalų patekimo į aplinką šaltinių. Sunkiųjų metalų emisijos geležinkelių teritorijose kyla dėl kuro deginimo, konstrukcijų dilimo ir krovinių nutekėjimo bei išsiplovimo nuo bėgių, ratų, stabdžių bei antžeminės traukos. Tyrimai, kurių

tikslas yra charakterizuoti geležinkelių sukeliama taršą sunkiaisiais metalais daugiausiai dėmesio skiria dalelių emisijoms į aplinką (ypatingai į atmosferą), dirvožemį ir augalų taršą. Visa eilė tyrimų buvo atlikta apie dalelių emisijas geležinkelio linijoje, esančioje Ciuriche, Šveicarijoje (Lorenzo *et al.* 2006; Gehrig *et al.* 2007). Šiame tyrime buvo išskirtos penkios dalelių klasės – „geležis“, „aliuminis“, „silicis“, „kalcis“ ir „siera“. Geležies klasės dalelės buvo surištos su bėgių, ratų ir stabdžių dėvėjimusi. Aliuminio, silicio ir kalcio dalelės yra geologinės kilmės ir yra susietos su akmenimis, žyvrų ir smėliu, kurie yra naudojami geležinkelių balastiniame lovyje. Sieros klasės dalelės turi mažiausią įtaką ir yra siejamos su transporto išmetimais.

Kinijoje buvo atliktas tyrimas (Liu *et al.* 2009) apie sunkiųjų metalų koncentraciją kalnų geležinkelio dirvožemyje Sichuan regione. Cu, Mn, Cd ir Zn koncentracijos buvo aukštesnės viršutiniame geležinkelių teritorijos dirvožemio sluoksnyje, kai tuo tarpu Pb koncentracija nebuvo padidėjusi. Šių metalų koncentracijos buvo padidėjusios lyginant su vietovės leistiniais lygiais. Cu, Mn, Zn ir Cd koncentracijos (atitinkamai 2,7; 3,4; 3,7 ir 7,7 karto) buvo vidutinės arba padidėjusios dirvožemyje, esančiame arčiausiai geležinkelio. Sunkiųjų metalų koncentracijos mažėjo didėjant atstumui nuo bėgių. Lenkijoje atliktame tyrime buvo tiriami 9 sunkiųjų metalų lygiai (Pb, Cd, Cu, Zn, Hg, Fe, Co, Cr, Mo) dirvožemyje šalia geležinkelio trasos, esančios Ilawa Glowna (Malawska and Wilkomirski 2001). Kadangi sunkiųjų metalų koncentracijos buvo kur kas aukštesnės švarios įlankos ir geležinkelio atšakos teritorijose, yra teisinga sakyti, kad yra pavojinga pervežti prekes, kurios sudaro pavojingus junginius ir tuo pačiu yra vandenyje tirpūs. Kita vertus pavojinga yra ir tai, jei traukiniai stovi vienoje vietovėje ilgą laiką. Naujausi tyrimai (Wilkomirski *et al.* 2011) rodo, kad didžiausi švino lygiai, apytikriai 50 kartų viršijantys kontrolinį lygį, buvo nustatyti atsarginės Ilawa Glowna geležinkelio trasos teritorijoje. Visoje trasos teritorijoje buvo nustatytos padidėjusios cinko koncentracijos. Didžiausia vario koncentracija buvo nustatyta perono teritorijoje. Manoma, kad tai galėjo lemti didesnis tramvajų srautas.

Esminiai junginiai, difuziniu būdu patenkantys į aplinką dėl geležinkelių transporto yra sunkieji metalai, įvairūs angliavandeniliai (PAA), polichlorinti bifenilai (PCB) ir kai kurie herbicidai. PAA ir kitų angliavandenilių emisijos sietinos su mediniais pabėgiais ir transporto mechanizmuose naudojamais tepalais. Šie junginiai reikalauja ypatingo dėmesio dėl jų stipraus ir chroniško toksiškumo, karcinogeninio ir mutageninio poveikio bei jų stabilumo, kuris stabdo jų degradaciją. Kita teršalų grupė – sunkieji metalai. Dėl jų cheminių savybių, sunkieji metalai gali būti pernešami iš dirvožemio į kitus ekosistemos komponentus, kaip kad požeminis vanduo, durpės ar pasėliai. Vėliau jie gali paveikti žmogaus sveikatą per vandenį ir mitybos grandines. Kadangi dar iki šiol nėra įmanoma įvertinti išsiskiriančių junginių poveikio yra svarbu ištirti daugelio kritinių teršalų išsiplovimo riziką iš geležinkelio bėgių ir infrastruktūros. Dirvožemio tarša ties geležinkeliais yra ryški problema daugelyje

šalių dėl pakartotinės vietovių taršos, dabartinių arba busimų legalių įsipareigojimų ir didelės modernių mokslinių tyrimų kainos dėl paveiktų teritorijų atstatymo.

Mediniai geležinkelių pabėgiai

Kiekvienais metais yra pašalinama nuo 0,5 iki 1 mln. tonų medinių pabėgių visoje Europoje. Kadangi šios atliekos yra klasifikuojamos kaip pavojingos, jų šalinimas ir laikymas kelia ypatingą problemą geležinkelių infrastruktūros valdyme. Šią situaciją lėmė du pagrindiniai teršalų šaltiniai: kreozotas, anglies deguto šalutinis produktas, turintis kancerogeninių junginių, naudojamų apdirbti ir išlaikyti medieną bei metalinių junginių purškimas ant geležinkelio.

Geležinkelių pabėgiai yra viena iš svarbiausių pagrindinių geležinkelio elementų dalių geležinkelio traseje. Viena iš jiems keliamų užduočių yra atsilaikyti nuo skersinių ir išilginių krypčių judesių, sklindančių nuo traukinių energetinės sistemos. Dar daugiau, tam, kad būtų užtikrinta tinkama vienos geležinkelio linijos lygiuotė su kita, pabėgiai turi pakelti visus dinامينius ir statinius poveikius, kylančius nuo bėgių dėl besisukančių inventoriaus srautų ir vėliau juos perduoti į žvyro pripildytus lovių. Todėl didėjanti dabartinių geležinkelių paviršių degradacija ir destruktijos laipsnis skatina modernizacijos darbų intensyvėjimą. Panaudotų geležinkelių pabėgių atsikratymas kelia rimtą aplinkosauginę problemą. Ši problema liečia panaudotus pabėgius, pagamintus tiek iš betono, tiek ir iš medienos. Ypač problematiški yra mediniai pabėgiai, kadangi jie impregnuojami pavojingomis cheminėmis medžiagomis. Atliekų valdymo reikiamybė yra vienas iš didžiausių šiandieninės modernios civilizacijos iššūkių. Ypatingai remiantis prielaida, kad geležinkelių pabėgiai, ypač mediniai, klasifikuojami kaip pavojingos atliekos (Klimecka-Tatar 2015).

Impregnuoti geležinkelių pabėgiai sudaro žymią atliekų dalį, kylančią dėl modernizacijos darbų keičiant medinius pabėgius betoniniais. Medinių pabėgių ilgaamžiškumas taip pat yra ribotas. Buvo įvertinta, kad Lenkijoje medinių pabėgių gyvavimo ciklas trunka 25–30 metų kietai medienai ir 18–21 – minkštai. Tam, kad būtų galima padidinti ilgaamžiškumą, mediniai pabėgiai prisotinami kreozoto alyva, kuri laikoma kancerogenu. Klasifikuojama kaip kancerogenas (IB kategorija) ir kai kurie joje esantys policikliniai aromatiniai angliavandeniliai laikomi toksiškais ir bioakumuliatyviais (Krasinska *et al.* 2014). Mediena iš impregnuotų pabėgių negali būti naudojama bet kokio pastato ar vietovės viduje, kuriame gali įvykti kontaktas su žmogaus oda, įraukiant parkus ir sodus, rekreacines vietas ir ypač vaikų žaidimų aikšteles. Kita vertus, tai yra aplinkai nedraugiškiausias metodas. Kitas sprendimo būdas – atsikratymas deginant ar biologinis, ar cheminis apdorojimas (Holewa *et al.* 2008).

Pabėgių mediena paprastai yra paveikiama cheminiais konservantais tam, kad būtų galima prailginti jų ilgaamžiškumą. Medienos konservavimui naudojami arsenas, chromas, varis, pentachlorofenolis ir kreozotas. Deja, visi šie chemikalai yra žinomi kaip toksinai ir kancerogenai ir tam tikri šių chemikalų lygiai gali sukelti rimtų problemų žmogaus sveikatai ir aplinkai.

Dėl ilgaamžiškumo, dauguma geležinkelių pabėgių yra gaminami iš kietosios medienos, pagrinde iš raudonojo ar baltojo ąžuolo (*Quercus spp.*).

Šiuo metu, vienas iš metodų, naudojamų geležinkelių pabėgių atsikratymui – jų laikymas atliekų atsikratymo vietose. Kitas palčiai paplitęs metodas yra deginimas. Panaudoti geležinkelių pabėgiai taip pat yra naudojami soduose, kaip architektūros detalė (tiesiant soduose takelius, kelius, jungiančius bendrą važiuojamąjį kelią su namu ar statant tvoras). Tokių atliekų biologinis arba cheminis apdorojimas taip pat galimas. Remiantis anksčiau aptartais įstatyminiais aktais, yra galimybė pakartotinai panaudoti geležinkelių pabėgius, jei galima įrodyti atliktais pagrindiniais tyrimais, kad tokios atliekos nėra pavojingos. Šių sąlygų išpildymas įgalina geležinkelių pabėgių pakartotinį panaudojimą remiantis galiojančiais teisinais reglamentais ir ekonominiu pateisinimu.

Tam, kad būtų galima sumažinti geležinkelių pabėgių atliekų kiekį, siūloma padidinti pabėgių ilgaamžiškumą (Baszkiewicz and Selejdak 2015). Mediniai pabėgiai turi elastines-plastines savybes, kurios didina stabdymo vibracijų gerėjimą dėl prailgintos energijos absorbcijos nuo transporto ratų iki žvyro lovių (balasto). Nepaisant visų šių gerų medinių pabėgių savybių, yra daugybė išorinių faktorių, kurie neigiamai veikia pabėgių ilgaamžiškumą. Dėl naujų geležinkelių maršrutų nustatymo, aplinkosauginiu požiūriu buvo apribotas medinių pabėgių naudojimas geležinkelių bėgiuose ties mažo laipsnio vingiais. Dėl šios priežasties didėja betoninių pabėgių naudojimas (Baszkiewicz and Selejdak 2015). Deja, dėl jų elastinių-trapių savybių, didėja remiančių lovių ir pagrindo deformacijos.

Kreozotas

Kreozotas ir pentachlorofenolis (PCP) yra dažniausiai naudojami organiniai medienos konservantai, naudojami geležinkelių pabėgių apdorojimui. Medienos konservavimui kreozotas naudojamas atskirai arba kartu su anglies derva arba nafta. Kreozotas yra kompleksinis junginių mišinys, gaunamas deginant anglį. Kreozoto sudėtis varijuoja, priklausomai nuo anglies tipo, deginimo krosnies tipo, kaitinimo temperatūros ir laiko (Leach 1976). Kreozotas klasifikuojamas kaip pavojinga atlieka. Didžioji dalis kreozote esančių junginių yra aromatiniai angliavandeniliai (įtraukiant policiklinius aromatinis angliavandenilius (PAA), kaip kad fenantrenas, acenaftenas, fluorenas ir antracenas), alkilinti PAA, benzenas, toluenas, ksilenas ir piridinas (nuo 65 % iki 90 % kreozote). Kreozote esantys PAA yra toksiški vandens organizmams (Rotard and Mailahn 1987). Kreozote gali būti krezolių (metilfenolių) ir kitų fenolių. Jungtinių Valstijų aplinkosaugos agentūros (EPA) rizikos vertinimo rezultatais kreozotą galima identifikuoti kaip galimą žmogaus kancerogeną (US EPA 2007).

Kreozotas buvo plačiai naudojamas Jungtinėse Valstijose medienos apsaugai nuo grybų ir vabzdžių nuo 1865 m. Tai distiliatas, gaunamas iš anglies dervos, gaminamo bituminės anglies karbonizacijos metu. Kreozotas yra kompleksinis mišinys iš mažiausiai 160 angliavandenilinių junginių ir 18 didžiausių komponentų yra cikliniai ir aromatiniai. Remiantis Kanados aplinkosaugos

duomenimis (1992), 80 % kreozoto sudaro policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (PAA). Nors PAA gamtoje susidaro natūraliai, jie yra potencialiai žalingi daugeliui organizmų (Eisler 1987). Dėl šios priežasties PAA nusėdimas aplinkoje gali kelti susirūpinimą, ypač jei joje esama nykstančių rūšių.

Kreozotu paveiktų geležinkelių pabėgių ilgaamžiškumas priklauso nuo geležinkelio transporto, pabėgių įtvirtinimo ir aplinkoje esančių pavojų. Kreozotu paveiktų pabėgių gyvavimo trukmė paprastai siekia 30 metų pietiniuose regionuose, 46 metus – rytiniuose ir 51 – vakariniuose Jungtinių Valstijų regionuose (Zarembski 1990).

1.2. PTE nuotekomis užterštame dirvožemyje

Dirvožemio tarša sunkiaisiais metalais

Tarša sunkiaisiais metalais – visame pasaulyje aktuali ekologinė bei socialinė-ekonominė problema, kuri kyla dėl žmogaus antropogeninės veiklos. Kuomet jie į aplinką išskiriami kaip šalutinis pramonės, žemės ūkio, transporto, energetikos produktas, jie kelia toksiškumo riziką. Sunkiaisiais metalais užterštoje aplinkoje augantys augalai ir gyvūnai kelia grėsmę žmonių sveikatai, tarša sunkiaisiais metalais atsiliepia ekosistemų stabilumui, rūšinei įvairovei, ypač pakenkia aukštesnio mitybos lygmens organizmams.

Pagrindiniais sunkiųjų metalų taršos šaltiniais yra šie (<http://www.biovala.lt>):

- Energetika;
- Pramonė;
- Kalnakasyba;
- Spalvotojų metalų gamyba;
- Cemento gamyba;
- Žemės ūkis;
- Transportas (tik Pb);
- Atliekų deginimas;
- Nuotekų dumblas;
- Kiti taršos šaltiniai, kuriuose naudojami sunkieji metalai.

Pagrindiniai metalų, sutinkamų dirvožemyje, šaltiniai (Reichman 2002):

- Natūrali pirminė dirvožemio medžiaga, vėjo pernešamos dulkės, vulkanų išsiveržimai, jūriniai aerosoliai ir miškų gaisrai;

- Žemės ūkyje naudojamos trąšos, nuotekų dumblas ir gyvūnų atliekos, naudojamos kaip trąšos, pesticidai ir drėkinimo vanduo;
- Energijos gamyba, pvz., emisijos iš atominių elektrinių;
- Metalų kasyba ir lydymas;
- Antrinė metalų gamyba ir perdirbimo operacijos;
- Miestų/pramonės kompleksai, pvz., atliekų deginimas ar kitoks jų atsikratymas;
- Atomobiliai, pvz., kuro degimas.

Užteršto dirvožemio atkūrimas yra būtinas, siekiant pašalinti toksiškumo riziką žmonėms. Kai kurie iš jų (ypač Cr, Ni, Co, Cd, As ir Pb) gali tapti kancerogeniniais.

Stebėjimai rodo, kad transporto sektorius yra vienas iš didžiausių taršos šaltinių Lietuvoje. Lietuvos teritorija išraižyta įvairaus pločio gana tankių kelių tinklu. Magistraliniai keliai kerta labai įvairius dirvožemius, turinčius skirtingą granuliometrinę sudėtį, skirtingas chemines ir fizines savybes. Pakelių plotų užterštumo tyrimai atlikti prie skirtingo eismo intensyvumo kelių. Dirvožemiai šalia automagistralės Vilnius–Kaunas–Klaipėda labai užteršti Cr, Pb, Ni ir Cu (www.asu.lt/nm/l-projektas/dirvozemis/37.htm). Daugiausia sunkiųjų metalų susikaupia skiriamojoje kelio juostoje ir iki 15 metrų atstumu nuo kelkraščio (Adomaitis ir kt. 2001).

Antroje vietoje pagal teršimą Lietuvoje yra pramonė. Aplink stambius pramonės objektus, katilines bei šilumines elektrines išmetamais teršalais buvo ir yra teršiamos didelės teritorijos. Labiausiai teršia naftos perdirbimo įmonės, cemento ir fosforo trąšų gamyklos, elektrinės.

Aktuali problema Lietuvoje, susijusi su sunkiaisiais metalais, yra ir senieji sąvartynai. Ekogeologiniai 2006–2012 m. tyrimai parodė, kad iš 212 senųjų sąvartynų 28 sąvartynuose nustatyta grunto tarša, viršijanti ribines vertes. Dažniausiai gruntas užterštas naftos produktais ir sunkiaisiais metalais – variu, cinku, nikeliu, švinu, chromu, rečiau – gyvsidabriu ir kadmiu (www.am.lt).

Dirvožemis, metalai ir jų bioprieinamumas

Augalai dažniausiai negali įsisavinti visų metalų, esančių jų augimo substrate. Metalų frakcija, kurią gali absorbuoti augalai yra žinoma kaip prieinama arba kaip bioprieinama frakcija. Metalai, esantys dirvožemyje, gali būti skirstomi į eilę frakcijų: tirpūs metalai dirvožemio tirpale, metalų nuosėdos, metalai, absorbuoti molyje, vandenyje ir organinėje medžiagoje, metalai, esantys dirvožemio mineralų matrikse. Šios skirtingos metalų frakcijos yra dinaminėje pusiausvyroje vieni su kitais (Norvell 1991). Kita vertus, kuomet tirpūs metalai dirvožemio tirpale yra tiesiogiai prieinai augalams, kiti metalai, esantys dirvožemyje, yra mažiau prieinami. Pavyzdžiui, metalų koncentracijos dirvožemio mineralų matrikse pokytis yra silpnai susijęs su grįžtamomis ir desorbcijos reakcijomis tarp molio,

vandens bei organinės medžiagos su dirvožemio tirpalu (Whitehead 2000). Metalai, esantys dirvožemio tirpale yra vienintelė dirvožemio frakcija, tiesiogiai prieinama augalams (Fageria *et al.* 1999). Vadinasi, faktoriai, įtakojantys metalų, esančių dirvožemio tirpale koncentraciją ir formavimąsi taip pat įtakos ir jų bioprieinamumą augalams. Dirvožemio savybės, turinčios įtaką metalų bioprieinamumui yra bendras metalų, esančių dirvožemyje kiekis, pH, molio dalelių ir vandens kiekis, organinė medžiaga ir redukcinės sąlygos.

53 iš 90 natūralioje aplinkoje sutinkamų elementų yra sunkieji metalai (Weast 1984). Iš šių metalų, geležis, molibdenas ir manganas yra svarbūs kaip mikroelementai, o cinkas, nikelis, varis, kobaltas, vanadis ir chromas yra laikomi toksiškais. Sidabras, arsenas, gyvsidabris, kadmio, švinas ir stibis neatlieka mikroelementų funkcijos ir yra mažiau ar daugiau toksiški augalams ir mikroorganizmams (Niess 1999). Mikroelementai yra būtini gyviesiems organizmams. Tačiau kai kurie iš jų, kaip švinas, kadmio ir gyvsidabris gali turėti toksinį poveikį, kuris priklauso nuo toksino rūšies ir kiekio. Kalbant apie sunkiuosius metalus, jų poveikis gyviesiems organizmams gali turėti lėtinį, ūminį bei kompleksinį poveikį. Dažniausiai sunkiųjų metalų poveikis sveikatai yra kompleksinis: gali sukelti apsinuodijimą, turėti mutageninį, embriotoksinį, kancerogeninį poveikį. Ypač žalingą poveikį organizmui kelia sinergetinis metalų poveikis, kuomet jis pasireiškia net neviršijus atskirų metalų leistinų verčių (Rutkoviėnė 2008). Intensyviausiai augaluose kaupiasi kadmio, mažėjančia tvarka – cinkas, gyvsidabris, varis, švinas, o silpniausiai – manganas, nikelis, chromas. Bendras metalų toksiškas poveikis pasireiškia sumažėjusiu fotosintezės greičiu, paveikiama proteinų ir enzymų gamyba bei utilizacija, pakeičiamas maistingųjų medžiagų transportas ir turi neigiamą įtaką ląstelių funkcionavimui.

Kadmio yra nebūtinasis elementas, kuris neigiamai veikia augalų augimą ir vystymąsi. Į aplinką patenka iš atominių elektrinių, šiluminių elektrinių, metalų pramonės bei transporto. Plačiai naudojamas galvaninių elementų, pigmentų, plastiko stabilizatorių, nikelio-kadmio baterijų gamyboje (Sanita di Toppi 1999). Laikomas ypatingai reikšmingu teršalu dėl didelio toksiškumo lygio ir tirpumo vandenyje (Pinto *et al.* 2004). Baker *et al.* (1990) teigė, kad kadmio niekada aplinkoje nesutinkamas izoliuotoje formoje, bet dažniausiai sutinkamas kaip „papildomas“ metalas Pb:Zn mineralizacijoje. Vidutinė natūrali kadmio koncentracija dirvožemyje yra 1 mg/kg, augaluose – 0,005–0,02 mg/kg (Matthews 1984). Wagner (1993) įvertino, kad neužterštame dirvožemio tirpale kadmio koncentracija varijuoja nuo 0,04 iki 0,32 mM (0,76–6,08 mg/kg). Dėl kadmio potencialaus toksiškumo dirvožemio organizmams ir mikroorganizmų veiklai, Duxbury (1995) kadmį priskyrė elementams, kaip turintiems viutinį toksiškumą. Kadmio gali keisti mineralų paėmimą augaluose atsižvelgiant į jo poveikį dirvožemyje esantiems mineralams ar jo poveikį mažinant dirvožemio mikroorganizmų populiacijas (Moreno *et al.* 1999). Kadmio gali veikti žiotelių atsivėrimą, transpiraciją ir fotosintezę, tačiau pats kadmio į augalus patenka daugiau iš maistingųjų medžiagų tirpalo nei iš paties dirvožemio. Geriausiai akimi įžiūrimi kadmio toksiškumo augalams simptomai – chlorozė, lapų susisukimas ir augimo stabdymas.

Švinas laikomas vienu iš pagrindinių sunkiųjų metalų nuo senų laikų ir yra laikomas svarbiu kaip potencialus aplinkos teršalas. Aplinkos tarša švinu daugiausiai esti dėl metalų gavybos ir lydymo procesų, švino esti dažuose, benzine bei sprogmenyse bei miestų nuotekų dumble (Chaney and Ryan 1994). Kuomet švino teršalai yra neatsiejami nuo modernaus žmogaus gyvenimo, nėra abejonių, kad dirvožemio tarša švinu tolimoje ateityje nesumažės (Yang *et al.* 2000). Pastebimas švino kiekio padidėjimas dirbamose žemėse, esančiose šalia pramoninių rajonų. Švinas turi tendenciją akumuliuotis viršutiniuose dirvožemio sluoksniuose ir jo koncentracija mažėja kartu su dirvožemio gyliu (de Abreu *et al.* 1998). Augalai lengvai pasisavina šviną iš dirvožemio, kuris gali akumuliuotis įvairiuose augalo organuose. Pb laikomas pagrindiniu protoplazmos nuodu, kuris pasižymi akumuliacija ir lėtu veikimu. Dirvožemiai, užteršti švinu, sukelia staigius javų derliaus sumažėjimus, dėl ko tai tampa rimta problema žemės ūkiui.

Chromas yra antras labiausiai sutinkamas metalas kaip teršalas požeminiame vandenyje, dirvožemyje ir sedimentuose dėl didelio jo pritaikomumo pramonėje, dėl ko kyla didelis susirūpinimas aplinkos švara. Tarp įvairių chromo valentingumo formų, trivalentis ir keturvalentis chromas laikomas kaip stabiliausios jo formos. Šešiavalentis chromas yra ilgiausiai išsilaikantis dirvožemyje bei kelia didelį toksiškumo pavojų biotai. Kadangi chromas nėra būtinasis elementas augalams, jo paėmimo mechanizmų taip pat nėra; chromas paimamas kartu su kitais būtiniais elementais kaip sulfatai per sulfatų transporterius. Chromo akumuliacija augaluose sukelia didelį toksiškumą, dėl ko mažėja augimas ir biomasė bei sukeliami pokyčiai augalo struktūroje. Chromas trukdo fotosintezės ir respiracijos procesams, kaip ir vandens bei mineralų paėmimui. Įvairi enzymų veikla, susijusi su krakmolo ir azoto metabolizmu yra silpninama dėl chromo toksiško poveikio, kaip ir tiesioginis enzymų trikdymas ar reaktyvių oksidacinių formų gaminimas. Chromas sukelia oksidacinę žalą per membranos lipidų suardymą bei deoksiribonukleorūgšties (DNR) pažeidimą. Chromas netgi gali uskelti tiesioginę augalų žūtį. Yra keletas augalų rūšių, kurios gali akumuliuoti dideles chromo koncentracijas nepatirdami didesnės žalos. Tokie chromui tolerantiški hiperakumuliaciniai augalai naudojami bioremediaciniais tikslais (Singh 2013). Chromo kiekis natūraliuose dirvožemiuose varijuoja nuo 5 iki 1,000 mg/kg⁻¹ priklausomai nuo dirvožemio tipo, tačiau jo koncentracija seprentinitiniame dirvožemyje gali siekti 125 g/kg⁻¹ (ATSDR 1998).

Vario toksiškas poveikis turi įtakos augalų šaknų augimui ir formai. Patterson (1983) nustatė, kad šešių medžių rūšių sėklų dygimas buvo mažiau jautrus nei vėliau užfiksuotas šaknų pailgėjimas. Vario toksiškumas dažnai pasireiškia tarpğysline chloroze, kai lapai tampa apmirę ir labiau veikiami.

Dirvožemio veiksniai, įtakoiantys metalų absorbciją

Mineralai ir organinės medžiagos dirvožemyje gali skirtingu lygiu surišti metalus. Organinė medžiaga, geležies ir aliuminio hidroksidai bei molio kiekis yra svarbiausios dirvožemio ypatybės, įtakančios sorbcines reakcijas (Boland and Duraisamy 2003). Net jeigu ir šie aktyvūs komponentai dirvožemyje nėra didelėmis koncentracijomis, jie gali pasiskirstyti ant smėlio ir molio mineralų paviršiaus, dėl ko absorbcijos reakcijos yra pastebimai reguliuojamos. Kompleksai, susiformavę ant paviršiaus didesniais metalų krūvais gali taip pat pasiskirstyti tolygiai ant paviršiaus ar suformuoti sandaigas. Metalai, kaip kad Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ir Zn^{2+} gali būti įkalinti geležies oksidų struktūroje esant specifinėms sąlygoms, kaip ir suformuoti gryną kietų dalelių tirpalą, kaip dalelių sandaigos su oksidais ar susitelkti oksiduose ar ant oksidų paviršiaus.

Taip pat dirvožemio pH, katijonų apsikeitimo geba (KMG) ir redukcinis potencialas taip pat gali reguliuoti metalų, esančių dirvožemyje, mobilumą (Lombi and Gerzabek 1998). Dirvožemio pH, pavyzdžiui, yra labai svarbi daugeliui sunkiųjų metalų, kadangi metalų prieinamumas yra palyginti žemas, kai dirvožemio pH siekia 6,5–7. Išskyrus molibdeną, seleną ir arseną, mikroelementų mobilumas yra sumažinamas didėjant dirvožemio pH dėl nusodinimo, kaip netirpūs hidroksidai, karbonatai ir organiniai kompleksai. Esant aukštai pH, yra palaikoma jonų hidrolizė (MOH^+), ir energetinis barjeras, kuris turi būti pasiektas, sumažėja, kuomet šie jonai pasiekia dirvožemio dalelių paviršių. KMG yra tiesiogiai susijusi su dirvožemio geba absorbuoti sunkiuosius metalus. Didėjant KMG vertėms, juo daugiau bus dirvožemio mineraluose apsikeitimo vietų, prieinamų metalų sulaikymui. To paties dirvožemio mėginių paviršius gali turėti skirtingas gebas absorbuoti sunkiuosius metalus, kadangi pati absorbcija priklauso dirvožemių savybių ir jų skirtingo poveikio kiekvienam specifiniam elementui, kombinacijos (Barry *et al.* 1995).

Kokuruojančių katijonų buvimas gali paveikti metalų absorbciją dirvožemiuose. Pavyzdžiui, Ca^{2+} efektyviai konkuruoja katijoniais sunkiaisiais metalais dėl absorbcinių vietų ir ši konkurencija esti didesnė cinko ir kadmio atveju nei vario ir švino (Pierangeli *et al.* 2001;2003). Taip yra dėl to, kad cinkas ir kadmio išsilaiko dirvožemyje daugiausiai dėl apsikeitimo reakcijų, kai tuo tarpu varis ir švinas formuoja vidusferinius kompleksus su dirvožemio organine medžiaga bei geležies, aliuminio nei mangano oksidais. Neorganinių ir organinių ligandų buvimas dirvožemio tirpale gali paveikti mikroelementų absorbciją.

Dirvožemio redukcinis potencialas gali įtakoti sunkiųjų metalų tirpumą. Oksidacinėse sąlygose sunkiųjų metalų tirpumas didėja mažėjant dirvožemio pH. Tačiau esant redukcinėms sąlygoms, cinko, vario, kadmio ir švino tirpumas yra didesnis esant šarminiam pH, kadangi susiformuoja stabilūs tirpūs

organinių mineralų kompleksai. Kita vertus, jei pH varijuoja nuo 4 iki 6, šių metalų tirpumas bus mažesnis dėl netirpių sulfidų ar netirpių organinių mineralų kompleksų formavimosi (Kiekens 1983).

PTE nuotekomis užterštame dirvožemyje

Buvusių nuotekų filtracijos laukų dirvožemis rodo esančią arti paviršiaus, vidutinę, bet plataus pasiskirstymo taršą. Kadangi sunkieji metalai nedegraduoja, vietovių atsatymui negali būti naudojamos biologinio skaidymo technikos. Esant tokio tipo taršai, gerai žinomos *ex-situ* atstatymo technikos, kaip kad terminė desorbcija, dirvožemio išplovimas arba nukasimas ir palikimas (t.y. dirvožemio nukasimas ir jo atsikratymas sąvartynuose) taip pat negali būti naudojamos dėl didelių kaštų. Dar daugiau, šie metodai palieka švarią, tačiau nederlingą vietovę dėl viršutinio dirvožemio sluoksnio pašalinimo. Taip pat tokių metodų naudojimas, kaip kupolų ir/arba horizontalių sluoksnių įrengimas, išvengiant teršalų išsiplovimo į gilesnius sluoksnius yra taip pat pakankamai brangus būdas ir nėra taikomas didelių teritorijų su vidutine tarša atstatymui.

In-situ metodai paprastai yra pigesni. Šiuo metu esti du kainos požiūriu efektyvūs metodai tokių teritorijų sunkiųjų metalų emisijų mažinimui: 1) fitoremediacija ir 2) *in-situ* imobilizacija. Į fitoremediacijos sąvoką įeina tokie procesai, kaip teršalų ekstrakcija, kompleksacija, garavimas ir degradacija. Kita vertus pastaraisiais dešimtmečiais taikoma tik ekstrakcija ir metalų bioprieinamumas augaluose (Tack and Meers 2010). Vienas iš pranašumų, lyginant su imobilizacija yra faktinis metalų pašalinimas iš dirvožemio. Iš dalies, gali būti taikomas metalų akumuliacijos augaluose metodas. Pagrindinis metodo trūkumas – žemas efektyvumas, kadangi metalus akumuliuojantys augalai paprastai pagamina nedaug biomasės, o augalai, pagaminantys daug biomasės, paprastai neakumuliuoja metalų didelėmis koncentracijomis (Tack and Meers 2010). Tyrimas, atliktas 1998 m. (Salt 1998) Berlyno mikrorajone Spandau nuotekų filtracijos laukuose parodė, kad tokių dirvožemių išvalymas fitoremediacija gali trukti keletą šimtų metų su augalais, jau augančiais tuose laukuose. Šiuo metu atlikinėjami tyrimai dėl didesnės augalų biomasės produkcijos ir didesnės metalų akumuliacijos (Tack and Meers 2010). Kuomet augalų paskirtis yra nemaistinė, pavyzdžiui, bioenergijos gamybai, yra svarbu taip pat pasiekti aukštą augalų produktyvumą dėl ekonominių priežasčių. Kita vertus, augalai privalo toleruoti aukštas sunkiųjų metalų, esančių dirvožemyje, koncentracijas. Metalų koncentracijos augaluose jau siekia kritinius lygius (Salt 1988) ir didėjantis metalų mobilumas gali toliau silpninti augalų augimą.

Dėl greito užterštų vietovių rizikos sumažinimo, ypatingai atsižvelgiant į požemnių vandenių taršą ir toksiškumą augalams, sunkiųjų metalų imobilizacija yra kitas galimas problemos sprendimo būdas. Šio tikslo įgyvendinimui į dirvožemį pridedami junginiai, kurie lemia kietos metalų formos nusodinimą arba teikia sorbcijos gebą dėl ko sumažinamas sunkiųjų metalų mobilumas (O'Day and

Vlassopoulos 2010). Tačiau šis metodas nepašalina metalų iš dirvožemio. Šie imobilizaciniai priedai gali būti tiek organinės, tiek neorganinės kilmės. Iš neorganinių priedų grupės plačiai naudojami karbonatai, kurie naudojami dirvožemio pH didinimui ir neigiamai įkrautų funkcinių grupių susidarymą, todėl mažėja sunkiųjų metalų mobilumas dėl jų sorbcijos su oksidais, silikatais ir organiniais junginiais arba dėl metalų karbonatų ir hidroksidų nusodinimo. Dirvožemio pH poveikis metalų mobilumui buvusių nuotekų filtracijos lakuose buvo tyrinėta keliuose tyrimuose (Marschner *et al.* 1995). Remiantis šių tyrimų rezultatais, siūlomas buvusių nuotekų filtracijos laukų kalkinimas kaip priemonė imobilizuoti sunkiuosius metalus dirvožemyje. Kita vertus, kalkinimas galimai didina mikrobinį aktyvumą ir ištirpusios organinės anglies (IOA) išsiplovimą (Andersson and Nilsson 2001), kas skatina tirpių organinių švino kompleksų susidarymą. Taip pat metalų turinčių koloidų išsiskyrimas didėja augant pH, kaip kad buvo gauta švino atveju (Klitzke *et al.* 2008). Hoffmann (2002) nustatė, kad sunkiųjų metalų mobilumas dirvožemio tirpale nebuvo sumažėjęs dėl kalkinimo, tačiau apdidėjo dėl ledyninio priemolio pridėjimo buvusių nuotekų filtracijos laukuose šiaurės Berlyne. Kalkių ir molio kombinacija ledyniniame priemolyje didina dirvožemio pH ir teikia papildomas sorbcines vietas ant aliuminio silikatų. Aliuminio silikatai (montmorilonitas, vermikulitas ir ceolitas) yra plačiai naudojami filtracijai ir vandens valymui. Pagrindinis metalų imobilizacijos mechanizmas – adsorbcija arba jonų mainai ant jų didelių neigiamai įkrautų paviršių (O'Day and Vlassopoulos 2010). Kita vertus, prieledyninio priemolio buvo galima gauti dideliais kiekiais Berlyno metro statybos metu devintajame dešimtmetyje ir šiuo metu didelių jų sancaupų nėra ir grynai aliuminio silikatų mineralai laikomi per daug brangiais buvusių nuotekų filtracijos laukų atstatymui.

Daugelis tyrimų, atliktų per paskutinius kelis dešimtmečius parodė, kad geležies, mangano ir aliuminio oksidų ir hidroksidų pridėjimas į sunkiaisiais metalais užterštą dirvožemį lemia ilgalaikų metalų ekstrakcijos sumažėjimą (Komarek *et al.* 2013). Pagrindiniai mechanizmai – specifika arba ne metalų adsorbcija ant palyginti didelio geležies, aliuminio arba mangano oksidų (įtraukiant hidroksidus, vandenilio oksidus, oksiduotus hidroksidus) paviršiaus ploto arba konusodinimas ir teršalų kartu su antrinių oksidų susidarymu įterpimas. Daugelis tyrimų daugiausiai dėmesio skiria geležies oksidams. Grynai geležies oksidai arba jų pirmtakai (geležies smiltainis arba geležies sulfatai) yra palyginti brangūs didelės teritorijos valymui, todėl šiuo metu dažnai kalbama apie geležies turinčių šalutinių pramonės procesų (kaip kad vandens valymo atliekos arba raudonasis šlammas) produktų pritaikymą (Komarek *et al.* 2013). Tačiau šie šalutiniai produktai patys savyje gali turėti žymius potencialiai toksiškų elementų kiekius, kurie gali patekti į aplinką. Kitas neigiamas bruožas gali būti perteklinė fosforo fiksacija, lemianti dirvožemio derlingumo ir augalų augimo sumažėjimą (Brown *et al.* 2005) kartu sumažėjus sunkiųjų metalų patekimui į augalus.

Fosfatiniai gerintojai skatina santykinai stabilių fosfatų mineralų su dvivalenčiais metalais formavimąsi (Kumpiene *et al.* 2008). Fosfatų koncentracijos buvusių nuotekų filtracijos laukų

dirvožemyje yra didelės, todėl P išsiplovimas gali sukelti eutrofikaciją kuomet drenažo vanduo iš laukų patenka į paviršinius vandenį (Driescher and Gelbrecht 1993). Po fosfatinių dirvožemio gerintojų pridedimo P išsiplovimas turėtų padidėti. Pvz. Dermatas *et al.* (2008) nustatė, kad po pridedimo P gerintojais fosforo išsiplovimas siekė $>300 \text{ mg/l}^{-1}$.

Iš organinių sorbentų grupės, dažniausiai naudojamas priedas yra aktyvuota anglis, kuri adsorbuoja teršalus ant didelio reaktyvaus paviršiaus ploto, tačiau yra per brangi didelio ploto teirotrijos valymui.

1.3. Bioanglis ir dirvožemio atstatymas

Bioanglies savybes apibūdina tokie veiksniai, kaip žaliava, žaliavos dalelių dydis bei pirolizės temperatūra ir sąlygos. Dėl plataus spektro bioanglies savybių, kai kurios žaliavos laikomos labiau tinkamos nei kitos sunkiųjų metalų iš dirvožemio išvalymui. Todėl, kai mokslininkai renka bioanglį remediacijos tikslais, jie turi remtis ne tik dirvožemio tipu ir charakteristikomis, bet taip pat ir bioanglies savybėmis. Taip pat svarbu yra tai, kad tokios bioanglies savybės, kaip paviršiaus plotas, pH, peleningumas ir anglies produktyvumas gali būti pakeisti po tam tikro poveikio ir todėl paspartinti bioanglies galimybę imobilizuoti sunkiuosius metalus (Lima *et al.* 2014). Prieš peržiūrint mechanizmus, kurie įtakoja bioanglies ir sunkiųjų metalų sąveiką yra svarbu pabrėžti, kad bioanglis gali įtakoti bioprieinamą sunkiųjų metalų frakciją ir gali sumažinti jų išplovimą.

Viena iš bioanglies savybių yra didelis paviršiaus plotas, kuris turi įtakos didelei sunkiųjų metalų komplekso talpai ant paviršiaus. Sunkiųjų metalų sorbcija ant bioanglies paviršiaus buvo tiriama naudojant skenuojančią elektronų mikroskopiją (Beesley and Marmiroli 2011; Lu *et al.* 2012). Ši sorbcija atsiranda dėl sunkiųjų metalų su skirtingomis funkcinėmis grupėmis buvimo pačioje bioanglyje, dėl sunkiųjų metalų bioanglies katijonų mainų, kaip kad Ca^{+2} ir Mg^{+2} (Lu *et al.* 2012), K^{+} , Na^{+} ir S (Uchimiya *et al.* 2011) ar dėl fizinės absorbcijos (Lu *et al.* 2012). Taip pat yra žinoma, kad deguonies funkcinės grupės stabilizuoja sunkiuosius metalus bioanglies paviršiuje, daugiausiai lengvesnes rūgštis, kaip kad Pb^{+2} ir Cu^{+2} (Uchimiya *et al.* 2011). Taip pat, Mendezas ir kiti (2009) atrado, kad Cu^{+2} sorbcija buvo susijusi su pašalintomis oksiduotomis paviršiaus grupėmis bei su dideliu vidutinių porų diametru ir su Ca^{+2} ir Mg^{+2} katijonų pokyčiais bioanglyje. Yra didelė tikimybė, kad sorbcijos mechanizmai yra stipriai susiję su dirvožemio tipu ir su jame bei bioanglyje esančiais katijonais. Kiti junginiai, randami pelenuose, kaip kad karbonatai, fosfatai ar sulfatai (Cao *et al.* 2009; Karami *et al.* 2011; Park *et al.* 2013) taip pat gali prisidėti stabilizuojant sunkiuosius metalus per jų ir teršalų nusodinimą.

Šarmingumas taip pat gali būti iš dalies atsakingas už mažesnes prieinamų sunkiųjų metalų koncentracijas, kurios randamos bioanglimi pagerintame dirvožemyje. Didesnė dirvožemio pH vertė po pridėjimo bioanglimi gali lemti sunkiųjų metalų nusodinimą dirvoje. Bioanglies pH vertė didėja didėjant pirolizės temperatūrai (Wu *et al.* 2012), kuri buvo susieta su didesne peleningumo proporcija (Cantrell *et al.* 2012).

Bioanglis gali sumažinti sunkiųjų metalų mobilumą, pakeičiant jų oksidacijos laipsnius (Choppala *et al.* 2012). Kaip pavyzdys, bioanglies pridėjimas gali transformuoti Cr^{+6} į mažiau mobilų Cr^{+3} (Choppala *et al.* 2012).

Skirtingi mechanizmai, kurie lemia sunkiųjų metalų imobilizaciją esant skirtingam bioanglies tipui nėra vis dar gerai žinomi, nors kai kurie autoriai, kaip Houbenas ir kiti (2013) teigia, kad tai daugiausiai lemia pH poveikis.

Tyrimai apie bioanglies poveikį dirvožemio potencialiai toksiškiems elementams

Felletas ir kiti (2011) bandė panaudoti bioanglį kasyklos dirvožemio valymui. Pridėjus bioanglį nesumažėjo bendras sunkiųjų metalų kiekis, nors buvo sumažintas Cd, Pb ir Zn bioprieinamumas ir Cd, Cr ir Pb mobilumas (naudojant išplovimo eksperimentą).

Parkas ir kiti (2011) tyrė dviejų bioanglių poveikį sunkiaisiais metalais užterštame dirvožemyje ir natūraliai stipriai užterštame dirvožemyje. Jie atliko nuoseklią kai kurių sunkiųjų metalų ekstrakciją. Buvo nustatyta, kad vištų išmatų bioanglis efektyviai sumažina išgautų Cd ir Pb koncentracijas, bet ne Cu, kai tuo tarpu organinių atliekų bioanglis buvo efektyvesnė mažinant visų tirtų sunkiųjų metalų koncentracijas. Sunkiųjų metalų frakcijos, kurios buvo surištos su organine medžiaga, padidėjo pridėjus bioanglies. Abejos bioanglys taip pat sumažino Cd ir Pb kiekius dirvožemio porų vandenyje.

Uchimyas ir kiti (2012) analizavo 10 bioanglių tipų, pagamintų iš 5 žaliavų 2 skirtingose temperatūrose poveikį dirvožemio sunkiųjų metalų koncentracijai. Jie nustatė, kad išmatų bioanglis su aukšta ar žema peleningumo ir P proporcija buvo mažiau efektyvi imobilizuojant sunkiuosius metalus. Tuo tarpu bioanglys, pagamintos 700 °C temp., buvo efektyvesnės dėl galimos medžiagos transformacijos, įtraukiant azoto turinčių heteroaromatinių ir išplaunamų alifatinių grupių pašalinimą. Buvo nustatyta, kad Cu ir Pb yra panašiai lengvai stabilizuojami dirvožemyje, kai tuo tarpu Cd ir Ni atsakas stipriai priklausė nuo bioanglies tipo, kuris buvo pridėtas dirvožemyje.

Beesleys ir Marmirolis (2011) nustatė arseno (As), kadmio (Cd) ir cinko (Zn) sulaikymą ant bioanglies paviršiaus. Šie mokslininkai įrodė, kad metalų sorbcija vyksta ant bioanglies paviršiaus ir, kad šis procesas nėra sparčiai grįžtamas. Cd ir Zn koncentracijos eliuate sumažėjo atitinkamai 300 ir 45 kartus. Deja, arseno koncentracija eliuate nesumažėjo.

Namgays ir kiti (2010) nustatė, kad kadmio, arseno ir cinko koncentracijos sumažėjo kukurūzų šaknyse po dirvožemio papildymo bioanglimi. Beesleys ir kiti (2013) gavo įdomius rezultatus ir atrado, kad arseno gali padaugėti dirvožemio porų vandenyje po dirvožemio pridėjimo bioanglimi, tačiau perdavimas augalams gali sumažėti. Karamis ir kiti (2011) pridėjo bioanglies į variu ir švinu užterštą kasyklų dirvožemį. Jie nustatė, kad pridėjus bioanglies, Pb koncentracija porų vandenyje sumažėjo perpus, lyginant su kasyklų dirvožemyje esančia verte. Kai bioanglis buvo sumaišyta su organinių atliekų kompostu, švino koncentracija porų vandenyje buvo 20 kartų mažesnė nei kontrolinėje grupėje. Jiangas ir kiti (2012) nustatė, kad rūgštyse tirpios frakcijos kaip Pb^{+2} ir Cu^{+2} sumažėja 18,8–77,0 % ir 19,7–100,0 % atitinkamai priklausomai nuo bioanglies koncentracijos. Tačiau buvo imobilizuota tik 5,6–14,1 % rūgštyse tirpaus Cd^{+2} . Parkas ir kiti (2013) palygino dviejų bioanglių, pagamintų iš paukštyno išmatų ir organinių atliekų, sorbcinę talpą (lentelė 1.5.).

1.5 lentelė. Tyrimai apie bioanglies poveikį dirvožemio metalams (Paz-Ferreiro *et al.* 2014)

Žaliava	Dirvožemio tipas	Sunkieji metalai	Šaltinis
Kietosios medienos mišinys (400 °C)		As, Cd, Zn	Beesley and Marmiroli 2011
Kietosios medienos mišinys (400 °C)	Technosol	Pb, Cu	Karami et al. 2011
Sodo atliekos	Technosol	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Fellet e al. 2011
Eukaliptas		As, Cd, Cu, Pb, Zn	Namgay et al. 2010
Kviečių šiaudai (350-550 °C)	Technosol	Cd	Cui et al. 2011
Ryžių šiaudai	Ultisol	Cu, Cd, Pb	Jiang et al. 2012
Sodo atliekos (500 °C)	Technosol	As	Beesley et al. 2013
Aukšasis miskantas (600 °C)		Cd, Zn, Pb	Houben et al. 2013
Viščiukų išmatos (550 °C), žaliosios atliekos (550 °C)		Cd, Pb	Park et al. 2013
Popieriaus pramonės dumblas (300 ir 500 °C)	Vertisol	Ni	Mendez et al. 2014

Jie nustatė, kad išmatų bioanglis yra efektyvesnė imobilizuojant kadmį ir šviną lyginant su organinių atliekų bioanglimi. Abejos bioanglys turėjo didesnę sorbcinę talpą švinui dėl galimo Pb kompleksavimo su karbonatais, sulfatais ir fosfatais, kurie yra bioanglyje.

Esti tyrimų stygius, kurie nagrinėja, kaip pirolizės sąlygos veikia bioanglies savybes, kaip kad sunkiųjų metalų sorbcija. Uchimiyas ir kiti (2011) atliko eksperimentą su medienos ir žolės bioanglimi, pagamintose penkiose skirtingose temperatūrose ir kitą eksperimentą (Uchimiya 2012), naudojant išmatų bioanglį, kuri buvo gaminama keturiose skirtingose temperatūrose tam, kad būtų galima ištirti švino sulaikymą. Pirmajame eksperimente jie siūlė bioanglį gaminti aukštesnėse temperatūrose (nuo 650 iki 800 °C) remediacijos tikslams. Taip pat jie rekomendavo bioanglį po pagaminimo paveikti rūgštimi ar kitu oksidantu tam, kad būtų galima padidinti deguonies turinčių paviršiaus funkcinų grupių (karboksilinių, karbonilinių ir hidroksilinių) skaičių, kurios yra svarbios

sunkiųjų metalų sorbcijai bioanglyje. Paukštyno išmatų bioanglies atveju jie nustatė, kad žemesnės temperatūros yra tinkamesnės už aukštesnes dėl stabilizuojančio poveikio. Tam, kad būtų galima gauti panašų remediacijos poveikį kaip ir iš augalų pagamintos bioanglies, eksperimente buvo naudojamas didesnis paukštyno išmatų bioanglies kiekis.

1.4. Išplovimo procesai ir metodai

Įvairių medžiagų charakterizavimui gali būti naudojama daugelis išplovimo testų. Pasaulyje yra žinoma daugiau kaip 50 išplovimo testų. Išplovimas – procesas, kurio metu iš kietos medžiagos fazės yra atpalaiduojami organiniai ir neorganiniai teršalai bei radionuklidai į skystą fazę dėl mineralų tirpumo, desorbcijos, kompleksinių procesų, kuriuos įtakoja pH, redukcija, ištirpusi organinė medžiaga bei mikrobiologinis aktyvumas. Išplovimas kaip procesas yra universalus, kadangi iš kiekvienos medžiagos, kontaktuojančios su vandeniu, išsiplaus jos komponentai iš paviršiaus ar vidaus priklausomai nuo medžiagos poringumo (www.leaching.net). Kuomet lauko kietoji medžiaga (uolienos, dirvožemis ar atliekos) kontaktuoja su skysčiais (lietaus vandeniu, paviršiniu vandeniu, požeminiu vandeniu ir vandeniu, esančiu atliekose), teršalai, esantys keitojoje fazėje, ištirpsta ir pereina skystąją taip suformuojant eliuatą. Teršalų tirpimo kontaktuojant su skysčiais mastas priklauso nuo vietos ir medžiagos specifinių sąlygų (cheminių, fizinių ir biologinių faktorių) bei nuo laiko trukmės (An Assessment of Laboratory... 2003). Medžiagos eliuato sudėtis ir jo potencialus poveikis vandens kokybei yra pagrindinis faktorius, lemiantis medžiagos tinkamumą naudojant kaip ją kaip užpildą.

Faktoriai, kontroliuojantys išplovimą lauko sąlygomis

Išplovimo procesą iš atliekų ir dirvožemio įtakoja įvairūs fiziniai, cheminiai ir biologiniai faktoriai. Šie faktoriai siejasi su valdymo scenarijais bei medžiagos specifinėmis savybėmis.

Fiziniai faktoriai, turintys sąsają su valdymo scenarijais yra:

- Klimatas ir meteorologinės sąlygos. Kritulių kiekis vietovėje įtakoja infiltracinio vandens kiekį.
- Augalija. Vegetacija riboja infiltraciją stabdant tiesioginį nusodinimą (gerinant paviršiaus garavimą) bei sugeriant dirvožemio drėgmę ir perduodant ją į atmosferą (pvz. per evapotranspiraciją).

- Hidrogeologinės sąlygos. Paviršiaus geologinės sąlygos ir požeminio vandens gylis gali įtakoti eliuato formavimąsi.

Atliekų charakteristikos, kurios turi įtakos išsiplovimui (van der Sloot *et al.* 1997):

- Dalelių dydis, forma ir paviršiaus plotas;
- Matrikso laidumas ir išplaunamo skysčio tėkmės greitis;
- Išplaunamo skysčio fizinės savybės (pvz. klampumas);
- Atliekų heterogeniškumas;
- Išplovimo proceso temperatūra.

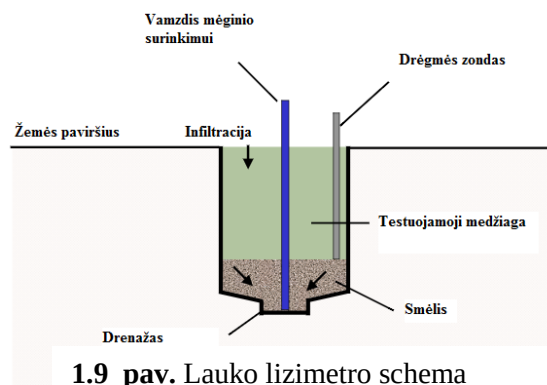
Cheminiai faktoriai, įtakojantys išplovimą yra pusiausvyros (palyginti greitos cheminės tirpimo reakcijos) ir kinetinės (pvz. palyginti lėtos desorbcijos reakcijos) pagrindinės reakcijos, teršalų tirpumo, desorbcijos charakteristikos, nevandeninių fazių skysčių (NAPL) buvimas, medžiagos pH, išplaunamo skysčio pH bei kompleksinės reakcijos su neorganiniais ir organiniais junginiais (van der Sloot *et al.* 1997).

Biologinius faktorius, įtakojančius išplovimą, sudaro mikroorganizmai, kurie biodegradacijos proceso metu gali pakeisti atliekų redukcines ir pH sąlygas, tokiu būdu įtakojant teršalų tirpumą. Šie mikroorganizmai taip pat gali biotransformuoti ar pakeisti teršalus į junginius, kurie yra mažiau arba daugiau toksiški nei pradiniai junginiai. Vertinant didelio masto skalėje augalų šaknys ir urviniai gyvūnai gali sukurti sąlygas, didinančias vandens infiltraciją.

Išplovimo testai: pagrindinė koncepcija

Išplovimo procesai aplinkoje yra tiriami remiantis lauko ar laboratoriniai eksperimentais.

Lauko eksperimentus dažniausiai sudaro kontroliuojamos bandomosios sąvartynų kameros arba lauko lizimetrai. Lauko lizimetą sudaro konteineris dažnai patalpinamas į neprisotintą vandeniui zoną įvertinant nusodinimo, išplovimo bei evapotranspiracijos praradimus iš konteineryje esančios medžiagos. Konteineris gali užimti nuo mažiau nei 1 m³ iki kelių šimtų m³ talpą ir gali būti sukonstruotas tiek lauko sąlygomis, tiek kontroliuojamomis laboratorinėmis sąlygomis (1.9 pav.).

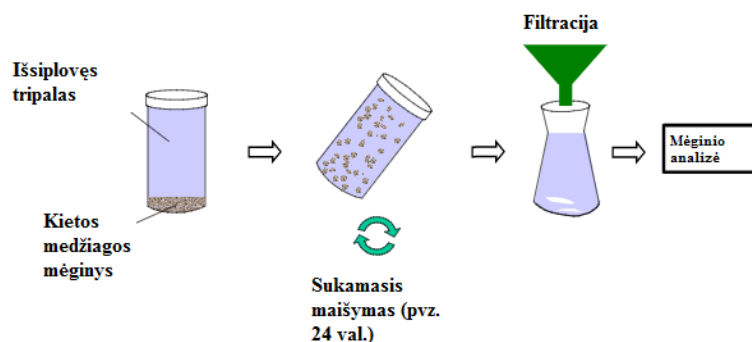


Lauko lizimetrų tyrimai įvertina skirtingus išplovimo aspektus, kaip kad fizinius mechanizmus, chemines sąveikas tarp atliekų ir išplovimo skysčio, išplovimo kinetiką ir išplovimą, priklausomą nuo pH, laiko ir kietų bei skystų (S/K) medžiagų santykio (Kim 2002).

Laboratorinius išplovimo testus sudaro kontaktuojantys vienas ar daugiau tyrimo mėginių su skysčiais įvertinant kurie teršalai išsiplaus (ar ištirps) su skysčiais ir potencialiai pateks į aplinką skystoje fazėje (į požeminius ar paviršiaus vandenį).

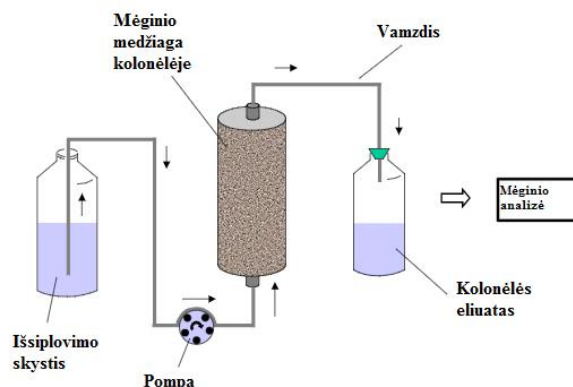
Laboratorinius eksperimentus gali sudaryti pavieniai ekstrakcijos/partijos tyrimai arba dauginiai ekstrakcijos/srovės („dinaminiai“) išplovimo testai. Pagrindinė savybė, jungianti visus išplovimo testus – eliuato išeiga, kuri vėliau naudojama įvertinti kai kurias medžiagos specifines savybes arba modeliuoti išplovimo scenarijus lauko sąlygomis.

Partijos ekstrakcijos testai paprastai atliekami sumaišant pavienes atliekas ar kitas sąvartynų atliekas su specifinių išplovimo tirpalo be papildymo. Maišymas atliekamas per palyginti trumpą laiką (nuo valandų iki dienų) su tikslu pasiekti pusiausvyros sąlygas. Po maišymo seka filtracija ir išfiltruotos skystos fazės analizė (laboratorinio eliuato). US EPA metodas 1312, Sintetinio Nusodinimo Išplovimo Procedūra (SNIP) yra vienas iš tokių galimų testų pavyzdys. 1.10 paveikslėlyje pavaizduotas supaprastintas scematinis partijos ekstrakcijos tyrimas.



1.10 pav. Supaprastinta partijos pusiausvyros išplovimo procedūros schema

Dinaminiai testai paprastai tiria išplovimo aspektus, kuriuose svarbią vietą užima laiko trukmė. Dinaminiuose testuose, specifinis išplovimo tirpalo kiekis sumaišomas su testuojamąja medžiaga ir išplovimo tirpalas yra periodiškai ar nuolatos atnaujinamas. Maišymas atliekamas palyginti ilgą laiko periodą (nuo dienų iki mėnesių) lyginant su ekstrakcijos testais. Tokio dinaminio išplovimo testo pavyzdžiu gali būti ASTM kolonėlių testas, D 4874 standartinio testo metodas kietų atliekų išplovimui kolonėlės aparate. 1.11 paveikslėlyje parodyta supaprastinta kolonėlių išplovimo testo schema.



1.11 pav. Supaprastinta kolonėlių testo schema

Mėginių analizės išplovimo testo rezultatai yra naudojami taip pat tiek modeliuojant išplovimo scenarijus lauko sąlygomis, tiek įvertinant kai kurias specifines būdingas medžiagos savybes. Pavyzdžiui išplovimo testams keliama specifiniai uždaviniai:

- Atliekų klasifikacija į pavojingas arba nepavojingas;
- Atliekų apdorojimo proceso efektyvumo nustatymas;
- Įvertinamas šaltinis rizikos vertinimo tikslais;
- Įvertinamas potencialus teršalų patekimas į aplinką specifinio pakartotinio panaudojimo ar atsikratymo sąlygomis.

Specifinis testas turi būti pasirinktas remiantis teisiniais reikalavimais, techniniais uždaviniais bei atsižvelgiant į gaunamų duomenų panaudojimą.

Kaip jau buvo minėta anksčiau, išsiplovimą iš atliekų ar dirvožemio lauko sąlygomis įtakoja įvairūs fiziniai, cheminiai ir biologiniai faktoriai. Įvertinant išsiplovimo fenomeną laboratorinėmis sąlygomis į testą yra įtraukiamas tik mažas kiekis lengviausiai modeliuojamų faktorių. Faktoriai siejami su išplaunamu tirpalu, dalelių dydžiu ir valdymo scenarijais.

Išplovimo testų tipai

Laboratoriniai testai skirstomi į dvi pagrindines kategorijas: 1) pavienės ekstrakcijos/partijos tyrimai (dažnai apibūdinami kaip „statiški“ ekstrakcijos testai) ir 2) daugybiniai ekstrakcijos/srovės išplovimo testai (dažnai apibūdinami kaip „dinaminiai“ testai).

Pavienės ekstrakcijos testus sudaro visi testai, kuriuose naudojamas specifinis išplovimo tirpalo kiekis, pilamas į specifinį atliekų kiekį tam tikram laiko tarpui be išplovimo tirpalo atnaujinimo. Gautas eliuatas naudojamas tiek skirtingu laiku įvertinti kinetinę informaciją (kintančia koncentraciją per laiką) arba dažniau surenkamas testo pabaigoje ir analizuojamas. Pavienės ekstrakcijos teste daroma prielaida tuomet, kai testuojamo periodo pabaigoje pasiekama pusiausvyra. Pusiausvyros pasiekimas pavienės ekstrakcijos teste yra kritinis momentas numatant

iššiplovimo potencialą per ilgą laiką. Jei testą lydi ne pusiausvyros sąlygos, iššiplovimas nepasiekia talpos ir ilgalaikio iššiplovimo numatymas remsis eliuato koncentracijomis, kurios yra per žemos arba per didelės (EQM 1998). Pavienės ekstrakcijos testus sudaro:

- ASTM D 3987, standartinis ekstrakcijos testo metodas kratant kietas atliekas su vandeniu (*Standart Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water*);
- ASTM D 6234, standartinis ekstrakcijos metodas kratant kalnakasybos atliekas naudojantis sintetinio nusodinimo išplovimo procedūra (*Standart Method for Shake Extraction of Mining Waste by the Synthetic Precipitation Leaching Procedure*);
- SPLP, sintetinio nusodinimo išplovimo procedūra (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*);
- TCLP, toksiškų charakteristikų išplovimo procedūra (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*);
- DRET, dugninis išplovimo testas (*Dredge Elutriate Test*);
- SET, standartinis išplovimo testas (*Standart Elutriate Test*);
- NEN 7341, prieinamumo testas (*Availability Test*);
- EN 12457/1-4, atitikimo testas granuliuotoms medžiagoms ir dumblui (*Compliance Test for Granular Waste Materials and Sludges*).

Daugybiniai ekstrakcijos testai nuolatos ar nenutrūkstamai atnaujina išplaunamą tirpalą, taip palaikant išplovimo varomąją jėgą. Daugybiniai ekstrakcijos testai teikia informaciją apie teršalų mobilizacijos kinetiką. Yra trys pagrindiniai daugybinės ekstrakcijos testų tipai: serijinis partijos testas (*serial batch test*), nevienakryptės srovės (*flow-around tests*) ir vienakryptės srovės testai (*flow-through tests*). Serijiniame partijos tyrime, granuliuoto mėginio dalis sumaišoma su išplaunamu tirpalu ir maišomas tam tikru S/K santykiu esant specifiniam laiko periodui. Po to eliuatas atskiriamas nuo kietos medžiagos ir pakeičiamas šviežiu išplaunamu tirpalu iki norimo išplovimo periodų skaičiaus pabaigos. Serijinius partijos tyrimus sudaro:

- ASTM D 4793, standartinis testo metodas nuosekliai partijos atliekų su vandeniu ekstrakcijai (*Standart Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water*);
- ASTM D 5744, standartinis testo metodas greitėjančiam oro poveikiui kietoms medžiagoms, naudojant modifikuotą drėgmės kamerą (*Standart Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using Modified Humidity Cell*);
- SBLT, nuoseklus partijos išplovimo testas (*Sequential Batch Leachate Test*).

Nevienakryptės srovės testai dažniausiai taikomi monolitiniams mėginiams. Mėginys patalpinamas testuojamame įrenginyje ir įpilamas išplaunamas tirpalas. Išplaunamo tirpalo srovė, tekėdama aplink atliekas, teikia varomąją išplovimo jėgą. Nevienakryptės srovės testus sudaro:

- NEN 7345, vonelės išplovimo testas (*Tank Leach Test*).

Vienakryptės srovės testuose išplaunamas tirpalas praeina nenutrūkstamai arba nuolatos per atvirame konteineryje esantį poringos kietos medžiagos mėginį. Eliuatas periodiškai surenkamas ir tiriamas dėl reikiamų parametrų įvertinimo. Rezultatai naudojami įvertinti teršalų išsiplovimą per laiko tarpą bei priklausomybę nuo S/K santykio. Yra du pagrindiniai vienakryptės srovės išplovimo testų tipai: lizimetriniai ir kolonėlių testai, kurie skiriasi visų pirma dydžiu ir laiko trukme. Vienakryptės srovės testus sudaro:

- ASTM D 4874, standartinis testo metodas išsiplovimui iš kietų atliekų kolonėlių įrenginyje (*Standart Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus*);
- PCLT, išlygintas kolonėlių išplovimo testas (*Pancake Column Leachate Testing*);
- NEN 7343, kolonėlių testas (*Column Test*);
- prEN 14405, vienakryptės srovės perkoliavimo testas (*Upflow Percolation Test*).

1.5. Kompiuterinis modeliavimas Wham programa

WHAM modelis yra sukurtas apskaičiuoti cheminių medžiagų pasiskirstymą žemės paviršiuje ir požeminiame vandenyje, sedimentuose ir dirvožemyje. Šis modelis yra ypatingai tinkamas problemoms spręsti, kurios susijusios su cheminių medžiagų formavimusi, kurios vyrauja organinėje medžiagoje (huminiuose junginiuose). WHAM yra suderintas su huminiu jonų rišančiu modeliu V kartu su paprasta neorganinių rūšių kodavimo sistema vandeniniame tirpale. Paskaičiavimams naudojami aliuminio ir geležies oksidų nusodinimas, katijonų mainai ant idealių molio mineralų, bei fulvinių rūgščių absorbcijos-desorbcijos reakcijos. Akcentuojama jonų akumuliacijos difuziniuose sluoksniuose, supančiuose humines molekules svarba. Modelio apskaičiavimui naudojama pagrindinė kompiuterio simbolių sistema, kuri paleidžiama per asmeninį kompiuterį (www.speciation.net).

1.6. Su bioanglimi susijusi politika ir reglamentai

Tam tikra politika ir reglamentai įtakoja bioanglies produkciją ir/ar naudojimą. Išskiriant reglamentą, kuris siejasi su klimato kaita ir kuris nurodo galimą klimato kaitos švelninimo ir pritaikomas bioanglies ypatybes, tai gali turėti įtakos bioanglies pramoninei gamybai (įtraukiant bioanglį į EU emisijų pernašos mechanizmus ar Kijoto protokolo tvaraus vystymosi mechanizmą (CDM)). Šiuo metu pagrindinis tarptautinių organizacijų, kurios yra įtrauktos į bioanglies pramonės vystymą, dėmesys krypta į bioanglies kaip produkto standartus. Tokių standartų vystymas yra

būtinai kuriant bioanglies pramonę, kadangi bioanglis yra naujas produktas žemės ūkio srityje. Taigi, standartizacija yra išankstinė sąlyga apibūdinant bioanglį, remiantis reikiamomis ypatybėmis, nepriklausomai nuo jos gamybos metodo ir biomasės tipo, iš kurio bioanglis yra pagaminama. Iš tikrųjų bioanglies gamintojai turi laikytis tam tikrų standartų tam, kad būtų išvengta žalingo poveikio aplinkai bei gyvūnų ir žmogaus sveikatai. Akivaizdu, kad vartotojams reikia minimalios garantijos šiuo atžvilgiu. Todėl standartizacija yra būtina pasaulinei prekybai bioanglimi. Kita vertus, be politikos, susijusios su produkto standartais ir klimato kaita, daugelis kitų reglamentų ir teisės aktų gali įtakoti bioanglies pramonės vystymąsi (Van Laer *et al.* 2015).

Nors šiuo metu pagrindinis dėmesys, susijęs su bioanglies gamyba, krypta į bioanglies kaip produkto standartus, šiek tiek kalbama apie bioanglies kaip atliekos/produkto apibūdinimo nustatymą. Nepaisant to, bioanglies, kaip atliekos ar produkto identifikavimas gali būti esminiu tolimesniam bioanglies pramonės augimui arba nuosmukiui, ir būtent bioanglies identifikacija gali įtakoti skirtingus legalius suvaržymus šiuo atžvilgiu.

Šiuo atžvilgiu yra svarbu akcentuoti, kad atliekų koncepcija europiniu lygiu yra apibrėžiama labai plačiai, kaip „bet kuri medžiaga ar objektas, kurio turėtojas atsikrato, ketina ar privalo atsikratyti“ (*Directive 2008/98/EC* 3.1 straipsnis). Jei bioanglis yra gaminama iš biomasės likučių, kurie gali būti panaudojami žemės ūkyje, tai gali būti laikoma kaip apdorotomis atliekomis ir produkcijos procesas bus įvardijamas kaip atliekų apdorojimas.

Nežiūrint to, bioanglis gali būti nebevedinama atlieka, kadangi europiniai atliekų įstatymai apibūdina dvi kitas koncepcijas, kaip pvz.: „šalutinis produktas“ [medžiaga ar objektas, gaunamas gamybos procese, kurio pirminis tikslas nėra šios medžiagos ar šio objekto gamyba, gali būti laikomas ne atliekomis, kaip nurodyta 3 straipsnio 1 punkte, o šalutiniu produktu] ir „atliekų statuso pabaiga“ [tam tikros konkrečios atliekos nustoja būti atliekomis, kaip apibrėžta 3 straipsnio 1 punkte, kai su jomis atliekama naudojimo operacija, įskaitant perdirbimą]. Jei bioanglis atitinka visas sąlygas būti klasifikuojamai kaip „šalutinis produktas“ ar „atliekų statuso pabaiga“, ji daugiau nebebus laikoma kaip atlieka, bet kaip produktas.

Šiame kontekste svarbu akcentuoti šalutinio produkto apibūdinimą REACH (dėl cheminių medžiagų registracijos, įvertinimo, autorizacijos ir apribojimų) reglamente, kuris turi griežtas administracines ribas.

Tuo atveju, jei bioanglies gamybai naudojama specialiai užauginta produkcija, bioanglis taip pat turėtų būti laikoma kaip produktas (kuomet produkcijos procesas yra vienintelis arba pagrindinis bioanglies gamybos tikslas). Abiem atvejais, bioanglis nepriklausys nuo atliekų įstatymų suvaržymų (jei atitinkamos visos šalutinio produkto sąlygos, nurodytos *Directive 2008/98/EC* 5 straipsnyje), bet bus pavaldi REACH reglamente nurodytiems suvaržymams.

Jei bioanglis bus priskiriama prie atliekų, bus privaloma laikytis keletą įteisintų suvaržymų. Visų pirma, pagrindinis įteisintas suvaržymas gali būti randamas atliekų transportavimo reglamente, kuris siejasi su keletu registracinių ir administracinių reikalavimų (pvz. *Regulation 1013/2006/EC*). Kita vertus, įstatymai, kurie nurodo bioanglies laikymą ir perkėlimą, kaip ir įstatymai, kurie panaikina ar remia juos, bus apibrėžti kaip įstatymai, nurodantys atliekų valdymą. Flandrijoje tai lėmė įsipareigojimą išleisti įstatymus, leidžiančius gauti aplinkosauginį leidimą atliekų laikymui, perkėlimui bei atsikratymui (VLAREM I). Flandrijoje kompetentinga valdžia atliekų valdyme linkę bioanglį apibrėžti, kaip turinčią atliekų statuso pabaigą.

Bioanglis turėtų būti reguliuojama REACH reglamentu (*Regulation 1907/2006/EC*), kadangi biomasės cheminė sudėtis kinta pirolizės metu. Pastarasis reglamentas yra įvedęs brangius administracinius suvaržymus cheminių medžiagų gamintojams ir importuotojams, prieš jiems patenkant į rinką. Nėra abejonės, kad šių suvaržymų būtų geriau išvengti, jei atsirastų norinčių gaminti bioanglį.

Bioanglies kokybės mandatas (BKM)

BKM nurodo kriterijus medžiagai, kuri gali būti pavadinta „kokybiška bioanglimi“, kaip ir turinčiai aukštą ar standartinę kokybę. Kuomet anglis neatitinka kokybiškos bioanglies reikalavimų, ji gali būti toliau naudojama alternatyviais būdais, kaip kad kurui; tačiau bioanglies kokybės mandatas nenurodo specifinių reikalavimų ne bioanglies produktams (Biochar Quality.. 2013).

Bet kuri bioanglis, pagaminta iš atliekų yra laikoma kaip atlieka, nebent atsakinga vyriausybė priėmė atliekų pabaigos statusą bioangliai; ir atliekos negali būti paskleidžiamos žemės ūkio laukuose iki to laiko, kol bus gautas leidimas (licencija) šiam tikslui.

BKM turi 5 pagrindinius tikslus:

- Numato produkto apibrėžimą, pagal kurį bioanglis vadinama saugia ir kokybiška ir gali būti ženklinama prekybos rinkoje JK.
- Numato atliekų statuso pabaigos kriterijus, kurie taikomi bioangliai, pagamintai iš atliekų biomasės žaliavos.
- Teikia gamintojams užtikrinimą, kad jie gali gaminti ir parduoti produktus, kurie atitinka JK reguliacinius dokumentus.
- Teikia vartotojams užtikrinimą, kad nusipirkta bioanglis atitinka patvirtintą kokybės įgaliojimą.
- Saugo žmonių sveikatą ir teikia aplinkos apsaugą apsaugant nuo galimos taršos.

BKM buvo paruošta dviems pagrindiniams žmonių sluoksniams: vykdomajai valdžiai, kuri nustato leidimus bioanglies gamybai ir naudojimui; bioanglies gamintojams ir vartotojams, kurie turi priimti valdžios nustatytus leidimus gaminant ir naudojant bioanglį.

BKM klasifikavimui reikalinga atlikti šias analizes: elementų analizę (HCN), nustatyti potencialiai toksiškų elementų (sunkiųjų metalų) kiekį ir potencialius organinius teršalus (policiklinius aromatinius angliavandenilius (PAA), benzeną, tolueną, etilbenzeną ir ksileną (BTEX) (1.6. lentelė). Šios pagrindinės savybės reikalingos atskiriant kokybišką bioanglį nuo kitų medžiagų.

Papildomam bioanglies supratimui apie jos naudingą poveikį dirvožemio gerinimui, kokybiška bioanglis gali būti tiriama atsižvelgiant į tas savybes, kurios nurodytos kaip „optimalios“ (1.7. lentelė).

1.6 lentelė. BKM deklaruojama ištirti šias bioanglies savybes (Biochar quality... 2013)

Reikalingos tirti savybės	Kriterijus	Matavimo vienetas	Siūlomi metodai
Sunkiųjų metalų kiekis	Deklaruojamas		
PAA ir BTX	Deklaruojamas		
PCB, dioksinai ir furanai	Deklaruojamas		
pH	Deklaruojamas	pH	Rajkovich et al., 2011 DIN 10390 BS EN 13037
Drėgnumas	Deklaruojamas	% nuo sausos masės	ASTM D 1762-84 BS EN 13040
Organinė anglis (C_{org})	Deklaruojamas	% nuo sauso masės	ASTM D4373-02 BS EN 13039
Bendroji anglis	Deklaruojamas	% nuo sauso masės	BS EN 15104
Vandenilis (H)	Deklaruojamas	% nuo sauso masės	BS EN 15104
$H : C_{org}$	0.7 (maksimalus) nepriklausomai nuo bioanglies kokybės	Molinis santykis	C_{org} ir H santykis
Bendrasis azotas (N)	Deklaruojamas	% nuo sauso masės	BS EN 15104
$C : N$	Deklaruojamas	Molinis santykis	C ir N santykis
Bendrasis peleningumas	Deklaruojamas	% nuo sauso masės	BS EN 13039 ASTM D1762-84
Bendrasis fosforas (P)	Deklaruojamas	% nuo sauso masės	Enders and Lehmann, 2012 BS EN 13650
Bendrasis kalis (K)	Deklaruojamas	% nuo sauso masės	Enders and Lehmann, 2012 BS EN 13650
Vandens išlaikymo geba	Deklaruojamas	Mililitrai miligrame	Piltuvėlio ir filtruoto popierius metodas DIN 51718 TGA 701 D4C
Piltinis tankis	Deklaruojamas	Kg ar t kūbiniame metre	Masės ir tūrio nustatymas
Dalelių dydžių pasiskirstymas	Deklaruojamas		ASTM D2862-10

1.7 lentelė. BKM siūloma tirti šias optimalias savybes (Biochar quality... 2013)

Optimalios savybės	Kriterijus	Matavimo vienetas	Siūlomas metodas
Neutralizavimo geba	Optimalus	% CaCO ₃	Rayment and Higginson, 1992
Elektrinis laidumas	Optimalus	dS/m	Rajkovich et l., 2011 BS EN 13038
Katijonų mainų geba (K, Ca, Mg, Na)	Optimalus	Cmol+/kg	Amonio acetatas (arba BaCl ₂) po to ICP-OES
Poringumas	Optimalus	Porų/piltnio tankio santykis	Pvz.: gyvsidabrio įterpimo porozimetrija
Specifinis paviršiaus plotas/bendras paviršiaus plotas	Optimalus	m ² /g	Absorbcijos metodas (pvz.: BET) ASTM D 6556-10 ISO 9277
Labilios anglies produktyvumas/garuoianti medžiaga	Optimalus	% nuo sausos masės	Inkubaciniai tyrimai ASTM D1762-84
Ilgalaikė stabili anglis	Optimalus	% nuo sausos masės	Greitėjantis senėjimo (oksidacinis) metodas
Prieinamas fosforas (P)	Optimalus	mg/kg	2% skruzdžių rūgštis pagal spktrofotometrijos metodą (Wang et al., 2012)
Mineralinis azotas	Optimalus	% nuo sausos masės arba mg/kg	KCl arba CaCl ₂ ekstrakcija pagal fotospektrometrijos metodą (Rayment and Higginson, 1992)
Maistmedžiagių (P, K, N) išlaisvinimo geba	Optimalus	% nuo sausos masės arba mg/kg	Dirvožemio kolonėlinis išplovimo testas
Poveikis dirvožemio agregacijai	Optimalus	Dydžio deklavimas	Turi būti patvirtintas
Dirvožemio vandens potencialas (prieinamas vanduo)	Optimalus	g/g arba g/cm ³	Įtempimo ir slėgio plokštelė
Gruntinis potencialas (poveikis dirvožemio organinei angliai)	Optimalus	%/%	Inkubaciniai tyrimai
Terminė analizė	Optimalus	uV/mg	Termogravimetrinė-diferencialinė skenuojančioji kalorimetrija (TG-DSC)

Kokybiška bioanglis turi atitikti šiuos kriterijus:

- Svarbu parodyti, kad bioanglis neturi potencialiai pavojingų toksiškų medžiagų kiekių, kaip kad potencialiai toksiškų elementų (PTE) ir organinių molekulių (kaip dioksinai/furanai, polichlorinti

bifenilai (PCB), policikliniai aromatiniai angliavandeniliai, BETX (benzenas, etilbenzenas, toluenas, ksilenas).

- Bioanglis turi atitikti kriterijus, kurie atitinka stabilų anglies izoliavimą dirvožemyje ir kad anglies ciklas, priklausomai nuo gamybos ir panaudojimo, sugrąžina tinkamą anglies balansą.
- Bet kuri kokybiška bioanglis, nepriklausomai nuo jos klasės (aukšta ar standartinė) turi savyje turėti ne mažiau 10 % organinės anglies masės, remiantis sausąja mase.
- Taip pat bioanglis turi turėti vandenilio ir organinės anglies santykį ($H:C_{org}$) ne didesnę nei 0,7.

1.7. I dalies apibendrinimas

1. Bioanglis yra organinė medžiaga, pirolizės būdu gaminama iš įvairios biomasės (medienos, žemės ūkio kultūrų atliekų, dumblo, išmatų) ir dažnai įvardijama kaip dirvožemio gerintojas. Bioanglies savybės (cheminė kompozicija, paviršiaus savybės, dalelių ir porų pasiskirstymas) bei fiziniai ir cheminiai bioanglies stabilizacijos mechanizmai lemia bioanglies poveikį dirvožemio funkcijoms. Teigiamas poveikis dirvožemiams pasireiškia pH modifikacija, mikrobino aktyvumo skatinimu, tankumo, vandens išlaikymo gebos modifikacija, maistingųjų medžiagų aprūpinimu augalams, labilios organinės medžiagos aprūpinimu, potencialių toksiškų elementų imobilizacija ir kt. Neigiamas poveikis dirvožemiui pasireiškia maistingųjų medžiagų, potencialiai toksiškų elementų bei organinių teršalų nutekėjimu.
2. Pirolizė yra termocheminis konversijos procesas, kurio metu skaidosi organinė medžiaga bedeguonėmis sąlygomis. Skiriamos lėtoji, vidutinė ir greitoji pirolizės, kurios skiriasi vykdymo trukme, temperatūriniu diapazonu bei pagamintos bioanglies produktyvumu. Tik nedaugelis pirolizinių sistemų yra optimizuotos bioanglies gamybai, taip vadinamos lėtos pirolizės sistemos.
3. Fizinės ir cheminės bioanglies savybės yra nulemtos pradinės žaliavos, iš kurios bus gaminama bioanglis ir nuo paties gamybos proceso. Skirtingos pradinės žaliavos lemia skirtingą paviršiaus plotą, porų dydį, funkcinę grupę bei katijonų mainų gebą, kurie įtakoja bioanglies sorbcines savybes. Bioanglis, gaminama žemos temperatūros sąlygomis (<300–400 °C) turi mažą paviršiaus plotą ir tik dalimis yra karbonizuota, kai tuo tarpu aukštesnės temperatūros (400–600 °C) didina poringumą bei paviršiaus plotą.
4. Panaudotų geležinkelių pabėgių atsikratymas kelia rimtą aplinkosauginę problemą. Ši problema liečia panaudotus pabėgius, pagamintus tiek iš betono, tiek ir iš medienos. Ypatingai problematiški yra mediniai pabėgiai, kadangi jie impregnuojami pavojingomis cheminėmis medžiagomis.
5. Tarša sunkiaisiais metalais – visame pasaulyje aktuali ekologinė bei socialinė-ekonominė problema, kuri kyla dėl žmogaus antropogeninės veiklos. Kuomet jie į aplinką išskiriami kaip šalutinis pramonės, žemės ūkio, transporto, energetikos produktas, jie kelia toksiškumo riziką. Sunkiaisiais metalais užterštoje aplinkoje augantys augalai ir gyvūnai kelia grėsmę žmonių sveikatai, tarša sunkiaisiais metalais atsiliepia ekosistemų stabilumui, rūšinei įvairovei, ypač pakenkia aukštesnio mitybos lygmens organizmams.
6. Bioanglies turi galybę reikšmingų savybių, dėl kurių ji yra tinkama užterštų dirvožemių atstatymui, įtraukiant didelį vidinį paviršiaus plotą, neigiamą krūvį ir atsparumą skaidymui. Sunkiųjų metalų šalinimo bioanglies pagalba mechanizmai siejasi su elektrostatinėmis sąveikomis, nusodinimo ir kitomis reakcijomis.

2. BIOANGLIES IMOBILIZACIJOS, IŠSIPLOVIMO IR BIOPRIEINAMUMO METODOLOGIJA

Tam, kad būtų galima įvertinti pušies medienos imobilizacinį poveikį potencialiai toksiškais elementais užterštame dirvožemyje buvo tiriamos fizinės-cheminės bioanglies ir dirvožemio savybės. Bioanglies imobilizaciniam poveikiui įvertinti atliekama CaCl_2 potencialiai toksiškų elementų ekstrakcija. Darbe naudojamas išplovimo testas – tyrimas, perkoliuojant atliekas vienakrypte srove (LST CEN/TS 14405). Metodas yra tinkamas įvertinti potencialiai toksiškų elementų išsiplovimui iš atliekų. Išplovimo testai leidžia nustatyti kaip bioanglis išlaiko arba išplauna potencialiai toksiškus elementus ir kokia gali būti rizika aplinkai. Vazonų tyrimas atliekamas tam, kad būtų galima įvertinti bioanglies poveikį PTE bioprieinamumui. Šiame darbe tiriamas potencialiai toksiškų elementų bioprieinamumas sėjamajai avižai (*Avena sativa* L.) buvusių filtracijos laukų dirvožemyje, sumaišytame su skirtingu santykiu pušies medienos bioanglimi.

2.1. Dirvožemio mėginių pasirinkimas ir rinkimas

PTE užterštas dirvožemis buvo surinktas iš Molainių buvusių nuotekų filtracijos laukų teritorijos, pasirenkant atsitiktinai lauko viduryje apie 20 skirtingų taškų (2.1 pav. ir 2.2 pav.).

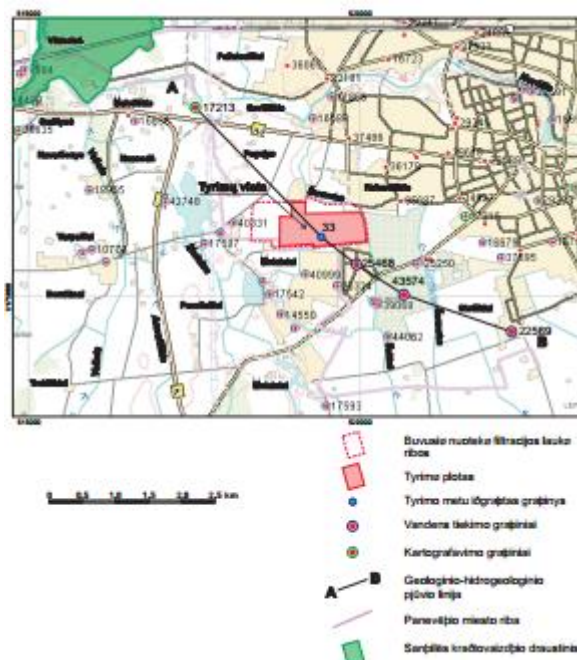


2.1 pav. Molainių nuotekų filtracijos laukai



2.2 pav. Mėginių ėmimas kastuvėliu

Panevėžio miesto buvę nuotekų filtracijos laukai yra pietvakarinėje Panevėžio miesto dalyje, tarp Molainių ir Kniaudiškių gyvenamųjų rajonų (2.3 pav.).



2.3 pav. Molainių buvusių nuotekų filtracijos laukų apžvalginis žemėlapis

Filtracijos laukų teritorija užima 96,4 ha. Teritorijos reljefas lygus. Panevėžio miesto pakraštyje 1961–1963 m. pradėti eksploatuoti nuotekų biologinio valymo filtracijos laukai. Eksploatacija pabaigta 1978 m. Teritoriją iš pietų į šiaurę kerta 6 melioraciniai kanalai. Kanalai išdėstyti kas 200 m. Artimiausi pavieniai eksploataciniai požeminio vandens gręžiniai yra nutolę ne mažesniu kaip 320 m atstumu. Teritorija nepatenka į saugomų teritorijų ribas. Buvusių nuotekų filtracijos laukų paviršius padengtas dumblu, gausu organikos. Dumblo granulimetrinėje dalyje vyrauja smulkaus smėlio dalelės. Dumblo storis kinta nuo 0,1 iki 0,7 m. Vietomis teritorijoje ant dumblo supiltas technogeninis gruntas.

Gruntų ir dumblo užterštumo PTE Molainių buvusių filtracijos laukuose įvertinimas

2010 m. buvo atliktas detalus ekogeologinis tyrimas, kurio metu Panevėžio miesto Molainių buvusių nuotekų filtracijos laukų grunto bandiniuose buvo tirti šie sunkieji metalai: chromas (Cr), kadmio (Cd), varis (Cu), nikelis (Ni), švinas (Pb) ir cinkas (Zn). Vario kiekis, viršijantis ribines vertes buvo nustatytas 25 nuotekų dumblo bandiniuose. Visuose mėginiuose, kuriuose viršijama ribinė vertė paimti iš dumblo sluoksnio. Substrato grunte ribinės vertės neviršijamos (Panevėžio miesto savivaldybės...2010). Labiausiai variu užteršti centriniai vertinimo laukeliai, kuriuose vario koncentracija siekia 600–900 mg/kg. Nikelio koncentracijos viršijo ribines vertes 12 tirtų dumblo bandinių. Padidintos Ni koncentracijos nustatytos tik dumblo mėginiuose. Ni koncentracijos viršijamos 8 tiriamuosiuose laukeliuose. Tuo tarpu chromo koncentracijos viršijo ribines vertes 9 tirtuose bandiniuose, paimtuose iš nuotekų dumblo. Chromo koncentracijos viršijo ribines vertes 4 tirtuose laukeliuose. Kadmio koncentracijos, viršijančios ribines vertes, nustatytos 39 mėginiuose. Viršijančios

koncentracijos nustatytos 7 bandiniuose, paimtuose iš dumblo ir substrato (priesmėlio) kontakto. Paviršiniame bandinyje Cd koncentracija viršijama šimtus kartų, tuo tarpu gilesniuose sluoksniuose – 1,5–2 kartus. Cd koncentracija viršija ribines vertes 22 laukeliuose. Kadmio koncentracija viršija ribines vertes 5 mėginiuose iš nuotekų dumblo. Zn koncentracijos viršijamos 4 laukeliuose. Švino koncentracijos nei viename mėginyje neviršijo ribinių verčių. Visuose mėginiuose nustatytos Pb koncentracijos artimos foninėms. Taip pat buvo paskaičiuotas *suminis užterštumo rodiklis (Zd)* pagal Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ir Zn koncentracijas. Pagal higienos normą HN 60:2004 didžiausios Zd reikšmės (viršijančios 128) buvo nustatytos centrinėje ir vakarinėje tirtos teritorijos dalyje. Ypatingai didelė Zd reikšmė, viršijusi 1024, buvo nustatyta centrinėje teritorijos dalyje. Likusioje teritorijoje Zd reikšmės kinta nuo leistinio (nuo 0) iki vidutinio pavojingumo dirvožemio užterštumo laipsnio (iki 32). Zd rodiklis dumblo ir priesmėlio kontakto zonoje beveik visoje teritorijoje neviršija leistino lygio (16). Galima daryti išvadą, kad filtracijos laukų paviršiuje susikaupęs dumbas yra smarkiai užterštas PTE. Didžiausia teritorijoje pastebima tarša kadmiu, kurio ribinės vertės viršijamos iki 160 kartų. Taip pat teritorija smarkiai užteršta variu, kurio ribinės vertės viršijamos iki 16,5 karto. Nuotekų dumblas taip pat užterštas nikelio, chromu ir cinku. Bendras užteršto grunto plotas filtracijos laukų teritorijoje siekia 27,13 ha ir užteršto grunto sluoksnio storis kinta nuo 0,2 iki 1,1 m.

2.2. Bioanglies mėginių pasirinkimas ir rinkimas

Pušies (*Pinus sylvestris* L.) medienos biomasės mėginiai buvo surinkti iš potencialiai švarios teritorijos Vilniaus mieste, pietrytiniame Lietuvos regione (54°43'37"–25°20'12") (Šilinskaitė, 2014). Tolimesniems tyrimams pušies mediena buvo paruošta iš pasirinktų (priklausomai nuo medienos prieinamumo, minimalios užtaršos ir panašaus amžiaus) ir nupjautų paprastosios pušies (*Pinus sylvestris* L.) medžių Molėtų teritorijoje. Nuo mėginių buvo nuimama žievė bei susmulkinti iki 15 mm³ tūrio kubelių. Iki laboratorijos mėginiai buvo gabenami 80 km atstumu.

Išdžiovinta 5 kg žaliava atskirai (po 200–400 g) buvo vyniojama į aliuminio foliją (Saleh *et al.* 2012) bei talpinama į deginimo krosnį E5CK-T ir pirolizuojama bedeguonėmis sąlygomis:

- 450±5 °C temperatūroje 2 valandas (2,4 kg);
- 700±5 °C temperatūroje 2 valandas (2,7 kg).

Pušies pabėgių medienos mėginiai buvo surinkti iš Vilniaus geležinkelio stoties, esančios pačiame mieste (2.4 pav.).



2.4 pav. Vilniaus geležinkelio stotyje mediniai pušies pabėgiai

Tolimesniems tyrimams keturios pabėgių medienos kaladėlės, kurios kiekviena svėrė po apytiksliai 2 kg buvo toliau smulkinamos iki mažesnių kubelių.

2.3. Terminis bioanglies mėginių paruošimas

Sausinimas

Bioanglies gamybai reikalinga sausa žaliava. Pabėgių mediena džiovinama krosnyje 1 val. 105 °C temp. (Dacera and Babel 2013). Prieš ir po kaitinimo mediena pasverama elektroninėmis svarstyklėmis (0,01 g tikslumu). Po džiovinimo mediena laikoma plastikiniuose maišeliuose (Agrafioti and Bourasa 2013).

Bioanglies gamyba

Išdžiovinta pušies medienos ir medinių pabėgių žaliava buvo atskirai susukama į aliuminio foliją (Saleh *et al.* 2012) ir patalpinta į skirtingo diametro porcelianinius indelius. Vėliau viskas buvo dedama į mufelinę krosnį E5CK-T ir pirolizuojama bedeguonėmis sąlygomis:

- Esant temperatūrai 450±5 °C. nustatomas 10 °C/min kaitinimo greitis, kuris pastovus iki pasiekiant 450°C temp. Visa pirolizės procedūra trunka 2 val., kadangi toks laiko tarpas laikomas geriausiu gaminant bioanglį (Lua *et al.* 2013).
- Esant temperatūrai 700±5 °C. nustatomas 10 °C/min kaitinimo greitis, kuris pastovus iki pasiekiant 700 °C temp. Visa pirolizės procedūra trunka 2 val., kadangi toks laiko tarpas laikomas geriausiu gaminant bioanglį (Lua *et al.* 2013).

Po pirolizės bioanglies mėginiai patalpinami po garų gaubtuvu ir atvėsinti iki aplinkos temperatūros (20±3 °C). Pagaminta bioanglis pasverta ir laikyta plastikiniuose maišeliuose.

2.4. Dirvožemio fizinių ir cheminių savybių įvertinimas

– Dirvožemio pH

Dirvožemio pH nustatomas 1:1 dirvožemio: vandens suspensijoje. Pasveriamas 50 g išdžiovinto dirvožemio, kurio dalelės mažesnės nei 2 mm (išdžiovintas dirvožemio bandinys gali būti laikomas keletą mėnesių uždaroje talpose, kad tai neįtakotų pH matavimų). Jei dirvožemio bandinyje yra didesnių dalelių, dirvožemį išsijoti per specialų sietą (Dirvožemio rūgštumo...2006). Pasvertas dirvožemis supilamas į laboratorinę stiklinę. Pripilama 50 ml distiliuoto vandens. Gerai sumaišoma ir paliekama nusistovėti 30 minučių. Suspensiją suplakama kas 10 minučių per šį laikotarpį. pH-metro stiklinį elektrodą nuplaunamas distiliuotu vandeniu, nusausinamas filtriniu popieriumi ir įmerkiamas į paruoštą suspensiją (apie 3 cm gylyje). pH reikšmę galima patvirtinti, kai simbolis AR ekrane nustoja mirksėti. Išėmus pH-elektrodą iš suspensijos, jis praplaunamas distiliuotu vandeniu atliekoms skirtoje laboratorinėje stiklinėje ir atsargiai nusausinamas filtriniu popieriumi. Jei dirvožemio bandinį sudaro didelė dalis organinės medžiagos (>15 %), naudojamas 1:2 ar 1:5 dirvožemio ir vandens santykis (Motuzas 1996).

– Dirvožemio drėgnis

Vandens kiekis dirvožemyje gali būti nustatytas gravimetrine analize – remiantis dirvožemio masės skirtumu po išdžiovinimo ir prieš bei išreiškiant procentiškai sauso dirvožemio masėje (Sujetovienė 2012). Bandinys išdžiovinamas 105 °C temperatūroje iki pastovios masės, iki vadinamosios sausosios masės. Masės pokytis džiovinant atspindi dirvožemio drėgmę ir jo procentinė dalis (A %) nustatoma pagal formulę:

$$A = \frac{B-C}{B} \times 100 \quad (1)$$

Kur:

B – drėgno dirvožemio mėginio masė (g), C – sauso dirvožemio mėginio masė (g.).

– Dirvožemio tankio nustatymas

Dirvožemio tankio nustatymui naudojamas išdžiovintas 105 °C ir išsijotas dirvožemio mėginys. 100 ml cilindrinis mėgintuvėlis įdedamas į raudoną plastikinį jo pagrindą. Mėgintuvėlis pastatomas ant svarstyklių ir nustatoma 100 g (Dirvožemio drėgmės, tankio...2006). Išsijotas dirvožemio mėginys su plastikiniu semtuvėliu įberiamas į mėgintuvėlį. Dirvožemio mėginys daug kartų atsargiai kratomas mėgintuvėliu ant tvirto pagrindo tol, kol pasiekama 100 ml pažymėta riba, arba užsirašoma mėgintuvėlio parodymus. Paviršius sulyginamas be spaudimo (jei dirvožemio kiekio

neužtenka, pažymimi mėgintuvėlio parodymai). Mėgintuvėlis pastatomas ant svarstyklių ir pasveriamas.

Rezultatai apskaičiuojami pagal formules:

$$A - 100 g \{P\} = B [g] \quad (2)$$

$$D \left[\frac{kg}{dm^3} \right] = \frac{B [g]}{V [m]} \quad (3)$$

Kur:

A – nuskaitytas svoris, P – suderinimas, B – dirvožemio svoris, D – dirvožemio tankis, V – kiekis.

– Dirvožemio organinės anglies nustatymas

Organinė anglis nustatoma SSM-5000A kieto mėginio modulio Shimadzu TOV-V serijos bendrosios anglies analizatoriumi (2.5 pav.).



2.5 pav. Bendrosios organinės anglies analizatorius TOC-VCSH (Shimadzu 2011)

SSM-5000A naudojamas matuoti dirvožemį, suspensijas ir skysčius. Kieto mėginio forma, matrica, vandens kiekis gali turėti įtakos rezultatams. Anglies degimo oksidacijos reakcijos naudingumo koeficientas (TC (organinės anglies) analizė) ir anglies rūgštinimo reakcija (IC (neorganinė anglis) analizė) gali kisti priklausomai nuo mėginio tipo (Šilinskaitė 2014).

– Dirvožemio organinės medžiagos (OM) nustatymas

Dirvožemio išdeginimo (angl. loss on ignition method – LOI) metodas pagrįstas sauso (105 °C) dirvožemio kaitinimu (550±25 °C), kol pasiekama pastovi bandinio masė. Dirvožemio OM kiekis apskaičiuojamas pagal masių skirtumą prieš ir po kaitinimo (Dirvožemio organinė medžiaga 2006). Naudojamas ką tik paimtas, persijotas (<5 mm) arba orasausis, persijotas (<2 mm) dirvožemio bandinys. Prieš nustatant organinės medžiagos kiekį, dirvožemis išdžiovinamas 105 °C temperatūroje.

Nustatoma sauso dirvožemio masė (m_s – soil mass) pakaitinus dirvožemį 105 °C temperatūroje ir pasvėrus indelį su dirvožemiu 0,1 g tikslumu. Vėliau pakaitinamas porcelianinis indelis mufelinėje krosnelėje 550 °C temperatūroje 20 min., indelis atvėsinaamas ir nustatoma masė (m_t – tare mass) 0,1 g tikslumu. Pasveriamas 5–20 g (tikslumu 0,01 g) išdžiovintas (105 °C temperatūroje) dirvožemis, priklausomai nuo esančios organinės medžiagos kiekio, ir dedamas į atvėsusią mufelinę krosnį. Įkaitinama mufelinė krosnis iki 550±25 °C temperatūros, kol nusistovi pastovi masė. Bandiniai atvėsunami iki kambario temperatūros (apie 1 val.). Nustatoma indelio su bandiniu masė ($m_s + m_t$) du kartus. Pakaitinamas porcelianinis indelis mufelinėje krosnelėje 550 °C temperatūroje 20 min., indelis atvėsinaamas ir nustatoma masė (m_t – tare mass) 0,1 g tikslumu. Apskaičiuojama išdeginta masė (Δm , g) po kaitinimo, esant 550 °C temperatūrai, pagal šią formulę:

$$\Delta m = (m_s + m_t) - (m_c + m_t)m_s + m_c \quad (4)$$

Išdegintos masės kiekis atitinka dirvožemio OM ir gali būti apskaičiuotas pagal šią formulę:

$$OM (\%) = \frac{\Delta m}{m_s} \times 100 \quad (5)$$

Kur:

Δm – dirvožemio masės netekimas po kaitinimo esant 550 °C temperatūrai;

m_s – dirvožemio, išdžiovinto 105 °C temperatūroje, masė, g;

m_t – porcelianinio indelio, išdžiovinto 550 °C temperatūroje, masė, g;

m_c – dirvožemio, iškaitinto 550 °C temperatūroje, masė, g.

– Sunkiųjų metalų koncentracijos nustatymas

Sausi dirvožemio mėginiai deginami 450 °C 2,5 val. iki pelenų (LST ISO 11047). Tuomet sausi dirvožemio mėginiai (kiekvienas mėginys atsveriamas po 0,5 g.) sumaišomi su 3 ml 65 % azoto rūgštimi ir 9 ml 37 % vandenilio chlorido rūgštimi. Tirpalas patalpinamas į Milestone ETHOS apdorojimo talpyklą. Tirpalas su pelenais kaitinamas 63 minutes. Metalai iš kietos fazės pernešami į skystą dėka temperatūros, slėgio ir stipriai rūgščios terpės. Po proceso gautas tirpalas kolboje prafiltruojamas ir atskiedžiamas su dejonizuotu vandeniu iki 50 ml. Kolba uždaroma su plastikiniu arba stikliniu kamščiu ir turinys sukratomas. Po filtracijos sunkiųjų metalų kiekis įvertinamas naudojantis FAAS (Pundytė *et al.* 2011).

2.5. Bioanglies savybių įvertinimas

– Bioanglies išeiga

Bioanglies išeiga (BI) įvertinama pagal mėginių svorius prieš ir po pirolizės (Mendez *et al.* 2013):

$$BI = \frac{w_2}{w_1} \times 100, \% \quad (6)$$

Kur,

w_1 – sausos žaliavos svoris prieš pirolizę, g.

w_2 – bioanglies svoris, g.

– Peleningumas

2 g. išdžiovintos žaliavos įdedama į tigli. Pirma, pasveriamas tuščias tiglio (wc), o po to - tiglio su žaliava (w_1). Po to, tiglio su 2 g. žaliava kaitinama mufelinėje krosnyje 600 °C temperatūroje 2,5 val. iki susidarant pelenams. Po kaitinimo pelenai atvėsunami. Tiglio su pelenais (w_2) taip pat pasveriami. Remiantis svorių rezultatais pelenų kiekis apskaičiuojamas remiantis formule (ASTM D2216-98):

$$Peleningumas = \frac{w_2 - wc}{w_1 - wc} \times 100, \% \quad (7)$$

Kur:

wc - tuščio tiglio svoris, g;

w_1 - tiglio su žaliavos mėginiu svoris, g;

w_2 – tiglio su pelenais svoris.

– Piltinis tankis

Piltinio tankio įvertinimas remiasi sausąja mase ir tūrio santykiu naudojant standartinę įvertinimo talpyklą (Pečkytė 2015).

– Bioanglies pH

pH vertė įvertinama remiantis stiklinės membranos elektrodo metodu, esant bioanglies ir dejonizuoto vandens santykiui 1:5. Kratant 1 val. bioanglies mišinį ir leidžiant vandeniui nusistovėti 1 val., bioanglies mėginių pH vertė gaunama naudojant Mettler Toledo SevenMulti phmetrą (Pundyte *et al.* 2011).

– **Bendras anglies kiekis, C (%)**

Bendras anglies kiekis nustatomas naudojant bendrosios organinės anglies analizatorių TOC-V 900 °C temperatūroje (Vaitkute *et al.* 2010).

– **Sunkiųjų metalų kiekis**

Sunkiųjų metalų koncentracija bioanglyje įvertinama naudojantis liepsnos atominės absorbcijos spektrometru (FAAS) (Agrafioti *et al.* 2012). Bendroji sunkiųjų metalų koncentracija įvertinama po apdorojimo proceso. Sausi bioanglies mėginiai deginami 450 °C 2,5 val. iki pelenų. Tuomet sausi bioanglies pelenų mėginiai (kiekvienas mėginys buvo atsvertas po 0,5 g.) sumaišomi su 3 ml 65 % azoto rūgštimi ir 9 ml 37 % vandenilio chlorido rūgštimi. Tirpalas patalpinamas į Milestone ETHOS apdorojimo talpyklą. Tirpalas su bioanglies pelenais kaitinamas 63 minutes. Metalai iš kietos fazės pernešami į skystą dėka temperatūros, slėgio ir stipriai rūgščios terpės. Po proceso gautas tirpalas kolboje prafiltruojamas ir atskiedžiamas su dejonizuotu vandeniu iki 50 ml. Kolba uždaroma su plastikiniu arba stikliniu kamščiu ir turinys sukratomas. Po filtracijos sunkiųjų metalų kiekis įvertinamas naudojantis FAAS (Pundytė *et al.* 2011).

– **Katijonų mainų geba (KMG)**

KMG įvertinama naudojant amonio acetato metodą (Nguyen and Lehmann 2009). 25 g bioangliai, po kratymo su 125 ml 1 M amonio acetato tirpalu, leidžiama nusistovėti per naktį. Bioanglis patalpinama į filtravimo popierių, esantį Buchner piltuvėlyje. Bioanglis palengva 4 kartus praplaunama su 25 ml amonio acetatu. Eliuatas pašalinamas ir bioanglis praplaunama su 8 skirtingais 95 % CH₃CH₂OH tirpalais tam, kad būtų galima pašalinti prisotinto tirpalo perteklių. Adsorbuotas NH₄ išgaunamas šarminant bioanglį su 1 M KCl. Bioanglis pašalinama ir eliuatas perpilamas į tūrinę kolbą praskiedžiant su 250 ml KCl. NH₄-N koncentracija įvertinama KCl ekstrakto kolorimetriniu metodu (Jeong *et al.* 2013). Taip pat NH₄-N įvertinamas originaliame (tuščiame) KCl ekstrakcijos tirpale, kad būtų galima įvertinti galimą užteršimą amonio acetatu šiame reagentu.

Katijonų mainų geba apskaičiuojama remiantis lygtimi:

$$KMG = \frac{NH_4-N_{ekstrakte} - NH_4-N_{tuščiamėginyje}}{14} \quad (8)$$

Kur:

KMG – katijonų mainų geba, cmol/kg;

NH₄-N_{ekstrakte} – amonio jonų koncentracija ekstrakto, mg N/L;

NH₄-N_{tuščiamėginyje} – amonio jonų koncentracija tuščiame mėginyje, mg N/L.

2.6. Inkubacinis tyrimas

Inkubacinis tyrimas skirtas paskesnių dirvožemio cheminių ir fizinių savybių įvertinimui. Plastikinis 1000 cm³ vazonas pripildomas 200 g. mišinio ir uždengiamas perforuota danga tam, kad būtų galima sumažinti vandens garavimą bei užtikrinant dujų mainus bei inkubuojama 20±1 °C 28 dienoms tamsoje (Houben *et al.* 2013). Vazone, mišinys uždengiamas 2 cm storio polimerų granulių sluoksniu tam, kad būtų galima išvengti potencialios vandens stagnacijos bei anoksinių sąlygų vystymosi. Viso eksperimento metu išlaikoma 75 % mišinių vandens išlaikymo geba liejant vandeniu bei sveriant vazonus kiekvieną savaitę. Kiekvieną tiriamąjį mėginį sudaro trys pakartotini mėginiai.

Po 1 val., 7, 14, 21 ir 28 dienų iš kiekvieno mėginio paimama po 2,5 g. dirvožemio CaCl₂ (0,01 M) ekstrakcijai (Houba *et al.* 2000). Mėginiai perkeliama į polipropileno centrifugacijos vamzdelį, į kurį pridedama 25 ml 0,01 M CaCl₂ tirpalo bei kratoma 2 valandas 20 °C temperatūroje. Po kratymo įvertinama suspensijos pH (pH-CaCl₂) ir ekstraktas atskiriamas nuo kietų nuosėdų jį centrifuguojant 3000g 15 minučių. Sunkiųjų metalų koncentracija ekstrakto įvertinama naudojantis FAAS. Aptikimo riba Cd siekia 0,5 µL⁻¹, o Zn ir Pb 2 µL⁻¹. Kiekvieno mėginio rinkimo dieną įvertinama dirvožemio sausoji masė (kaitinama 105 °C temp.).

2.7. Išplovimo tyrimai

Mėginių paruošimas. Darbe naudojama 5 cm diametro maža kolonėlė ir laboratoriniai mėginiai paruošiami iš 200 ml dirvožemio, sumaišyto su skirtingu pušies medienos bioanglies santykiu (1/5; 1/10; 1/20) bei pušies medienos (2,7 kg) pabėgių bioanglies, pagamintos 450 ir 700 °C temperatūroje. Pirmas išplovimas iš dirvožemio ir pušies medienos mišinio, santykiu (1/5). Antrasis – iš dirvožemio ir pušies medienos mišinio, santykiu (1/10). Trečiasis – iš dirvožemio ir pušies medienos bioanglies mišinio, santykiu (1/10). Ketvirtasis – iš pušies medienos pabėgių bioanglies, pagamintos 450 °C temperatūroje. Penktasis - iš pušies medienos pabėgių bioanglies, pagamintos 700 °C temperatūroje.

Laboratoriniai mėginiai laikomi uždaruose paketuose.

Tam, kad įvertinti S/K santykį, matuojama dirvožemio mišinio sausoji masė. Remiantis metodologija, kuri yra apibūdinta prEN 14346, sausoji masė (w_{dr}) įvertinama kaitinant dirvožemį 105 °C ± 5 °C ir apskaičiuojama remiantis lygtimi:

$$W_{dr} = \frac{m_d \times 100}{m_r}, \% \quad (9)$$

Kur:

W_{dr} – sauso dirvožemio (bioanglies) liekanos, %;

m_d – dirvožemio (bioanglies) masė prieš sausinimą, g;

m_r – dirvožemio (bioanglies) masė po sausinimo, g.

Kuomet kolonėlė užpildoma dirvožemio mišiniu ir bioanglimi, kolonėlė prisotinama vandeniu naudojant hidrostatinį spaudimą. Įsotinimas sustabdomas, kuomet kolonėlė su bioanglies mėginiu pilnai prisotinama.

Proceso pusiausvyrai įgyti, kolonėlė su prisotintu dirvožemiu paliekama 3 dienoms. Po 3 dienų sistema iki galo subalansuojama ir paruošiamas hidrostatinis slėgis. Nustatomas 15 ± 2 cm tekėjimo greitis per tuščią kolonėlę per dieną ir įvertinamas lygtimi:

$$\omega = v_l \times \pi \times d^2 \times 0.0104 \quad (10)$$

Kur:

ω - tikrasis išplovimo greitis, ml/h;

v_l – išplovimo greitis tuščioje kolonėlėje cm/dieną;

d – kolonėlės diametras, cm.

Tam, kad kontroliuoti išplovimo procesą, surenkamas pirmasis eliuato mėginys. Įvertinamas eliuato pH.

Nutekėjimo žarnelė prijungiama prie eliuato surinkimo butelio. Paleidžiama hidrostatinio slėgio ir eliuato mėginių surinkimo sistema. Pirmasis eliuatas (praėjęs per kolonėlę su bioanglimi) paimamas, kuomet eliuato tūris pasiekia: $(0,1 \pm 0,02) \times$ tyrimo porcijos masė (m_0). Antrasis eliuato mėginys surenkamas butelyje. Remiantis skirtingais frakcijų tūriais surenkami visi septyni eliuatai ir įvertinamas pH. Kiekvieno eliuato pH įvertinamas iš kart po surinkimo.

Tyrimo, perkoliuojant atliekas vienakrypte srove, tyrimo procedūra

Tyrimo, perkoliuojant atliekas vienakrypte srove testas atliekamas esant tam tikrai laboratorijos temperatūrai. Atlikimo priemonės (kolonėlės, kurios pripildomos bioanglimi, filtrai, žarnelės, buteliukai ir kt.) praplaunami distiliuotu vandeniu. Tuščia kolonėlė pasverama 1 g tikslumu.

Sumontuojama sekcijos apačia, įrengiant filtruojamąją plokštelę ir filtru kolonėlėje. Po to kolonėlė užpildoma dirvožemio mišiniu (bioanglimi) iki 30 ± 5 cm aukščio. Kolonėlė pripildoma gerai smulkinta medžiaga ir pasverama 1 g tikslumu.

Dirvožemio (bioanglies) sausoji masė įvertinama remiantis lygtimi:

$$m_0 = \frac{m \times w_{dr}}{100}, \% \quad (11)$$

Po surinkimo pažymimas laikas ir eliuato kiekis. Remiantis šiais duomenimis įvertinamas L/S santykis. Po eliuatų surinkimo, eliuatai suskirstomi į mėginius sunkiųjų metalų kiekio įvertinimui. Sunkiųjų metalų kiekis eliuatuose apskaičiuojamas lygtimis:

$$U_i = (V_i \times c_i) m_0 \quad (12)$$

Kur:

U_i – sunkiųjų metalų, esančių eliuate, kiekis mg/kg;

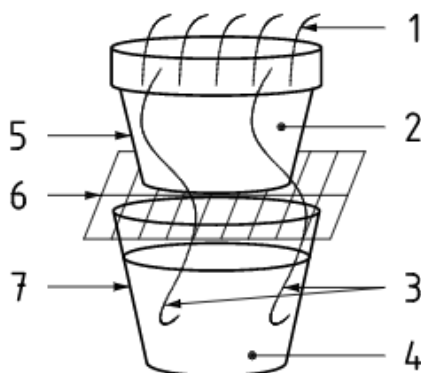
V_i – kiekvieno eliuato tūris, l;

c_i – sunkiųjų metalų koncentracija eliuate, mg/l;

m_o – dirvožemio (bioanglies) masė kolonėlėje.

2.8. Augalų eksperimentai

Substratai vazonų tyrimams ruošiami sumaišius 1/5, 1/10 ir 1/20 santykiais pasirinktos bioanglies su nuotekų filtracijos laukų dirvožemiu ($g\ 100\ g^{-1}$, sausoji masė) (Wagner 2014). Vazonai turėtų būti pagaminti iš neporingo plastiko arba glazūros. Mišiniai palengva homogenizuojami naudojant besisukantį apie ašį maišytuvą. Kiekvieno substrato pH įvertinamas pagal dirvožemio pH matavimus. $290\ cm^3$ (7,5 cm diametro (arba 8,5–9,5 cm diametro, kaip nurodyta ISO-11269 standarte) vazonai pripildomi 200 g substrato (atitinkamai 158 g. sausosios masės). Remiantis Kalsch *et al.* (2006) $500\ cm^3$ vazonų tūris yra tinkamas auginti 8 augalus (kiekviename vazone) nuo septynių iki aštuonių savaičių. Vazonų apačioje patiesiamas filtravimo popierius tam, kad nebūtų parandama substrato. Drėgmės palaikymui per visą substratą iki apačios nuleidžiamos 1–2 stiklinio pluošto virvelės (1 mm diametro). Dėl virvelės įtvirtinimo vazono dugne turėtų būti mažiausiai viena skylė. Tam, kad būtų galima išvengti maistingųjų medžiagų ir teršiančių medžiagų išsiplovimo iš vazonų, vandens kiekis turėtų būti ribojamas (pvz.: $<0,5\ l$ kiekvienam vazonui). Vazonai turėtų būti vizualiai tikrinami dėl pakankamo vandens kiekio, reikalingo išlaikyti tinkamas augimo sąlygas. Dirvožemio drėgmės kiekis neturėtų būti koreguojamas vazonus liejant ir iš naujo sveriant, tačiau turėtų būti išlaikomas procentaliai pastovus ir artimas maksimaliai dirvožemio vandens išlaikymo gebai (80 % sėjamajai avižai). Jei yra būtinybė, vandens praradimas vazonuose kompensuojamas trąšų tirpalu. Kiekvienas vazonas pastatomas į iki 4 cm aukščio vandens pripildytą indą (2.8 pav).



2.8 pav. Savidrėkinimo sistema (1 – augalų sėklos; 2 – dirvožemis; 3 – stiklinio pluošto virvelė; 4 – trąšų tirpalas (rekomenduotins – Flory 9); 5 – plastikinis vazonas; 6 – vielinis tinklelis; 7 – stiklinis vazonas

Vazonai laikomi dirbtinių klimatinių sąlygų kambaryje 23 ± 3 °C temperatūroje, kuriame palaikoma 16 valandų dirbtinė šviesa (esant mažiausiai 7000 lx šviesos intensyvumui), o 8 valandas – tamsa. Kambaryje turėtų būti palaikoma tinkama vetliliacija, kad būtų galima išvengti taršos garuojančiais teršalais. Vandens indai reguliariai papildomi. Tam, kad būtų galima išvengti netolygaus apšvietimo, temperatūros, drėgmės ir ventiliacijos poveikio, tiriamieji vaznai turėtų būti atsitiktinai perstatomi reguliariais intervalais mažiausiai du kartus į savaitę. Turėtų būti registruojama inkubacinio kambario temperatūra ir drėgmė trumpais (<1 val.) arba nuolatiniiais intervalais. Sėjamoji aviža (*Avena sativa* L.) yra rekomenduojamas kaip vienaskiltis augalas teršalų poveikio dirvos augalijai nustatymui (ISO 11269-2:2012). Sėjamoji aviža gali augti tiek smėlėtame, tiek molingame dirvožemyje, esant įvairiai dirvožemio drėgmei ir dirvožemio pH variacijai nuo 5,0 iki 7,5. Prieš sodinimą sėjamosios avižos sėklos gali būti pasirinktos atsižvelgiant į svorį. Atsisakant labai lengvų ir sunkių sėklų galima sumažinti padidėjusią variaciją tarp išaugintų augalų svorių. Į kiekvieną vazoną pasodinama po 10 sėjamosios avižos (*Avena sativa* L.) sėklų. Po 10 dienų augalų skaičius sumažinamas iki 3 kiekviename vazone.

2.9. Augalų fizinių ir cheminių savybių įvertinimas

Po 35 dienų nupjaunami ūgliai ir iškart nustatomas šviežiosios masės svoris. Augalai perplaunami dejonizuotu vandeniu ir džiovinami 60 °C temperatūroje 24 valandas sausosios masės svorio nustatymui (Wagner 2014). Kiekvieną tiriamąjį substratą sudaro trys pakartojimai. Galiausiai įvertinama sunkiųjų metalų koncentracija (mg/kg) sausojoje augalų masėje naudojant mineralizacijos metodą. Mineralizacijos procesą sudaro kiekvieno mėginio (po 50 mg kiekvienam) maišymas su 3 ml HNO₃ (65 %) ir 9 ml HCl; iš karto mėginiai patalpinami į specialius indelius ir vėliau – į Ethos 900 Milestone Microwave aparatą ir kaitinama 43 minutes. Gauti tirpalai perpilami į 50 ml buteliukus ir papildoma su dejonizuotu vandeniu iki 50 ml ribos (Butkus, Baltrėnaitė 2007).

2.10. WHAM modeliavimas

Bioprieinamos metalų (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) formos pasiskirstymas eliuatuose, gautuose išplovus dirvožemio ir bioanglies mišinius, apskaičiuojamas naudojant WHAM7 modeliavimą skysčiuose. Įvesties duomenims naudojamos pH, ištirpusi organinė anglis ir metalų koncentracijos (Mancinelli *et al.* 2015). Metalų koncentracijos tirpioje formoje įvertinamos kaip bendra ištirpusi metalų koncentracija. Metalų surišimą su ištirpusia organine medžiaga (IOM) apibūdina metalų sukibimas su rūgštinėmis grupėmis (huminiėmis (HA) ir fulvinėmis (FA) rūgštimis). IOM turi rišančių savybių dėl to, kad yra sudaryta iš 50 % anglies. Apskaičiuotos metalų koncentracijos „skystoje fazėje“, kaip yra nurodyta WHAM, yra laikomos kaip tirpios. Jos įeina į tikrąjį tirpalą ir metalai koloidinės fazės difuziniuose sluoksniuose (FA). Modelio išvesties duomenys analizuojami tam, kad

būtų galima gauti rezultatus apie judrių metalų formų pasiskirstymą: laisvų metalų jonų frakcijos santykis su bendra ištirpusių metalų koncentracija.

2.11. Statistinė analizė

Statistinei analizei skirtingų analizuojamų imčių rezultatų vidurkių palyginimui atlikti naudojama vienakryptė ANOVA analizė (normalinis pasiskirstymas ir homoskedatiškumas) ir Fišerio testas ($p < 0,05$) daugybinių imčių palyginimui (Houben *et al.* 2013). Porinių imčių palyginimas tarp paveiktų dirvožemių ir kontrolės atliekamas naudojant Student t-testą. Ryšiai tarp parametrų įvertinami naudojant Pearson koreliacijos koeficientą (r).

2.12. II dalies apibendrinimas

1. PTE užterštas dirvožemis buvo surinktas iš Molainių buvusių nuotekų filtracijos laukų teritorijos. Pušies (*Pinus sylvestris* L.) medienos biomasės mėginiai buvo surinkti iš potencialiai švarios teritorijos Vilniaus mieste, pietrytiniame Lietuvos regione. Pušies pabėgių medienos mėginiai buvo surinkti iš Vilniaus geležinkelio stoties, esančios pačiame mieste;
2. Pušies medienos ir medinių pabėgių mėginiai buvo deginami 450 °C ir 700 °C temperatūroje 2 valandoms E5CK-T mufelinėje krosnyje;
3. Remiantis Europiniu Bioanglies Sertifikatu buvo tirtos šios bioanglies savybės: produktyvumas, peleningumas, piltinis tankis, organinės anglies kiekis, pH, sunkiųjų metalų koncentracija ir katijonų mainų geba. Taip pat buvo tirtos šios buvusių filtracijos laukų dirvožemio savybės: pH, drėgnumas, sausasis tankis, organinės anglies kiekis, organinės medžiagos kiekis ir sunkiųjų metalų koncentracija;
4. Inkubacinio tyrimo metu CaCl_2 būdu gautos PTE koncentracijos dirvožemio mišiniuose leidžia įvertinti bioanglies poveikį potencialiai toksiškų elementų imobilizacijai. CaCl_2 ekstrakcija teikia informaciją apie dirvožemio tirpalą ir metalų mainų formas ir gali būti laikoma metalų tirpumo, bioprieinamumo ir mobilumo dirvožemyje indikatoriumi. Plastikinis vazonas pripildomas 200 g. mišinio ir uždengiamas perforuota danga tam, kad būtų galima sumažinti vandens garavimą bei užtikrinant dujų mainus bei inkubuojama 20 ± 1 °C 28 dienoms tamsoje. Po 1 val., 7, 14, 21 ir 28 dienų iš kiekvieno mėginio paimama po 2,5 g. dirvožemio CaCl_2 (0,01 M) ekstrakcijai. Po kratymo įvertinama suspensijos pH (pH- CaCl_2) ir sunkiųjų metalų koncentracija ekstraktoje įvertinama naudojantis FAAS;
5. Darbe buvo naudojamas išplovimo testas – tyrimas, perkoliuojant atliekas vienakrypte srove (LST CEN/TS 14405). Metodus yra tinkamas potencialiai toksiškų elementų išsiplovimui iš atliekų. Gauti eliuatai gali būti toliau vertinami dėl fizinių ir cheminių savybių. Galima nustatyti eliatų S/K santykį, potencialiai toksiškų elementų sudėtį, taip pat ir parametrus, turinčius įtakos pH, temperatūrai ir kt. Išplovimo testai leidžia nustatyti kaip bioanglis išlaiko arba išplauna potencialiai toksiškus elementus ir kokia gali būti rizika aplinkai.
6. Vazonų tyrimas atliekamas tam, kad būtų galima įvertinti bioanglies poveikį PTE bioprieinamumui. Vazonų tyrime po 35 dienų nupjaunami sėjamosios avižos (*Avena sativa* L.) ūgliai ir iškart nustatomas šviežiosios masės svoris. Augalai perplaunami dejonizuotu vandeniu ir džiovinami 60 °C temperatūroje 24 valandas sausosios masės svorio nustatymui. Galiausiai įvertinama sunkiųjų metalų koncentracija (mg/kg) sausojoje augalų masėje naudojant mineralizacijos metodą.

3. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI

3.1. Skirtingų bioanglies tipų fizinių cheminių savybių apibūdinimas

Šiame darbe pušies medienos ir pušinių pabėgių bioanglies mėginių išeiga sumažėjo nuo 27,34 %–15 % iki 21,64 %–11,81 %, kuomet pirolizės temperatūra didėjo nuo 450 iki 700 °C (3.1. lentelė). Panaši bioanglies išeigos priklausomybė nuo didėjančios pirolizės temperatūros tendencija buvo gauta ir Gaio ir kitų (2014) tyrime, kai kviečių, kukurūzų šiaudų ir žemės riešutų kevalų bioanglies mėginių išeiga sumažėjo nuo 36,8 %–32,4 % iki 25,8–22,8 % pirolizės temperatūrai didėjant nuo 400 iki 700 °C. Tai lėmė didesnis lakių junginių praradimas esant aukštesnėms pirolizės temperatūroms (Novak *et al.* 2009). Apibendrinant galima teigti, kad žema pirolizės temperatūra lemia didesnę bioanglies išeigą ir labiau praturtintą lakiais junginiais kompoziciją nei lyginant su aukštomis pirolizės temperatūromis (Jindo *et al.* 2014). Didelis lignino kiekis žaliavos biomasėje lemia bioanglies išeigos didėjimą (Amonette and Joseph 2009).

Bioanglis, turinti mažiau pelenų yra mažiau energetiškai efektyvi. Kita vertus, kai yra kalbama apie augalų augimą, pelenai laikomi kaip patraukli mineralinė medžiaga, jei juose esantys potencialiai toksiškų elementų kiekiai neviršija priimtų aplinkosauginių standartų. Kartais pelenai panaudojami žemės ūkyje. Turint tikslą izoliuoti dirvožemyje esančią anglį ar sukurti organinį dirvožemio gerintoją, bioanglies tipai turėtų turėti mažiau pelenų ir kiek įmanoma daugiau anglies (Char Team 2015).

3.1 lentelė. Skirtingų bioanglies tipų fizinės ir cheminės savybės

Bioanglies tipas	Pirolizės temperatūra, °C	Išeiga, %	Peleningumas, %	Piltinis tankis, g/cm ³	pH vertė	Bendroji organinė anglis C, %	Katijonų mainų geba, cmol/kg
Pušies mediena	450	27,34±0,13	26,95±1,7	0,22±0,01	7,3±0,11	86,48±0,54	0,48±0,12
Pušies mediena	700	15±2,46	30,91±2,02	0,27±0,01	8,36±0,02	93,01±0,99	2,07±1,26
Pušiniai pabėgiai	450	21,64±1,12	23,84±1,09	0,19±0,004	6,63±0,99	80,92±0,93	0,77±0,3
Pušiniai pabėgiai	700	11,81±1,94	23,97±2,04	0,15±0,003	7,87±0,13	89,91±0,86	0,11±0,09

Pelenai, mineralinė medžiaga, varijavo nuo 23,25 % iki 23,97 % pušies medienos bioanglies tipų atveju ir nuo 26,95 % iki 30,91 % pušinių pabėgių bioanglies tipų atveju ir didėjo kartu su didėjančia bioanglies pirolizės temperatūra. Panašų bioanglies tipų peleningumo didėjimo nuo pirolizės

temperatūros rezultata gavo ir Mukherjees ir kiti (2010), kuomet buvo pirolizuota ąžuolo (*Quercus lobata*), pušies (*Pinus toeda*) medienos ir ganyklų žolės (*Tripsacum floridanum*) biomasė 400 ir 650 °C temperatūroje. Bioanglies peleningumas didėja didėjant pirolizės temperatūrai daugiausiai dėl didėjančios mineralų ir organinių degimo atliekų koncentracijos (Cao and Harris 2010). Bioanglies peleningumo didėjimo didėjant pirolizės temperatūrai tendencija yra panaši skirtinguose bioanglies tipuose, pagamintuose tiek iš pušies medienos, tiek ir iš gyvulių mėšlo (Chen *et al.* 2008).

Pušies medienos bioanglies tipų pH didėjo nuo 7,3 iki 8,36, o medinių pabėgių bioanglies atveju – nuo 6,63 iki 7,87 didėjant pirolizės temperatūrai. Bioanglių pH vertė didėjo didėjant pirolizės temperatūrai veikiausiai dėl santykinų nepirolizuotų neorganinių elementų koncentracijų, kurios jau būna pradinėje žaliavoje (Novak *et al.* 2009). Pušies bioanglies pH-KCl didėjo didėjant pirolizės temperatūrai (450–650 °C) nuo 6,7 iki 7,7 (Nelissen *et al.* 2014).

Bendras anglies kiekis visuose bioanglies tipuose didėjo didėjant pirolizės temperatūrai (450–700 °C). Bendras anglies kiekis pušies medienos bioanglies atveju varijavo nuo 86,48 % iki 93,01 %, o tuo tarpu pušinių pabėgių atveju nuo 80,92 % iki 89,91 %. Visi bioanglies tipai atitinka Europinio Bioanglies Sertifikato standartus dėl bendrojo anglies kiekio, tai yra viršija daugiau nei 50 % C_{tot}. Visi bioanglies tipai atitinka kriterijų, kad pirolizuotų anglies tipų bendras organinės anglies kiekis kinta nuo 5 % iki 95 % priklausomai nuo naudojamos temperatūros ir proceso temperatūros. Pirolizuota organinė medžiaga su žemesniu nei 50 % anglies kiekiu klasifikuojama kaip pirogeninė karbonatinga medžiaga (European Biochar... 2016).

Katijonų mainų geba yra medžiagos geba išlaikyti teigiamo krūvio katijonus ir šiame tyrime bioanglies tipų KMG vertės reikšmingai skyrėsi tiek tarp skirtingų žaliavų, tiek tarp skirtingų pirolizės temperatūrų. Pušies medienos atveju, didėjant pirolizės temperatūrai nuo 450 iki 700 °C bioanglies tipų katijonų mainų geba taip pat didėjo (nuo 0,48 iki 2,07 cmolc/kg). Panaši tendencija gauta ir kitame tyrime (Nelissen *et al.* 2014), kuomet pušies bioanglies KMG didėjo (38,6–68,8 cmolc/kg) didėjant pirolizės temperatūrai nuo 450 iki 650 °C. Tai patvirtina ir kitų tyrėjų išvados, kad bioanglies tipų

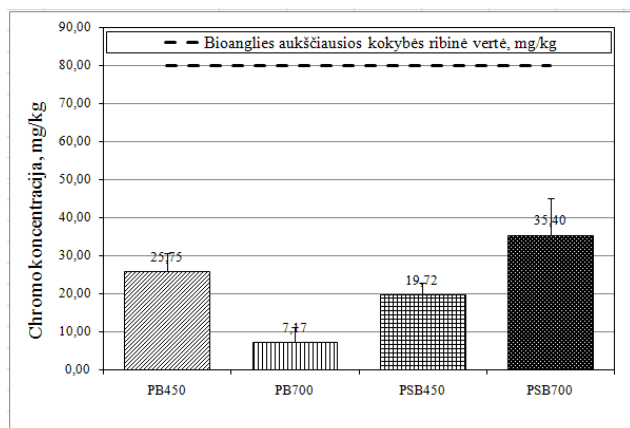
KMG auga didėjant pirolizės temperatūrai (Gaskin *et al.* 2008). Tuo tarpu priešinga tendencija buvo gauta medinių pabėgių bioanglies tipų atveju. Šio tyrimo rezultatai parodė, kad didėjant pirolizės temperatūrai (450–700 °C) bioanglies KMG mažėjo (atitinkamai 0,77–0,11). Ši bioanglies KMG kitimo tendencija priklausomai nuo pirolizės temperatūros sutampa su kitu tyrimu (Gai *et al.* 2014), kuriame KMG kitimo kartu su pirolizės temperatūra tendencija buvo panaši visiems bioanglies tipams, pagamintiems iš visų žaliavų (kviečių, kukurūzų šiaudų, žemės riešutų kevalų). Visi bioanglies tipai, pirolizuoti 400 °C ir 500 °C temperatūroje turėjo didesnę KMG, nei tie, kurie buvo pagaminti 600 °C ir 700 °C temperatūroje (Gai *et al.* 2014). Lyginant su vienu tyrimu (Komkienne and Baltrenaite 2014), pušies medienos bioanglies, pagamintos 450 °C temperatūroje, KMG buvo 7,1 karto žemesnė nei

šiam tyrimui gautos, o 700 °C temperatūros bioanglies atveju, KMG buvo panašus – tik 1,16 karto žemesnė. Panašūs rezultatai buvo gauti ir kitame tyrime (Crombie *et al.* 2014), kuomet aukščiausio poveikio temperatūra varijavo nuo 350 °C iki 650 °C, bioanglies KMG didėjo nuo 450 °C iki 550 °C vertinant abi žaliavas (pušies medienos pjuvenas ir kviečių šiaudus) bei abu kaitinimo greičius (5 °C/min ir 100 °C/min). Tačiau kuomet aukščiausia kaitinimo temperatūra pakilo iki 650 °C, visų mėginių KMG sumažėjo ko gero dėl sumažėjusio paviršiaus ploto. Kuomet aukštesnėse pirolizės temperatūrose bioanglies struktūra tampa aromatingesnė, yra parandama daugiau rūgštinių paviršiaus funkcinių grupių, kurios keičia bioanglies krūvį ir dėl to kinta maistmedžiagų išlaikymo geba katijonams ir anijonams.

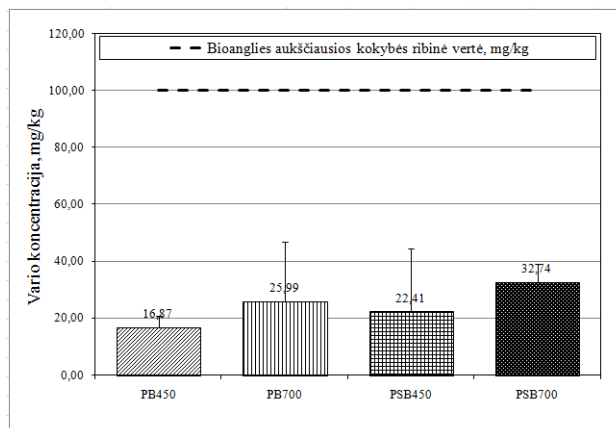
Remiantis Europiniu Bioanglies Sertifikatu (EBC), turėtų būti išlaikomos bioanglies ribinės vertės dėl potencialiai toksiškų elementų kiekių. Maksimalias vertes sunkiesiems metalams – pagrindinės bioanglies kokybės lygiui - aprašo Vokietijos įstatymas dėl dirvožemio apsaugos (Bundes-Bodenschutzverordnung) ir aukščiausios kokybės lygiui – Šveicarijos cheminių medžiagų rizikos mažinimo įstatymas. Atitinkamos ribinės vertės siejasi su bioanglies bendra sausąja mase (DM):

Pagrindinė kokybė: Pb<150 mg/kg DM; Cd<1,5 mg/kg DM; Cu<100 mg/kg DM; Ni<50 mg/kg DM; Hg<1 mg/kg DM; Zn <400 mg/kg DM; Cr<90 mg/kg DM.

Aukščiausia kokybė: Pb<120 mg/kg DM; Cd<1 mg/kg DM; Cu<100 mg/kg DM; Ni<30 mg/kg DM; Hg<1 mg/kg DM; Zn<400 mg/kg DM; Cr<80 mg/kg DM.



3.11 pav. Chromo koncentracija pušies medienos ir medinių pabėgių bioanglies tipuose (n=9)

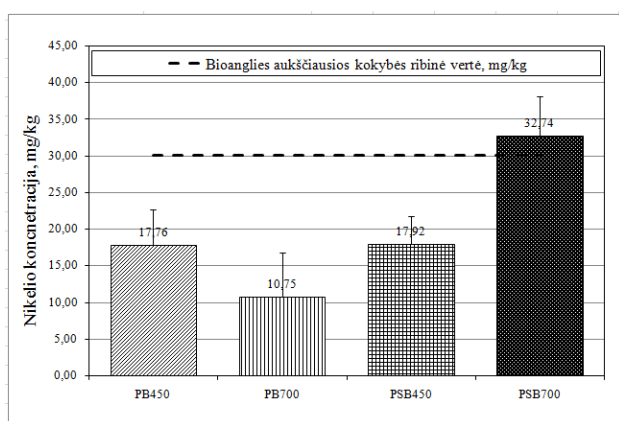


3.12 pav. Vario koncentracija pušies medienos ir medinių pabėgių bioanglies tipuose (n=9)

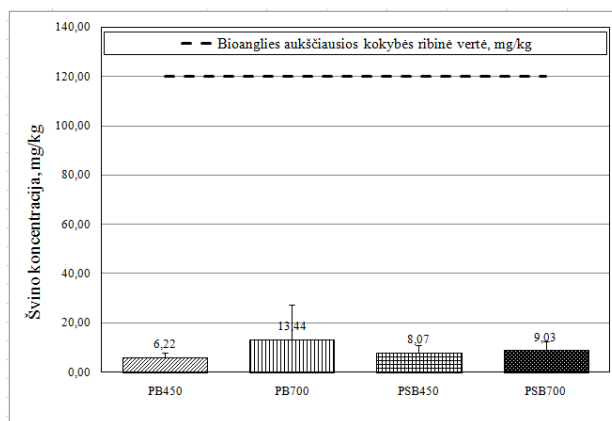
Cr koncentracija pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo 71 % aukštesnė nei pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 700 °C temperatūroje (3.11 pav.). Tuo tarpu Cr koncentracija medinių pabėgių bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo 44,3 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintoje bioanglyje. Cr koncentracijos pušies medienos bioanglies tipuose siekė 25,75 mg/kg ir 7,47 mg/kg (450 ir 700 °C temperatūra), o medinių pabėgių bioanglies atveju Cr koncentracija siekė 19,72 mg/kg ir 35,4 mg/kg. Visi bioanglies tipai buvo

daugiau nei 2 kartus žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą chromui (Cr<80 g/t).

Cu koncentracija pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo 35,1 % žemesnė nei pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 700 °C temperatūroje (3.12 pav.). Panašiai Cu koncentracija medinių pabėgių bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo 31,6 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintoje bioanglyje. Cu koncentracijos pušies medienos bioanglies tipuose siekė 16,87 mg/kg ir 25,99 mg/kg (450 ir 700 °C temperatūra), o medinių pabėgių bioanglies atveju Cu koncentracija siekė 22,41 mg/kg ir 32,74 mg/kg. Visi bioanglies tipai buvo daugiau nei 3 kartus žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą variui (Cu<100 g/t).



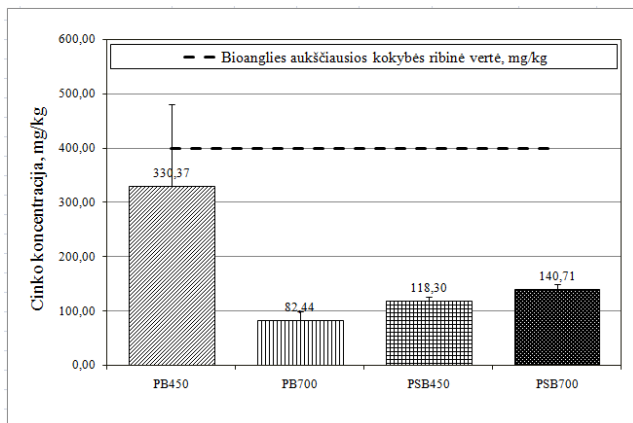
3.13 pav. Nikelio koncentracija pušies medienos ir medinių pabėgių bioanglies tipuose (n=9)



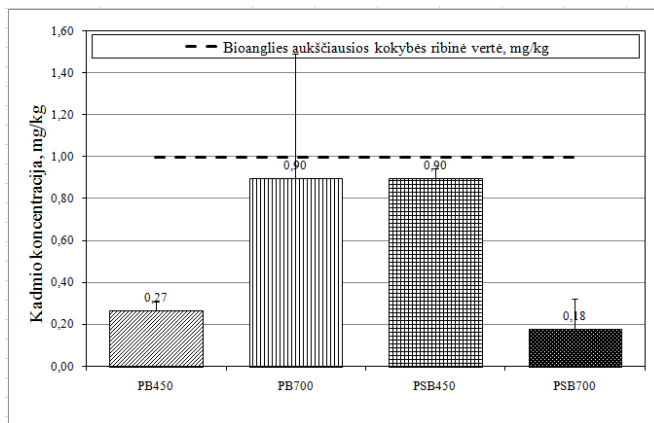
3.14 pav. Švino koncentracija pušies medienos ir medinių pabėgių bioanglies tipuose (n=9)

Ni koncentracija pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo 39,5 % aukštesnė nei pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 700 °C temperatūroje (3.13 pav.). Priešinga tendencija buvo stebima medinių pabėgių bioanglies atveju, kadangi Ni koncentracija bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje, buvo 45,3 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintoje bioanglyje. Ni koncentracijos pušies medienos bioanglies tipuose siekė 17,76 mg/kg ir 10,75 mg/kg (450 ir 700 °C temperatūra), o medinių pabėgių bioanglies atveju Cu koncentracija siekė 17,92 mg/kg ir 32,74 mg/kg. Trys bioanglies tipai (450 ir 700 °C temp. pušies medienos bioanglies tipai ir 450 °C temp. pušinių pabėgių bioanglis) atitiko aukščiausią bioanglies kokybę (Ni<30 g/t), o viena bioanglies rūšis (700 °C temp. pušinių pabėgių bioanglis) atitiko pagrindinę bioanglies kokybę (Ni<50 g/t).

Pb koncentracija pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo 53,8 % žemesnė nei pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 700 °C temperatūroje (3.14 pav.). Tuo tarpu Pb koncentracija medinių pabėgių bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo nežymiai (10,7 %) žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintoje bioanglyje. Pb koncentracijos pušies medienos bioanglies tipuose siekė 6,22 mg/kg ir 13,44 mg/kg (450 ir 700 °C temperatūra), o medinių pabėgių bioanglies atveju Cu koncentracija siekė 8,07 mg/kg ir 9,03 mg/kg. Visi bioanglies tipai buvo daugiau nei 8 kartus žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą švinui ($Cu < 120 \text{ g/t}$).



3.15 pav. Cinko koncentracija pušies medienos ir medinių pabėgių bioanglies tipuose (n=9)



3.16 pav. Kadmio koncentracija pušies medienos ir medinių pabėgių bioanglies tipuose (n=9)

Zn koncentracija pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo 75,1 % aukštesnė nei pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 700 °C temperatūroje (3.15 pav.). Tuo tarpu Zn koncentracija medinių pabėgių bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo 16,0 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintoje bioanglyje. Zn koncentracijos pušies medienos bioanglies tipuose siekė 330,37 mg/kg ir 82,44 mg/kg (450 ir 700 °C temperatūra), o medinių pabėgių bioanglies atveju Zn koncentracija siekė 118,3 mg/kg ir 140,71 mg/kg. Visi bioanglies tipai buvo žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą cinkui ($Zn < 400 \text{ g/t}$).

Cd koncentracija pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo 70 % žemesnė nei pušies medienos bioanglyje, pagamintoje 700 °C temperatūroje (3.16 pav.). Priešingai Cd koncentracija medinių pabėgių bioanglyje, pagamintoje 450 °C temperatūroje buvo 80 % aukštesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintoje bioanglyje. Cd koncentracijos pušies medienos bioanglies tipuose siekė 0,27 mg/kg ir 0,9 mg/kg (450 ir 700 °C temperatūra), o medinių pabėgių bioanglies atveju Cd koncentracija siekė 0,9 mg/kg ir 0,18 mg/kg. Visi bioanglies tipai buvo žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą kadmiumui ($Cd < 1,00 \text{ g/t}$).

3.2. Molainių dirvožemio savybių apibūdinimas

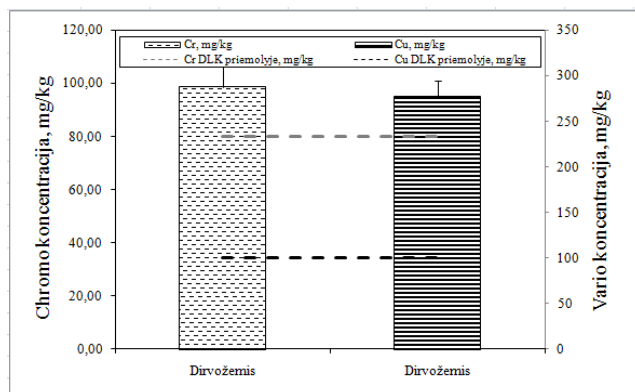
Dirvožemio pH yra vienas iš svarbiausių dirvožemio cheminių savybių rodiklių (Sujetovienė 2011). Dirvožemio rūgštumas tiesiogiai įtakoja maisto medžiagų prieinamumą augalams, jų vystymąsi ir produktyvumą, taip pat dirvožemio mikroorganizmų populiacijų rūšinę sudėtį, organinės medžiagos ardymą ir anglies bei azoto imobilizaciją dirvožemyje, šių elementų išsiplovimą bei emisiją į atmosferą (Mažvila ir kiti 2011). Tirta dirvožemio pH vertė siekė 7,55 ir todėl Molainių dirvožemis yra priskirtinas vidutiniškai šarminiams (pH kinta nuo 7,5 iki 8,5) (Dirvožemio rūgštumo... 2004–2006).

Dirvožemio tankis yra svarbus ir plačiai naudojamas dirvožemio rodiklis. Tai dirvožemio aeracijos ir pralaidumo įvertinimas (Sujetovienė 2011). Buvo nustatyta, kad tirta dirvožemio tankis yra lygus $0,95 \text{ g/cm}^3$. Nustatytas tankis buvo panašus į 2010 m. atliktos ataskaitos, kur dumblo granulimetrinėje sudėtyje vyravo smulkaus smėlio dalelės, o dumblo gamtinis tankis kito nuo 0,926 iki $2,138 \text{ g/cm}^3$ (Panevėžio miesto... 2010). Tirtas dirvožemis pagal tankį yra optimalus ($0,8\text{--}1,2 \text{ g/cm}^3$) augalams augti (Dirvožemio fizikinių... 2004–2006).

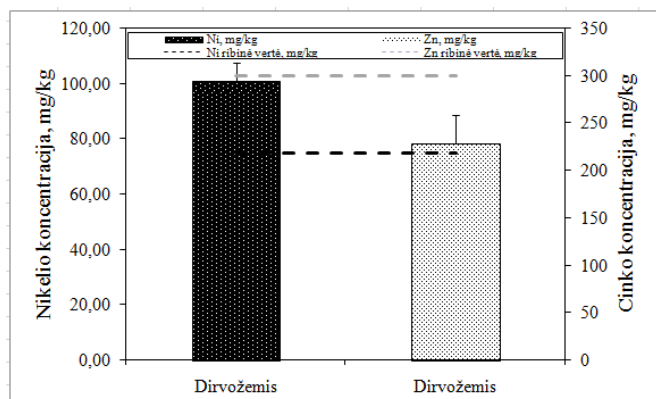
Dirvožemio drėgmė – vanduo, esantis dirvožemyje. Dirvožemio vandens kiekio nustatymas svarbus praktiškai visuose dirvožemio tyrimuose: nustatant vandens sulaikymo gebą, augalams prieinamą drėgmę, infiltraciją, porų dydžio pasiskirstymą, dirvožemio pralaidumą (Sujetovienė 2011). Buvo nustatyta, kad tirta dirvožemio drėgnis siekė 22,43 %. Tirtas dirvožemis pagal drėgnį yra arti optimalių augalams augti sąlygų, kuomet porų ertmės būna užpildytos po lygiai – oru ir vandeniu po 25 %.

Vienas iš pagrindinių dirvožemio kokybės rodiklių, parodančių jos atsparumą fizinei degradacijai, yra organinės medžiagos, ypač humuso, kiekis jame (Liaudanskienė ir kt. 2008). Dirvožemių mineralinė dalis sudaro 80–90 %, o organinė – mažiau negu 10 %. Dirvožemio organinė dalis susidaro iš organinių liekanų ir humuso (Jackson 1993). Šio tyrimo metu organinė medžiaga tiriamajame dirvožemyje siekė 8,77 %. Pagal sausos organinės medžiagos masę (%) tiriamasis dirvožemis klasifikuojamas kaip turintis vidutiniškai organinės medžiagos, tai yra nuo 6 iki 20 % (EN ISO 14688-2 2004).

Pagrindinis dirvožemio organinės medžiagos komponentas yra anglis (C). Dirvožemio organinė anglis sudaro didelę globalinio anglies ciklo dalį, jos kiekis priklauso nuo fotosintezės indėlio į dirvožemį ir respiracijos, erozijos bei išplovimo nuostolių (Liaudanskienė ir kt. 2008). Tyrimų metu buvo nustatyta, kad bendroji anglis dirvožemyje siekė 9,64 %.



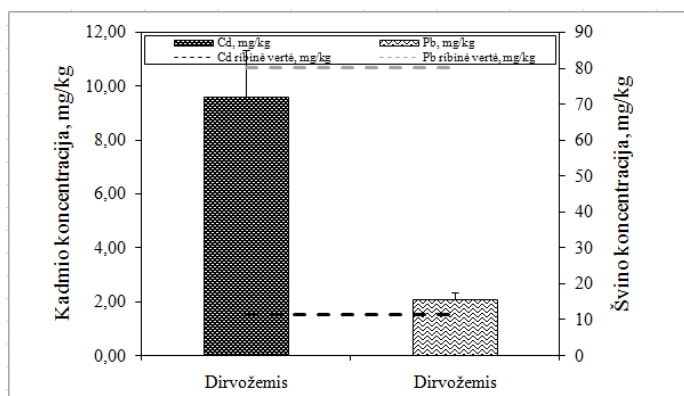
3.17 pav. Chromo ir vario koncentracijos tirtame Molainių dirvožemyje 2016 m. (n=3)



3.18 pav. Nikelio ir cinko koncentracijos tirtame Molainių dirvožemyje 2016 m. (n=3)

2016 m. Molainių dirvožemyje chromo koncentracija siekė 98,53 mg/kg ir viršijo Cr ribinę vertę dirvožemyje (80,00 mg/kg) 1,23 karto. Anksčiau atliktame tyrime padidintos chromo koncentracijos nustatytos tik paviršiniuose bandiniuose, paimtuose iš nuotekų dumblo (Buvusių nuotekų... 2013). Tuo tarpu Cu koncentracija tirtame dirvožemyje siekė 276,47 mg/kg, kuri 3,69 karto viršijo Cu DLK priemolio dirvožemyje (75,00 mg/kg). 2010 m. atliktame tyrime visi bandiniai, kuriuose buvo viršijamos Cu ribinės vertės, buvo paimti iš dumblo sluoksnio. Substrato (priesmėlyje) ribinės vario vertės tirtuose bandiniuose neviršijamos (Buvusių nuotekų... 2013). Grunto užterštumo laipsnis PTE buvo vertinamas lyginant su ribinėmis pavojingų cheminių medžiagų vertėmis dirvožemyje pagal Lietuvos higienos normą 60:2015, kurią reglamentuoja LR sveikatos apsaugos ministro 2004 m. kovo 8 d. įsakymas Nr. V-114.

Ni koncentracija tirtame Molainių dirvožemyje siekė 100,74 mg/kg ir 1,34 karto viršijo Ni ribinę vertę priemolio dirvožemyje (75,00 mg/kg). 2013 m. atliktame tyrime taip pat buvo nustatytos Ni koncentracijos, viršijančios ribines vertes (Buvusių nuotekų... 2013). Tuo tarpu Zn koncentracija tirtame dirvožemyje siekė 228,68 mg/kg, kuri neviršijo Zn ribinės vertės dirvožemyje (300,00 mg/kg). Anksčiau atliktame tyrime Zn koncentracijos, viršijančios ribines vertes, buvo aptiktos bandiniuose iš paviršinio sluoksnio paimto nuotekų dumblo (Buvusių nuotekų... 2013).



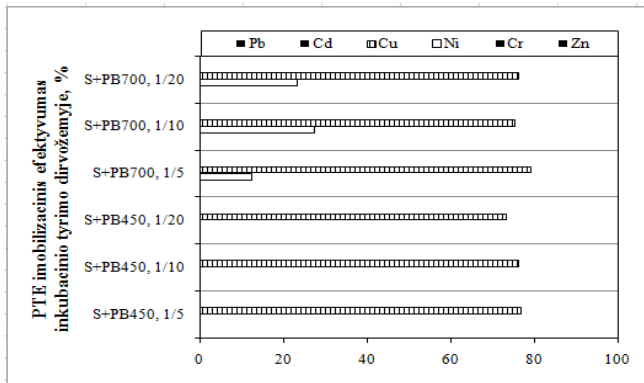
3.19 pav. Kadmio ir švino koncentracijos tirtame Molainių dirvožemyje 2016 m. (n=3)

Cd koncentracija tirtame Molainių dirvožemyje siekė 9,56 mg/kg ir 6,37 karto viršijo Cd ribinę vertę dirvožemyje (3,00 mg/kg). Cd koncentracijos buvo viršijamos ir 2013 m. atliktame tyrime, kuomet paviršiniame grunto sluoksnyje jos buvo viršijamos šimtus kartų, o gilesniuose – 1,5–2 kartus (Buvusių nuotekų...2013). Tuo tarpu Pb koncentracija tirtame dirvožemyje siekė 15,44 mg/kg, kuri neviršijo Pb ribinės vertės dirvožemyje (80,00 mg/kg). 2010 m. atliktame tyrime su Molainių dirvožemiu, jo substrato grunte nei viename bandinyje nebuvo viršytos ribinės vertės ir visuose bandiniuose nustatytos švino koncentracijos artimos foninėms (Buvusių nuotekų...2013). Tyrimų metu 2013 m. didžiausia tarša PTE nustatyta 0,1–0,2 m. gylyje. Giliau (0,3–0,4 m. gylyje) tarša PTE beveik nenustatyta.

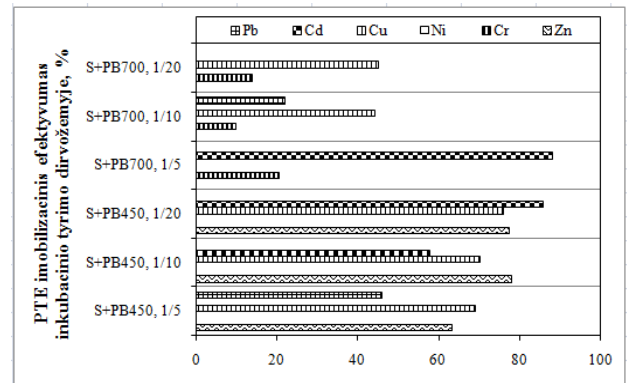
3.3. Inkubacinio tyrimo rezultatai

Inkubacinio tyrimo pradžioje, praėjus 1 valandai, lyginant du pušies karbonatingojo produkto tipus, efektyviau elementus imobilizavo PB700 tipas (3.20 pav). Iš visų metalų daugiausiai sumažėjo Cu koncentracija visuose PB700 bioanglies ir dirvožemio mišinių ekstraktuose: 79,2 %, 75,27 % ir 76,28 % atitinkamai esant 1/5, 1/10 ir 1/20 santykiams. Tuo tarpu Ni imobilizacija šios bioanglies pagalba siekė 12,32 %, 27,4 % ir 23,28 % atitinkamai esant 1/5, 1/10 ir 1/20 santykiams. Bioanglies tipas, pagamintas žemesnėje temperatūroje (450 °C), tyrimo pradžioje, praėjus vienai valandai, sulaukė tik Cu (76,76 %, 76,21 % ir 73,39 % atitinkamai esant 1/5, 1/10 ir 1/20 santykiams).

Tuo tarpu tyrimo pabaigoje, praėjus 672 valandoms arba 28 dienoms nuo tyrimo pradžios, PB450 bioanglies pagalba imobilizuoti buvo keturi elementai iš šešių tirtų ($Cd > Zn > Cu > Pb$) (3.21 pav.). Tuo tarpu Cr ir Ni atveju ši bioanglis imobilizacinio poveikio neturėjo. Daugiausiai iš visų elementų buvo imobilizuotas Cd (57,89 % ir 86,01 % atitinkamai 1/10 ir 1/20 santykiuose), Zn (63,2 % 78,1 % ir 77,62 % atitinkamai 1/5, 1/10 ir 1/20 santykiuose), Cu (69,01 % 70,29 % ir 76,03 % atitinkamai 1/5, 1/10 ir 1/20 santykiuose) bei Pb (46 % esant 1/5 santykiui). Tuo tarpu aukštesnėje temperatūroje (700 °C) pagaminta bioanglis taip pat imobilizavo keturis elementus iš šešių ($Cd > Cu > Pb > Cr$). Kaip ir žemesnės temperatūros bioanglies atveju, daugiausiai ši bioanglis imobilizavo Cd (88,32 % atitinkamai 1/5 santykyje).



3.20 pav. PTE imobilizacinis efektyvumas inkubacinio tyrimo dirvožemyje PB450 ir PB700 bioanglies pagalba tyrimo pradžioje (praėjus 1 val.)



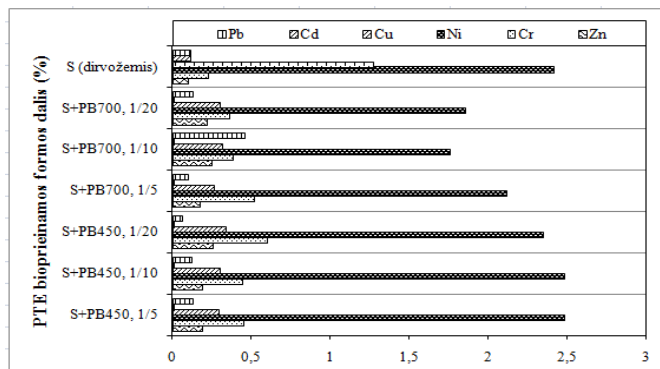
3.21 pav. PTE imobilizacinis efektyvumas inkubacinio tyrimo dirvožemyje PB450 ir PB700 bioanglies pagalba tyrimo pabaigoje (praėjus 672 val./28 d.)

Kitų trijų metalų imobilizacija buvo žemesnė nei vidutinė (Cu: 44,33 % 45,21 % atitinkamai 1/10 ir 1/20 santykiuose; Pb: 22 % atitinkamai 1/10 santykiuje; Cr: 20,66 % 9,92 % ir 14,05 % atitinkamai 1/5, 1/10 ir 1/20 santykiuose). Apibendrinant, abu karbonatingojo produkto tipai inkubacinio tyrimo dirvožemyje, praėjus 28 d. nuo tyrimo pradžios, daugiausiai imobilizavo Cd ir Cu. Apibendrinant, panašiai dideliu Cd sulaikymo efektyvumu (>85 %) pasižymėjo abu bioanglies tipai, tačiau vertinant Zn sulaikymą, didesniu šio elemento sulaikymo efektyvumu (iki 78 %) pasižymėjo žemesnėje temperatūroje (450 °C) pagaminta bioanglis, kuri neblogai imobilizavo ir Cu (iki >76 %). Panašūs rezultatai buvo gauti kitame tyrime, kuriame buvo naudojamas vandens kanalo krantų dirvožemis, stipriai užterštas Cd ir Zn, pagerintas kietosios medienos bioanglimi, parodė reikšmingus Cd koncentracijų sumažėjimus porų vandenyje, praėjus 60 d. lauko tyrimui (Beesley *et al.* 2010). Kolonėlių teste, naudojant tą patį dirvožemį, bioanglis panašiai sumažino Cd ir Zn koncentracijas filtratuose, kas įrodo Cd ir Zn sorbciją ant bioanglies paviršiaus (Beesley and Marmiroli 2011) naudojantis skenuojančia elektronų mikroskopija (SEM). Zheng *et al.* 2015 nustatė, kad tiek bioanglis pagaminta iš pupelių stiebų, tiek bioanglis pagaminta iš ryžių stiebų efektyviai imobilizavo Cd, Zn ir Pb istoriškai užterštame ryžių laukų dirvožemyje (Zheng *et al.* 2015). Bioanglis turėjo didžiausią įtaką Cd prieinamumui ir tolimesnei jo fitoakumulacijai. Dirvožemį melioravus bioanglimi, Cd koncentracija augaluose sumažėjo iki 71 %.

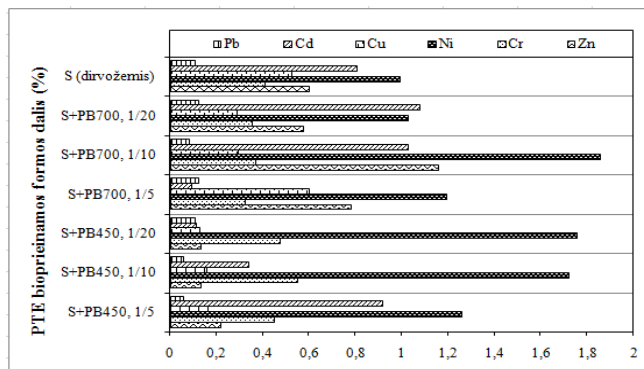
Esant didesnei dirvožemio taršai kadmiu, šio elemento sulaikymui būtų galima naudoti abu bioanglies tipus, tačiau jei dirvožemis užterštas daugeliu elementų (Cd, Zn ir Cu), tinkamesniu sorbciniu produktu būtų galima laikyti pušies medienos bioanglies tipą, pagamintą 450 °C temperatūroje, kadangi šių elementų imobilizacinis efektyvumas buvo didesnis lyginant su 700 °C temperatūros bioanglimi.

Kaip matyti iš 3.22 ir 3.23 paveikslėlių, PTE bioprieinamos formos dalis (%) lyginant su pradiniu elementų kiekiu inkubacinio tyrimo (pradžioje, praėjus 1 val.) dirvožemyje, pagerintame dviem karbonatingojo produkto tipais, buvo didžiausia Ni atveju (iki 2,5 %) (3.22 pav.), tuo tarpu

tyrimo pabaigoje šio elemento bioprieinamos formos dalis sumažėjo iki 1,9 % (3.23 pav.). Šio tyrimo rezultatai rodo, kad žymiausiai PTE bioprieinamos formos dalis (%) didėja bėgant laikui Zn atveju (dirvožemyje, melioruotame PB700 (1/10) – 4,64 karto ir nemelioruotame dirvožemyje – 6,04 karto) bei Cd atveju (dirvožemyje, melioruotame PB450 (1/5) – 79,66 karto ir nemelioruotame dirvožemyje – 6,81 karto).



3.22 pav. PTE bioprieinamos formos dalis (%) lyginant su pradiniu elementų kiekiu inkubacinio tyrimo (pradžioje, praėjus 1 val.) dirvožemyje, pagerintame dviem karbonatingojo produkto tipais (S – nemelioruotas dirvožemis)



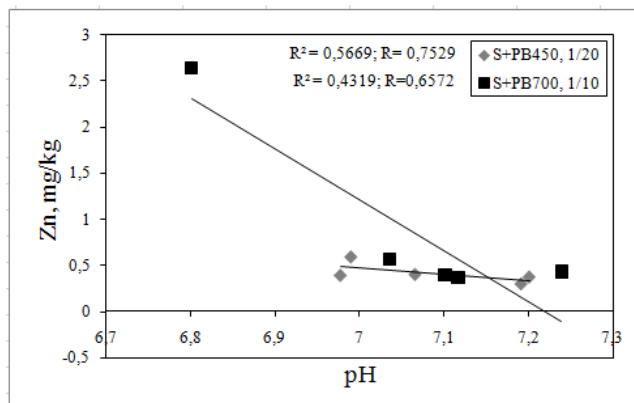
3.23 pav. PTE bioprieinamos formos dalis (%) lyginant su pradiniu elementų kiekiu inkubacinio tyrimo (pabaigoje, praėjus 672 val./28 d.) dirvožemyje, pagerintame dviem karbonatingojo produkto tipais (S – nemelioruotas dirvožemis)

Tokį PTE mobilumo sumažėjimą lemia senėjimas, kuris siejasi su procesais, lemiančiais elementų mobilumo ir bioprieinamumo sumažėjimą bėgant laikui (Ma *et al.* 2006). Paprastai laikui bėgant PTE sorbcija didėja ir šį mechanizmą lemia maži reakcijų greičiai, kaip kad organinių ir neorganinių teršalų difuzija į mikroporas bei paviršiaus branduolinis-nusodinimas (Ma *et al.* 2006). Elementų sorbciniai mechanizmai ir sorbcinė geba reikšmingai kinta nuo bioanglies savybių ir tam tikrų elementų. Tuo tarpu bioanglies savybės stipriai kinta priklausomai nuo pradinės žaliavos ir pirolizės temperatūros, kuomet aukšta temperatūra lemia bioanglies su didesniu paviršiaus plotu, pH verte ir mineralų kiekiu, tačiau turinčią mažiau funkcinių grupių. Svarbu tai, kad dėl savo poringos struktūros bei įvairių funkcinių grupių (pvz.: karboksilinių, hidroksilinių ir fenolinių) buvimo bioanglis gerai pritraukia PTE (Park *et al.* 2011).

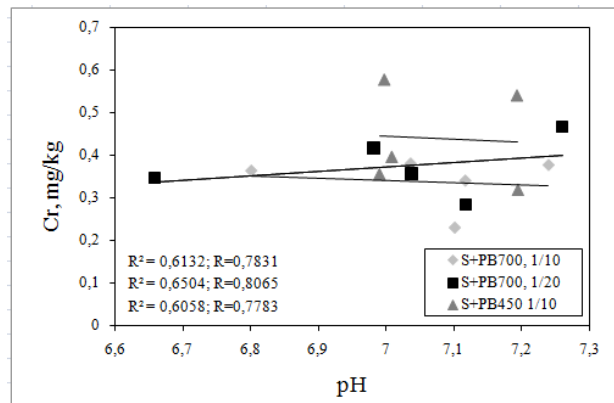
3.3.1 Koreliacija tarp tirpalų pH ir PTE koncentracijos

Tarp dirvožemio, sumaišyto su PB450 santykiu 1/20, kalcio chlorido ekstraktuose esančios Zn koncentracijos ir jų pH nustatyta stipri teigiama koreliacija ir tai rodo, kad x kintamieji priklauso nuo y kintamųjų ir atvirkščiai. Determinacijos koeficiento reikšmė $R^2 = 0,5669$, o koreliacijos koeficiento $R = 0,7529$ (3.24 pav.).

Tuo tarpu dirvožemio, sumaišyto su PB700 santykiu 1/10, eliatų Zn koncentracijos ir jų pH nustatyta vidutinė teigiama koreliacija ir tai rodo, kad x kintamieji gali priklausyti nuo y kintamųjų ir atvirkščiai. Determinacijos koeficiento reikšmė $R^2 = 0,4319$, o koreliacijos koeficiento $R = 0,6572$.



3.24 pav. Pirsono koreliacija tarp dirvožemio, sumaišyto su PB700 santykiu 1/20 ir PB450 santykiu 1/10 eliatuose esančių cinko koncentracijų ir jų pH



3.25 pav. Pirsono koreliacija tarp dirvožemio, sumaišyto su PB700 santykiu 1/10 bei 1/20 ir PB450 santykiu 1/10 eliatuose esančių chromo koncentracijų ir jų pH

Tarp dirvožemio, sumaišyto su PB700 santykiu 1/10, kalcio chlorido ekstraktuose esančios Cr koncentracijos ir jų pH nustatyta stipri teigiama koreliacija ir tai rodo, kad x kintamieji priklauso nuo y kintamųjų ir atvirkščiai. Determinacijos koeficiento reikšmė $R^2 = 0,6132$, o koreliacijos koeficiento $R = 0,7831$. Taip pat stipri teigiama koreliacija buvo nustatyta tarp dirvožemio, sumaišyto su PB700 santykiu 1/20, Cr koncentracijos ir tirpalų pH. Gauto determinacijos koeficiento reikšmė $R^2 = 0,6504$, o koreliacijos koeficiento $R = 0,8065$ (3.25 pav.). Stipri teigiama koreliacija buvo nustatyta ir tarp dirvožemio, sumaišyto su PB450 santykiu 1/20, Cu koncentracijos ir tirpalų pH. Gauto determinacijos koeficiento reikšmė $R^2 = 0,5924$, o koreliacijos koeficiento $R = 0,7697$. Tarp nikelio, kadmio ir švino koncentracijos (mg/kg) ir tirpalų pH visose grupėse koreliacinis Pirsono ryšys buvo silpnas arba vidutinis.

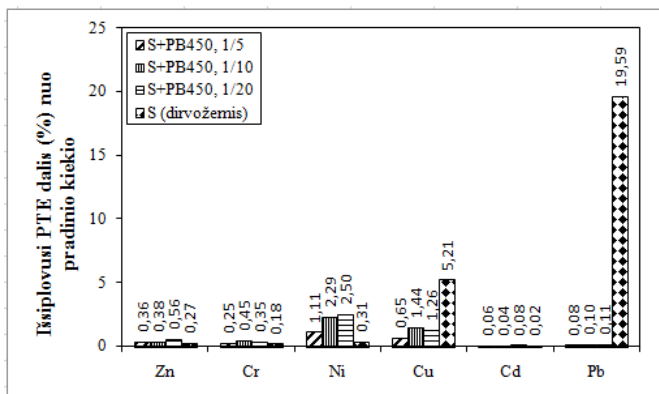
Kaip matyti iš 3.26 ir 3.27 pav., stipriausias koreliacinis ryšys tarp bioanglies ir tirpalų pH pastebėtas esant didesniai bioanglies dirvožemyje kiekiui (1/10 ir 1/20). Bioanglies pridėjimas į dirvožemį didesnėmis koncentracijomis lemia koreliacinį bioprieinamų metalų formų kiekių sumažėjimą. Šis sumažėjimas reikšmingai siejasi su reikšmingai padidėjusia dirvožemio pH reikšme dėl bioanglies šarminio efekto (Houben *et al.* 2013).

Remiantis šio tyrimo rezultatais, iš šešių metalų (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb) didžiausiu koreliaciniu ryšiu tarp bioprieinamos formos ir tirpalo pH pasižymi Zn (dirvožemyje, sumaišytame su PB450 santykiu 1/20), Cr (dirvožemyje, sumaišytame su PB700 santykiais 1/10 ir 1/20) ir Cu (dirvožemyje, sumaišytame su PB450 santykiu 1/20).

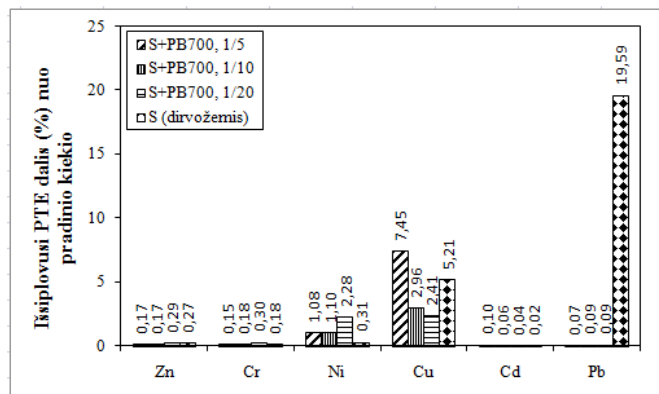
3.4. Išplovimo tyrimų rezultatai

3.4.1 Dirvožemio, sumaišyto su dviem pušies bioanglies tipais, išplovimo tyrimas

Šiame tyrime buvo tiriamas šešių PTE (Cu, Cr, Zn, Ni, Cd ir Pb) išsiplovimas iš dirvožemio, sumaišyto trimis skirtingais santykiais (1/5, 1/10 ir 1/20) su dviem pušies medienos bioanglies tipais (PB450 ir PB700), pagamintais dvejose skirtingose temperatūrose – 450 °C ir 700 °C bei iš dviejų pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipų (PSB450 ir PSB700).



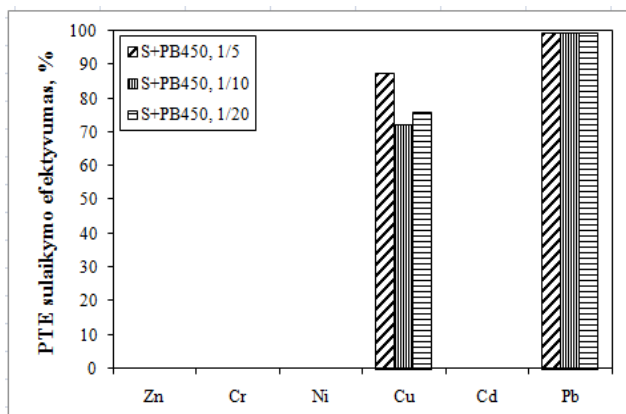
3.26 pav. Išsiplovusi PTE dalis iš karbonatinguoju produktu (PB450) melioruoto dirvožemio lyginant su pradiniu kiekiu



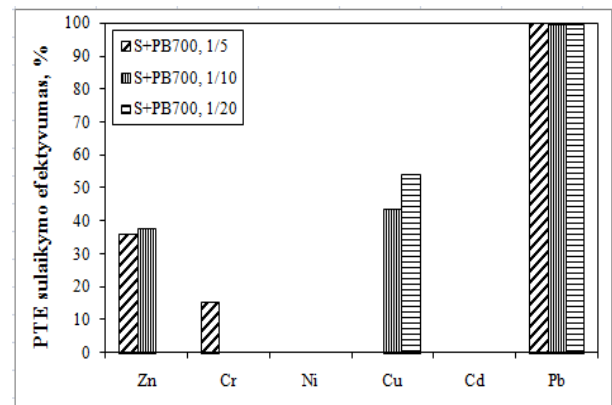
3.27 pav. Išsiplovusi PTE dalis iš karbonatinguoju produktu (PB700) melioruoto dirvožemio lyginant su pradiniu kiekiu

Kaip matyti iš 3.26 ir 3.27 paveikslėlių, didžiausia išsiplovusia PTE dalimi (%) iš užteršto nemelioruoto dirvožemio lyginant su pradiniu elementų kiekiu dirvožemyje, pasižymėjo Pb (19,59 %) ir Cu (5,21 %), mažiausiu – Cr (0,18 %) ir Cd (0,02 %). Užterštą dirvožemį melioravus dviejais skirtingais pušies medienos karbonatingo produkto tipais buvo nustatytas skirtingas PTE sulaikymo efektyvumas esant skirtingiems elementams bei sumaišymo santykiams (3.28 ir 3.29 pav.). Bioanglies, pagamintos 450 °C temperatūroje atveju, tarp šešių elementų sulaikymo efektyvumas fiksuotas Pb ir Cu atveju (9 pav.). Pb sulaikymo efektyvumas vandeniniame tirpale šios bioanglies pagalba siekė daugiau kaip 99 % (99,57 %, 99,48 %, 99,45 % atitinkamai 1/5, 1/10 ir 1/20 santykiuose). Panašūs rezultatai buvo gauti ir kito tyrimo (Mohan *et al.* 2007), kuomet dėl didesnio paviršiaus ploto ir porų tūrio, ąžuolo žievės bioanglis (400–450 °C) buvo efektyvesnė kitų tipų atžvilgiu ir pašalino panašius Pb kiekius iš vandeninio tirpalo kaip ir aktyvuota anglis (apie 100 % Pb). Minėto tyrimo autoriai padarė išvadą, kad metalų adsorbcija bioanglies pagalba vyksta dėl jonų mainų mechanizmų. Karami *et al.* (2011) pridėję kietos medienos bioanglies į stipriai užterštą kasyklų dirvožemį nustatė, kad P gali turėti įtakos Pb sulaikymui bioanglimi melioruotame užterštame kasyklų dirvožemyje. Minėtame tyrime bioanglies pridėjimas sumažino porų vandenyje esančias Pb koncentracijas nuo 80 mg/l iki perpus mažesnės šios vertės. Kita vertus, sumaišius bioanglį su žaliųjų atliekų kompostu Pb koncentracijos dirvožemio porų vandenyje sumažėjo dar daugiau (<5 mg/l), todėl yra siūloma jungti

efektus ir eksperimentuoti ne tik su fiziniu teršalų sulaikymu, bet ir cheminiais ir biologiniais skatintojais. Tuo tarpu Cu sulaikymo efektyvumas siekė 93 %, 82,16 % ir 73,17 % atitinkamai esant 1/5, 1/10 ir 1/20 dirvožemio ir bioanglies (PB450) santykiams. Jones *et al.* (2016) atliko augalų eksperimentą ir vertino trijų bioanglies tipų ir komposto poveikį augalų augimui ir Cu imobilizacijai užterštame dirvožemyje. Cu mobilumo įvertinimui pagerinti dirvožemiai buvo analizuojami naudojantis išplovimo testais, prieš ir po inkubacijos bei augalų auginimu. Visi pagerinti dirvožemiai reikšmingai sumažino išplaunamus Cu kiekius lyginant su nepagerintu dirvožemiu. Tuo tarpu bioanglis, pagaminta 700 °C temperatūroje, sulaikė daugiau PTE (Zn, Cr, Cu ir Pb) nei lyginant su žemesnėje temperatūroje pagaminta bioanglimi (3.29 pav.). Pb atveju aukštesnėje temperatūroje pagamintos bioanglies sulaikymo efektyvumas buvo didžiausias ir siekė 99,63 %, 99,52 % ir 99,52 % atitinkamai 1/5, 1/10 ir 1/20 santykiuose. Cu ši bioanglis sulaikė vidutiniškai (43,23 % ir 53,78 % atitinkamai 1/10 ir 1/20 santykiuose). Panašiai kaip ir Jones *et al.* (2016) tyrime, didžiausias išplaunamo Cu kiekio sumažėjimas buvo pastebėtas esant didžiausiam bioanglies ir dirvožemio santykiui. Zn sulaikymo efektyvumas šios bioanglies pagalba buvo kiek žemesnis nei vidutinis (35,72 % ir 37,56 % atitinkamai 1/5 ir 1/10 santykiuose), o Cr šios bioanglies pagalba buvo sulaikytas mažiausiai (15,15 % esant 1/5 santykiui). Didesnė žaliavos pirolizės temperatūra lemia didesnę Zn^{2+} sorbcinę gebą ir didesnę Zn nuosėdų/mineralų, esančių bioanglyje, frakciją (Wagner *et al.* 2015). Wagner *et al.* (2015) nustatė, kad kai bioanglis buvo naudojama Zn imobilizacijai nuotekų dumblo dirvožemyje, pradėjo formuotis hopeitas ($Zn_3(PO_4) \cdot 2H_2O$) arba panaši Zn-P fazė.



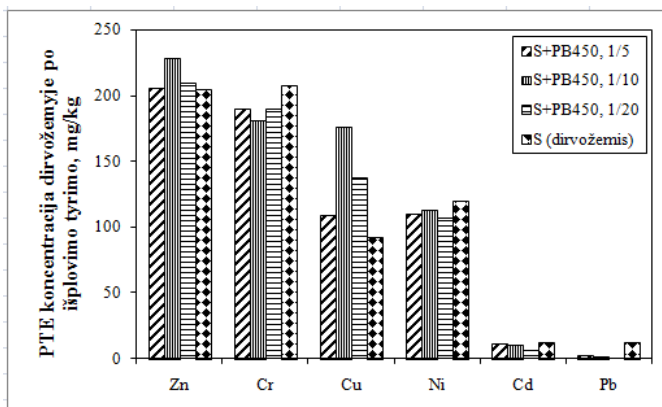
3.28 pav. PTE sulaikymo efektyvumas (%) bioanglimi (PB450) melioruotame užterštame dirvožemyje



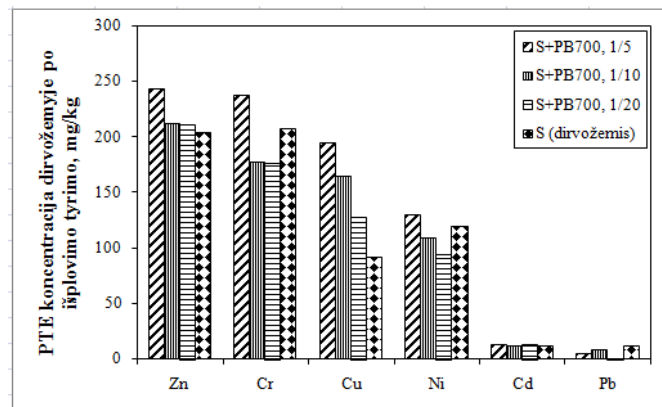
3.29 pav. PTE sulaikymo efektyvumas (%) bioanglimi (PB700) melioruotame užterštame dirvožemyje

Apibendrinant, 450 °C temperatūroje pagaminta pušies medienos bioanglis PTE užterštame dirvožemyje iš visų elementų geriausiai sulaikė Pb (sulaikymo efektyvumas siekė iki 99,57 %, 1/5) ir Cu (sulaikymo efektyvumas siekė iki 93 %, 1/5). Ši bioanglis efektyviai sulaiko Pb, kuomet jo koncentracija dirvožemyje yra labai nedidelė - 1,75 mg/kg (iki 46 kartų žemesnė nei ribinė vertė), o Cu – 1,4 karto viršijanti ribinę vertę – 108,42 mg/kg (3.30 pav.) remiantis Lietuvos higienos norma HN 60:2015. Kitiems dirvožemio elementams (Zn, Cr, Cd ir Ni) ši bioanglis teigiamo poveikio neturėjo.

Tuo tarpu 700 °C temperatūroje pagamintos pušies bioanglies atveju PTE sulaikymo efektyvumas rikiuojasi tokia tvarka: Pb>Cu>Zn>Cr. Ši bioanglis geriausiai sulaikė Pb (iki 99,63 %), Cu (iki 49,34 %), Zn (iki 37,56 %) bei nežymiai Cr (15,15%). Taip pat kaip ir žemesnėje temperatūroje pagamintos bioanglies atveju, šis karbonatingasis produktas geriausiai sulaiko Pb, kuomet jo koncentracija dirvožemyje yra palyginti nedidelė (7,33 mg/kg), gerai sulaiko Cu, kuomet jo koncentracija dirvožemyje yra pakankamai didelė (126,83 mg/kg), Zn – žemesnė (211,83 mg/kg) nei ribinė vertė (300 mg/kg), o Cr – apie tris kartus viršijanti ribinę vertę (237,37 mg/kg)(3.31 pav.).



3.30 pav. PTE koncentracija (mg/kg s.m.) dirvožemyje, sumaišytame su PB450, po išplovimo tyrimo



3.31 pav. PTE koncentracija (mg/kg s.m.) dirvožemyje, sumaišytame su PB700, po išplovimo tyrimo

Didžiausias neigiamas poveikis PTE išsiplovimui iš abiejų karbonatingojo produkto tipų atveju iš visų PTE pastebėtas Ni atveju (iki 7 kartų didesnis išsiplovimas nei kontroliniame dirvožemyje). Taigi esant didesniam dirvožemio užterštumui Pb ir Cu, tinkamesniu karbonatingojo produkto tipu šių elementų imobilizacijai būtų galima laikyti 450 °C temperatūroje pagamintą bioanglį dėl didesnio sulaikymo efektyvumo, tačiau esant dirvožemio taršai daugeliu elementų (Pb, Cu, Zn ir Cr), nors ir esant žemesniam Cu, Zn ir Cr elementų sulaikymo efektyvumui tinkamesne bioanglimi būtų galima laikyti aukštesnėje temperatūroje (700 °C) pagamintą bioanglį, kadangi remiantis šio tyrimo rezultatais, iš šešių elementų buvo sulaikyti net keturi.

Vertinant PTE išsiplovimą iš dviejų pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipų (PSB450 ir PSB700), visų šešių tirtų PTE (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb) išsiplovę kiekiai iš abiejų tipų nėra žymūs (3.2 lentelė). Jų išsiplovimas, lyginant su pradiniu elementų kiekiu pirogeninio produkto tipuose, siekia nuo 0,07 % iki 11,29 %. Todėl galima teigti, kad šių PTE atžvilgiu pirogeninis produktas, pagamintas iš medinių pabėgių, aplinkosauginiu požiūriu rizikos aplinkos kokybei nekelia remiantis dirvožemio apsaugos įstatymais.

3.2 lentelė. a) Išsiplovusi PTE dalis (%) iš dviejų pabėgių pirogeninio karbonatingojo produkto tipų lyginant su pradiniu elementų kiekiu; b) pradinė PTE koncentracija (mg/kg s.m.) dviejuose pabėgių pirogeninio karbonatingojo produkto tipuose

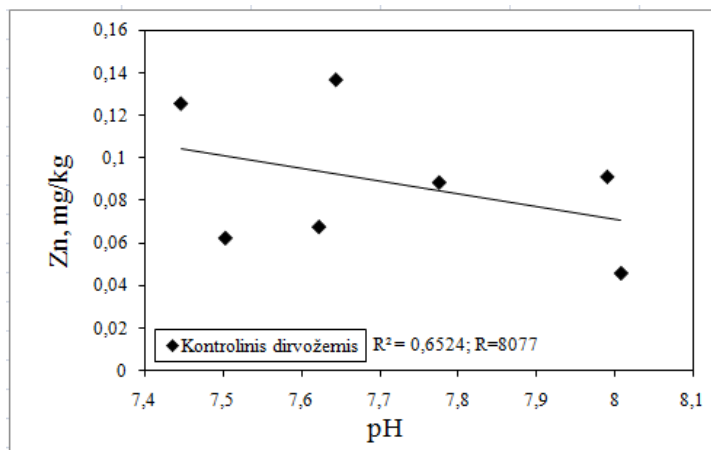
	Pirogeninio produkto tipas	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb
a)	PSB450	0,43	1,78	11,29	0,009	0,11	0,18
	PSB700	0,24	1,15	2,57	0,07	0,59	0,15
b)	PSB450	118,3	19,72	17,92	22,41	0,9	8,07
	PSB700	140,71	35,4	32,74	32,74	0,18	9,03

Cinko atveju, iš pabėgių bioanglies (PSB450), pagamintos 450 °C temperatūroje, išsiplovė 48,23 % didesnis Zn kiekis nei lyginant su 700 °C temperatūroje pagaminta bioanglimi (PSB700). Lyginant su pradine cinko koncentracija bioanglies tipų kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė vos 0,43 % ir 0,24 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 bioanglies tipų atvejais. Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose bioanglies tipuose yra labai žemi. Tuo tarpu chromo atveju, jo išsiplovimas iš šių dviejų bioanglies tipų buvo panašus ir nežymiai (15,78 %) didesnis Cr išsiplovęs kiekis fiksuotas iš PSB700 bioanglies tipo. Lyginant su pradine chromo koncentracija bioanglies tipų kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė tik 1,78 % ir 1,15 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 bioanglies tipų atvejais. Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose bioanglies tipuose taip pat yra žemi kaip ir cinko atveju. Nikelio išsiplovimas iš bioanglies, pagamintos 450 °C temperatūroje taip pat kaip ir cinko atveju buvo didesnis nei lyginant su jo išsiplovimu iš bioanglies, pagamintos 700 °C temperatūroje, kuris siekė 40,4 %. Lyginant su pradine nikelio koncentracija bioanglies tipų kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė daugiausiai iš visų tirtų metalų – 11,29 % ir 2,57 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 bioanglies tipų atvejais.

Tarp skirtingų pirogeninio karbonatingo produkto tipų, mažiau poveikio aplinkai darančiu Ni, Zn ir Pb atžvilgiu galima laikyti PSB700 tipą, kadangi šių trijų tirtų metalų išsiplovęs kiekis buvo iki 40,4 % (Ni atveju) žemesnis nei lyginant su PSB450 tipu. Tuo tarpu mažiau aplinkai darančiu karbonatinguoju produktu Cr, Cu ir Cd atžvilgiu galima laikyti PSB450 tipą, kadangi šių trijų PTE išsiplovęs kiekis buvo iki 18,12 % (vario atveju) žemesnis nei lyginant su PSB700 tipu. Pagal išsiplovimą (mg/kg s.m.) iš PSB450 PTE būtų galima išdėstyti tokia tvarka: Ni(2,02)>Zn(0,51)>Cr(0,35)>Cu(0,0196)>Pb(0,01)>Cd(0,00097). Pagal išsiplovimą iš PSB700 PTE būtų galima išdėstyti tokia tvarka: Ni(0,84)>Cr(0,41)>Zn(0,34)>Cu(0,0239)>Pb(0,01)>Cd(0,001). Iš abiejų pirogeninio produkto tipų didžiausiu išsiplovimu pasižymi Ni (0,84–2,02 mg/kg), o mažiausiu – Cd (0,0009–0,0011 mg/kg). Nežymiai didesni PTE kiekiai išsiplovė iš žemesnėje temperatūroje (450 °C) pagaminto pirogeninio produkto. Tai galėtų būti aiškinama tuo, kad 400–500 °C apdorojami PTE dar išlieka judrios jonų būsenos, o 600 °C temperatūroje elementai suformuoja stabilius oksidus (Volungevičienė *et al.* 2014).

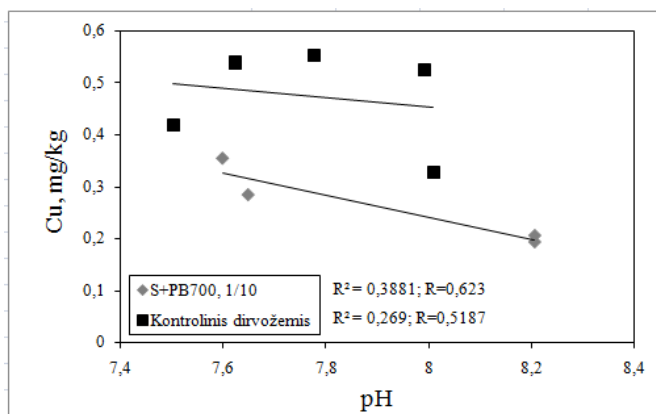
3.4.2 Koreliacija tarp tirpalų pH ir PTE koncentracijos

Tarp kontrolinio dirvožemio eliatų Zn koncentracijos ir jų pH nustatyta stipri koreliacija ir tai rodo, kad x kintamieji priklauso nuo y kintamųjų ir atvirkščiai. Determinacijos koeficiento reikšmė R^2 – 0,6524, o koreliacijos koeficiento R – 0,8077 (3.32 pav).

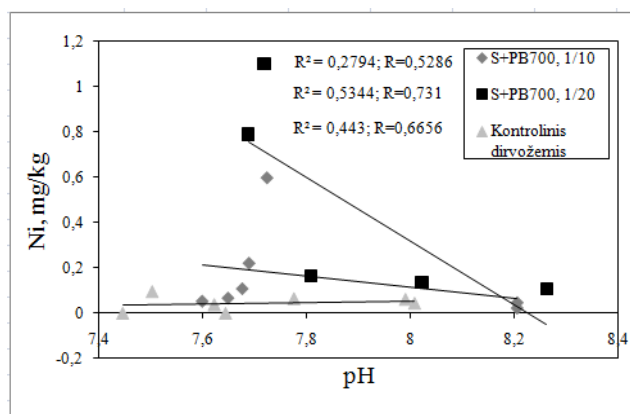


3.32 pav. Pirsono koreliacija tarp kontrolinio dirvožemio eliatuose esančių cinko koncentracijų ir jų pH

Tarp dirvožemio, sumaišyto su PB700 santykiu 1/10, eliatų Cu koncentracijos ir jų pH nustatyta vidutinė teigiama koreliacija ir tai rodo, kad x kintamieji gali priklausyti nuo y kintamųjų ir atvirkščiai. Determinacijos koeficiento reikšmė R^2 – 0,3881, o koreliacijos koeficiento R – 0,623 (3.33 pav.). Tarp kontrolinio dirvožemio eliatų Cu koncentracijos ir jų pH nustatyta taip pat vidutinė teigiama koreliacija. Determinacijos koeficiento reikšmė R^2 – 0,269, o koreliacijos koeficiento R – 0,5187.



3.33 pav. Pirsono koreliacija tarp kontrolinio dirvožemio bei dirvožemio, sumaišyto su PB700 santykiu 1/10 eliatuose esančių vario koncentracijų ir jų pH



3.34 pav. Pirsono koreliacija tarp kontrolinio dirvožemio, dirvožemio, sumaišyto su PB700 santykiais 1/10 ir 1/20 eliatuose esančių nikelio koncentracijų ir jų pH

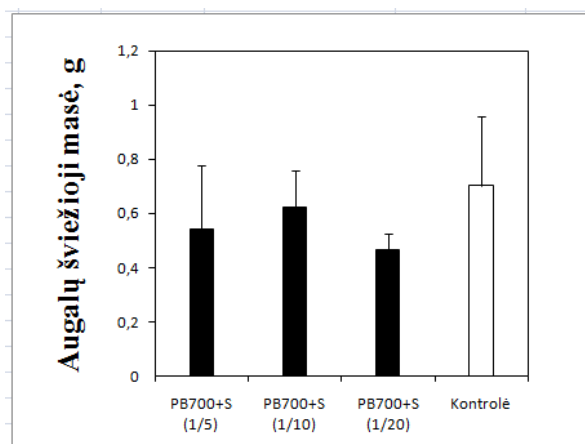
Tarp dirvožemio, sumaišyto su PB700 santykiu 1/10, eliatų Ni koncentracijos ir jų pH nustatyta vidutinė teigiama koreliacija. Determinacijos koeficiento reikšmė R^2 – 0,2794, o koreliacijos koeficiento R – 0,5286. Tarp dirvožemio, sumaišyto su PB700 santykiu 1/20, eliatų Ni koncentracijos

ir jų pH taip pat nustatyta vidutinė teigiama koreliacija (3.34 pav.). $R^2 = 0,5344$, o koreliacijos koeficiento $R = 0,731$. Tarp kontrolės eliatų Ni koncentracijos ir jų pH nustatyta vidutinė teigiama koreliacija ir tai rodo, kad x kintamieji gali priklausyti nuo y kintamųjų ir atvirkščiai. Determinacijos koeficiento reikšmė $R^2 = 0,443$, o koreliacijos koeficiento $R = 0,5344$.

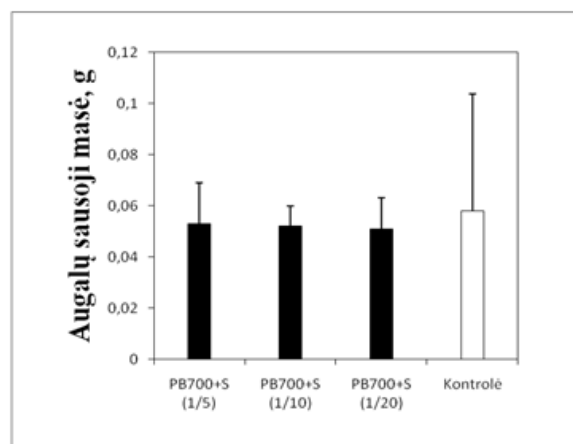
Tarp chromo, kadmio bei švino koncentracijos (mg/kg) ir tirpalų pH visose grupėse koreliacinis Pirsono ryšys buvo silpnas. Apibendrinant, didžiausias koreliacinis ryšys tarp keturių elementų (Ni, Cr, Cu, Zn) koncentracijų ir jų pH gautuose eliatuose pastebėtas Zn (kontrolinis dirvožemis), mažiau Ni ir Cu (dirvožemis, sumaišytas su PB700 santykiu 1/20) atveju.

3.5. Augalų eksperimento rezultatai

Bioanglies, pagamintos iš pušies medienos (*Pinus sylvestris*), pagamintos 700 °C temperatūroje, pridėjimas nereikšmingai sumažino šviežiąją ($P=0,595$) ir sausąją ($P=0,871$) sėjamosios avižos biomasę iki 33,76 % šviežiosios masės ir 12,07 % sausosios masės atveju (3.35 ir 3.36 pav.) nei lyginant su kontrole. Esant 1/20 dirvožemio ir bioanglies santykiui, augalų produktyvumo įvairovė buvo kur kas didesnė nei lyginant su kitais santykiais. Priešingai, lyginant su kitu tyrimu (Wagner 2014), iš kukurūzų (*Zea mays* L.) žaliavos pirolizatoriuje pagaminta bioanglis 750 °C temperatūroje (kaitinimo laikas – 2 val.), padidino sėjamosios avižos, užaugintos nuotekų filtracijos laukų dirvožemyje, šviežiąją ir sausąją masę iki 60 % nei lyginant su kontrole. Ir šis padidėjimas buvo stipriai reikšmingas šviežiąjai ($P=0,006$) ir beveik reikšmingas sausajai ($P=0,05$) masėms.



3.35 pav. Sėjamosios avižos šviežioji masė (n=9)



3.36 pav. Sėjamosios avižos sausoji masė (n=9)



3.37 pav. Sėjamosios avižos daigai, praėjus 4 dienoms po pasėjimo buvusių filtracijos laukų dirvožemyje, pagerintame pušies medienos bioanglimi (PB700)



3.38 pav. Sėjamosios avižos daigai, praėjus 7 dienoms po pasėjimo buvusių filtracijos laukų dirvožemyje, pagerintame pušies medienos bioanglimi (PB700)



3.39 pav. Sėjamosios avižos daigai, praėjus 12 dienų po pasėjimo buvusių filtracijos laukų dirvožemyje, pagerintame pušies medienos bioanglimi (PB700)



3.40 pav. Sėjamosios avižos daigai, praėjus 35 dienoms po pasėjimo buvusių filtracijos laukų dirvožemyje, pagerintame pušies medienos bioanglimi (PB700)

Remiantis vizualine augalų apžiūra jų augimo metu, augalų sėklos visuose dirvožemio ir bioanglies mišiniuose bei kontroliniame dirvožemyje dygo gerai – augalų daigumas siekė iki 90 % ir daugiau (3.37 pav.). Geriausiai sėjamoji aviža augo iki 7 dienos (3.38 pav.), o jau nuo 12 dienos pastebimas augalų augimo prastėjimas – silpni ir geltonuojantys lapai (3.39 pav.).

Augalų specifiskas fitotoksiškumas ir jo atsakas į lakius ir išsiplaunamus junginius iš šviežios bioanglies galėtų paaiškinti nulinį ir neigiamą augalų augimo atsaką į bioanglies pridėjimą dirvožemyje šiame tyrime. Keletas tyrimų parodė augalų fitotoksišką atsaką į šviežią bioanglį, tačiau turima mažai informacijos apie toksinų šaltinius ir chemiją (Buss and Mašek 2014; Koltowski and Oleszczuk 2015). Žemos ir vidutinės medienos žaliavos pirolizės temperatūros gamina dideles pirminio skaidymo mažo molekulinio svorio junginių koncentracijas dėl didelių celiuliozės ir lignino koncentracijų. Dėl šios priežasties labai svarbu tinkamai pasirinkti pirminę žaliavą bioanglies gamybai,

kuomet ji yra naudojama atstatymo tikslais bei turinti geras sorbcines savybes bei mažą potencialų fitotoksiškumą.

Yra 2 pagrindinės bioanglies taršos priežastys iš šių mobilių junginių: pirma, bioanglies gamybos laikas gali būti per trumpas pakankamai teršalų transformacijai ir difuzijai pirolizės sistemoje, kurie gali būti sorbuoti ant bioanglies paviršiaus arba užsilikti jos poringoje struktūroje. Tai gali greičiausiai įvykti greitoje pirolizėje, nors „lėtos“ pirolizės laikas nuo 0,5–2 val. (ar mažiau) gali būti taip pat per trumpas (Novak *et al.* 2014). Antra, bioanglies taršos priežastis gali būti antrinė lakiųjų junginių kondensacija pirolizės metu dėl izoliacijos arba blokacijos arba dėl bioanglies atvėsimo (Buss and Mašek 2014). Manoma, kad viena arba daugiau iš šių išvardintų priežasčių gali būti atsakingos už išplaunamų ir lakių junginių buvimą daugelyje bioanglies tipų (Spokas *et al.* 2011), todėl plačiai nustatomas nulinis arba neutralus augalų atsakas į bioanglies panaudojimą (Spokas *et al.* 2012). Manoma, kad anglių mineralizacija natūraliose sąlygose šalina fitotoksišką lakių ir išplaunamų junginių poveikį. Yra galimybė, kad ilgesnis bioanglies kaitinimas ir išplovimas prieš jos panaudojimą dirvožemio gerinimui galėtų lemti teigiamą augalų atsaką į bioanglies panaudojimą.

Kaip matyti iš 3.3 lentelės, PB700 bioanglies pridėjimas į dirvožemį pakeitė PTE pasiskirstymą augaluose, tai yra augalų, augusių pagerintame dirvožemyje, PTE (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd) Pb akumuliuojasi avižoje dideliais kiekiais (Antonijevic and Maric 2008). Pb bioakumuliacija sėjamojoje avižoje galėtų būti aiškinama melioruoto dirvožemio rūgštėjimu nuo 6,79 pradžioje iki 6,44 pabaigoje, kurį parodo šiame darbe atlikto 28 d. inkubacinio tyrimo pH rezultatai. Dirvožemio rūgštėjimas vyksta dėl sulfidinių mineralų oksidacijos, kas lemia palaipsninį Pb^{2+} jonų koncentracijos didėjimą (Antonijevic and Maric 2008).

3.3 lentelė. Potencialiai toksiškų elementų koncentracija (mg/kg) augaluose ir dirvožemyje po augalų auginimo (vidurkis±SN, n=3)

PTE	Augaluose, PB700+S, 1/5	Augaluose, PB700+S, 1/10	Augaluose, PB700+S, 1/20	Augaluose, S	Dirvožemyje po augalų auginimo, PB700+S, 1/5	Dirvožemyje po augalų auginimo, PB700+S, 1/10	Dirvožemyje po augalų auginimo, PB700+S, 1/20	Dirvožemyje po augalų auginimo, S
Cd	0,46±0,04	0,42±0,02	0,41±0,004	0,79±0,49	12,07±0,16	6,27±4,65	12,69±0,01	14,45±2,28
Pb	1,61±1,43	1,61±1,34	1,73±1,48	0,32±0,16	0,2±0,02	1,36±1,16	3,26±3,11	9,14±0,87
Zn	37,67±3,35	18,53±4,45	21,5±1,97	55,63±4,28	245,83±5,51	266,17±5,11	289,17±10,69	310,5±5,41
Cu	33,6±15,91	41,23±24,3	40±13,09	43,2±9,57	155,42±9,81	174,25±95,62	146,75±10,15	151,67±12,37
Ni	16,57±1,4	15,73±0,38	16,1±0,79	17±1,73	119,23±4,19	104,97±1,99	126,73±11,72	119,23±3,09
Cr	15,43±0,38	15,53±0,31	3,3±0,7	39,77±5,52	157,27±120,2	231,27±2,04	239,37±5,95	249,73±13,45

Daugelis tyrimų parodė, kad metalų koncentracijos padidėjimas įvairiuose kultūriniuose augaluose yra susijusios su metalų koncentracijomis, nustatytomis nuotekų dumble, bei su dirvožemio savybėmis, kaip kad pH, kurios turi didelės įtakos elementų patekimui į augalus (Chaney and Giordano 1977; Sommers 1980). Aviža yra rūšis, turinti mažą gebą pasisavinti Cd ir Pb lyginant su kitais augalais, žinomais kaip hiperakumuliatoriai ar PTE akumulatoriai. Pavyzdžiui, kituose tyrimuose nustatyta 0,21 mg/kg Cd koncentracija ir 2,28 mg/kg Pb koncentracija avižos grūduose bei 6 mg/kg jos lapuose (Fergusson 1990). Pb koncentracijos yra panašios į šio tyrimo, kai Pb koncentracija augaluose siekė iki 1,73 mg/kg, o Cd koncentracija iki 0,79 mg/kg. Žymiausias PTE kiekio sumažėjimas pagerintų dirvožemių augaluose pastebimas Cr (91,7 %) ir Zn (iki 66,69 %) atveju. Vidutinį koncentracijų sumažėjimą įvairiais santykiais melioruotame dirvožemyje galima išdėstyti tokia tvarka: Cr(71,28 %)>Zn(53,45 %)>Cd(45,36 %)>Cu(11,39%)>Ni(5,09 %). PTE vidutinis pasiskirstymas sėjamojoje avižoje, augusioje pagerintame dirvožemyje, seka tokia tvarka: Cu(38,28 mg/kg)>Zn(25,9 mg/kg)>Ni(16,13 mg/kg)>Cr(11,42 mg/kg)>Pb(1,65 mg/kg)>Cd(0,43 mg/kg). Tuo tarpu sėjamosios avižos iš nemelioruoto dirvožemio vidutinės koncentracijos išsidėsto tokia tvarka: Zn(55,69 mg/kg)>Cu(43,2 mg/kg)>Cr(39,77 mg/kg)>Ni(17 mg/kg)>Cd(0,79 mg/kg)>Pb(0,79 mg/kg).

Kaip matyti iš 3.3 lentelės, netirpių PTE (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb) koncentracijos pagerintuose dirvožemiuose po augalų eksperimento sumažėjo lyginant su nemelioruotu dirvožemiu. Ryškiausias PB700 ir sėjamosios avižos poveikis dirvožemio netirpioms PTE formoms Pb (iki 97,78 % (1/5) sumažėjimas lyginant su nepagerintu dirvožemiu), Cr (iki 37,03 % (1/5)) ir Zn (iki 20,83 % (1/5)) atveju. Visuose melioruoto dirvožemio mišiniuose iš šešių elementų sumažėjo keturi (Zn, Cr, Cd ir Pb) lyginant su nemelioruotu dirvožemiu.

3.6. III dalies apibendrinimas

1. Vertinant pušies bei pabėgių bioanglies tipų fizines ir chemines savybes priklausomai nuo pirolizės temperatūros, buvo nustatyta, kad didėjanti pirolizės temperatūra (nuo 450 °C iki 700 °C) lėmė mažėjančią visų bioanglies tipų išeigą, didėjantį peleningumą, pH ir bendrą anglies kiekį, kai tuo tarpu tankis, katijonų mainų geba ir potencialiai toksiškų elementų (PTE) kiekis varijavo priklausomai nuo žaliavos tipo ir pirolizės temperatūros. Didesnė katijonų mainų geba, kuri yra svarbi bioanglies adsorbcinėms savybėms, pasižymėjo 700 °C temperatūroje pagaminta pušies bioanglis (2,07 cmol_c/kg). Pagal potencialiai toksiškų elementų koncentracijas visi bioanglies tipai pasižymėjo aukščiausia kokybe, išskyrus pabėgių bioanglies (PSB700) Ni atveju. Vertinant dirvožemio savybes, pagal drėgmę bei tankį jis yra optimalus augalams augti, turintis vidutiniškai organinės medžiagos bei esantis vidutiniškai šarminis.

2. Vertinant inkubacinio tyrimo rezultatus, panašiai dideliu Cd sulaikymo efektyvumu (>85 %) pasižymėjo abu bioanglies tipai, tačiau vertinant Zn sulaikymą, didesniu šio elemento sulaikymo efektyvumu (78 %, 1/10) pasižymėjo žemesnėje temperatūroje (450 °C) pagaminta bioanglis, kuri neblogai imobilizavo ir Cu (76 %, 1/20). Esant didesnei dirvožemio taršai Cd, ilgalaikėje perspektyvoje šio elemento sulaikymui būtų galima naudoti abu bioanglies tipus, tačiau jei dirvožemio užterša multikomponentė (Cd, Zn, Cu, Pb), tinkamesniu sorbciniu produktu būtų galima laikyti PB450 tipą, kadangi šių elementų imobilizacinis efektyvumas buvo didesnis lyginant su PB700 tipu.

3. Vertinant išplovimo tyrimo rezultatus, pušies medienos bioanglis (PB450) PTE užterštame dirvožemyje iš visų elementų geriausiai sulaikė Pb (sulaikymo efektyvumas siekė iki 99,57 %, 1/5) ir Cu (sulaikymo efektyvumas siekė iki 93 %, 1/5). Kitiems dirvožemio elementams (Zn, Cr, Cd ir Ni) ši bioanglis teigiamo poveikio neturėjo. Tuo tarpu kito bioanglies tipo (PB700) atveju PTE sulaikymo efektyvumas rikiuojasi tokia tvarka: Pb>Cu>Zn>Cr. Ši bioanglis geriausiai sulaikė Pb (iki 99,63 %), Cu (iki 49,34 %), Zn (iki 37,56 %) bei nežymiai Cr (15,15 %). Esant dideliame dirvožemio užterštumui Pb ir Cu, trumpalaikėje perspektyvoje tinkamesniu sorbciniu produktu būtų galima laikyti PB450 tipą, tačiau esant dirvožemio taršai daugeliu elementų (Pb, Cu, Zn ir Cr) tinkamesne bioanglimi PTE imobilizacijai dirvožemyje būtų galima laikyti PB700 tipą. Vertinant PTE išsiplovimą iš dviejų pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipų (PSB450 ir PSB700), visų šešių tirtų PTE (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb) išsiplovę kiekiai iš abiejų tipų nėra žymūs. Jų išsiplovimas, lyginant su pradiniu elementų kiekiu pirogeninio produkto tipuose, siekia nuo 0,07 % iki 11,29 %. Todėl galima teigti, kad šių PTE atžvilgiu pirogeninis produktas, pagamintas iš medinių pabėgių, aplinkosauginiu požiūriu rizikos aplinkos kokybei nekelia remiantis dirvožemio apsaugos įstatymais.

5. Pušies karbonatingasis produktas, pagamintas 700 °C temperatūroje, turėjo neigiamą arba nulinį poveikį sėjamosios avižos šviežiajai ir sausajai biomasėms. Jos sumažėjo iki 33,76 % šviežiosios ir iki

12,07 % sausosios masės atveju nei lyginant su kontroline grupe. Augalų specifiskas fitotoksiškumas ir jo atsakas į lakius ir išsiplaunamus junginius iš šviežios bioanglies galėtų paaiškinti nulinį ir neigiamą augalų augimo atsaką į bioanglies pridėjimą dirvožemyje šiame tyrime. Pušies bioanglies pridėjimas į dirvožemį pakeitė PTE pasiskirstymą augaluose, tai yra augalų, augusių pagerintame dirvožemyje, PTE (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd) koncentracija sumažėjo lyginant su augalais iš nepagerinto dirvožemio, tačiau Pb - padidėjo. Yra galimybė, kad Pb akumuliuojasi avižoje dideliais kiekiais dėl dirvožemio rūgštėjimo, kuris lemia palaipsninį Pb^{2+} jonų koncentracijos didėjimą.

4. BIOPRIEINAMOS METALŲ FORMOS SUSIDARYMO MODELIAVIMAS

Visuminė tam tikro metalo koncentracija mėginyje teikia tik dalinę analitinę informaciją. Ji nenusako specifinių aplinkos procesų ir dėl to neparodo bendros informacijos apie elemento mobilumą, bioprieinamumą bei tikrąjį toksiškumą. Metalų jonų formos dirvožemio tirpale yra diferencijuotų reakcijų gebos (jonų aktyvumo) savybė, kuri turi įtakos jonų mobilumui ir bioprieinamumui. Remiantis daugeliu autorių, jonų aktyvumas dirvožemio tirpale yra pagrindinis aspektas nustatant jų bioprieinamumą ir toksiškumą daugeliui organizmų.

Metalų judėjimas dirvožemyje (pvz.: mobilumas, bioprieinamumas) negali būti prognozuojamas remiantis tik jų visuminėmis koncentracijomis. Daugelio metalų prieinamumas ir toksiškumas stipriai priklauso nuo metalų formų ir jie dažnai gerai koreliuoja su laisvųjų metalų jonų aktyvumu (Laxen and Harrison 1981). Laisvoji metalų forma laikoma kaip labiausiai bioprieinama bei aktyvia forma. Metalų bioprieinamumas dirvožemiuose ar nuosėdose yra dažnai išreiškiamas kaip jų koncentracija vandens fazėje. Metalų pasiskirstymas tarp kietosios fazės ir dirvožemio porų vandens yra dažnai išreiškiamas pusiausvyros pasiskirstymu. Tačiau visuminė ištirpusi metalų koncentracija nebūtinai siejasi su metalų dalimi, prieinamu biotai. Jonų poros, kompleksiniai jonai ar mikronuosėdos gali sumažinti PTE laisvuosius jonus tirpale (Green *et al.* 1993). Procesas, identifikuojantis ir suskaičiuojantis šias skirtingas metalų formas, yra vadinamas metalų formų pasiskirstymu. Cheminės pusiausvyros modeliai, kaip kad WHAM (*Windemere humic aqueous model*) ar FIAM (laisvųjų jonų aktyvumo modelis), gali suskaičiuoti metalų formų pasiskirstymą vandenyse, nuosėdose ar dirvožemio tirpale (Tipping 1994).

Tarp analitinių metodų, taip pat skaičiuojamieji metodai gali būti naudojami prognozuojant laisvųjų metalų jonų aktyvumą. Tarp daugelio metalų pasiskirstymo modelių, WHAM/Model VI (Tipping 1998) ir NICA (Kinniburgh *et al.* 1999) yra tinkamiausi, kadangi jie leidžia modeliuoti PTE sąveiką su organine medžiaga. Tam, kad būtų galima taikyti šiuos modelius gamtinėse sistemose, kaip kad paviršiniai vandenys ar dirvožemio porų vanduo, reikėtų padaryti tam tikras prielaidas dėl ištirpusios organinės medžiagos (IOM) ir jos reaktyvumo (IOM siejasi su fulvinėmis (FA) ir huminėmis (HA) rūgštimis). Nors šie modeliai buvo taikomi gamtinių sistemų modeliavimui (Bryan *et al.* (2002) modeliavo Cu formų pasiskirstymą paviršiaus vandenyse; Vulkan *et al.* (2000) modeliavo Cu formų pasiskirstymą dirvožemio porų vandenyje; Weng *et al.* (2002) modeliavo Cd, Cu, Ni, Pb ir Zn formų pasiskirstymą dirvožemio tirpale), vis dar yra poreikis patikrinti šiuos modelius naudojantis lauko tyrimų duomenimis.

Judrių metalų formų susidarymas išplovimo tyrimo eliuatuose iš užteršto dirvožemio, pagerinto dviem bioanglies tipais (PB450 ir PB700) trimis skirtingais santykiais (1/5, 1/10, 1/20), buvo

modeliuotas taikant programą WHAM/Model VII, kurios pagrindą sudaro WHAM modelis. WHAM modelis, kuris yra skirtas cheminių medžiagų formoms vandenyje nustatyti, apima kelis submodelius: huminių rūgščių ir jonų junginių submodelį, leidžiantį modeliuoti jonų junginius su aliuminio, geležies, mangano ir silicio oksidais; submodelį, skirtą cheminių junginių formoms nustatyti neorganiniuose tirpaluose; submodelį, leidžiantį modeliuoti katijonų mainus ant molio dalelių. Taikant WHAM modelį daroma prielaida, kad egzistuoja sunkiųjų metalų formų cheminė pusiausvyra, todėl nevertinamos reakcijos, kurioms įtakos gali turėti reakcijų kinetika. WHAM modelis yra paremtas elektrostatine sąveika tarp protonų ir tarp metalų ir huminių junginių; aprašant sunkiųjų metalų sąveikos vietas, taikomas pasiskirstymo principas.

4.1 lentelė. WHAM modelio įvesties duomenys: pH (pH), ištirpusi organinė anglis (IOA) ir metalų koncentracijos išplovimo tyrimo eliuatuose

	S+PB450, 1/5	S+PB450, 1/10	S+PB450, 1/20	S+PB700, 1/5	S+PB700, 1/10	S+PB700, 1/20	S(dirvože mis)
[Ni] _{tot_diss} , M	$1,25 \times 10^{-6} \pm 0,02$	$4,31 \times 10^{-6} \pm 0,02$	$4,09 \times 10^{-6} \pm 0,04$	$1,25 \times 10^{-6} \pm 0,02$	$2,04 \times 10^{-6} \pm 0,01$	$3,75 \times 10^{-6} \pm 0,06$	$1,31 \times 10^{-6} \pm 0,03$
[Cu] _{tot_diss} , M	$4,39 \times 10^{-7} \pm 0,003$	$4,33 \times 10^{-6} \pm 0,02$	$6,69 \times 10^{-7} \pm 0,02$	$1,76 \times 10^{-6} \pm 0,003$	$2,03 \times 10^{-6} \pm 0,09$	$4,67 \times 10^{-6} \pm 0,25$	$6,18 \times 10^{-6} \pm 0,6$
[Zn] _{tot_diss} , M	$7,91 \times 10^{-7} \pm 0,008$	$7,14 \times 10^{-7} \pm 0,006$	$6,47 \times 10^{-7} \pm 0,005$	$9,44 \times 10^{-8} \pm 0,01$	$1,65 \times 10^{-7} \pm 0,005$	$1,16 \times 10^{-6} \pm 0,01$	$4,18 \times 10^{-7} \pm 0,02$
[Cd] _{tot_diss} , M	$1,63 \times 10^{-10} \pm 1,26 \times 10^{-5}$	$6,94 \times 10^{-10} \pm 5,63 \times 10^{-5}$	$9,52 \times 10^{-10} \pm 1,15 \times 10^{-5}$	$4,15 \times 10^{-10} \pm 2,08 \times 10^{-5}$	$6,52 \times 10^{-10} \pm 5,77 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-9} \pm 0,0001$	$1,39 \times 10^{-9} \pm 5,77 \times 10^{-6}$
[Pb] _{tot_diss} , M	$7,72 \times 10^{-9} \pm 1 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-9} \pm 0,0002$	$7,58 \times 10^{-9} \pm 5,77 \times 10^{-5}$	$4,67 \times 10^{-9} \pm 0,0007$	$8,54 \times 10^{-9} \pm 0,0001$	$6,42 \times 10^{-9} \pm 0,0003$	$1,93 \times 10^{-6} \pm 0,0004$
pH	7,6±0,01	7,6±0,1	7,5±0,05	7,1±0,2	7,7±0,05	7,7±0,01	7,6±0,14
IOA, mg/l	10,17	15,19	19,78	13,12	16,98	20,06	14,82

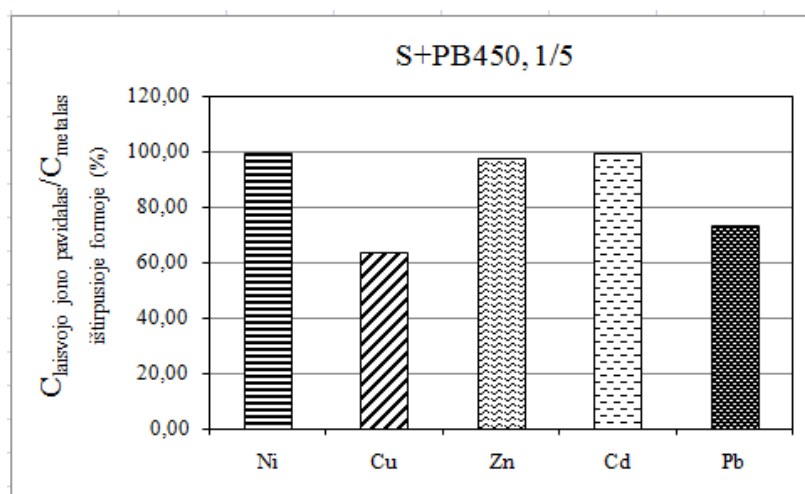
Potencialiai toksiškų elementų (PTE) – Ni, Cu, Zn, Cd, Pb – judrios metalų formos išplovimo tyrimo eliuatuose buvo nustatytos taikant WHAM VI modelį (Tipping *et al.* 2011), skirtą vandens terpei. Programos įvesties duomenys pateikti 4.1 lentelėje. Atliekant FAAS analizę, per 0,45 µm filtrą filtruotuose išplovimo tyrimo eliatuose nustatytos metalų koncentracijos laikomos visuminėmis ištirpusių metalų koncentracijomis. Laikoma, kad išplovimo eliatų temperatūra yra lygi 15 °C –

(=288,15 K), o CO₂ parcialinis slėgis nevertintas. Palyginimui buvo tiriamas laisvųjų PTE jonų susidarymas penkiose skirtingose eliuatų temperatūrose (5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C ir 25 °C).

PTE junginių su ištirpusia organine medžiaga (IOA) susidarymas taikant WHAM modelį prilyginamas metalų junginių su huminėmis (HA) ir fulvo (FA) rūgštimis susidarymui. Laikoma, kad IOM junginių savybės yra artimos FA ir kad 50% IOM sudaro anglis. IOM laikoma koloidine sistema, sudaryta iš 50 % aktyvios fulvo rūgšties protonams/metalams sąveikaujant ir iš 50 % frakcijos, kuri yra inertiška jonams sąveikaujant.

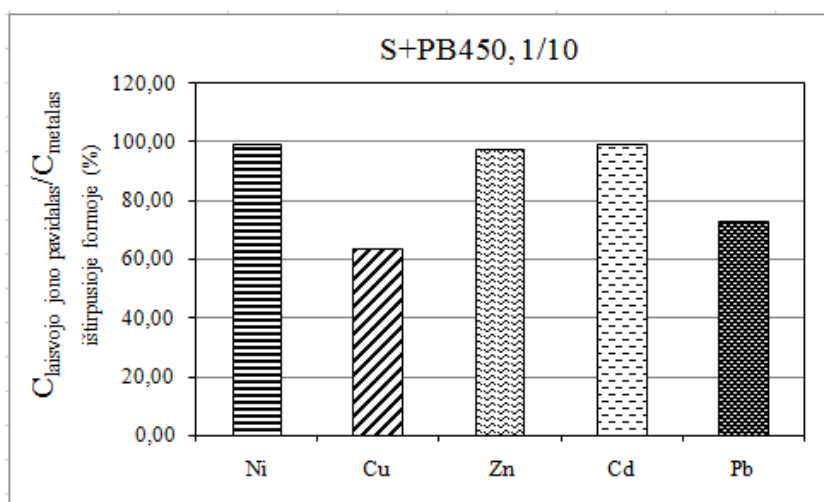
WHAM modelio išvesties duomenys buvo analizuojami aptariant frakcinę judrių metalų formų dalį (laisvojo metalo jono santykį su tirpiosios metalo dalies koncentracija tirpale) išplovimo tyrimo eliuatuose.

Eliuate iš dirvožemio, sumaišyto su PB450 (1/5), vertinant penkis PTE (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), laisvųjų jonų aktyvumo santykis su ištirpusia dalimi sudarė 63,44–99,7 % visų ištirpusių elementų (4.11 pav.). Vertinant skirtingų laisvųjų metalų jonų aktyvumo santykį su ištirpusia dalimi, mažiausiu laisvųjų jonų aktyvumo santykiu su ištirpusia dalimi pasižymi Cu (63,44 %) ir Pb (73,42 %), tuo tarpu didžiausiu jonų aktyvumo santykiu su ištirpusia dalimi visuose eliuatuose pasižymi Zn (97,48 %), Ni (99,6 %) ir Cd (99,7 %).



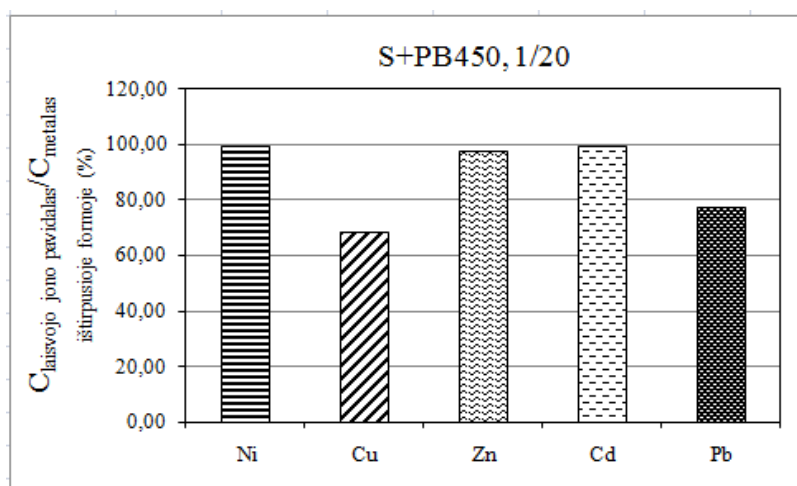
4.11 pav. Laisvųjų jonų koncentracijos santykis su ištirpusios metalų dalies koncentracija išplovimo tyrimo eliuate (iš dirvožemio, sumaišyto su PB450, 1/5), apskaičiuota taikant WHAM7

Eliuate iš dirvožemio, sumaišyto su PB450 (1/10), iš penkių PTE (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), laisvųjų jonų aktyvumas sudarė 63,44–99,7 % visų ištirpusių elementų (4.12 pav.). Vertinant skirtingų laisvųjų metalų jonų aktyvumo santykį su ištirpusia dalimi, mažiausiu laisvųjų jonų aktyvumo santykiu su ištirpusia dalimi pasižymi Cu (63,44 %) ir Pb (73,42 %), tuo tarpu didžiausiu jonų aktyvumo santykiu su ištirpusia dalimi visuose eliuatuose pasižymi Zn (97,48 %), Ni (99,6 %) ir Cd (99,7 %). Dviejų tiriamųjų grupių (PB450 (1/5) ir PB450 (1/10) identiškus rezultatus galėjo lemti eliuatų vienoda pH vertė (7,6).



4.12 pav. Laisvųjų jonų koncentracijos santykis su ištirpusios metalų dalies koncentracija išplovimo tyrimo eliuate (iš dirvožemio, sumaišyto su PB450, 1/10), apskaičiuota taikant WHAM7

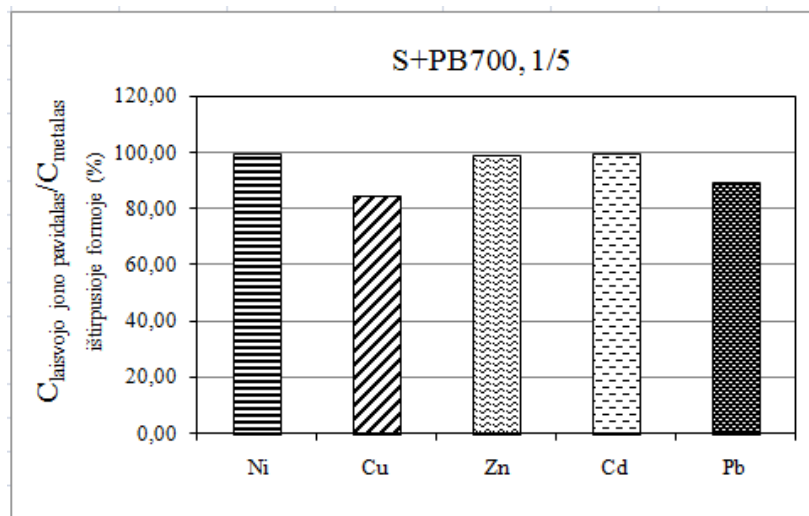
Eliuate iš dirvožemio, sumaišyto su PB450 (1/20), iš penkių PTE (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), laisvųjų jonų aktyvumo santykis su ištirpusia dalimi sudarė 68,75–99,74 % visų ištirpusių elementų (4.13 pav.). Vertinant skirtingų laisvųjų metalų jonų aktyvumo santykį su ištirpusia dalimi, mažiausiu laisvųjų jonų aktyvumo santykiu su ištirpusia dalimi pasižymi Cu (68,75 %) ir Pb (77,68 %), tuo tarpu didžiausiu jonų aktyvumo santykiu su ištirpusia dalimi visuose eliuatuose pasižymi Zn (98,04 %), Ni (99,66 %) ir Cd (99,74 %). Lyginant laisvųjų jonų aktyvumo santykį su ištirpusia dalimi tarp skirtingų bioanglies ir dirvožemio sumaišymo santykių, nežymiai didesnes Cu (6 %), Pb (5 %) ir Zn (1 %) vertes eliuate iš didžiausio dirvožemio ir bioanglies santykio (1/20) galėjo lemti nežymiai mažesnė pH vertė.



4.13 pav. Laisvųjų jonų koncentracijos santykis su ištirpusios metalų dalies koncentracija išplovimo tyrimo eliuate (iš dirvožemio, sumaišyto su PB450, 1/20), apskaičiuota taikant WHAM7

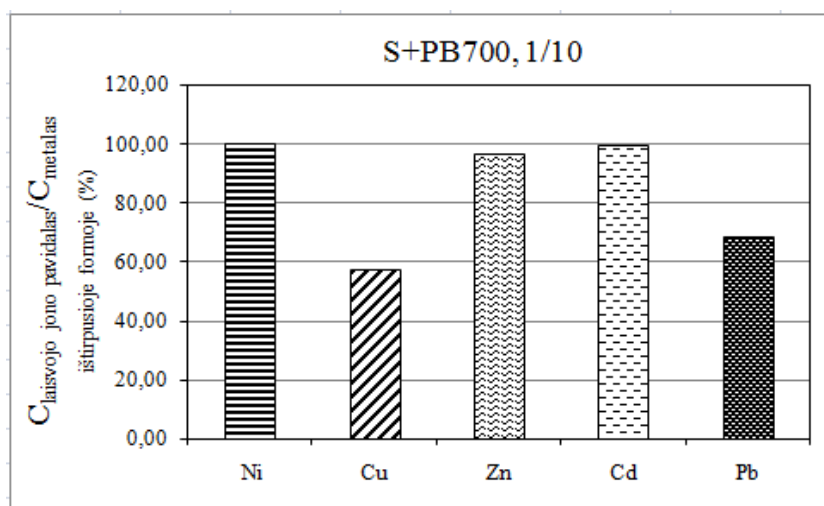
Eliuate iš dirvožemio, sumaišyto su PB700 (1/5), iš penkių PTE (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), laisvųjų jonų aktyvumo santykis su ištirpusia dalimi sudarė 84,85–99,83 % visų ištirpusių elementų (4.14 pav.).

Vertinant skirtingų laisvųjų metalų jonų aktyvumo santykį su ištirpusia dalimi, visų penkių PTE laisvųjų jonų aktyvumo santykis su ištirpusia dalimi buvo pakankamai didelis: Cu (84,85 %), Pb (89,71 %), Zn (99,21 %), Ni (99,8 %) ir Cd (99,83 %).



4.14 pav. Laisvųjų jonų koncentracijos santykis su ištirpusios metalų dalies koncentracija išplovimo tyrimo eliuate (iš dirvožemio, sumaišyto su PB700, 1/5), apskaičiuota taikant WHAM7

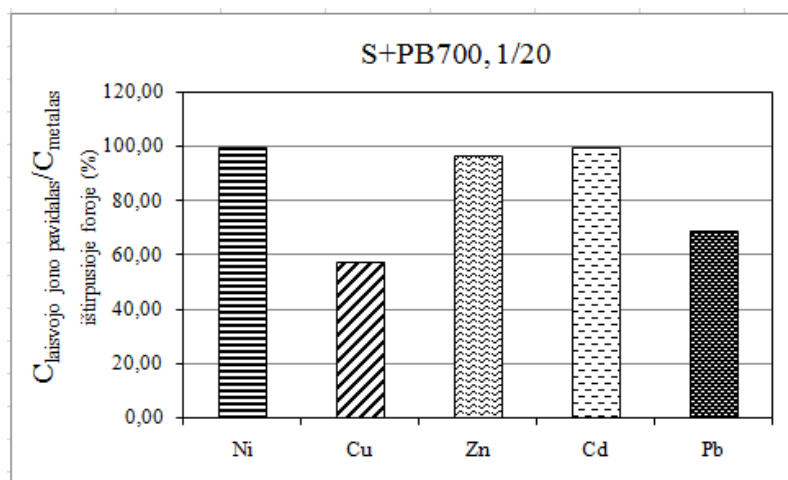
Eliuate iš dirvožemio, sumaišyto su PB700 (1/10), iš penkių PTE (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), laisvųjų jonų aktyvumo santykis su ištirpusia dalimi sudarė 57,74–99,65 % visų ištirpusių elementų (4.15 pav.). Vertinant skirtingų laisvųjų metalų jonų aktyvumo santykį su ištirpusia dalimi, mažiausiu santykiu pasižymi Cu (57,74 %) ir Pb (68,66 %), tuo tarpu didžiausiu laisvųjų jonų aktyvumo santykiu su ištirpusia dalimi visuose eliuatuose pasižymi Zn (96,74 %), Ni (99,51 %) ir Cd (99,65 %).



4.15 pav. Laisvųjų jonų koncentracijos santykis su ištirpusios metalų dalies koncentracija išplovimo tyrimo eliuate (iš dirvožemio, sumaišyto su PB700, 1/10), apskaičiuota taikant WHAM7

Eliuate iš dirvožemio, sumaišyto su PB700 (1/20), iš penkių PTE (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), laisvųjų jonų aktyvumo santykis su ištirpusia dalimi sudarė 57,74–99,65 % visų ištirpusių elementų (4.16 pav.). Vertinant skirtingų laisvųjų metalų jonų aktyvumo santykį su ištirpusia dalimi, mažiausiu santykiu

pasižymi Cu (57,74 %) ir Pb (68,66 %), tuo tarpu didžiausiu laisvųjų jonų aktyvumo santykiu su ištirpusia dalimi visuose eliuatuose pasižymi Zn (96,74 %), Ni (99,51 %) ir Cd (99,65 %). Laisvųjų jonų aktyvumo santykis su ištirpusia dalimi šioje grupėje yra identiškas dirvožemio, sumaišyto su PB450 1/10 santykiu ir tai galėjo lemti vienoda abiejų eliatų iš skirtingų grupių pH vertė (7,7).

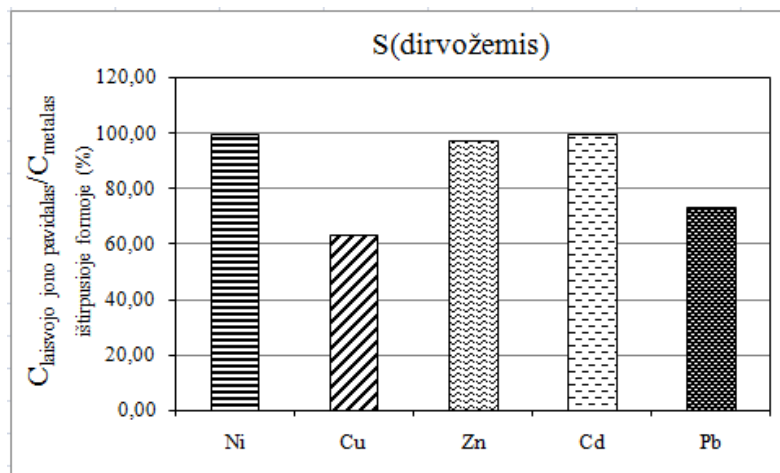


4.16 pav. Laisvųjų jonų koncentracijos santykis su ištirpusios metalų dalies koncentracija išplovimo tyrimo eliate (iš dirvožemio, sumaišyto su PB700, 1/20), apskaičiuota taikant WHAM7

Eliuate iš dirvožemio, visų penkių PTE (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) laisvųjų jonų aktyvumo santykis su ištirpusia dalimi sudarė 63,44–99,7 % visų ištirpusių elementų (4.17 pav.). Vertinant skirtingų laisvųjų metalų jonų aktyvumo santykį su ištirpusia dalimi, mažiausiu santykiu pasižymi Cu (63,44 %) ir Pb (73,42 %), tuo tarpu didžiausiu jonų aktyvumo santykiu su ištirpusia dalimi visuose eliuatuose pasižymi Zn (97,48 %), Ni (99,6 %) ir Cd (99,7 %). Trijų tiriamųjų grupių (nemaišyto dirvožemio, dirvožemio, sumaišyto su PB450 (1/5) ir PB450 (1/10)) identiškus rezultatus galėjo lemti eliatų vienoda pH vertė (7,6).

Priklausomai nuo elemento, laisvieji metalo jonai gali būti dominuojanti forma dirvožemio tirpale arba gali sudaryti tik mažą dalį bendrojoje tirpalo metalų koncentracijoje. Remiantis modeliavimo rezultatais, visose tiriamosiose grupėse didžiausiu laisvųjų jonų aktyvumo santykiu su ištirpusia dalimi pasižymėjo Ni, Cd ir Zn (97 %–100 %), o vidutiniu – Cu (58 %–85 %) ir Pb (63 %–90 %). Lyginant visas tiriamąsias grupes, dominuojanti Ni, Cd ir Zn forma Molainių dirvožemio tirpale – laisvieji metalų jonai. Tai patvirtina ir kiti tyrimai, kuriuose teigiama, kad pavyzdžiui Cd dirvožemio tirpale yra laisvųjų jonų formoje, o Cu paprastai sudaro kompleksinius junginius su ištirpusia organine medžiaga dirvožemiuose, kurių $\text{pH} > 5$ (Nolan *et al.* 2003). Tills ir Alloways (1983), naudojant skysčių chromatografinį frakcionavimą, nustatė, kad Cd^{2+} jonai dominavo Cd užteršto dirvožemio tirpale ir tik apie 13 % viso bendro Cd kiekio dirvožemio tirpale sudarė organinius junginius. Kitame tyrime metalų formų pasiskirstymo analizė parodė, kad nepriklausomai nuo fizinių ir cheminių dirvožemio savybių, aktyvūs Zn^{2+} jonai yra pagrindinė Zn forma dirvožemio tirpale

(Rutkowska *et al.* 2014). Priklausomai nuo dirvožemio savybių šie jonai gali sudaryti nuo 60 iki beveik 80 % visų Zn formų dirvožemio tirpale. Denaixas ir kiti (2001) nustatė, kad apie 50 % Pb sudarė koloidai lizimetro eliuatuose, kai tuo tarpu Cd ir Zn buvo pagrindė ištirpusioje formoje. Informacija apie metalų formų pasiskirstymą tirpale yra svarbi numatant metalų bioprieinamumą bei interpretuojant K_d vertes, kadangi laisvi metalo jonai yra reaktyviausia metalų forma, kuri sąveikauja su kietąja faze.



4.17 pav. Laisvųjų jonų koncentracijos santykis su ištirpusios metalų dalies koncentracija išplovimo tyrimo eliuate (iš nemaišyto dirvožemio), apskaičiuota taikant WHAM7

Tik keletas tyrėjų lygino nustatytą metalų pasiskirstymą tarp dirvožemio skystos ir kietos fazės su mechanistinių modelių prognozėmis (Tipping *et al.* 2003). Dažnai pastebima, kad nustatytas ir numatomas metalų pasiskirstymas tarp dirvožemio-tirpalo sistemos reikšmingai skiriasi. Pb koncentracijos tirpale dažnai yra pervertinamos (Weng *et al.* 2002). Nors šie modeliai numato, kad Pb stipriau jungiasi su oksidais nei su metalais, jie vis tiek numato, kad didelė Pb dalis jungiasi su organine medžiaga, ypač esant žemai pH. Organinė medžiaga nėra pagrindinis veiksnys, kontroliuojantis Pb tirpumą. Yra manoma, kad mineralinės fazės (kaip kad chloropiromorfitas, $Pb_5(PO_4)_3Cl$) kontroliuoja Pb tirpumą.

Šio tyrimo rezultatai parodė, kad mažesnio rūgštingumo eliuatuose ($pH=7,1$) tendencingai buvo daugiau laisvųjų metalų jonų lyginant su kitomis eliatų grupėmis (4.4 pav.). Kuomet dirvožemio tirpalas yra rūgštinis, tarp visų metalų formų dominuoja laisvieji metalų jonai. Pavyzdžiui, Dangas ir kiti (1996) nustatė, kad laisvųjų Zn jonų proporcija siekė iki 71,8 %, kuomet tirpalo pH buvo 6,4. Kuomet tirpalo pH didėja, daugiau metalų sudaro kompleksus su OH^- , CO_3^{2-} ir HCO_3^- . Tyrime apie metalų formų pasiskirstymo šarmino dirvožemio eliuatuose, Lamy *et al.* (1994) nustatė, kad metalų hidroksidinės ir karbonatinės formos (MOH_z^- , MCO_3^{z-2} , ar $MHCO_3^{z-1}$) viršijo 90 %. Kuomet metalų krūviai yra dideli ir dirvožemis šarminis, nusodinimo procesai pradeda kontroliuoti metalų koncentracijas dirvožemio tirpale (McBridge 1989).

Remiantis šio tyrimo rezultatais, iš visų PTE Cu laisvųjų jonų buvo mažiausiai eliuatuose lyginant su kitais metalais. Todėl galima daryti prielaidą, kad daugiau šio metalo buvo kompleksuose su organine medžiaga. Kai kurie metalai, kaip kad Fe ir Cu tendencingai formuoja tirpius junginius su ištirpusios organinės medžiagos deguonies turinčiomis funkcinėmis grupėmis. Buvo parodyta, kad šie du metalai gali egzistuoti beveik visiškai kaip organiniai kompleksai (James and Bouldin 1986). Dirvožemio organinės medžiagos tirpumas yra skatinamas esant neutraliai ar šarminei dirvožemio pH, todėl daugiau ištirpusių metalų yra organiniuose kompleksuose. Pavyzdžiui, didėjančios ištirpusios organinės anglies (IOA) koncentracijos lemia didesnę Cu organinių kompleksų formavimąsi.

4.2 lentelė. PTE laisvųjų metalų jonų santykio su ištirpusia dalimi (%) priklausomybė nuo tirpalo temperatūros (°C)

	S+PB450, 1/5	S+PB450, 1/10	S+PB450, 1/20	S+PB700, 1/5	S+PB700, 1/10	S+PB700, 1/20	S(dirvožemis)
5 °C							
Ni	99,79	99,79	99,81	99,86	99,75	99,75	99,79
Cu	80,43	80,43	83,83	92,86	76,49	76,49	80,43
Zn	98,96	98,96	99,17	99,62	98,69	98,69	98,96
Cd	99,83	99,83	99,85	99,88	99,81	99,81	99,83
Pb	86,54	86,54	89,00	95,26	83,63	83,63	86,54
10 °C							
Ni	99,71	99,71	99,75	99,84	99,65	99,65	99,71
Cu	72,65	72,65	77,05	89,46	67,72	67,72	72,65
Zn	98,39	98,39	98,73	99,45	97,94	97,94	98,39
Cd	99,78	99,78	99,80	99,86	99,74	99,74	99,78
Pb	80,72	80,72	84,05	92,93	76,87	76,87	80,72
15 °C							
Ni	99,60	99,60	99,66	99,80	99,51	99,51	99,60
Cu	63,44	63,44	68,75	84,85	57,74	57,74	63,44
Zn	97,48	97,48	98,04	99,21	96,74	96,74	97,48
Cd	99,70	99,70	99,74	99,83	99,65	99,65	99,70
Pb	73,42	73,42	77,68	89,71	68,66	68,66	73,42
20 °C							
Ni	99,44	99,44	99,53	99,75	99,32	99,32	99,44
Cu	53,36	53,36	59,27	78,90	47,28	47,28	53,36
Zn	96,04	96,04	96,95	98,84	94,81	94,81	96,04
Cd	99,59	99,59	99,66	99,79	99,52	99,52	99,59
Pb	64,87	64,87	69,96	85,41	59,40	59,40	64,87
25 °C							
Ni	99,22	99,22	99,36	99,67	99,04	99,04	99,22
Cu	43,15	43,15	49,24	71,62	37,17	37,17	43,15
Zn	93,74	93,74	95,24	98,28	91,70	91,70	93,74
Cd	99,45	99,45	99,54	99,74	99,34	99,34	99,45
Pb	55,53	55,53	61,19	79,92	49,71	49,71	55,54

Kaip matyti iš 4.2 lentelės, tirpalo temperatūros poveikis bioprieinamos metalo formos kiekiui didžiausią įtaką turi Cu ir Pb atveju bei nežymiai Zn atveju, o bioprieinamos Ni ir Cd formos kiekiui

beveik įtakos neturi. Pagal modeliavimo rezultatus, didžiausias visų PTE laisvų jonų kiekis pastebėtas esant žemiausiai tirpalo temperatūrai (5 °C), o mažiausias – didžiausiai (25 °C). Vertinant tirpalo temperatūros poveikį laisvųjų metalų jonų koncentracijai, didžiausias poveikis pastebimas Cu ir Pb atveju: Cu atveju, lyginant visas grupes, didėjant tirpalo temperatūrai nuo 5 °C iki 25 °C, jo procentinis kiekis tirpale sumažėja iki 37 %; Pb atveju, lyginant visas grupes, didėjant tirpalo temperatūrai nuo 5 °C iki 25 °C, jo procentinis kiekis tirpale sumažėja iki 27 %. Zn atveju, lyginant visas grupes, didėjant tirpalo temperatūrai nuo 5 °C iki 25 °C, jo procentinis kiekis tirpale sumažėja iki 7 %. Ni ir Cd atveju, lyginant visas grupes, didėjant tirpalo temperatūrai nuo 5 °C iki 25 °C, jo procentinis kiekis tirpale sumažėja iki 1 %. Šio modeliavimo rezultatus dėl Ni ir Cd patvirtina kito tyrimo išvados, kad tam tikri metalai rodo tam tikrą stabilumą esant temperatūros svyravimams (Adekunle 2009).

Šio modeliavimo rezultatai yra priešingi kito tyrimo, kuriame buvo tiriamas temperatūros poveikis organinės medžiagos skaidymui bei metalų ir maisto medžiagų prieinamumui. Buvo analizuojamas Cd ir Pb mobilumas ir bioprieinamumas dviejuose dirvožemiuose, sumaišytuose su nuotekų dumblu, esant dviem temperatūroms (15 ir 25 °C) (Hooda and Alloway 1993). Buvo nustatyta, kad Cd ir Pb koncentracijos ryžiuose buvo reikšmingai aukštesnės esant aukštesnei temperatūrai lyginant su žemesne. Buvo nustatyta, kad temperatūra teigiamai koreliuoja su augalams prieinamomis Pb ir Cd formomis (Miller and Friedland 1994). Šis ryšys siejamas su mažėjančiu organinės medžiagos skaidymu esant žemesnėse temperatūrose, taip mažinant organinių metalų kompleksų mobilumą. Kitavertus, Zimdahlas ir Skogerboes (1977) nenustatė jokio temperatūros poveikio Pb tirpumui.

Dirvožemio parametrai, kaip kad pH, molio mineralai (dirvožemio tekstūra), organinės medžiagos kiekis ir elektrinis laidis (Eh) kartu su duomenimis apie bendrąsias metalų koncentracijas gali būti naudojami empiriniuose modeliuose numatant metalų koncentracijas dirvožemio tirpale (Rieuwerts *et al.* 1998). Keletas kitų veiksnių, kaip kad katijonų konkurencija, mikrobiologinis aktyvumas bei temperatūra gali turėti įtakos metalų bioprieinamumui, bet tai tikėtina atlieka mažesnę vaidmenį, ypač kuomet yra lyginamas pH bei kai kurių pagrindinių dirvožemio komponentų poveikis.

Receptoriai, kaip kad augalai ir mikrobiota, yra veikiami Cd, Cu, Pb ir Zn per dirvožemio tirpalą: svarbu tai, kad visuminės metalų koncentracijos nebūtinai atspindi metalų, esančių dirvožemio tirpale, lygį. Dėl šios priežasties, yra stiprus argumentas, skatinantis koncentruotis į tokius aplinkos kokybės uždavinius, kaip kad metalai dirvožemio tirpale nei kad bendrosios jų koncentracijos. Vertinant dar specifiškiau, mikrobiotos atveju, laisvųjų metalų jonų kiekis dirvožemio tirpale gali būti svarbiausias parametras, kadangi yra įrodymų, kad metalai, esantys kompleksuose yra mažiau toksiški mikroorganizmams nei laisvieji jonai (Rieuwerts *et al.* 1998). Dėl to yra poreikis vystyti paprastus metodus numatant dirvožemio tirpalą arba biologiškai prieinamas metalų koncentracijas. Yra žinoma,

kad dirvožemio savybės, kaip kad pH ir organinės medžiagos kiekis, turi įtakos metalų biorpieinamumui dirvožemiuose: todėl yra galimybė vystyti modelius, kurie galėtų naudoti tokių savybių duomenis kartu su duomenimis apie bendruosius metalų lygius ir taip numatant bioprieinamas metalų koncentracijas.

4.1. IV dalies apibendrinimas

1. Judrių metalų formų susidarymas išplovimo tyrimo eliuatuose iš užteršto dirvožemio, pagerinto dviem bioanglies tipais (PB450 ir PB700) trimis skirtingais santykiais (1/5, 1/10 1/20), buvo modeliuotas taikant programą WHAM/Model VII, kurios pagrindą sudaro WHAM modelis. Programos įvesties duomenis sudarė penkių PTE (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) bendrosios ištirpusios metalų koncentracijos (mol), ištirpusi organinė anglis (mg/l), pH ir išplovimo tyrimo eliautų temperatūros (5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C ir 25 °C).
2. Remiantis modeliavimo rezultatais, visose tiriamosiose grupėse didžiausiu laisvųjų metalo jonų santykiu su ištirpusia dalimi pasižymėjo Ni, Cd ir Zn (97 %–100 %), o vidutiniu – Cu (58 %–85 %) ir Pb (63 %–90 %). Lyginant visas tiriamąsias grupes, dominuojanti Ni, Cd ir Zn forma dirvožemio tirpale – laisvieji metalų jonai.
3. Remiantis šio tyrimo rezultatais, iš visų PTE Cu laisvųjų jonų santykis su ištirpusia dalimi buvo mažiausias eliuatuose lyginant su kitais metalais. Todėl galima daryti prielaidą, kad daugiau šio metalo buvo kompleksuose su organine medžiaga. Kai kurie metalai, kaip kad Fe ir Cu tendencingai formuoja tirpius junginius su ištirpusios organinės medžiagos deguonies turinčiomis funkcinėmis grupėmis. Buvo parodyta, kad šie du metalai gali egzistuoti beveik visiškai kaip organiniai kompleksai.
4. Šio tyrimo rezultatai parodė, kad mažesnio rūgštingumo eliuatuose (pH=7,1) tendencingai buvo daugiau laisvųjų metalų jonų lyginant su kitomis eliautų grupėmis. Kuomet dirvožemio tirpalas yra rūgštinis, tarp visų metalų formų dominuoja laisvieji metalų jonai.
5. Tirpalo temperatūros poveikis laisvųjų metalo jonų santykiui su ištirpusia dalimi didžiausią įtaką turi Cu ir Pb atveju bei nežymiai Zn atveju, o Ni ir Cd atveju beveik įtakos neturi. Pagal modeliavimo rezultatus, didžiausias visų PTE laisvųjų jonų santykis su ištirpusia dalimi pastebėtas esant žemiausiai tirpalo temperatūrai (5 °C), o mažiausias – didžiausiai (25 °C). Cu ir Pb atveju kylant tirpalo temperatūrai laisvųjų metalo jonų santykis su ištirpusia dalimi sumažėja atitinkamai 37 % ir 27 %, Zn atveju – 7 %, o Ni ir Cd mažiausiai – 1 %. Taigi kaip matyti iš rezultatų, Ni ir Cd atveju, laisvųjų metalo jonų santykis su ištirpusia dalimi yra labiausiai atsparus tirpalo temperatūros pokyčiams. Keletas faktorių, kaip kad katijonų konkurencija, mikrobiologinis aktyvumas bei temperatūra gali turėti įtakos metalų bioprieinamumui, bet tai ko gero atlieka mažesnę vaidmenį, ypač kuomet yra lyginamas pH bei kai kurių pagrindinių dirvožemio komponentų poveikis.

IŠVADOS

1. Vertinant pušies bei pabėgių karbonatingojo produkto tipų fizines ir chemines savybes priklausomai nuo pirolizės temperatūros, buvo nustatyta, kad didėjanti pirolizės temperatūra (nuo 450 °C iki 700 °C) lėmė mažėjančią visų bioanglies tipų išeigą, didėjantį peleningumą, pH ir bendrą anglies kiekį, kai tuo tarpu tankis, katijonų mainų geba ir potencialiai toksiškų elementų (PTE) kiekis kito priklausomai nuo žaliavos tipo ir pirolizės temperatūros. Didesne katijonų mainų geba, kuri yra svarbi bioanglies adsorbcinėms savybėms, pasižymėjo 700 °C temperatūroje pagaminta pušies bioanglis (2,07 cmol_c/kg). Pagal PTE koncentracijas visi karbonatingojo produkto tipai pasižymėjo aukščiausia kokybe, išskyrus pabėgių produkto tipą (PSB700) Ni atveju. Vertinant dirvožemio savybes, pagal drėgmę bei tankį jis yra optimalus augalams augti, turintis vidutiniškai organinės medžiagos bei esantis vidutiniškai šarminis.
2. Vertinant inkubacinio tyrimo rezultatus, panašiai dideliu Cd sulaikymo efektyvumu (>85 %) pasižymėjo abu bioanglies tipai, tačiau vertinant Zn sulaikymą, didesniu šio elemento sulaikymo efektyvumu (78 %, 1/10) pasižymėjo žemesnėje temperatūroje (450 °C) pagaminta bioanglis, kuri neblogai imobilizavo ir Cu (76 %, 1/20). Esant didesnei dirvožemio taršai Cd, ilgalaikėje perspektyvoje šio elemento sulaikymui būtų galima naudoti abu bioanglies tipus, tačiau jei dirvožemio užterša multikomponentė (Cd, Zn, Cu, Pb), tinkamesniu sorbciniu produktu būtų galima laikyti PB450 tipą, kadangi šių elementų imobilizacinis efektyvumas buvo didesnis lyginant su PB700 tipu.
3. Vertinant išplovimo tyrimo rezultatus, pušies medienos bioanglis (PB450) PTE užterštame dirvožemyje iš visų elementų geriausiai sulaikė Pb (sulaikymo efektyvumas siekė iki 99,57 %, 1/5) ir Cu (sulaikymo efektyvumas siekė iki 93 %, 1/5). Kitiems dirvožemio elementams (Zn, Cr, Cd ir Ni) ši bioanglis teigiamo poveikio neturėjo. Tuo tarpu kito bioanglies tipo (PB700) atveju PTE sulaikymo efektyvumas rikiuojasi tokia tvarka: Pb>Cu>Zn>Cr. Ši bioanglis geriausiai sulaikė Pb (iki 99,63 %), Cu (iki 49,34 %), Zn (iki 37,56 %) bei nežymiai Cr (15,15 %). Esant dideliame dirvožemio užterštumui Pb ir Cu, trumpalaikėje perspektyvoje tinkamesniu sorbciniu produktu būtų galima laikyti PB450 tipą, tačiau esant dirvožemio taršai daugeliu elementų (Pb, Cu, Zn ir Cr) tinkamesne bioanglimi PTE imobilizacijai dirvožemyje būtų galima laikyti PB700 tipą. Vertinant PTE išsiplovimą iš dviejų pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipų (PSB450 ir PSB700), visų šešių tirtų PTE (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb) išsiplovę kiekiai iš abiejų tipų nėra žymūs. Jų išsiplovimas, lyginant su pradiniu elementų kiekiu pirogeninio produkto tipuose, siekia nuo 0,07 % iki 11,29 %. Todėl galima teigti, kad šių PTE atžvilgiu pirogeninis produktas, pagamintas iš medinių pabėgių, aplinkosauginiu požiūriu rizikos aplinkos kokybei nekelia remiantis dirvožemio apsaugos įstatymais.
4. Pušies karbonatingasis produktas, pagamintas 700 °C temperatūroje, turėjo neigiamą arba nulinį poveikį sėjamosios avižos šviežiajai ir sausajai biomasėms. Jos sumažėjo iki 33,76 % šviežiosios ir iki

12,07 % sausosios masės atveju nei lyginant su kontroline grupe. Augalų specifiskas fitotoksiškumas ir jo atsakas į lakius ir išsiplaunamus junginius iš šviežios bioanglies galėtų paaiškinti nulinį ir neigiamą augalų augimo atsaką į bioanglies pridėjimą dirvožemyje šiame tyrime. Pušies bioanglies pridėjimas į dirvožemį pakeitė PTE pasiskirstymą augaluose, tai yra augalų, augusių pagerintame dirvožemyje, PTE (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd) koncentracija sumažėjo lyginant su augalais iš nepagerinto dirvožemio, tačiau Pb - padidėjo. Yra galimybė, kad Pb akumuliuojasi avižoje dideliais kiekiais dėl dirvožemio rūgštėjimo, kuris lemia palaipsninį Pb^{2+} jonų koncentracijos didėjimą.

5. Judrių metalų formų susidarymas išplovimo tyrimo eliuatuose iš užteršto dirvožemio, pagerinto dviem bioanglies tipais (PB450 ir PB700) trimis skirtingais santykiais (1/5, 1/10 1/20), buvo modeliuotas taikant programą WHAM/Model VII. Remiantis modeliavimo rezultatais, visose tiriamosiose grupėse didžiausiu laisvųjų metalo jonų santykiu su ištirpusia dalimi pasižymėjo Ni, Cd ir Zn (97 %–100 %), o vidutiniu – Cu (58 %–85 %) ir Pb (63 %–90 %). Lyginant visas tiriamąsias grupes, dominuojanti Ni, Cd ir Zn forma dirvožemio tirpale – laisvieji metalų jonai.

REKOMENDACIJOS

1. Remiantis inkubacinio tyrimo rezultatais, žemesnėje temperatūroje (450 °C) pagaminto pušies karbonatingojo produkto į dirvožemį, užterštą Cd, Zn ir Cu, reikėtų dėti didžiausią kiekį (1/20), o Pb - mažiausią kiekį (1/5). Tuo tarpu aukštesnėje temperatūroje (700 °C) pagaminto pušies karbonatingojo produkto atveju į dirvožemį, užterštą Cu, šio produkto reikėtų dėti daugiausiai (1/20), Pb - vidutiniškai (1/10), o Cd ir Cr – mažiausiai (1/5). Remiantis išplovimo tyrimo rezultatais, žemesnėje temperatūroje (450 °C) pagaminto pušies karbonatingojo produkto į dirvožemį, užterštą Pb, reikėtų dėti vidutinį kiekį (1/10), o Cu - mažiausią kiekį (1/5). Tuo tarpu aukštesnėje temperatūroje (700 °C) pagaminto pušies karbonatingojo produkto atveju matoma priešinga tendencija dėl Cu: į dirvožemį, užterštą Cu, šio karbonatingojo produkto reikėtų dėti daugiausiai (1/20), Zn - vidutiniškai (1/10), o Cr ir Pb – mažiausiai (1/5).

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Adekunle, I. M. 2009. Temperature effect on water extractability of cadmium, copper, lead and zinc from composted organic solid wastes of South-West Nigeria. *Intenational journal of Environmental Research and Public Health* 6(9): 2397–2407.
2. Adomaitis T.; Antanaitis A.; Eitminavičius L.; Lubyte J.; Matusevičius K.; Mažvila J. 2001. Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose. Mokslo monografija. Kaunas: LŽI Agrocheminių tyrimų centras, 343 p.
3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1998. Toxicological profile for chromium. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
4. Agrafioti, E.; Bouras, G.; Kalderis, D.; Diamadopoulou, E. 2012. Sewage sludge as a precursor for biochar production. Third International Conference on industrial and hazardous waste management, Crete, 7.
5. Agrafioti E.; Bouras, G.; Kalderis, D.; Diamadopoulos, E. 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 72–78.
6. Ahmad M.; Lee S. S.; Rajapaksha A. U.; Vithanage M.; Zhang M.; Cho J. S.; Lee S.; Ok Y. S. 2013. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures. *Bioresour Technology* 143:615–622.
7. Amonette, J.; Joseph, S. 2009. Characteristics of biochar: Micro chemical properties, in J. Lehmann and S. Joseph. *Biochar for environmental management: Science and technology* 33–52.
8. Andersson, S.; Nilsson, S. 2001. Influence of pH and temperature on microbial activity, substrate availability of soil-solution bacteria and leaching of dissolved organic carbon in a mor humus. *Soil Biology and Biochemistry* 33:1181–1191.
9. Antal, M. J.; Gronli, M. 2003. The art, science and technology of charcoal production. *Industrial and engineering chemistry research* 42: 1619:1640.
10. Antonijevic, M. M.; Maric, M. 2008. Determination of the content of heavy metals in pyrite contaminated soil and plants. *Sensors* 8(9): 5857–5865.
11. APL 3003. 2006. Dirvožemio ekologija. Laboratorinis darbas. Dirvožemio organinė medžiaga ir humusas, 2–4.
12. APL 211. 2006. Aplinka ir vystymas. Laboratorinis darbas. Dirvožemio rūgštumo nustatymas, 4-7.
13. APL 211. 2006. Aplinka ir vystymas. Laboratorinis darbas. Dirvožemio drėgmės, tankio ir tipo nustatymas, 3–4.
14. ASTM D2216-98. Standart Test Method for Laboratory Determination of Water Content of Soil and Rock by Mass, ASTM, USA, 2005.

15. Ataskaita. 2010. Panevėžio miesto savivaldybės Molainių buvusių nuotėkų filtracijos laukų detalieji ekogeologiniai tyrimai. Vilnius, 31–32.
16. Baker A.; Ewart K.; Hendry G.; Thorpe P.; Walker P. 1990. The evolutionary basis of cadmium tolerance in higher plants. In: 4th international conference of environmental contamination, 23–29. Barcelona, Spain.
17. Baltrėnaitė, E.; Baltrėnas, P.; Bhatnagar, A.; Vilppo, T.; Selenius, M.; Koistinen, A.; Dahl, M.; Penttinen, O. 2017. A multicomponent approach to using waste-derived biochar in biofiltration: a case study based on dissimilar types of waste. *International Biodeterioration and Biodegradation Journal*. Accepted.
18. Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Spudulis, E. 2015. Biochar from pine and birch morphology and pore structure change by treatment in biofilter. *Water, Air and Soil Pollution* 226(69): 1–14.
19. Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Kleiza, J.; Švedienė, J. 2016. A biochar-based medium in the biofiltration system: removal efficiency, microorganism propagation and the medium penetration modeling. *Journal of Air and Waste Management Association* 66(7): 673–686.
20. Barry G.A.; Chudek P.J.; Best E.K.; Moody P.W. 1995. Estimating sludge application rates to land based on heavy metal and phosphorus sorption characteristics of soil. *Water Research* 29: 2031–2034.
21. Baszkiewicz, K.; Selejdak, J. 2015. Analysis of prefabricated railway sleepers made of concrete. *Rodzial* 20.
22. Beaton, J. D.; Peterson, H. B.; and Bauer, N. 1960. Some aspects of phosphate adsorption by charcoal. *Soil Science Society of America Proceedings* 24: 340–346.
23. Beesley, L.; Moreno-Jiménez E.; Gomex-Eyles, J. L. 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi – element polluted soil. *Environmental Pollution* 158(6): 2282–2287.
24. Beesley, L.; Moreno-Jiménez, E.; Gómez-Eyles, J.L.; Harris, E.; Robinson, B.; Sizmur, T. 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution* 159: 3269–3282.
25. Beesley, L.; Marmiroli, M.; Pagano, L.; Pighi, V.; Fellet, G.; Fresno, T.; Vamerali, T.; Bandiera, M.; Marmiroli, N. 2013. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.). *Science of the Total Environment* 454–455, 598–603.
26. Biochar Quality Mandate, 2013. Available at: www.geos.ed.ac.uk/homes/sshackle/BQM.
27. Bird, M. I.; Ascough, P. L.; Young, I. M.; Wood, C. V.; Scott, A. C. (2008). X-ray microtomographic imaging of charcoal. *Journal of Archaeological Science* 35: 2698–2706

28. Bolan, N. S.; Duraisamy, V. P. 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil* 251: 187–198.
29. Brodowski, S.; John, B.; Flessa, H.; Amelung, W. 2006. Aggregate-occluded black carbon in soil. *European Journal of Soil Science*, 57: 539–546.
30. Brown, S., Christensen, B., Lombi, E., McLaughlin, M., McGrath, S., Colpaert, J. et al. 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution* 138: 34–45.
31. Brownsort, P. 2009. Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits. MSc thesis, University of Edinburg.
32. Buss, W.; Masek, O.; Graham, M.; Wust, D. 2015. Inherent organic compounds in biochar—their content, composition and potential toxic effects. *Journal of Environmental Management* 156: 150–157.
33. Cantrell, K. B.; Hunt, P. G.; Uchimiya, M.; Novak, J. M.; Ro, K. S. 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology* 107: 419–428.
34. Cao, X. D.; Ma, L. N.; Gao, B.; Harris, W. 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine, *Environmental Science and Technology* 43: 3285–3291.
35. Cao, X.; Harris, W. 2010. Properties of dairy–manure–derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology* 101: 5222–5228.
36. Chan, K.Y.; Van Zwieten, L.; Meszaros, I.; Downie, A.; Joseph, S. 2007. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research* 45, 629.
37. Chan, K.Y.; Van Zwieten, L.; Meszaros, I.; Downie, A.; Joseph, S. 2008. Using poultry litter biochars as soil amendments. *Australian Journal of Soil Research* 46, 437.
38. Chaney, R. L.; Ryan, J. A. 1994. Risk based standarts for arsenic lead and cadmium in urban soils. Dechema, Frankfurt, Germany.
39. Chaney, R. L.; Giordano, P. M. 1997. Microelements as related to plant deficiencies and toxicities. In: Elliott, L. F.; Stevenson, F. J. *Soils for management and utilization of organic wastes and waste waters*, p. 234.
40. Char Team 2015. Analysis of biochar properties. Universite Laval.
41. Chen, B.; Zhou, D.; Zhu, L. 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology* 42:5137–5143.
42. Cheng C. H.; Lehmann, J.; Engelhard, M. H. 2008. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 1598–1610.

43. Choppala, G. K. Bolan, N. S. Megharaj, M. Chen, Z.; Naidu, R. 2012. The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils. *Journal of Environmental Quality* 41: 1175–1184.
44. Chun Y.; Sheng G.; Chiou C. T.; Xing B. 2004. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environmental Science and Technology* 38: 4649–4655.
45. Collison M.; Collison, L.; Sakrabani, R.; Tofield, B.; Wallage, Z. 2009. Biochar and carbon sequestration: a regional perspective. Low carbon innovation centre, UEA, Norwich.
46. Cummer, K.R.; Brown. R.C. 2002. Ancillary equipment for biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* 23: 113–128.
47. Dang. Y. P.; Tiller, the late K. G.; Dalal, R. C.; Edwards, D.G. 1996. Zinc speciation in soil solutions of vertisols. *Australian Journal of Soil Research* 34: 369–383.
48. De Abreu C. A.; De Abreu M.F.; De Andrade J.C. 1998. Distribution of lead in the soil profile evaluated by DTPA and Mehlich-3 solutions. *Bragantia* 57: 185–192.
49. Denaix, L.; Semlali, R. M.; Douay, F. 2001. Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environmental Pollution* 114: 29–38.
50. Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC 2006. *Official Journal of the European Union* 396: 1–849.
51. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, 2008. *Official Journal of the European Union* 312: 3–30.
52. Dirvožemio rūgštumo nustatymas, 2004-2006. Laboratorinis darbas. Aplinka ir vystymasis.
53. Dirvožemio fizikinių savybių nustatymas, 2004-2006. Dirvožemio ekologija. Laboratorinis darbas.
54. Downie, A. 2009. Personal email communication with P. Brownsort concerning slow pyrolysis as bio-energy engineering expert, School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales and BEST Energies Pty Ltd.
55. Driescher, E.; Gelbrecht, J. 1993. Assessing the Diffuse Phosphorus Input from Subsurface to Surface Waters in the Catchment-Area of the Lower River Spree (Germany). *Water Science and Technology* 28: 337–347.
56. Duxbury, T. 1985. Ecological aspects of heavy metal responses in microorganisms. *Advances in microbial ecology* 8: 185–235.
57. Dūdaitė, J.; Baltrėnaitė, E.; Ubeda, X.; Tamkevičiūtė, M. 2013. Temperature effects on the ash properties of pine and maple leaf litter. A laboratory study. *Environmental engineering and Management Journal* 12(11): 1535–1544.

58. Eisler, R. 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Final report 11. Washington, DC: U.S. Department of the Interior Contaminant Hazard Reviews. Laurel, MD: U.S. Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center, 81.
59. Enders, A.; Hanley, K.; Whitman, T.; Joseph, S.; Lehmann, J. 2012. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology* 114: 644.
60. Environmental Protection Authority. 1996. South Australian biosolids guidelines for the safe handling, reuse or disposal of biosolids. Department of Environment and Natural Resources, Adelaide.
61. European Biochar Certificate 2016. Guidelines for a sustainable production of biochar. Switzerland, 10 p.
62. European Virtual Institute for Speciation Analysis (EVISA)[online]. 2003-2010. Available from internet: <www.speciation.net/Database/Links/WHAM-Windermere-Humic-Aqueous-Model;i589>.
63. Fageria, N. K.; Baligar, V. C.; Jones, C.A. 1991. Growth and Mineral Nutrition of Field Crops. Marcel Dekker, New York.
64. Fellet, G.; Marchiol, L.; Delle Vedove, G.; Peressotti, A. 2011. Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere* 83: 1262–1297.
65. Fergusson J. E. 1990. The heavy elements: chemistry, environmental impact, and health effects. Pergamon Press, Oxford, England.
66. Fernandes, M. B.; Skjemstad, J. O.; Johnson, B. B.; Wells, J. D.; Brooks, P. 2003. Characterization of carbonaceous combustion residues: I. Morphological, elemental and spectroscopic features. *Chemosphere* 51: 785–795.
67. Flux Farm [online]. Available from internet: < www.fluxfarm.com/biochar.html>.
68. Gaber, S. E.; Seelem E. 2011. Extraction of certain heavy metals from sewage sludge using different types of acids. *Biokemistri* 41–48.
69. Gai, X.; Wang, H.; Liu, J.; Zhai, L.; Liu, S.; Ren, T.; Liu, H. 2014. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *Plos one* 9: 12.
70. Gaskin, J. W.; Steiner, C.; Harris, K.; Das, K. C.; B. Bibens, B. 2008. Effect of low temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE* 51(6): 2061-2069.
71. Gaur, S.; Reed, T. B. 1995. An Atlas of Thermal Data for Biomass and other Fuels. National Renewable Energy Laboratory, Colorado.
72. Gehrig, R.; Hill, M.; Lienemann, P.; Zwicky, C. N.; Bukowiecki, N.; Weingartner, E. 2007. Contribution of railway traffic to local PM10 concentration in Switzerland. *Atmospheric Environment* 41: 923–933.

73. Gell, K. 2011. Residues of bioenergy production chains as soil amendments: Immediate and temporal phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials* 186: 2017–2025.
74. Glaser, B.; Haumaier, L.; Guggenberger G.; Zech, W. 2001. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften* 88: 1.
75. Glaser, B. 2007. Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society - Biological Sciences* 362: 1478.
76. Gou, Y.; Rockstraw, A. D. 2007. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology* 98(8): 1513–1521.
77. Granatstein, D.; Kruger, H. P.; Collins, M.; Garcia-Perez; Yoder, J. 2009. Use of biochar from the pyrolysis of waste organic material as a soil amendment, interagency agreement in the Center for Sustaining Agriculture and Natural resources. Available from Internet: <<http://www.ecy.wa.gov/pubs/0907062.pdf>>.
78. Green, A. S.; Chandler, G. T.; Blood, E. R. 1993. Aqueous-, pore-, water-, and sediment-phase cadmium: toxicity relation-ships for a meiobenthic copepod. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8: 1497–1506.
79. Holewa, J.; Kusina, E.; Krasinska, A. 2008. Hydrocarbon pollution of railway sleepers and their waste classification. *Nafta-Gaz* 3.
80. Hooda, P. S.; Alloway, B. J. 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *Journal of Soil science* 44: 97–110.
81. Hossain M.; Strezov V.; Yin Chan K. Y.; Nelson P. F. 2010. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere* 78: 1167–1171.
82. Houba, V. J. G.; Temminghoff, E. J. M.; Gaikhorst, G. A.; van Vark, W. 2000. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31: 1299–1396.
83. Houben, D.; Evrard, L.; Sonnet, P. 2013. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere* 92: 1450–1457.
84. Hwang, I.; Nakajima, D.; Matsuto, T.; Sugimoto, T. 2008. Improving the quality of waste-derived char by removing ash. *Waste Management* 28: 424–434.
85. Iowa State University [online]. 2017. Available from internet: <www.cset.iastate.edu/research/current-research/biochar/>.

86. Yamato, M.; Okimori, Y.; Wibowo, I. F.; Anshori, S.; Ogawa, M. 2006. Effects of the application of charred bark of *Acacia mangium* on the yield of maize, cowpea and peanut, and soil chemical properties in South Sumatra, Indonesia. *Soil Science and Plant Nutrition* 52: 489–495.
87. Yang Y. Y.; Jung J. Y.; Song W. Y.; Suh H. S.; Lee Y. 2000. Identification of rice varieties with high tolerance or sensitivity to lead and characterization of the mechanism of tolerance. *Plant physiology* 124: 1019–1026.
88. Yargicoglu, E. N.; Sadasivam B. Y.; Reddy K. R.; Spokas K. 2014. Physical and chemical characterization of waste wood derived biochars. *Waste Management* 1–13.
89. Yao Y.; Gao B.; Zhang M.; Inyang M.; Zimmerman A. R. 2012. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere* 89:1467–1471.
90. Yu, X. Y.; Ying, G. G.; Kookana, R. S. 2006. Sorption and desorption behaviors of diuron in solids amended with charcoal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 8545–8550.
91. Jackson, W. R. 1993. Humic, fulvic and microbial balance: organic soil conditioning.
92. James, B. R.; Bouldin. D. R. 1986. A cathodic stripping voltammetric method for nanomolar concentrations of labile and total iron and zinc in soil solutions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 17: 1185–1201.
93. Janik, L.; Taylor, J. A.; Skjemstad, J. O. 1998. Non-living soil organic matter: what do we know about it? *Australian Journal of Experimental Agriculture* 38: 667–680.
94. Jensen, P. A.; Frandsen, F. J.; Dam-Johansen, K.; Sander, B. 2000. Experimental Investigation of the Transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during pyrolysis. *Energy & Fuels* 14: 1280–1285.
95. Jeong, H.; Park, J.; Kim, H. 2013. Determination of NH_4^+ in environmental water with interfering substances using the modified Nessler method [online] [cited 15 May 2013].
96. Jiang, J.; Xu, R. K.; Jiang, T. Y.; Li, Z. 2012. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials* 229–230, 145–150.
97. Jindo, K.; Mizumoto, H.; Sawada, Y.; Sanchez-Monedero, M. A.; Sonoki, T. 2014. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences* 11: 6613–6621.
98. Jones, S.; Bardos, R. P.; Kidd, P. S.; Mench, M.; de Leij, F.; Hutchings, T.; Cundy, A.; Joyce, C.; Soja, G.; Friesl-Hanl, W.; Herzig, R.; Menger, P. 2016. Biochar and compost amendments enhance copper immobilisation and support plant growth in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 171:101–12.

99. Joseph, S. 2009. Socio-economic assessment and implementation of small-scale biochar projects, in J. Lehmann and S. Joseph. *Biochar for environmental management: Science and technology* 359–374.
100. Karami, N.; Clemente, R.; Moreno-Jiménez, E.; Lepp, N.; Beesley, L. 2011. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass (*Lolium perenne*). *Journal of Hazardous Materials* 191: 41–48.
101. Kiekens, L. 1983. Behavior of heavy metals in soils. Utilization of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals. Dordrecht: D. Reidel Publishing.
102. Kinniburgh, D. G.; Van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K.; Borkovec, M.; Benedetti, M. F.; Avena, M. J., 1999. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A* 151: 147–166.
103. Klimecka-Tatar, D. 2015. Safety restrictions in the logistics of dangerous and toxic substances. *Production Engineering Archives* 7:2.
104. Klitzke, S., Lang, F.; Kaupenjohann, M. 2008. Increasing pH releases colloidal lead in a highly contaminated forest soil. *European Journal of Soil Science* 59: 265–273.
105. Koltowski, M.; Oleszczuk, P. 2015. Toxicity of biochars after polycyclic aromatic hydrocarbons removal by thermal treatment. *Ecological Engineering* 75: 79–85.
106. Komárek, M., Vanek, A.; Ettler, V. 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution* 172: 9–22.
107. Komkieniė, J.; Baltrėnaitė, E. 2016. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions (cadmium(II), copper(II), lead(II), zinc(II)) from aqueous phase. *International Journal of Environmental Science and Technology* 13(2): 471–482.
108. Krasinska, A.; Krol, A.; Kukulska-Zajaz, E. 2014. Legal aspects of waste management of railway sleepers. *Chemik* 11.
109. Kumpiene, J., Lagerkvist, A.; Maurice, C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Management* 28: 215–225.
110. Kurosaki, F.; Koyanaka, H.; Hata, T.; Imamura, Y. 2007. Macroporous carbon prepared by flash heating of sawdust. *Carbon* 45: 671–673.
111. Lamy, I.; Cambier, P.; Bourgeois, S. 1994. Pb and Cd complexation with soluble organic carbon and speciation in alkaline soil leachates. In: Adriano, D. C. and Chen, Y. (Eds) *Biogeochemistry of Trace Elements*. Science and Technology Letters, Northwood, NY, pp. 1–16.
112. Laxen, D. P. H.; Harrison, R. M. 1981. The physicochemical speciation of Cd, Pb, Cu, Fe and Mn in the final effluent of a sewage treatment works and its impact on speciation in receiving river. *Water Research* 15: 1053–1065.

113. Leach, C. W.; Weinert J. R. 1976. Migration of Creosote Through Pressure Treated Wood. A Report to the Environmental Program Task Group, SubGroup No. 5 (Creosote) of the American Wood Preservers Institute, 12.
114. Lehmann, J.; Gaunt, J.; Rondon, M. 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. *Mitigation and adaptation strategies for global change* 11: 403–427.
115. Lehmann, J. 2007. „Bio-energy in the Black” accepted for publication in *Frontiers in Ecology and the Environment*, prepublication version available at <<http://www.css.cornell.edu/faculty/lehmann/publ/Frontiers%20C&Q%20Lehmann%20accepted.pdf>>.
116. Lehmann, J. 2007. A handful of carbon. *Nature* 447: 143–144.
117. Lehmann, J.; Joseph, S. 2009. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. *Earthscan* London.
118. Liaudanskienė, I.; Šlepetienė, A.; Velykis, A. 2008. Žemės dirbimo ir sėjomainos įtaka dirvožemio anglies pokyčiams ekstrahuotose frakcijose. *Žemdirbystė* 95(4): 19–28.
119. Liang, B.; Lehmann, J.; Solomon, D.; Kinyangi, J.; Grossman, J.; O'Neill, B.; Skjemstad, J. O.; Thies, J.; Luizao, F. J.; Petersen, J.; Neves, E. G. 2006. Black carbon increases cation Exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal* 70: 1719–1730.
120. Lievens C.; Carleer, R.; Cornelissen, T.; Yperman, J. 2009. Fast pyrolysis of heavy metal contaminated willow: Influence of the plant part. *Fuel* 88: 1417–1425.
121. Lima, I.; Boykin, D. L.; Klasson, K. T.; Uchimiya, M. 2014. Influence of post-treatment strategies on the properties of activated chars from broiler manure. *Chemosphere* 95: 96–104.
122. Liu, H., Chen, L. P., Ai, Y. W., Yang, X., Yu, Y. H., Zuo, Y. B.; Fu, G. Y. 2009. Heavy metal contamination in soil alongside mountain railway in Sichuan, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 152: 25–33.
123. Liu T.; Liu B.; Zhang W. 2013. Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: its application in soil amendment. *Polish journal of environmental studies* 23: 271–275.
124. Lynch, J.; Joseph, S. 2010. Guidelines for the Development and Testing of Pyrolysis Plants to Produce Biochar. International Biochar Initiative, Westerville.
125. Lombi, E.; Gerzabek, M.H. 1998. Determination of mobile heavy metal fraction in soil: result of a plot experiment with sewage sludge. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 29: 2545–2556.
126. Lorenzo, R.; Kaegi, R.; Gehrig, R.; Groberty, B. 2006. Particle emissions of a railway line determined by detailed single particle analysis. *Atmospheric Environment* 40: 7831–7841.

127. LST ISO 11047:2004. Dirvožemio kokybė. Kadmio, chromo, kobalto, vario, švino, mangano, nikelio ir cinko nustatymas ekstrahuojant dirvožemį karališkuoju vandeniu. Liepsnos ir elektroterminės atominės absorbcijos spektrometriniai metodai.
128. LST ISO 11269-2:2012. Dirvožemio kokybė. Teršalų poveikio dirvos augalijai nustatymas. 2 dalis. Užteršto dirvožemio poveikis aukštesnių augalų sėklų daigumui ir ankstyvam augimui.
129. Lua, H.; Zhangb, W.; Wangb, S.; Zhuangb, L.; Yangb, 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.
130. Lu, H.; Zhang, Y. Y.; Huang, X.; Wang, S.; Qiu, R. 2012. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research* 46: 854–862.
131. Ma, Y.; Lombi, E.; Oliver, I. W.; Nolan, A. L.; McLaughlin, M. J. 2006. Long-term aging of copper added to soils. *Environmental Science and Technology* 40: 6310–6317.
132. Major, J.; Lehmann, J.; Rondon, M.; Goodale, C. 2010. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology* 16: 1366–1379.
133. Major, J. 2010. Guidelines on practical aspects of biochar application to field soil in various soil management systems. *International Biochar Initiative* 8.
134. Malawska, M.; Wiłkomirski, B. 2001. An analysis of soil and plant (*Taraxacum officinale*) contamination with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the area of the railway junction Iława Główna, Poland. *Water, Air and Soil Pollution* 127: 339–349.
135. Mancinelli, E.; Baltrėnaitė, E.; Baltrėnas, P.; Paliulis, D.; Passerini, G. 2016. Trace metals in biochars from biodegradable by-products of industrial processes. *Water, Air and Soil Pollution* 227(6): 1–21.
136. Mancinelli, E.; Baltrėnaitė, E.; Baltrėnas, P.; Paliulis, D.; Passerini, G.; Almas, A. R. 2015. Trace metal concentration and speciation in storm water runoff on impervious surfaces. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 5.
137. Marschner, B.; Henke, U.; Wessolek, G. 1995. Effects of meliorative additives on the adsorption and binding forms of heavy metals in a contaminated topsoil from a former sewage farm. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 158: 9–14.
138. Mažvila J.; Vaišvila Z.; Staugaitis G. 2011. Dirvožemio agrocheminių savybių įtaka žemės ūkio augalų derlingumui. Lietuvos žemės našumas. P. 124–128.
139. McBeath A.; Smernik R.; Krull E.; Lehmann, J. 2014. The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: a solid-state ¹³C NMR study. *Biomass and Bioenergy* 122–129.
140. McBride, M. B. 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science* 10: 1–56.

141. Méndez, A.; Barriga, S.; Fidalgo, J. M.; Gascó, G. 2009. Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from, water. *Journal of Hazardous Materials* 165: 736–743.
142. Mendez, A.; Terradillos, M.; Gasco, G. 2013. Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 102: 124–130.
143. Miller, E. K.; Friedland, A. J. 1994. Lead migration in forest soils: Response to changing atmospheric inputs. *Environmental Science and Technology* 28: 662–669.
144. Mohan D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H.. 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass: A critical review. *Energy and Fuels* 20: 848–889.
145. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Jr.; Bricka, M.; Smith, F.; Yancey, B.; Mohammad, J.; Steele, P. H.; Alexandre-Franco, M. F.; Gomez-Serrano, V.; Gong, H. 2007. Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science* 310: 57.
146. Moreno J. L.; Hernandez T.; Garcia C. 1999. Effects of a cadmium-containing sewage sludge compost on Dynamics of organic matter and microbial activity in an arid soils. *Biology and fertility of soils* 28: 230–237.
147. Motuzas, A. J.; Buivydaite, V.; Danilevičius, V.; Šleinyš R. 1996. Dirvotyra. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidykla, 375.
148. Mukherjee, A.; Zimmerman, A. R.; Harris, W. 2010. Surface chemistry variations among a series of laboratory –produced biochars. *Geoderma* 163: 247–255.
149. Namgay, T.; Singh, B.; Singh, B. P. 2010. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.). *Australian Journal of Soil Research* 48: 638–647.
150. Nolan, A. L.; McLaughlin, M. J.; Mason, S. D. 2003. Chemical speciation of Zn, Cd, Cu and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environmental Science and Technology* 37: 90–98.
151. Novak, J. M.; Lima, I.; Xing, B.; Gaskin, J. W.; Steiner, C.; Das, K. C.; Ahmedna M.; Rehrah, D.; Watts, D. W.; Busscher, W. J.; Harry, S. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of environmental science* 3: 195–206.
152. Novak, J. M.; Cantrell, K. B., Watts, D. W.; Busscher ,W. J.; Johnson, M. G. 2014. Designing relevant biochars as soil amendments using lignocellulosic-based and manure-based feedstocks. *Journal of Soils and Sediments* 14(2): 330–34.

153. Mašek, O. 2007. Studies on pyrolytic gasification of low-rank solid fuels in the presence of steam. Hokkaido University, Sapporo, Japan.
154. Nguyen, B.; Lehmann, J. 2009. Black carbon decomposition under varying water regimes. *Organic Geochemistry* 40: 846–853.
155. Niess, D. H. 1999. Microbial heavy-metal resistance. *Applied microbiology and Biotechnology* 51: 730-750.
156. Norvell, W. A. 1991. Reactions of metal chelates in soils and nutrient solutions. *Soil Science Society of America* 187–227.
157. Novak, J. M.; Lima I.; Xing B.; Gaskin J. W.; Steiner C.; Das K. C.; Ahmedna M.; Rehrah D.; Watts D. W.; Busscher W. J.; Schomberg H. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 3: 2.
158. O'Day, P. A.; Vlassopoulos, D. 2010. Mineral-Based Amendments for Remediation. *Elements* 6: 375–381.
159. Ogbonnaya, U.; Semple, K. T. 2013. Impact of biochar on organic contaminants on soil: a tool for mitigating risk? *Agronomy* 3: 349–375.
160. Ogotunde, P. G.; Abiodun, B. J.; Ajayi, A. E.; van de Giesen, N. 2008. Effects of charcoal production on soil physical properties in Ghana. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171: 591–596.
161. Olsson, J. G.; Jäglid, U.; Pettersson, J. B. C. 1997. Alkali Metal Emission during Pyrolysis of Biomass. *Energy and Fuels* 11: 779–784.
162. Park, J.; Choppala, G.; Bolan, N.; Chung, J.; Chuasavathi, T. 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil* 348: 439–451.
163. Park, J. H.; Choppala, G. H.; Lee, S. J.; Bolan, N.; Chung, J. W.; Edraki, M. 2013. Comparative sorption of Pb and Cd by biochars and its implication for metal immobilization in soil. *Water, Air and Soil Pollution* 224: 1711.
164. Patterson, W.; Olson, J. J. 1983. Effects of heavy metals on radicle growth of selected woody species germinated on filter paper, mineral and organic soil substrates. *Canadian Journal Of Forest Research* 13: 233–238.
165. Paz-Ferreiro, J.; Lu, H.; Fu, S.; Mendez, A.; Gasco, G. 2014. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. *Solid Earth* 5: 65–75.
166. Pečkytė, J. 2015. Environmental Characterization of Biochar derived from Industrial Sewage Sludge. Master thesis, Vilnius Gediminas Technical University. Vilnius, 33.

167. Pierangeli M. A. P.; Guilherme L. R. G.; Oliveira L. R.; Curi N.; Silva M. L. N. 2001. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 36: 1077–1084.
168. Pierangeli M. A. P.; Guilherme L. R. G.; Oliveira L. R.; Curi N.; Silva M. L. N.; Brasileira P. A. 2003. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 38: 737–745.
169. Pignatello, J. J.; Kwon, S.; Lu, Y. 2006. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): Attenuation of surface activity by humic and fulvic Acids. *Environmental Science and Technology* 40: 7757–7763.
170. Pinto A. P.; Mota A. M.; de Varennes A.; Pinto F. C. 2004. Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants. *Science of the total environment* 326: 239–247.
171. Pelaez-Samaniego M. R.; Garcia-Perez M.; Cortez, L.B.; Rosillo-Calle, F.; Mesa J. 2008. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12: 1063–1086.
172. Pundyte, N.; Baltrenaite, E.; Pereira, P.; Paliulis, D. 2011. Anthropogenic effects on heavy metals and macronutrients accumulation in soils and wood of *Pinus sylvestris* L. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 19:34–43.
173. Regulation 1013/2006/EC of the European Parliament and of the Council of 14 June 2006 on Shipments of Waste 2006. *Official Journal of the European Union* 190: 1–98.
174. Regulation 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending
175. Reichman, S. M. 2002. The responses of plants to metal toxicity: a review focusing on copper, manganese and zinc. Australian minerals and energy environment foundation, 7 p.
176. Rhodes, A. H.; Carlin, A.; Semple, K. T. 2008. Impact of black carbon in the extraction and mineralization of phenanthrene in soil. *Environmental Science and Technology* 42: 740–745.
177. Rieuwerts, J. S.; Thornton, I.; Farago, M. E.; Ashmore, M. R. 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability* 10(2): 61–75.
178. Ryu, C.; Sharifi, V. N.; Swithenbank, J. 2007. Waste pyrolysis and generation of storable char. *International Journal of Energy Research* 31: 177–191.

179. Rondon, M. A.; Lehmann, J.; Ramirez, J.; Hurtado, M. 2007. Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions. *Biology and Fertility of Soils* 43: 699–708.
180. Ronsse, F.; Dickinson, D.; Nachenius, R.; Prins, W. 2013. Biomass pyrolysis and biochar characterization. 1 st FOREBIOM Workshop, Vienna.
181. Rotard, W.; Mailahn W. 1987. Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Creosote Extracted from Wooden Sleepers Installed in Playgrounds. *Analytical Chemistry* 59:65-69.
182. Rutkovienė V. 2008. Aplinkos tarša. Mokomoji knyga, 17–18 p.
183. Rutkowska, B.; Szulc, W.; Labetowicz, J. 2014. Zinc speciation in soil solution of selected Poland's agricultural soils. *Zemdirbyste-Agriculture* 101(2): 147–152.
184. Saleh, M. E.; Mahmoud, A. H.; Rashad, M. 2012. Peanut biochar as a stable adsorbent for removing NH₄-N from wastewater: preliminary study 6(7): 2170–2176.
185. Salt, D. E.; Smith, R. D.; Raskin, I. 1998. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 49: 643–668.
186. Sanita di Toppi, L. 1999. Response to cadmium in higher plants. *Environmental and experimental botany* 41: 105–130.
187. Schmidt, M. W. I.; Noack, A. G. 2000. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles* 14: 777–793.
188. Shober A. L.; Stehouwer R. C.; Macneal K. E. 2003. On-farm assessment of biosolids effects on soil and crop tissue quality. *Journal of Environmental Quality* 32: 1873–1880.
189. Singh, H. P. 2013. Chromium toxicity and tolerance in plants. *Environmental chemistry letters* 11: 229–254.
190. Sohi, S.; Lopez-Capel, E.; Krull, E.; Bol, R. 2009. Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. CSIRO Land and Water Science Report, Geln Osmond, Australia.
191. Sohi S. P.; Krull E.; Lopez-Capel E.; Bol R. 2010. A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy* 105: 47–82.
192. Sommers, L. E. 1980. Toxic metals in agricultural crops. In: Bitton, G.; Damron, B. C.; Edds, G. T.; Davidson, J. M. Sludge health risks of land application, p. 105.
193. Spokas, K. A.; Novak, J. M.; Stewart, C. E.; Cantrell, K. B.; Uchimiya, M.; DuSaire, M.G.; Ro, K. S. 2011. Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere* 85(5): 869–882.
194. Spokas, K. A.; Cantrell, K. B.; Novak, J. M.; Archer, D.W.; Ippolito, J. A.; Collins, H. P.; Boateng, A. A.; Lima I. M.; Lamb, M. C.; McAloon, A. J.; Lentz, R. D.; Nichols, K. A. 2012.

- Biochar: a synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration. *Journal of Environmental Quality* 41(4): 973–989.
195. Sujetovienė, G. 2011. Dirvožemio ekologija. Naujo studijų dalyko programos parengimas, Kaunas.
 196. Sujetovienė, G. 2012. APL 3003 Dirvožemio ekologija. Praktiniai darbai. Praktinis darbas nr. 4. Dirvožemio drėgnumo nustatymas. Kaunas, 31 p.
 197. Sun K.; Ro K.; Guo M.; Novak J.; Mashayekhi H.; Xing B. 2011. Sorption of bisphenol A, 17α-ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresource Technology* 102: 5757–5763.
 198. Šilinskaitė, J. 2014. Research and evaluation of biochar adsorption capacity from heavy metal ions from aqueous phase. Master thesis, Vilnius Gediminas Technical University. Vilnius, 45.
 199. Tack, F. M. G.; Meers, E. 2010. Assisted Phytoextraction: Helping Plants to Help Us. *Elements* 6: 383–388.
 200. Tills, A. R.; Alloway, B. J. 1983. The use of liquid chromatography in the study of Cd speciation in soil solution from polluted soils. *European Journal of Soil Science* 34: 769–781.
 201. Tipping, E. 1998. Humic ion-binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry* 4(1): 3–47.
 202. Tipping, E.; Rieuwerts, J.; Pan, G.; Ashmore, M. R.; Lofts, S.; Hill, M. T. R.; Farago, M. E.; Thornton, I. 2003. The solid–solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution* 125: 213–225.
 203. Uchimiya, M.; Klasson, K. T.; Wartelle, L. H.; Lima, I. M. 2011a. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere* 82: 1431–1437.
 204. Uchimiya M.; Chang S.; Klasson T. K. 2011 b. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups, *Journal of Hazardous Material* 190: 432–444.
 205. Uchimiya, M.; Chang, S. C.; Klasson, K. T. 2012 a. Retention of heavy metals in a Typic Kandudult amended with different manure-based biochars. *Journal of Environmental Quality* 41: 1138–1149.
 206. US EPA, 2007. Preliminary Risk Assessment for Creosote. Pesticides: Topic and Chemical Fact Sheets.
 207. Use of biochar from the pyrolysis of waste organic material as soil amendment. Ecology Publication, 2009.
 208. Vaitkutė D.; Baltrėnaitė E.; Booth C. A.; Fullen M. A. 2010. Does sewage sludge amendment to soil enhance the development of Silver birch and Scots pine? *Hungarian Geographical bulletin* 59: 393–410.

209. Van Laer T.; de Smedt P.; Ronsse F.; Ruyschaert G.; Boeckx P.; Verstraete W.; Buysse J.; Lavrysen L. J. 2015. Legal constraints and opportunities for biochar: a case analysis of EU law. *GCB Bioenergy* 7: 14–24.
210. Van Zwieten, L.; Kimber, S.; Morris, S.; Chan, K. Y.; Downie, A.; Rust, J.; Joseph, S.; Cowie, A. 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil* 327: 235–246.
211. Visuomenės informavimas apie nuotekų ir dumblo tvarkymą. Aplinkos Apsaugos Agentūra. Ataskaita. 2014.
212. Volungevičienė, R.; Bolutienė, V.; Buinevičius, K. 2014. Elektronikos plokščių pelenų tyrimai ir jų pavojingumo vertinimas. *Mokslas – Lietuvos ateitis* 6(4): 400–406.
213. Wagner, G. J. 1993. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. *Advances in agronomy* 51: 173–212.
214. Wagner, A. 2014. Biochar as soil amendment for the immobilization of copper, zinc, cadmium and lead on former sewage fields. Doctoral dissertation 14-32.
215. Wagner, A.; Kaupenjohann, M.; Hu, Y.; Kruse, J.; Leinweber, P. 2015. Biochar-induced formation of Zn–P-phases in former sewage field soils studied by PK-edge XANES spectroscopy. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 178(4): 582–585.
216. Warnock, D. D.; Lehmann, J.; Kuyper, T. W.; Rillig, M. C. 2007. Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms. *Plant and Soil* 300: 9–20.
217. Watts, C.; R. W.; Brookes, P. C.; Devonshire, B. J.; Whitmore, A. P. 2005. Biological and physical processes that mediate micro-aggregation of clays. *Soil Science* 170: 573–583.
218. Weast, RC 1984. CRC Handbook of chemistry and physics. CRC press, Boca Raton, 64.
219. Weng, L. P.; Temminghoff, E. J. M.; Lofts, S.; Tipping, E.; Van Riemsdijk, W. H. 2002. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environmental Science and Technology* 36: 4804–4810.
220. Whitehead, D.C. 2000. Nutrient Elements in Grasslands: Soil-Plant-Animal Relationships. CABI Publishing, Wallingford.
221. Wilkomirski, B.; Sudnik-Wójcikowska, B.; Galera, H.; Wierzbicka, M.; Malawska, M. 2011. Railway transportation as a serious source of organic and inorganic pollution. *Water, Air and Soil Pollution* 218: 333–345.
222. Wingate, J. R.; Sneath, H.; Hutchings, T.; de Leij, F. 2008. Potential of non-activated charcoals for land remediation. Presentation, University of Surrey Forestry, UK.
223. Woolf, D. 2008. Biochar as soil amendment: a review of the environmental implications, 9 p.

224. Wu, W.; Yang, M.; Feng, Q.; McGrouther, K.; Wang, H.; Lu, H.; Chen, Y. 2012. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy* 47: 268–276.
225. Zarembski, A.M. 1990. Wood tie life: Pt. IóAverage tie life. *Railway Track and Structures* 86: 17–18.
226. Zimdahl, R. L.; Skogerboe, R. K. 1977. Behaviour of lead in soil. *Environmental Science and Technology* 11: 1202–1207.
227. Zheng, R.; Chen, Z.; Cai, C.; Tie, B.; Liu, X.; Reid, B.J.; Huang, Q.; Lei, M.; Sun, G.; Baltrenaite, E. 2015. Mitigating heavy metal accumulation into rice (*Oryza sativa* L.) using biochar amendment – a field experiment in Hunan, China. *Environmental Science and Pollution Research* 22(14): 11097–11108.

AUTORIAUS PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

1. Usevičiūtė, L.; Baltrėnaitė, E. 2016. Potencialiai toksiškų elementų išsiplovimo charakteristikos iš bioanglies, paruoštos iš nevienodomis charakteristikomis pasižyminčių dumblo rūšių. 19-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos Mokslas – *Lietuvos ateitis* straipsnių rinkinys 205–212 p.
2. Usevičiūtė, L. Baltrėnaitė, E. 2017. Potencialiai toksiškų elementų išplovimo iš pirolizės būdu apdirbtų medinių pabėgių vertinimas. 20-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija *Mokslas – Lietuvos ateitis*, vykusi 2017 m. kovo 20 d. Vilniaus Gedimino Universitete. Vilnius, Lietuva. Pateikta po recenzento pastabų.

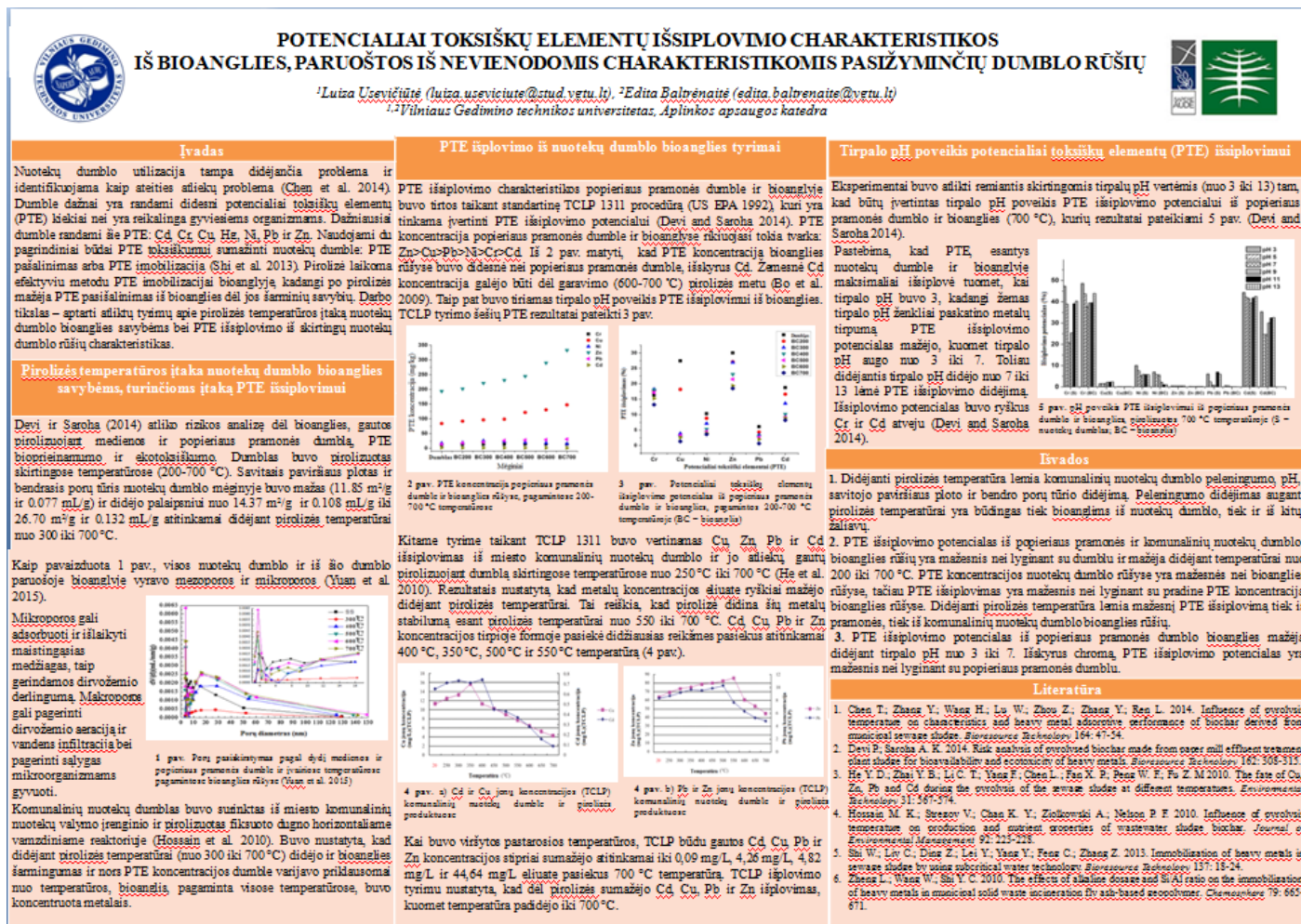
AUTORIAUS PRISTATYMŲ SĄRAŠAS

1. Usevičiūtė, L.; Baltrėnaitė, E. 2016. Potencialiai toksiškų elementų išsiplovimo charakteristikos iš bioanglies, paruoštos iš nevienodomis charakteristikomis pasižyminčių dumblo rūšių. 19-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija *Mokslas – Lietuvos ateitis*, vykusį 2016 m. balandžio 7 d. Vilniaus Gedimino Technikos Universitete. Vilnius, Lietuva.
2. Usevičiūtė, L.; Baltrėnaitė, E. 2017. Potencialiai toksiškų elementų išplovimo iš pirolizės būdu apdirbtų medinių pabėgių vertinimas. 20-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija *Mokslas – Lietuvos ateitis*, vykusį 2017 m. kovo 20 d. Vilniaus Gedimino Universitete. Vilnius, Lietuva.

PRIEDAI

Priedas 1

Stendinis pranešimas pavadinimu „Potencialiai toksiškų elementų išsiplovimo charakteristikos iš bioanglies, paruoštos iš nevienodomis charakteristikomis pasižyminčių dumblo rūšių“ buvo pristatytas 19 Jaunųjų Mokslininkų Konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“, kuris vyko 2016 m. balandžio 7 d. Vilniaus Gedimino Technikos Universitete, Vilniuje.





19-osios Lietuvos jaunuųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminė konferencija
 Proceedings of the 19th Conference for Junior Researchers „Science – Future of Lithuania“

APLINKOS APSAUGOS INŽINERIJA / ENVIRONMENTAL PROTECTION ENGINEERING

2016 m. balandžio 7 d. Vilnius
 7 April 2016, Vilnius, Lithuania

eISSN 2029-5456
 eISSN 1978-609-457-538-9
 Article Number: aplinka.05

Aplinkos apsaugos inžinerija
 Environmental protection engineering

<http://jmk.aainz.vgtu.lt>

POTENCIALIAI TOKSIŠKŲ ELEMENTŲ IŠSIPLOVIMO CHARAKTERISTIKOS IŠ BIOANGLIES, PARUŠTOS IŠ NEVIENODOMIS CHARAKTERISTIKOMIS PASIŽYMINČIŲ DUMBLO RŪŠIŲ

Luiza Usevičiūtė¹, Edita Baltrenaitė²

Aplinkos apsaugos katedra, Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, Vilnius, Lietuva

Elektroninis paštas: ¹luiza.useviciute@stud.vgtu.lt; ²edita.baltrenaitė@vgtu.lt

Santrauka. Potencialiai toksiški elementai (PTE), esantys bioanglyje, yra pagrindinis veiksnys, ribojantis pramonės ir komunalinių nuotekų dumblo panaudojimą bioanglių gamybai. Pirolizė laikoma perspektyviu nuotekų dumblo apdorojimo metodu PTE imobilizacijai, o tai lemia reikšmingą PTE išplovimo potencialo ir bioprieinamos frakcijos sumažėjimą iš bioanglių lyginant su bendra PTE koncentracija bioanglyje. Bioanglių išplovimo charakteristikos tiriamos atliekant PTE išplovimo procedūrų eksperimentus. Keli iš parametrų, veikiančių PTE išsiplovimą iš bioanglių yra pirolizės temperatūra, nuotekų dumblo sudėtis, poringumas, pH ir PTE lakumas. Tikslas – palyginti nevienodomis charakteristikomis pasižyminčių nuotekų dumblo rūšių bioanglių savybes priklausomai nuo pirolizės temperatūros ir PTE išsiplovimo potencialą.

Reikšmingi žodžiai: bioanglis, išplovimo testai, nuotekų dumblas, potencialiai toksiški elementai, pirolizė.

Įvadas

Nuotekų dumblo utilizacija tampa didėjančia problema ir identifikuojama kaip ateities atliekų problema (Chen *et al.* 2014). Nuotekų dumblo susidarymas Europoje sudaro daugiau nei 10 mln. t per metus ir gali pasiekti 13 mln. t/m. kiekį iki 2020 m. (European Commission 2008). Yra keletas įprastų nuotekų dumblo tvarkymo metodų, įtraukiant šalinimą atliekų sąvartynuose, deginimą, biodegimą gamybą bei melioruojant dirvožemį. Pirolizė laikoma alternatyvia technologija nuotekų dumblo perdirbti, kuri yra ekonomiškai ir švari. Ji gali tuo pačiu metu perdirbti nuotekų vandenį ir sumažinti kietų atliekų masę. Kitas pirolizės pranašumas – sunkiųjų metalų koncentravimas (Zhai *et al.* 2012) ir susidaranti organinių teršalų ir patogenų mažinimas (Chen *et al.* 2014).

Dumble dažnai yra randami didesni potencialiai toksiški elementų kiekiai (PTE), nei yra reikalinga gyviesiems organizmams (Vaisiūnaitė 2011). Dažniausiai dumble randami šie toksiški elementai: kadmio (Cd), chromo (Cr), vario (Cu), gyvsidabrio (Hg), nikelio (Ni), švino (Pb) ir cinko (Zn). Užterštame dumble esantys toksiniai teršalai gali turėti tiesioginį toksišką poveikį vandens ekosistemoms ir dėl bioakumuliacijos mitybos grandinėse gali sukelti netiesioginę riziką žmogaus sveikatai (Devj *et al.* 2014). PTE bioakumuliacija –

veiksnys, ribojantis nuotekų dumblo utilizaciją ir atsikratymą. Dumblo perdirbimas galimas tik tuomet, jei tam tikra toksiškų dibenzo-p-dioksinių ir PTE koncentracija yra pašalinama arba stabilizuojama.

Naudojami du pagrindiniai būdai PTE toksiškumui sumažinti nuotekų dumble: PTE pašalinimas iš dumblo arba PTE imobilizacija pačiame dumble (Shi *et al.* 2013). Taikomi įvairūs metodai PTE pašalinimui iš nuotekų dumblo: cheminė ekstrakcija (Silva *et al.* 2005), bioišplovimas (Pathak *et al.* 2008) ir bioremediacija (Gaur *et al.* 2014). Tačiau šie metodai užtrunka ilgą laiką tarpą ir yra labai sunku kontroliuoti PTE pašalinimo efektyvumą. PTE imobilizacija dėl paprastumo ir ekonomiško yra plačiai taikoma dumblo atstatymo tikslais. Pirolizė laikoma efektyviu metodu PTE imobilizacijai pirolizės kietajame produkte (bioanglyje), kadangi po pirolizės mažėja PTE pašalinimas iš bioanglių dėl jos šarminių savybių (Kistler and Widmer 1987). PTE imobilizacija sumažina tiesioginį PTE toksiškumą (kuomet teršalai paveikia pradinis mitybos lygmenis) ar biologiškai priemamą PTE frakciją, dėl ko reikšmingai sumažėja aplinkos užteršos rizika bei poveikis žmogaus sveikatai.

Išplovimo tyrimas yra procesas, naudojamas įvertinti, ar labiau tirpios priemonės formos yra pernešamos iš stabilios matricos į skystą terpę. Dėl šios priežasties išplovimo tyrimai (CEN/TC292 – europinių standartų organizacijos techninis komitetas, rengiantis

išplovimo tyrimų standartus) atlieka esminį vaidmenį įvertinant tam tikrų atliekų galimą poveikį aplinkai (Hę et al. 2010). Daugelis išplovimo metodų, tokių kaip TCLP/TCIP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*/Toksiškumą Charakterizuojanti Išplovimo Procedūra) ar BCR/NEP (*Sequential Extraction Procedure*/Nuosekli ekstrakcijos procedūra) naudojami įvertinti toksišką poveikį aplinkai, kadangi didelė dalis PTE, natūraliai esančių nuotekų dumble, išlieka ir bioanglyje (Yuan et al. 2015). Nežiūrint to, vis dar trūksta tyrimų apie bioanglies iš nuotekų dumblo tyrimus, todėl yra poreikis atlikti daugiau tyrimų apie temperatūros poveikį bioanglies iš nuotekų dumblo fiziniams ir cheminėms savybėms, ypač įvertinant PTE išsiplovimo potencialą iš bioanglies.

Straipsnio tikslas – apžvelgti Lietuvoje ir pasaulyje atliktų tyrimų apie pirolizės temperatūros įtaką nuotekų dumblo bioanglies savybėms bei PTE išsiplovimo iš skirtingų nuotekų dumblo rūšių charakteristikas.

Pirolizės temperatūros įtaka nuotekų dumblo bioanglies savybėms, turinčioms įtaką PTE išsiplovimui

Hossain et al. (2010) atliko tyrimą, kurio metu buvo vertinama pirolizės temperatūros įtaka bioanglies gamybai iš komunalinio nuotekų dumblo ir vertinamos savybės, palankios agrotechniniam bioanglies panaudojimui. Komunalinių nuotekų dumbas buvo surinktas iš miesto komunalinių nuotekų valymo įrenginių ir pirolizuotas laboratorijoje esančiame fiksuoto dugno horizontaliame vamzdiame reaktoriuje. Buvo nustatyta, kad didėjant pirolizės temperatūrai (nuo 300 iki 700 °C) didėjo ir bioanglies šarmingumas. Sunkiųjų metalų, esančių komunalinių nuotekų dumble, koncentracijos varijavo priklausomai nuo temperatūros, tačiau svarbiausia buvo nustatyta, kad bioanglis, pagaminta visose temperatūrose, buvo koncentruota metalais. Peleningumas kylant pirolizės temperatūrai išlieka beveik toks pat (1 lentelė) ir tai rodo, kad tik nedidelis PTE pavirsta į dujinę ir skystą fazę ir kai kurie sunkieji metalai (Zn, Pb, Ni ir Cd) beveik išimtinai

pasilieka kietosios fazės bioanglyje.

Pirolizės metu pasišalina daugelio paviršiaus funkcinių grupių elementai (H, O ir N). Komunalinių nuotekų bioanglies pH reikšmė augant temperatūrai palaipsniui didėja iki 12 pH vertės. Kiti tyrinėtojai taip pat nustatė, kad didėjanti pirolizės temperatūra lemia bioanglies pH reikšmės didėjimą dėl šarminių druskų išlaisvinimo iš pirolizės produkto struktūros (Chen et al. 2011). Šarminėje aplinkoje, PTE jonai transformuojasi į mažai tirpius junginius, dėl to aukšta bioanglies pH vertė užtikrina saugumą mažinant PTE išsiplovimo potencialą.

Komunalinių nuotekų dumbas ir jo bioanglis charakterizuojami dideliu peleningumu, kuris gali kisti nuo 55,8 iki 61,3 % dumblo atveju ir nuo 64,1 iki 79,1 % bioanglyje (Shao et al. 2015). Tai rodo, kad peleningumas bioanglyje yra didesnis nei pradinėje žaliavoje. Didesnis bioanglies peleningumas esant didesnei pirolizės temperatūrai yra būdingas tiek bioanglims iš nuotekų dumblo, tiek ir iš kitų žaliavų. Tai siejasi su neišgaruojančiais mineralais, kurie formuoja pelenus bei dėl greitai garuojančių organinių skaidymo produktų. Tai patvirtina faktas, kad mineralinė frakcija yra pagrindinė frakcija tiek pradiname nuotekų dumble, tiek bioanglyje.

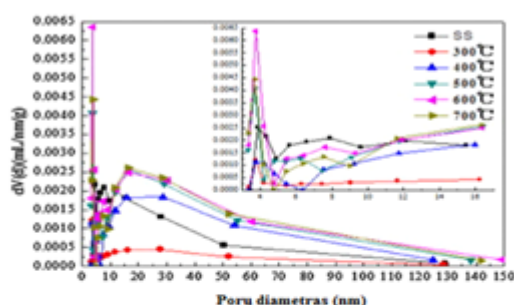
Komunalinių nuotekų dumblo bioanglies peleningumas yra šiek tiek didesnis nei iš kitų žaliavų pagamintos bioanglies (Leng et al. 2015). Tai lemia nuotekų dumblo kompleksiskumas bei komponentų, esančių dumble, įvairovė (pvz.: didelis silicio kiekis (19–58 %)). Nepaisant pirolizės temperatūros, procentinis peleningumas bioanglyje bus aukštesnis nei žaliavoje.

Devi ir Saroha (2014) atliko rizikos analizę dėl bioanglies, gautos pirolizuojant medienos ir popieriaus pramonės dumblą, PTE bioprieinamumo ir ekotoksiškumo. Dumbas buvo pirolizuotas skirtingose temperatūrose (200–700 °C). Kaip parodyta 2 lentelėje, savitasis paviršiaus plotas ir bendrasis porų tūris nuotekų dumblo mėginyje buvo mažas (11,85 m²/g ir 0,077 mL/g) ir didėjo palaipsniui nuo 14,37 m²/g ir 0,108 mL/g iki 26,70 m²/g ir 0,132 mL/g atitinkamai didėjant pirolizės temperatūrai nuo 300 iki 700 °C.

Bioanglies poros skirstomos į mikroporas (<2 nm), mezoporas (2–50 nm) ir makroporas (>50 nm) remiantis

1 lentelė. Bioanglies rūšių, paruoštų 500–900 °C temperatūroje, savybės (Hossain et al. 2010).

	500 °C bioanglis	600 °C bioanglis	700 °C bioanglis	800 °C bioanglis	900 °C bioanglis
Peleningumas (%)	74,21	77,9	81,53	83,93	88,07
Lakinių junginių ir fiksuotos anglies santykis (%)	67,95	73,77	78,66	82,68	87,47
pH	8,81	9,54	11,11	12,18	12,15



1 pav. Porų pasiskirstymas pagal dydį medienos ir popieriaus pramonės dumble ir įvairiose temperatūrose pagamintose bioanglių rūšyse (Yuan *et al.* 2015)

porų dydžiais (Downie *et al.* 2009). Kaip pavaizduota 1 paveiksle, visos nuotekų dumblo ir iš šio dumblo paruoštoje bioanglyje vyraavo mezoporos ir mikroporos (Yuan *et al.* 2015).

Porų dydžio pasiskirstymas nuotekų dumble ir įvairaus tipo bioanglių rūšyse pavaizduotas 1 pav. Šios poros turi skirtingą poveikį dirvožemio kokybei. Mikroporos gali adsorbuoti ir išlaikyti maistingąsias medžiagas dirvožemio paviršiuje, taip gerindamos dirvožemio derlingumą. Makroporos gali pagerinti dirvožemio aeraciją ir vandens infiltraciją bei pagerinti sąlygas mikroorganizmams gyvuoti.

Tyrime apie bioanglių iš pušies ir beržo medienos morfologijos ir porų struktūrų pokyčius po temperatūros ir ksileno, acetono ir amoniako garais poveikio biofiltre (Baltrėnas *et al.* 2015) buvo nustatyta, kad medienos makrostruktūra po poveikio 750 °C temperatūra pakito nežymiai. Pušies ir beržo medieną paveikus 300 °C temperatūra, o beržo – 450 °C temperatūra, mėginių struktūrą sudarė nevisiškai suanglėję junginiai bei dėl mažo laidumo skenuojančios elektroninės mikroskopijos metu pradėjo kauptis antriniai elektronai. Terminio poveikio metu, temperatūra turėjo žymų poveikį medienos porų struktūrai. Kuomet beržo ir pušies mediena buvo paveikta 300 °C temperatūroje, buvo gautas mažiausias medienos poringumas, porų paviršiaus plotas ir porų tūris.

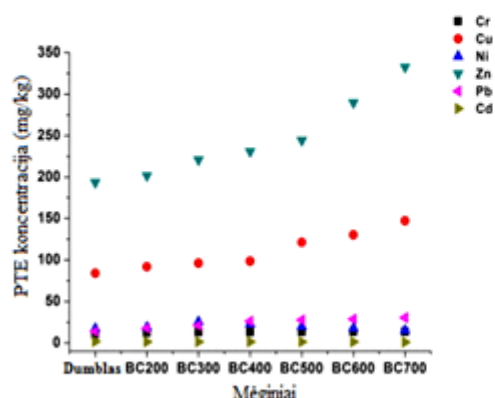
Kita vertus, po poveikio 750 °C temperatūra, poringumas ir specifinis porų tūris buvo mažesnis nei po medienos poveikio 450 °C temperatūra. Kuomet temperatūra didėjo, beržo bioanglies paviršius mažėjo, nors mezoporų tūris padidėjo. Pušies bioanglies mėginiai po terminio 750 °C poveikio turėjo didelį specifinį porų tūrį ir porų paviršiaus plotą. Mezoporos sudarė 7,36 m²/g viso mėginio paviršiaus ploto. Remiantis BET paviršiaus ploto nustatymo metodologija, bioanglies mėginiai, paveikti 750 °C temperatūra turėjo didžiausią porų paviršiaus plotą. Po beržo ir pušies mėginių poveikio 300 ir 450 °C temperatūra, mikroporų nebuvo rasta. Naudojant pušies bioanglį kaip biofiltro užpildą bei po poveikio acetonu ir ksilenu, mėginyje padaugėjo naujų 0,02–0,006 μm skersmens mezoporų, kurios padidino bendrą mezoporų paviršiaus plotą. Acetonu paveiktame mėginyje, mezoporų paviršius sudarė 10,29 m²/g. Po poveikio acetono, ksileno ir amoniako garais, visuose pušies bioanglies mėginiuose specifinis porų tūris sumažėjo. Didžiausias poveikis buvo gautas po poveikio amoniako garais. Specifinis porų tūris sumažėjo nuo 2,77 iki 1,86 cm³/g. PTE išsiplovimo iš nuotekų dumblo bioanglių tyrimai

PTE, esantys nuotekų dumble, yra pagrindinis veiksnys, ribojantis popieriaus, medienos, odos ir kitų pramonų dumblo bei pramonės dumblo bioanglies rusų panaudojimą. PTE judris aplinkoje stipriai priklauso nuo elementų specifinių cheminių atmainių ir charakteristikų popieriaus pramonės dumble ir bioanglyje. PTE išsiplovimo charakteristikos dumble ir bioanglyje buvo tirtos taikant standartinę TCLP 1311 procedūrą (US EPA 1992), kuri yra tinkama įvertinti PTE išsiplovimo potencialui (Devi and Saroha 2014). PTE koncentracija popieriaus pramonės dumble ir bioanglyje rikiuojasi tokia tvarka: Zn>Cu>Pb>Ni>Cr>Cd. Iš 2 paveikslo matyti, kad PTE koncentracija bioanglių rūšyse buvo didesnė nei popieriaus pramonės dumble, išskyrus Cd. Žemesnė Cd koncentracija galėjo būti dėl garavimo (600–700 °C) pirolizės metu (Bo *et al.* 2009). Taip pat buvo

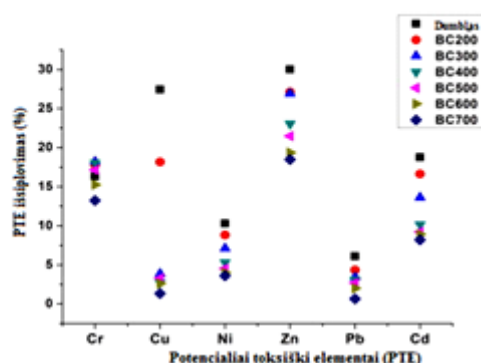
2 lentelė. Vidutinės kompostuoto komunalinių nuotekų dumblo ir bioanglių rūšių, pagamintų įvairiose temperatūrose, pelningumas, pH ir poringumas (Yuan *et al.* 2015).

		Kompostuotas komunalinių nuotekų dumbas	300 °C bioanglis	400 °C bioanglis	500 °C bioanglis	600 °C bioanglis	700 °C bioanglis
Pelningumas	Vidurkis (%)	55,7	65,8	75,5	80,6	83,8	86,8
pH	Vidurkis	5,67	6,66	7,4	7,5	8,1	8,4
Bendras porų tūris	Vidurkis (mL/g)	0,78	0,11	0,13	0,14	0,14	0,16

tiriamas tirpalo pH poveikis PTE išsiplovimui iš bioanglies. TCLP tyrimo šešių PTE rezultatai pateikti 3 paveiksle.



2 pav. PTE koncentracija popieriaus pramonės dumble ir bioanglies rūšyse, pagamintose 200–700 °C temperatūrose (Devi and Saroha 2014).

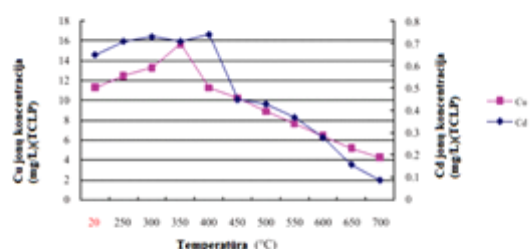


3 pav. Potencialiai toksiškų elementų išsiplovimo potencialas iš popieriaus pramonės dumblo ir bioanglies, pagamintos 200–700 °C (BC – bioanglis) (Devi and Saroha 2014).

Nuotekų dumblo atveju, šešių PTE išsiplovimo potencialas rikiuojasi tokia tvarka: $Zn > Cr > Cd > Ni > Cu > Pb$. PTE išsiplovimo potencialas iš popieriaus pramonės dumblo bioanglies gautas mažesnis nei lyginant su popieriaus pramonės nuotekų dumblo ir mažėjo didėjant temperatūrai nuo 200 iki 700 °C.

PTE frakcijų atveju, PTE koncentracija bioprieinamoje formoje (F1 (= vandenyje tirpi forma) + F2 (= mainų forma) buvo mažesnė bioanglyje ir mažėjo didėjant pirolizės temperatūrai. PTE išsiplovimo potencialas 700 °C bioanglyje kito tokia tvarka: $Zn > Cr > Cd > Ni > Cu > Pb$. Buvo nustatyta, kad PTE išsiplovimas iš bioanglies neviršijo ribinių verčių, aprašytų Indijos pramonės ir komunalinių nuotekų išleidimo į vandens telkinius standartuose, kadangi PTE koncentracijos eliuate, gautame TCLP tyrimo metu, buvo žemesnės nei lyginant su ribinėmis vertėmis (Ramteke and Moghe 1988) (3 lentelė).

He su kolegomis (2010) tyrime buvo taikoma TCLP 1311 (US EPA, 1992) tam, kad būtų galima įvertinti keturių PTE (Cu, Zn, Pb ir Cd) išsiplovimą iš miesto komunalinių nuotekų dumblo ir jo atliekų, gautų pirolizuojant dumblą skirtingose temperatūrose nuo 250 °C iki 700 °C. Rezultatai nustatyta, kad Cu, Zn, Pb ir Cd koncentracijos eliuate ryškiai mažėjo didėjant pirolizės temperatūrai (350 °C, 550 °C, 500 °C ir 400 °C).



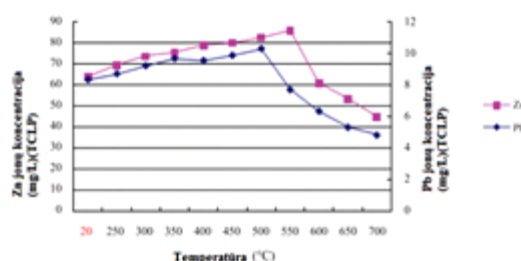
4 pav. a) Cd ir Cu jonų koncentracijos (TCLP) komunalinių nuotekų dumble ir pirolizės produktuose (He et al. 2010).

3 lentelė. Skirtingos PTE (mg/L) koncentracijos eliuate (Devi and Saroha 2014).

Elementai	Popieriaus pramonės nuotekų dumblas	200 °C bioanglis	300 °C bioanglis	400 °C bioanglis	500 °C bioanglis	600 °C bioanglis	700 °C bioanglis	Ribinės vertės (Ramteke and Moghe 1988)
Cr	1,71	2,75	2,72	2,59	2,39	2,11	1,80	2,00
Cu	23,0	16,7	3,72	2,71	4,00	3,41	1,97	3,00
Ni	1,77	1,21	1,81	1,20	0,880	0,690	0,540	3,00
Zn	28,1	16,2	7,98	4,18	3,05	2,71	1,42	5,00
Pb	0,840	0,760	0,720	0,800	0,740	0,570	0,200	0,100
Cd	0,320	0,220	0,250	0,130	0,110	0,110	0,140	2,00

4 lentelė. TCLP metodu išgautos PTE koncentracijos nuotekų dumble ir bioanglių rūšyse, pagamintose įvairiose temperatūrose (Yuan *et al.* 2015).

Elementas		Komunalinių nuotekų dumblas	300 °C bioanglis	400 °C bioanglis	500 °C bioanglis	600 °C bioanglis	700 °C bioanglis
Pb	Vidurkis (mg/L)	3,93	3,52	3,81	3,75	3,55	3,38
Cd	Vidurkis (mg/L)	0,110	0,030	0,030	0,020	0,030	0,020
Zn	Vidurkis (mg/L)	23,0	12,0	5,57	5,34	5,67	5,63
Cu	Vidurkis (mg/L)	13,8	5,23	2,71	2,20	2,25	2,07



4 pav. b) Pb ir Zn jonų koncentracijos (TCLP) komunalinių nuotekų dumble ir pirulizės produktuose (Ha *et al.* 2010).

Tai reiškia, kad pirulizė didina šių keturių metalų stabilumą esant pirulizės temperatūrai nuo 550 iki 700 °C. Taikant TCLP metodą Cd, Cu, Pb ir Zn koncentracijos tirpioje formoje pasiekė didžiausias reikšmes pasiekus atitinkamai 400 °C, 350 °C, 500 °C ir 550 °C temperatūrą (4 pav.).

Kai temperatūra viršijo šias reikšmes (400 °C, 350 °C, 500 °C ir 550 °C), TCLP būdu gautos Cd, Cu, Pb ir Zn koncentracijos stipriai sumažėjo atitinkamai iki 0,09 mg/L, 4,26 mg/L, 4,82 mg/L ir 44,64 mg/L eliuatė pasiekus 700 °C temperatūrą. Ryškūs Cd koncentracijos sumažėjimas pirulizės atliekose galėjo įvykti dėl Cd išgaravimo, kuomet temperatūra pasiekė 700 °C. TCLP išplovimo tyrimu nustatyta, kad dėl pirulizės sumažėjo keturių PTE (Cd, Cu, Pb ir Zn) išplovimas, kuomet temperatūra padidėjo iki 700 °C.

TCLP metodas buvo naudojamas įvertinti PTE toksiškumą iš miesto nuotekų dumblo ir bioanglių, pagamintose įvairiose temperatūrose (Yuan *et al.* 2015). Kaip matyti iš 4 lentelės, visų PTE koncentracijos eliuatė iš bioanglių rūšių buvo šiek tiek mažesnės lyginant su eliuatė iš nuotekų dumblo esančiomis koncentracijomis.

Rezultatais nustatyta, kad dumblo konversija į bioanglį laikoma efektyviu metodu mažinant PTE išsiplovimą.

Taikant TCLP testą (Agrafioti *et al.* 2013), pirulizavimas buvo efektyvi priemonė sumažinant PTE išsiplovimą iš nuotekų dumblo bioanglių, kadangi PTE koncentracija eliuatė siekė iki 0,74 mg/kg, o tuo tarpu PTE koncentracija bioanglyje siekė iki 176,51 mg/kg.

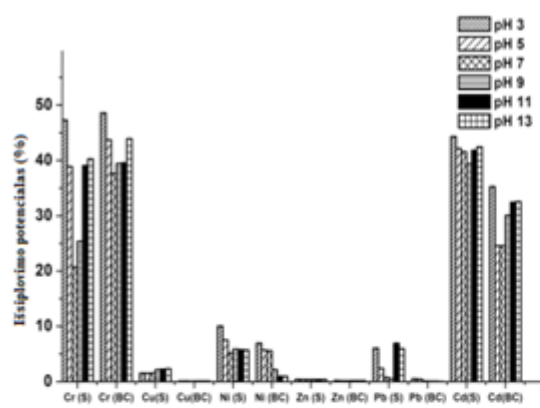
Sarmis bioanglių (prisotintos K₂CO₃) ir rūgštus bioanglių (prisotintos H₃PO₄) pH lėmė dalinį PTE išlaisvinimą. Pavyzdžiui, bioanglis (prisotinta H₃PO₄) sulaukė Cu ir Pb išsiplovimą, o Cr išsiplovė 53 % kiekio. Bioanglis (prisotinta K₂CO₃) išplovė 85,7 % viso K kiekio, kai tuo tarpu bioanglis (prisotinta H₃PO₄) sulaukė visą ortofosfatų koncentraciją.

Tyrimė (Pečkaitė 2015) apie PTE išsiplovimo potencialą iš popieriaus ir odos pramonės dumblo bioanglių, buvo tiriamos tokios fizikocheminės bioanglių savybės, kaip bioanglių produktyvumas, pH, pelenų kiekis, drėgnumas, anglies kiekis ir piltinis tankis – savybės, kurios turi įtakos sunkiųjų metalų sulaukymui. Išanalizuoti keturių tipų bioanglių mėginiai: pagaminti iš popieriaus ir odos pramonės nuotekų dumblo 450 °C ir 600 °C temperatūroje. Buvo nustatyta, kad bioanglių produktyvumas mažėja didėjant pirulizės temperatūrai. Bioanglių mėginių pH vertė kito nuo 8,7 iki 9,7 (vidutinis šarmingumas). Tyrimo rezultatai parodė, kad abiejų tipų bioanglių mėginiuose 450 °C pH vertė buvo žemesnė (atitinkamai 8,75 ir 8,71) nei esant 600 °C (atitinkamai 9,72 ir 9,57). Bendras anglies kiekis abiejų tipų bioanglių mėginiuose kito nuo 15 iki 23 %. Buvo identifikuojami šie PTE nuotekų dumble ir bioanglyje: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ir Zn. PTE koncentracijos bioanglyje didėjo kartu su didėjančia temperatūra. PTE koncentracijos pramonės nuotekų dumble neviršijo ribinių verčių, nurodytų Europiniame Bioanglių Serifikate (išskyrus Cr koncentraciją odos pramonės

dumble). PTE koncentracija nuotekų dumble buvo mažesnė nei bioanglyje. Tam, kad būtų galima įvertinti PTE išsiplovimą iš pramonės nuotekų dumblo bioanglies, buvo naudojamas tyrimas perkoliuojant atliekas vienkrypte srove (LST CEN/TS 14405) ir dvipakopis partijos tyrimas (LST EN 12457-3). Metodai yra tinkami įvertinti PTE išsiplovimui iš bioanglies mėginių priklausomai nuo išplovimo masto ir konkretaus kietosios medžiagos ir tirpiklio santykio. Cr išsiplovė mažiausiai iš visų PTE – nuo 0,23 iki 0,47 %. Kitų PTE koncentracijos praplovimo tirpale buvo palyginti nedidelės – iki 9,82% (išskyrus Cd).

Tirpalo pH poveikis potencialiai toksiškų elementų (PTE) išsiplovimui

Tirpalo pH yra svarbus parametras, įtakojantis PTE tirpumą. Eksperimentai buvo atlikti remiantis skirtingomis tirpalų pH vertėmis (nuo 3 iki 13) tam, kad būtų įvertintas tirpalo pH poveikis PTE išsiplovimo potencialui iš popieriaus pramonės dumblo ir bioanglies (700 °C), kurių rezultatai pateikiami 5 paveiksle (Devi and Saroha 2014).



5 pav. pH poveikis PTE išsiplovimui iš popieriaus pramonės dumblo ir bioanglies, pirulizavus 700 °C temperatūroje (S – nuotekų dumblas; BC – bioanglis) (Devi and Saroha 2014).

Pastebima, kad PTE, esantys nuotekų dumble ir bioanglyje maksimaliai išsiplovė tuomet, kai tirpalo pH buvo 3, kadangi žemas tirpalo pH ženkliai paskatino metalų tirpumą. PTE išsiplovimo potencialas mažėjo, kuomet tirpalo pH augo nuo 3 iki 7. Toliau didėjantis tirpalo pH didėjo nuo 7 iki 13 lėmė PTE išsiplovimo didėjimą. Išsiplovimo potencialas buvo ryškus Cr ir Cd atveju (Devi and Saroha 2014), kadangi lyginant su kitais PTE šių elementų išsiplovimo potencialas buvo didžiausias esant įvairiam tirpalo pH. Pastebima ir tai, kad išskyrus Cr, PTE išsiplovimo potencialas buvo

mažesnis nei lyginant su popieriaus pramonės dumblo. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad bioanglis gauta aukštesnėje pirulizės temperatūroje yra santykinai šarminė lyginant su popieriaus pramonės dumblo. Karbonatų sudėtyje esančių šarminių žemės metalų skaidymasis didesnėse temperatūrose lemia metalų oksidų formavimąsi, kurie nėra linkę išsiplauti. Cr atveju, po karbonatų skaidymosi formuojasi CaO frakcija, kuri lemia išplaunamos CaCrO₄ frakcijos susidarymą (Zheng et al. 2010).

Išvados

1. Didėjant pirulizės temperatūrai komunalinių nuotekų dumblo peleningumas taip pat didėja. Peleningumo didėjimas augant pirulizės temperatūrai yra būdingas tiek bioangliams iš nuotekų dumblo, tiek ir iš kitų žaliavų. Didėjant pirulizės temperatūrai didėja ir bioanglies pH. Savitasis paviršiaus plotas ir bendrasis porų tūris nuotekų dumble yra mažas ir jis didėja taip pat didėjant pirulizės temperatūrai.

2. PTE išsiplovimo potencialas iš popieriaus pramonės ir komunalinių nuotekų dumblo bioanglies rūšių gautas mažesnis nei lyginant su dumblo ir mažėjo didėjant temperatūrai nuo 200 iki 700 °C. TCLP būdu gautos Cd, Cu, Pb ir Zn koncentracijos eliuatė stipriai sumažėja pasiekus 700 °C temperatūrą. Apibendrinant, PTE koncentracijos nuotekų dumblo rūšyse buvo mažesnės nei bioanglies rūšyse, tačiau PTE išsiplovė mažiau nei lyginant su pradine PTE koncentracija bioanglies rūšyse. Didėjanti pirulizės temperatūra lemia mažesnę PTE išsiplovimą tiek iš pramonės, tiek iš komunalinių nuotekų dumblo bioanglies rūšių.

3. PTE išsiplovimo potencialas iš popieriaus pramonės dumblo bioanglies mažėja, kuomet tirpalo pH auga nuo 3 iki 7. Toliau didėjantis tirpalo pH didėjimas nuo 7 iki 13 lemia PTE (Cu, Zn, Ni, Pb) išsiplovimo didėjimą. Išskyrus chromą, PTE išsiplovimo potencialas yra mažesnis nei lyginant su popieriaus pramonės dumblo. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad bioanglis gauta pirulizės būdu didėjant temperatūrai yra santykinai šarminė lyginant su popieriaus pramonės dumblo. Karbonatų sudėtyje esančių šarminių žemės metalų skaidymasis didesnėse temperatūrose lemia metalų oksidų formavimąsi, kurie nėra linkę išsiplauti.

Literatūra

- Agrafioti, E.; Bouras, G.; Kalderis, D.; Diamadopoulos, E. 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101: 72–78.
- Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Spudulis, E. 2015. Biochar

- from pine and birch morphology and pore structure change by treatment in biofilter. *Water, Air and Soil Pollution* 226: 1–14.
- CEN/TC292. *Characterisation of waste Compliance leaching test for monolithic material*. Work Item 00292010.
- Chen, T.; Zhang, Y.; Wang, H.; Lu, W.; Zhou, Z.; Zhang, Y.; Ren, L. 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology* 164: 47–54.
- Devi, P.; Saroha A. K. 2014. Risk analysis of pyrolysed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and ecotoxicity of heavy metals. *Bioresource Technology* 162: 308–315.
- Downie, A.; Crosky, A.; Munroe, P. 2009. Physical properties of biochar. Biochar for Environmental Management Science and Technology. *Earthscan* 13–32.
- European Commission. 2008. European Commission. environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. Final report part I: overview report. 2–3.
- Gaur, N.; Flora, G.; Yadav, M.; Tiwari, A. 2014. A review with recent advancements on bioremediation-based abolition of heavy metals. *Environmental Science: Processes and Impacts* 16: 180–193.
- He Y. D.; Zhai Y. B.; Li C. T.; Yang F.; Chen L.; Fan X. P.; Peng W. F.; Z. M.; Fu 2010. The fate of Cu, Zn, Pb and Cd during the pyrolysis of the sewage sludge at different temperatures. *Environmental Technology* 31: 567–574.
- Hossain, M. K.; Strezov, V.; Chan, K. Y.; Ziolkowski, A.; Nelson, P. F. 2010. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management* 92: 223–228.
- Kistler, R. C.; Widmer, F. 1987. Behaviour of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury and lead during the pyrolysis of sewage sludge. *Environmental Science and Technology* 21: 704–708.
- LST EN 12457-3. Dokumentai. Bibliografinės nuorodos. Turinys, forma ir sandara. 30 p.
- LST CEN/TS 14405. Dokumentai. Bibliografinės nuorodos. Turinys, forma ir sandara. 26 p.
- Yuan, H.; Lu, T.; Huang, H.; Zhao, D.; Kobayashi, N.; Chen, Y. 2015. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 112: 284–289.
- Pathak, A.; Dastidar, M. G.; Sreerishnan, T. R. 2008. Bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge. *Journal of Environmental Science and Health* 43: 402–411.
- Pečkaitė, J. 2015. Assessment of heavy metals leaching from biochar obtained from industrial sewage sludge. *Science – Future of Lithuania* 7: 399–406.
- Ramteke, D. S.; Moghe, C. A. 1988. Manual on Water and Wastewater Analysis. National Environmental Engineering Research Institute, India.
- Shao J.; Yuan X.; Leng L.; Huang H.; Jiang L.; Wang H.; Chen X.; Zeng G. 2015. The comparison of the migration and transformation behavior of heavy metals during pyrolysis and liquefaction of municipal sewage sludge, paper mill sludge, and slaughterhouse sludge. *Bioresource Technology* 198: 16–22.
- Shi W.; Liy C.; Ding Z.; Lei Y.; Yang Y.; Feng C.; Zhang Z. 2013. Immobilization of heavy metals in sewage sludge by using subcritical water technology. *Bioresource Technology* 137: 18–24.
- Silva, J. E.; Paiva, A. P.; Soares, D.; Labrincha, A.; Castro, F. 2005. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials* 120: 113–118.
- US Environmental Protection Agency (US EPA). 1992. The Toxicity Characteristics Leaching Procedure. Washington, DC: US EPA. US Code of Federal Regulations, 40th edition. Part 261, Appendix II.
- Vaisiūnaitė, V. 2011. *Dirvų tręšimui naudojamo nuotekų dumblo poveikio aplinkai vertinimas taikant aukštesniųjų augalų ir gyvūnų biotestus*. Vytauto Didžiojo Universitetas. Kaunas: 11–12.
- Zhai Y.; Peng W.; Zeng G.; Fu Z.; Lan Y.; Chen H.; Wang C.; Fan X. 2012. Pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge for different sizes and heating rates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 107: 1015–1022.
- Zheng L.; Wang W.; Shi Y. C. 2010. The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer. *Chemosphere* 79: 665–671.

POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS LEACHING CHARACTERISTICS FROM BIOCHAR, PRODUCED FROM DIFFERENT CHARACTERISTICS BIOCHARS

L. Usevičiūtė, E. Baltrėnaitė

Summary

Abstract. Potentially toxic elements (PTE) are the key factor which has influence on the management of industrial and sewage sludge. Pyrolysis is perspective method for sewage sludge treatment and PTE immobilization which causes significant reduction of PTE leaching potential and amount of mobile fraction in biochar comparing with total PTE concentration. Leaching characteristics from biochar are investigated using PTE leaching tests. The main parameters which affect PTE leaching from biochar are the temperature of pyrolysis, the composition of sewage sludge, feedstock morphology, pH and PTE volatility. The aim of the study was to compare biochar characteristics and leaching potential from different types of sewage sludge produced under different pyrolysis temperatures.

Keywords: biochar, leaching tests, sewage sludge, potentially toxic elements, pyrolysis.



POTENCIALIAI TOKSIŠKŲ ELEMENTŲ IŠPLOVIMO IŠ PIROLIZĖS BŪDU APDIRBTŲ MEDINIŲ PABĖGIŲ VERTINIMAS

Luiza Usevičiūtė¹ - Edita Baltrėnaitė²

¹*Aplinkos apsaugos katedra, Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas*

²*Aplinkos apsaugos institutas, Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, Vilnius, Lietuva*

Atsakingoji autorė - luiza.useviciute@stud.vgtu.lt

Santrauka. Medienos produktai, paveikti medienos konservantais, kelia visuomenės susirūpinimą dėl galimo toksiško pavojaus tiek ekosistemoms, tiek žmonių sveikatai. Darbo tikslas – įvertinti, ar galima pirolizės būdu tam tikras problematiškai užterštas medienos atliekas – šiuo atveju pabėgius – perdirbti į pirogeninį karbonatingą produktą su mažesne užteršos aplinkai rizika. Pagaminti du pirogeninio produkto tipai iš pabėgių (PSB450 ir PSB700) bei nustatyti jų fizinės ir cheminės savybės. Pirolizės temperatūros – 450 °C ir 700 °C, trukmė – 2 val. Pabėgių pirogeninio produkto Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb išplovimui įvertinti buvo naudojamas vienkryptės srovės išplovimo testas, kuris yra tinkamas įvertinti įvairių atliekų išplovimo charakteristikas ir galimą teršalų patekimą į aplinką. Nustatyta, kad abu pirogeninio produkto tipai atitiko aukščiausios kokybės bioanglies kriterijus pagal visus šešis elementus, išskyrus PSB700 tipą, kuris pagal Ni atitiko pagrindinės bioanglies kokybės kriterijus. Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb išplovę kiekiai iš tirtų pabėgių bioanglies tipų buvo nežymūs. Jų išplovę kiekiai, lyginant su pradiniais elementų kiekiais, siekė nuo 0,07 % iki 11,28 %.

Reikšminiai žodžiai: mediniai pabėgiai, išplovimo testas, pirogeninis produktas, pirolizė, potencialiai toksiški elementai.

Įvadas

Anksčiau buvo manoma, kad geležinkelio transportas yra kur kas mažiau žalingas aplinkai nei automobilių transportas. Tačiau dėl savo specifškumo geležinkeliai sukelia tipiską užteršą organiniais ir neorganiniais teršalais (Malawska and Wilkomirski 2001), kuriuos išskiria tepamoji alyva ir kondensatorių skysčiai, naftos, metalų rūdos, trąšų ir kitų produktų pervežimas. Geležinkeliuose esti trys pagrindiniai teršalų tipai: poliaromatiniai angliavandeniliai (PAA), potencialiai toksiški elementai (PTE) ir chloro organiniai bifenilai (POT). PAA ir kitų angliavandenilių emisijos į aplinką sietos su mediniais pabėgiais ir transporto mechanizmuose naudojamais tepalais. Šie junginiai reikalauja ypatingo dėmesio dėl jų stipraus ir lėtinio toksiškumo, karcinogeninio ir mutageninio poveikio bei jų stabilumo. Kita teršalų grupė – PTE. Dėl savo cheminių savybių PTE gali būti pernešami iš dirvožemio į kitus ekosistemos komponentus, kaip kad požeminis vanduo, durpės ar pasėliai. Vėliau jie gali paveikti žmogaus sveikatą per vandenį ir mitybos grandines. Kadangi dar iki šiol nėra įmanoma įvertinti išsiskiriančių

junginių poveikio, todėl yra svarbu ištirti daugelio kritinių teršalų išsiplovimo riziką iš geležinkelio pabėgių ir infrastruktūros.

PTE yra vieni iš dažniausiai aptinkamų ir plačiai tyrinėtų cheminių elementų, kurie teršia aplinką. Svarbu pabrėžti, kad PTE, kurie išsiskiria į aplinką dėl transporto sistemos (įtraukiant ir geležinkelius) yra vienas iš svarbiausių elementų patekimo į aplinką šaltinių. PTE emisijos geležinkelio teritorijose kyla dėl kuro deginimo, konstrukcijų dilimo ir krovinių nutekėjimo bei išsiplovimo nuo bėgių, ratų, stabdžių bei antžeminės traukos. Tyrimai, kurių tikslas yra charakterizuoti geležinkelio sukeliamą taršą PTE, daugiausiai dėmesio skiria dalelių emisijoms į aplinką (ypatingai į atmosferą), dirvožemio ir PTE akumuliaciją augaluose (Wilkomirski et al. 2012).

Pastaraisiais metais stebimas betoninių geležinkelio pabėgių naudojimo geležinkelio modernizacijos procese didėjimas. Tai kelia reikšmingą medinių geležinkelio pabėgių kaip atliekų susidarymo didėjimą, kurios turėtų būti tinkamai tvarkomos. Šiuo metu suskaičiuojama daugiau nei 2,5 mlrd. medinių pabėgių, kurie yra įrengti geležinkelio trasose visame

pasaulyje (Ghorbani and Erden 2013). Vien Šveicarijoje kiekvienais metais pašalinama daugiau nei 346000 pasibaigusio gyvavimo ciklo geležinkelio pabėgių (Mayer *et al.* 2010). Kadangi šios atliekos yra klasifikuojamos kaip pavojingos (Klimecka-Tatar 2015), jų šalinimas ir laikymas kelia ypatingą problemą geležinkelio infrastruktūros valdyme. Šią situaciją lėmė du pagrindiniai teršalų šaltiniai: kreozotas, anglies deguto šalutinis produktas, turintis kancerogeninių junginių, naudojamų apdirbti ir išlaikyti medieną, bei metalinių junginių purškimas ant geležinkelio.

Impregnuoti mediniai pabėgiai buvo naudojami daugybę metų kaip geležinkelio traukų konstrukcijų medžiaga (Kukulka-Zajac *et al.* 2014). Didžiąja dalimi tokį pasirinkimą lėmė jų mažas jautrumas oro sąlygų pokyčiams (pvz. temperatūrai, drėgnumui, UV radiacijai ir biologinėms sąlygoms) bei ekonominės priežastys (aukšta didelio geležinkelio medinių pabėgių kiekio pakeitimo kitais pabėgiais kaina). Medieną veikiama tam tikrų chemikalų impregnacijos procedūra tam, kad būtų galima padidinti jos ilgaamžiškumą, apsaugoti nuo žalingų oro sąlygų, biologinės korozijos. Plačiausiai naudojama vakuuminė ir slėginė pabėgių impregnacija kreozoto alyva. Kreozoto alyva yra PAA mišinys (įtraukiant naftaleną, antraceno, fenantreną ir krizeno), kurį sudaro nuo 80 iki 90 % baziniai ir rūgštiniai komponentai – kreolis, fenolis arba pireno ir kitų metilo dariniai. Remiantis Europos Parlamento reglamentu (Nr. 528/2012), kreozotas, naudojamas geležinkelio pabėgių impregnacijai, yra laikomas kaip kancerogenas, o kai kurie PAA yra ilgai išliekantys, bioakumulatyvūs ir toksiški (Kukulka-Zajac *et al.* 2014).

Medienos atliekos, įtraukiant geležinkelio pabėgius, impregnuotas alyva, sudaryta iš PAA, laikomos pavojingomis atliekomis dėl potencialios rizikos, kurią kelia reikšmingi stipriai toksiškų ir kancerogeninių aromatinių junginių lygiai. Šie junginiai yra ypač pavojingi tiek aplinkai, tiek žmogaus sveikatai. Remiantis dabartiniais ES įstatymais, geležinkelio pabėgių atliekos yra klasifikuojamos kaip pavojingos atliekos ir todėl jos reikalauja specialios priežiūros bei registracijos (Kukulka-Zajac *et al.* 2014).

Mediena iš impregnuotų pabėgių negali būti naudojama bet kokio pastato ar vietovės viduje, kuriame gali įvykti kontaktas su žmogaus oda, įtraukiant parkus ir sodus, rekreacines vietas ir ypatingai vaikų žaidimų aikštelės (Brozda and Selejdak 2015). Vienas iš medinių pabėgių problemos sprendimo būdų galėtų būti jų laikymas specialiose vietose, skirtose pavojingoms atliekoms. Kita vertus, tai yra aplinkai nedraugiškiausias metodas. Kitas sprendimo būdas – atsikratymas deginant ar tiek biologinis, tiek cheminis apdorojimas (Holewa *et al.* 2008). Šiuo metu vienas iš metodų, naudojamų geležinkelio pabėgių atsikratymui – jų laikymas atliekų

atsikratymo vietose. Kitas plačiai paplitęs metodas yra deginimas (Kukulka-Zajac *et al.* 2014). Panaudoti geležinkelio pabėgiai taip pat yra naudojami soduose, kaip architektūros detalė (tiesiant soduose takelius, kelius, jungiančius bendrą važiuojamąjį kelią su namu ar statant tvorą). Tokių atliekų biologinis arba cheminis apdorojimas taip pat galimas. Beveik visi šiuo metu kreozotu paveikti mediniai pabėgiai yra deginami specialiuose deginimo įrenginiuose su šilumos išsaugojimu. 2010 m. daugiau nei 250 000 t. medinių pabėgių buvo parduota jų sudeginimui, apie 25 000 t. pabėgių buvo pakartotinai panaudota bei apie 5 000 t. pabėgių buvo pakartotinai panaudota geležinkelio linijose (SUWOS 2013). Remiantis ES įstatymais aktais yra galimybė pakartotinai panaudoti geležinkelio pabėgius, jei galima įrodyti atliktais pagrindiniais tyrimais, kad tokios atliekos nėra pavojingos. Šių sąlygų išpildymas įgalina geležinkelio pabėgių pakartotinį panaudojimą remiantis galiojančiais teisinais reglamentais ir ekonominiu pateisinimu.

Geležinkelio transportas turi galimybę atlikti pagrindinį vaidmenį tvaraus transporto sistemoje siūlant veiksmingas keleivių bei prekių pervežimo paslaugas ir esant mažam poveikiui aplinkai. Aplinkai palankus ir efektyvus geležinkelio transporto plėtojimas yra vienas iš pagrindinių Europos politikos objektų (ERRAC Roadmap 2012). Geležinkelio transporto poveikis aplinkai vyksta per visą transporto priemonių gyvavimo ciklą: nuo gamybos, kasdienio veikimo iki galutinio atsikratymo. Nors geležinkeliai yra energetškai efektyviausias bei „žaliausias“ keliavimo būdas, vis dar yra poreikis tyrimų, besigilinančių į energijos efektyvumo gerinimą bei geležinkelio ekologišką dizainą gerinant bei didinant geležinkelio darbą. Tapimas „žalesniais“ reiškia, kad reikia įvertinti visą geležinkelio gyvavimo ciklą ir ypatingai pašalinti medžiagas, kurios turi neigiamą poveikį aplinkai. Šias priemones turėtų sudaryti uždaro ciklo atliekų tvarkymo sistema esant aukštam atliekų perdirbimo lygiui, sprendžiant istorinio dabartinės infrastruktūros palikimo problemas (pvz.: kreozotu paveikti pabėgiai), skatinant „žalesnį“ žemės naudojimą, mažinant taršą iš geležinkelio šaltinių (pvz.: cheminis augalijos poveikis) bei mažinant elektromagnetinių bangų emisijas.

Pirogeninis karbonatingas produktas yra organinės biomasės, kuri yra skaidoma terminiu būdu, esant ribotoms deguonies sąlygoms bei pirolizės temperatūroms tarp 350 ir 700 °C, galutinis produktas (Komkienė and Baltrėnaitė 2016). Kaip pradinė žaliava tokio produkto gamybai naudojamos celiuliozės turinčios žemės ir miškų ūkio atliekos (augalų ir medienos atliekos, durpės, galvijų mėšlas ir kt.). Pirogeninis karbonatingas produktas yra saviatsinaujanti medžiaga, nišskirianti į aplinką emisijų. Pirogeninio karbonatingo produkto



1 pav. Pušies medienos pabėgių žaliava, surinkta iš Vilniaus geležinkelio stoties



2 pav. Pušies medienos pabėgių žaliava



3 pav. Pabėgių pirogeninis karbonatingas produktas, pagamintas 450 °C temperatūroje

fizinės ir cheminės savybės, taip pat kaip ir porų pasiskirstymas, priklauso nuo pradinės žaliavos bei gamybos sąlygų (Baltrėnas *et al.* 2015).

Straipsnio tikslas – įvertinti PTE (Cd, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu) išsiplovimą iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipų, pagamintų dvejose temperatūrose – 450 °C ir 700 °C.

Metodika

Pušies medienos pabėgių žaliava pirogeninio produkto gamybai buvo surinkta iš Vilniaus geležinkelio stoties, esančios pačiame mieste. Mėginiai susmulkinti iki mažesnių atraižų (2 pav.). Iš viso pabėgių pirogeninio produkto gamybai panaudota 4 kg pabėgių medienos. Medienos pirolizė buvo vykdoma mufelinėje krosnyje 450 °C ir 700 °C temperatūroje 2 valandas. Iš viso pagaminti 2 pirogeninio produkto tipai (PSB450 (3 pav.) ir PSB700). Po to buvo vertinamos šios pirogeninio produkto tipų savybės: produktyvumas, pelningumas, piltinis tankis, pH, organinė anglis, PTE koncentracija ir katijonų mainų geba.

PTE (Cd, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu) mobilumo medinių pabėgių pirogeniniame produkte (PSB450 ir PSB700) analizė buvo atliekama naudojantis išplovimu tyrimu, perkoliuojant atliekas vienkrypte srove (CEN/TS 14405). Išplovimo tyrimas buvo atliekamas naudojantis 5 cm diametro kolonėlėmis. Atlikimo priemonės (kolonėlės, kurios pripildomos bioanglimi, filtrai, žarnelės, buteliukai ir kt.) praplaunami distiliuotu vandeniu. Tuščia kolonėlė pasverama 1 g tikslumu. Sumontuojama sekcijos apačia, įrengiant filtruojamąją plokštelę ir filtru kolonėlėje (Pečkaitė ir Baltrėnaitė 2015). Po to kolonėlė užpildoma smulkintu pabėgių pirogeniniu produktu. Kolonėlė pripildoma gerai smulkinta medžiaga ir pasverama 1 g tikslumu.

Kuomet kolonėlė užpildoma pirogeniniu produktu, kolonėlė prisotinama vandeniu naudojant

hidrostatinį spaudimą. Išotinimas sustabdomas, kuomet kolonėlė su mėginiu pilnai prisotinama. Proceso pusiausvyrai įgyti, kolonėlė su prisotintu pirogeniniu produktu paliekama mažiausiai dviems dienoms. Po 2 dienų sistema iki galo subalansuojama ir paruošiamas hidrostatinis slėgis. Nustatomas 15±2 cm tekėjimo greitis per tuščią kolonėlę per dieną.

Tam, kad kontroliuoti išplovimo procesą, surenkamas pirmasis eliuato mėginys. Įvertinamas eliuato pH. Nutekėjimo žarnelė prijungiama prie eliuato surinkimo butelio. Paleidžiama hidrostatinio slėgio ir eliuato mėginių surinkimo sistema. Pirmasis eliuatas (praėjęs per kolonėlę su užpildu) paimamas, kuomet eliuato tūris pasiekia: $(0,1 \pm 0,02) \times$ tyrimo porcijos masė ($m_e = (m \times w_{dr}) / 100$, %). Antrasis eliuato mėginys surenkamas butelyje. Remiantis skirtingais frakcijų tūriais surenkami visi septyni eliuatai ir įvertinamas pH.

Kiekvieno eliuato surinkimo metu įvertinamas laikas, tūris, pH ir skysčių bei kietos medžiagos (L/S) santykis. Po surinkimo kiekvienam surinktam eliuatui atliekama cheminė analizė. PTE (Cd, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu) koncentracija eliuatuose įvertinama naudojantis atominiu absorbcijos spektrofotometru.

Rezultatai ir jų analizė

Medinių pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto fizinių ir cheminių savybių įvertinimas

Siame darbe pušies medienos pabėgių pirogeninio produkto mėginių išeiga sumažėjo 21,64 %–11,81 %, kuomet pirolizės temperatūra didėjo nuo 450 iki 700 °C (1 lentelė). Panaši pirogeninio produkto išeigos priklausomybė nuo didėjančios pirolizės temperatūros tendencija buvo gauta ir Gai *et al.* (2014) tyrime, kai kviečių, kukurūzų šiaudų ir žemės riešutų kevalų bioanglies mėginių išeiga sumažėjo nuo 32,4 % iki 22,8

1 lentelė. Pušies medienos pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto fizinių-cheminių savybių įvertinimas (n=3, vidurkis±SN)

Pirogeninio produkto tipas	Pirolizės temperatūra, °C	Išeiga, %	Peleningumas, %	Piltnis tankis, g/cm ³	pH vertė	Bendroji organinė anglis C, %	Katijonų mainų geba, cmol _e /kg
Pušiniai pabėgiai	450	21,64±1,12	23,84±1,09	0,19±0,004	6,63±0,99	80,92±0,93	0,77±0,30
Pušiniai pabėgiai	700	11,81±1,94	23,97±2,04	0,15±0,003	7,87±0,13	89,91±0,86	0,11±0,09

% pirolizės temperatūrai didėjant nuo 400 iki 700 °C. Tai lėmė didesnis lakiųjų junginių praradimas esant aukštesnėms pirolizės temperatūroms (Novak *et al.* 2009). Apibendrinant galima teigti, kad žema pirolizės temperatūra lemia didesnę pirogeninio produkto išeigą ir labiau praturtintą lakiųjų junginiais kompoziciją nei lyginant su aukštomis pirolizės temperatūromis (Jindo *et al.* 2014).

Pelenai, mineralinė medžiaga, kito nuo 26,95 % iki 30,91 % pušinių pabėgių pirogeninio produkto tipų atveju ir didėjo kartu su didėjančia pirolizės temperatūra. Panašų pirogeninio produkto tipų peleningumo didėjimo nuo pirolizės temperatūros rezultatai gavo ir Mukherjee *et al.* (2010), kuomet buvo pirolizuota ąžuolo (*Quercus lobata*), pušies (*Pinus toeda*) medienos ir ganyklų žolės (*Tripsacum floridanum*) biomasė 400 ir 650 °C temperatūroje. Bioanglies peleningumas buvo didesnis esant aukštesnei pirolizės temperatūrai daugiausiai dėl didėjančios mineralų ir organinių degimo atliekų koncentracijos (Cao and Harris 2010). Pirogeninio produkto peleningumo didėjimo didėjant pirolizės temperatūrai tendencija yra panaši skirtinguose pirogeninio produkto tipuose, pagamintuose tiek iš pušies medienos, tiek ir iš gyvulių mėšlo (Chen *et al.* 2008).

Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju pH didėjo nuo 6,63 iki 7,87 didėjant pirolizės temperatūrai. pH vertė didėjo didėjant pirolizės temperatūrai veikusiai dėl santykinų nepirolizuotų neorganinių elementų koncentracijų, kurios jau būna pradinėje žaliavoje (Novak *et al.* 2009).

Bendras anglies kiekis visuose pirogeninio produkto tipuose didėjo didėjant pirolizės temperatūrai (450–700 °C). Bendras anglies kiekis pušies medienos pabėgių atveju didėjo nuo 80,92 iki 89,91 %. Visi pirogeninio produkto tipai atitinka Europinio Bioanglies Sertifikato standartus dėl bendrojo anglies kiekio, tai yra viršija daugiau nei 50 % C_{tot}. Visi pirogeninio produkto tipai atitinka kriterijų, kad pirolizuotų anglies tipų bendras anglies kiekis kinta nuo 5 % iki 95 % priklausomai nuo naudojamos temperatūros ir proceso temperatūros.

Šio tyrimo rezultatai parodė, kad didėjant pirolizės temperatūrai (450–700 °C) pabėgių pirogeninio produkto katijonų mainų geba (KMG) mažėjo (atitinkamai 0,77–

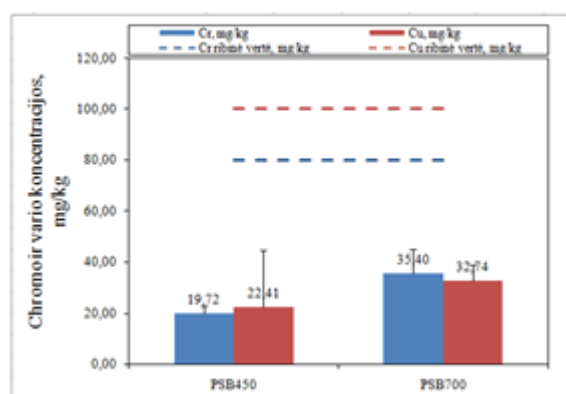
0,11 cmol_e/kg). Ši pirogeninio produkto KMG kitimo tendencija priklausomai nuo pirolizės temperatūros sutampa su kitu tyrimu (Gai *et al.* 2014), kuriame KMG kitimo kartu su pirolizės temperatūra tendencija buvo panaši visiems bioanglies tipams, pagamintiems iš visų žaliavų (kviečių, kukurūzų šiaudų, žemės riešutų kevalų). Visi bioanglies tipai, pirolizuoti 400 °C ir 500 °C temperatūroje turėjo didesnę KMG, nei tie, kurie buvo pagaminti 600 °C ir 700 °C temperatūroje (Gai *et al.* 2014).

Remiantis Europiniu Bioanglies Sertifikatu, turėtų būti išlaikomos bioanglies ribinės vertės dėl potencialiai toksiškų elementų kiekių. Maksimalias vertes PTE – pagrindinės bioanglies kokybės lygiui – aprašo Vokietijos įstatymas dėl dirvožemio apsaugos (Bundes-Bodenschutzverordnung) ir aukščiausios kokybės lygiui – Šveicarijos cheminių medžiagų rizikos mažinimo įstatymas. Atitinkamos ribinės vertės siejasi su bioanglies bendra sausąja mase (SM):

Pagrindinė kokybė: Pb<150 mg/kg (SM); Cd<1,5 mg/kg SM; Cu<100 mg/kg SM; Ni<50 mg/kg SM; Zn<400 mg/kg SM; Cr<90 mg/kg SM;

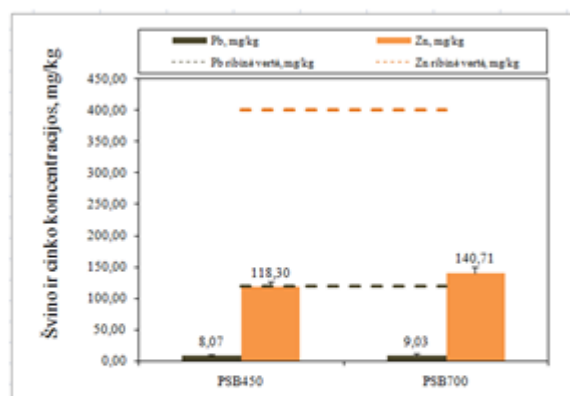
Aukščiausia kokybė: Pb<120 mg/kg SM; Cd<1 mg/kg SM; Cu<100 mg/kg SM; Ni<30 mg/kg SM; Zn<400 mg/kg SM; Cr<80 mg/kg SM;

Cu koncentracija medinių pabėgių pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo 31,6 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintame produkte. Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju Cu koncentracija siekė 22,41 mg/kg SM ir 32,74 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Visų pirogeninio produkto tipų koncentracijos buvo daugiau nei 3 kartus žemesnės už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą variui (Cu<100 mg/kg). Cr koncentracija medinių pabėgių pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo 44,3 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintame pirogeniniame produkte. Medinių pabėgių produkto atveju Cr koncentracija siekė 19,72 mg/kg SM ir 35,4 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Visi medinių pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipai buvo daugiau nei 2 kartus žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą chromui (Cr<80 mg/kg) (4 pav.).



4 pav. Vario ir chromo koncentracijos (vidurkis $\pm$ SD (3,14–22,17)) 2 medinių pabėgių pirogeninio produkto tipoose (PSB450 ir PSB700)

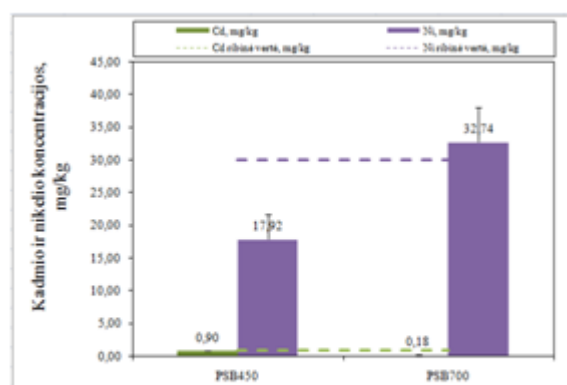
Pb koncentracija medinių pabėgių pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje buvo nežymiai (10,7 %) žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintoje pirogeniniame produkte. Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju Pb koncentracija siekė 8,07 mg/kg SM ir 9,03 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Visi pirogeninio produkto tipai buvo daugiau nei 8 kartus žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą švinui (Pb<120 mg/kg). Zn koncentracija medinių pabėgių pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo 16,0 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintame produkte. Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju Zn koncentracija siekė 118,30 mg/kg SM ir 140,71 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Visi medinių pabėgių pirogeninio produkto tipai buvo žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą cinkui (Zn<400 mg/kg) (5 pav.).



5 pav. Švino ir cinko koncentracijos (vidurkis $\pm$ SD (3,09–9,3)) 2 medinių pabėgių pirogeninio produkto tipoose (PSB450 ir PSB700)

Cd koncentracija medinių pabėgių pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo 80 %

aukštesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintame produkte. Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju Cd koncentracija siekė 0,9 mg/kg SM ir 0,18 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Visi produkto tipai buvo žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą kadmiumui (Cd<1,00 mg/kg). Ni koncentracija pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo 45,3 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintoje produkte. Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju Ni koncentracija siekė 17,92 mg/kg SM ir 32,74 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Vienas produkto tipas (450 °C temp. pušinių pabėgių) atitiko aukščiausią bioanglies kokybę (Ni<30 mg/kg), o kitas (700 °C temp. pušinių pabėgių) atitiko pagrindinę bioanglies kokybę (Ni<50 mg/kg) (6 pav.).



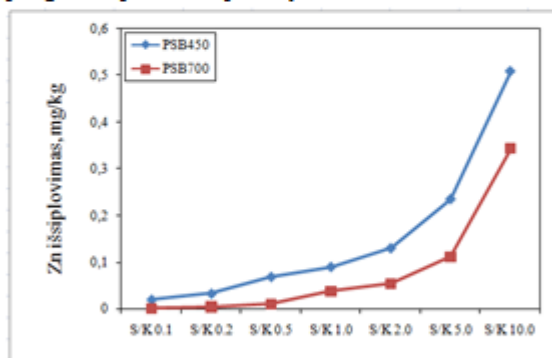
6 pav. Kadmio ir nikelio koncentracijos (vidurkis $\pm$ SD (0,05–5,36)) 2 medinių pabėgių pirogeninio produkto tipoose (PSB450 ir PSB700)

Apibendrinant, abu pabėgių pirogeninio produkto tipai pagal šešis PTE (Cu, Cr, Pb, Zn, Cd ir Ni) atitiko aukščiausios bioanglies kokybės vertę, išskyrus atvejį, kai pagal nikelį vienas pabėgių pirogeninės medžiagos tipas (PSB700) atitiko bioanglies pagrindinę vertę.

Išplovimo tyrimas

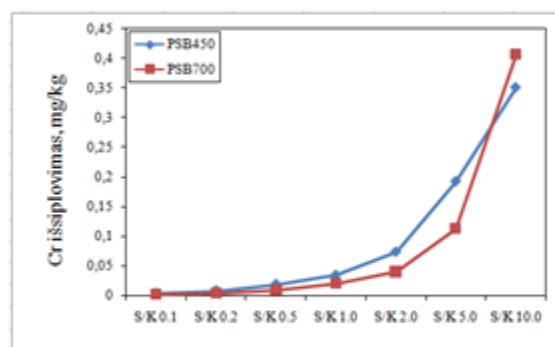
Perkoliavimo vienakrypte srove išplovimo tyrimas skirtas įvertinti teršalų iš atliekų išsiplovimui esant specifinėms sąlygoms. Metodus įvertina cheminių, fizinių, mechaninių ir biologinių parametrų įtaką neorganinių medžiagų išsiplovimui iš atliekinių medžiagų. Šiame tyrime buvo analizuojamas potencialiai toksiškų elementų (PTE) išsiplovimas iš dviejų pirogeninio produkto tipų, pagamintų iš medinių pabėgių esant dviem skirtingoms temperatūroms (450 °C ir 700 °C). Tikslas – įvertinti skirtingų biopriemamų elementų išsiplovimo mastus lyginant su pradinio elementų kiekiu, esančiu abiejuose medinių pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipoose.

Cinko atveju, iš pabėgių pirogeninio produkto (PSB450), pagaminto 450 °C temperatūroje, išsiplovė 48,23 % didesnis Zn kiekis nei lyginant su 700 °C temperatūroje pagaminta pirogeniniu produktu (PSB700) (7 pav.). Lyginant su pradiniu cinko kiekiu kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė vos 0,43 % ir 0,24 % atitinkamai iš PSB450 ir PSB700 tipų. Išsiplovusios cinko koncentracijos siekė 0,51 mg/kg ir 0,34 mg/kg (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose pabėgių pirogeninio produkto tipuose yra labai žemi.



7 pav. Išplaukamas cinko kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n=3)

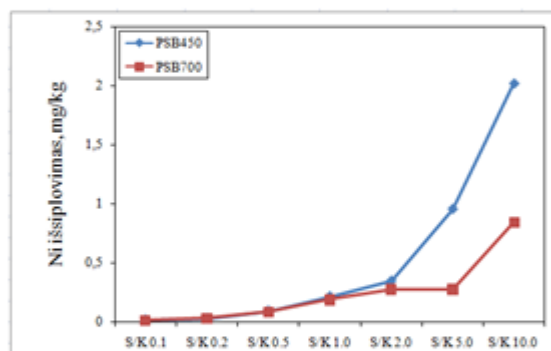
Tuo tarpu chromo atveju, jo išsiplovimas iš šių dviejų pabėgių pirogeninio produkto tipų buvo panašus ir nežymiai (13,63 %) didesniu Cr išsiplovimu pasižymėjo PSB700 tipas (8 pav.). Lyginant su pradiniu chromo kiekiu pirogeninio produkto tipų kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė tik 1,78 % ir 1,15 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 tipų atvejais. Išsiplovusios chromo koncentracijos siekė 0,35 mg/kg ir 0,41 mg/kg (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipuose taip pat yra žemi kaip ir cinko atveju.



8 pav. Išplaukamas chromo kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n=3)

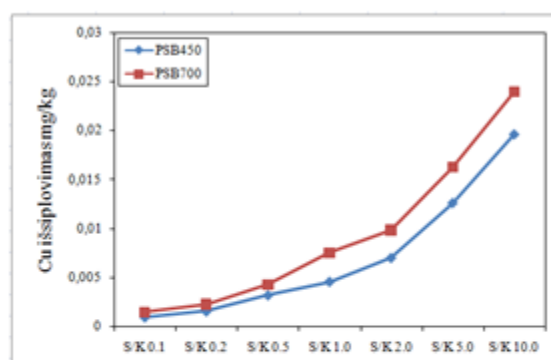
Nikelio išsiplovimas iš pabėgių pirogeninio produkto, pagaminto 450 °C temperatūroje taip pat kaip ir cinko atveju buvo didesnis nei lyginant su jo

išsiplovimu iš pirogeninio produkto, pagaminto 700 °C temperatūroje (9 pav.), kuris siekė 40,4 %. Išsiplovusios nikelio koncentracijos siekė 2,02 mg/kg ir 0,84 mg/kg atitinkamai PSB450 ir PSB700 atvejais. Lyginant su pradiniu nikelio kiekiu pabėgių pirogeninio produkto kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė daugiausiai iš visų tirtų metalų – 11,28 % ir 2,57 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 tipų atvejais.



9 pav. Išplaukamas nikelio kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n=3)

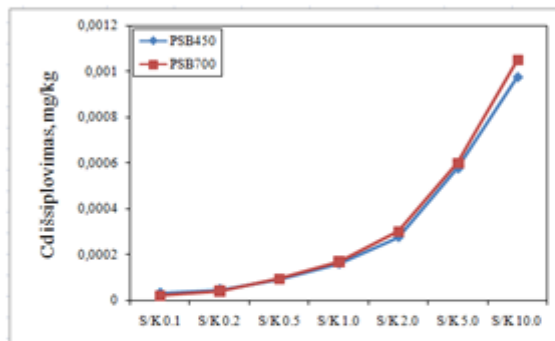
Vario atveju, iš pabėgių pirogeninio produkto (PSB700), pagaminto 700 °C temperatūroje, išsiplovė 18,12 % didesnis Cu kiekis nei lyginant su 450 °C temperatūroje pagamintu (PSB450) (10 pav.). Lyginant su pradiniu vario kiekiu pirogeninio produkto kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė vos 0,09 % ir 0,07 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 tipų atvejais. Išsiplovusios vario koncentracijos siekė 0,0196 mg/kg ir 0,0239 mg/kg (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose pirogeninio karbonatingo produkto tipuose yra labai žemi.



10 pav. Išplaukamas vario kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n=3)

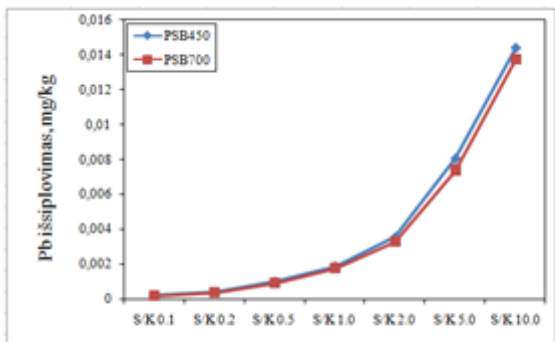
Kadmio atveju, iš pabėgių pirogeninio produkto (PSB700), pagaminto 700 °C temperatūroje, išsiplovė 6,98 % didesnis Cd kiekis nei lyginant su 450 °C temperatūroje pagamintu produktu (PSB450) (11 pav.). Lyginant su pradiniu kadmio kiekiu pirogeninio produkto kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė vos 0,11 % ir 0,59 %

atitinkamai PSB450 ir PSB700 tipų atvejais. Išsiplovusios kadmio koncentracijos siekė 0,00097 mg/kg ir 0,001 mg/kg (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipuose yra labai žemi.



11 pav. Išplaunamas kadmio kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n=3)

Švino atveju, iš pabėgių pirogeninio produkto (PSB450), pagaminto 450 °C temperatūroje, išsiplovė 4,77 % didesnis Cd kiekis nei lyginant su 700 °C temperatūroje pagamintu (PSB700) (12 pav.). Lyginant su pradiniu švino kiekiu pirogeninio produkto kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė vos 0,18 % ir 0,15 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 tipų atvejais. Išsiplovusios švino koncentracijos siekė 0,01 mg/kg abiejų pirogeninio produkto tipų atvejais. Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipuose yra labai žemi.



12 pav. Išplaunamas švino kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n=3)

Apibendrinant, visų šešių tirtų PTE (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb) išsiplovę kiekiai iš dviejų pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipų nėra žymūs. Jų išsiplovimas, lyginant su pradiniu elementų kiekiu pirogeninio produkto tipuose, siekia nuo 0,07 % iki 11,28 %. Todėl galima teigti, kad šių PTE atžvilgiu pirogeninis produktas, pagamintas iš medinių pabėgių, aplinkosauginiu požiūriu rizikos aplinkos kokybei nekelia remiantis dirvožemio apsaugos įstatymais. Tarp skirtingų

pirogeninio karbonatingo produkto tipų, švaresniu Ni, Zn ir Pb atžvilgiu galima laikyti PSB700 tipą, kadangi šių trijų tirtų metalų išsiplovę kiekiai buvo iki 40,4 % (nikelio atveju) žemesnis nei lyginant su PSB450 tipu. Tuo tarpu švaresniu karbonatingu produktu Cr, Cu ir Cd atžvilgiu galima laikyti PSB450 tipą, kadangi šių trijų metalų išsiplovę kiekiai buvo iki 18,12 % (vario atveju) žemesnis nei lyginant su PSB700 tipu. Elementų išsiplovimas iš PSB450 pagal jų kiekį (mg/kg SM) rikiuojasi tokia tvarka: Ni(2,02) > Zn(0,51) > Cr(0,35) > Cu(0,0196) > Pb(0,01) > Cd(0,00097). Elementų išsiplovimas iš PSB700 pagal jų kiekį rikiuojasi tokia tvarka: Ni(0,84) > Cr(0,41) > Zn(0,34) > Cu(0,0239) > Pb(0,01) > Cd(0,001). Iš abiejų pirogeninio produkto tipų didžiausiu išsiplovimu pasižymi nikelis (0,84–2,02 mg/kg), o mažiausiu – kadmio (0,0009–0,0011 mg/kg).

Išvados

1. Didėjanti pirolizės temperatūra lėmė pirogeninio produkto, pagaminto tiek 450 °C temperatūroje (PSB450), tiek 700 °C temperatūroje (PSB700), peleningumo, pH ir bendro anglies kiekio didėjimą, kai tuo tarpu išeiga, piltinis tankis ir katijonų mainų geba mažėjo.
2. Abu pabėgių pirogeninės karbonatingo produkto tipai pagal šešis PTE (Cu, Cr, Pb, Zn, Cd ir Ni) atitiko aukščiausios pirogeninio produkto kokybės vertę, išskyrus atvejį, kai pagal nikelį vienas pabėgių pirogeninio produkto tipas (PSB700) atitiko pirogeninio produkto pagrindinę vertę.
3. Visų šešių tirtų metalų (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb) išsiplovę kiekiai iš dviejų pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipų nėra žymūs. Jų išsiplovimas, lyginant su pradiniu elementų kiekiu pirogeninio produkto tipuose, siekia nuo 0,07 % iki 11,28 %. Todėl galima teigti, kad šių potencialiai toksiškų elementų bioprieinamų formų atžvilgiu pirogeninis produktas, pagamintas iš medinių pabėgių, aplinkosauginiu požiūriu rizikos aplinkos kokybei nekelia remiantis dirvožemio apsaugos įstatymais.
4. Iš abiejų pirogeninio produkto tipų didžiausiu išsiplovimu pasižymi nikelis (0,84–2,02 mg/kg), o mažiausiu – kadmio (0,0009–0,0011 mg/kg).
5. Priklausomai nuo apdorojimo temperatūros, išplaunamas PTE kiekis (mg/kg SM) iš PSB450 mažėja tokia seka: Ni(2,02) > Zn(0,5) > Cr(0,35) > Cu(0,02) > Pb(0,01) > Cd(0,0009). Tuo tarpu išplaunamas PTE kiekis iš PSB700 mažėja tokia seka: Ni(0,84) > Cr(0,4) > Zn(0,34) > Cu(0,02) > Pb(0,01) > Cd(0,001). Taigi nežymiai didesni PTE kiekiai išsiplovė iš žemesnėje temperatūroje (450 °C) pagaminto pirogeninio produkto.

Literatūra

- Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Spudulis, E. 2015. Biochar from pine and birch morphology and pore structure change by treatment in biofilter. *Water, Air and Soil Pollution*, 226(69): 1–14.
- Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Kleiza, J.; Svedienė, J. 2016. A biochar-based medium in the biofiltration system: removal efficiency, microorganism propagation and the medium penetration modeling. *Journal of Air and Waste Management Association*, 66(7): 673–686.
- Baltrėnaitė, E.; Baltrėnas, P.; Bhatnagar, A.; Vilpo, T.; Selenius, M.; Koistinen, A.; Dahl, M.; Penttinen, O. 2017. A multicomponent approach to using waste-derived biochar in biofiltration: a case study based on dissimilar types of waste. *International Biodeterioration and Biodegradation Journal*. Accepted.
- Brozda, K.; Seledak, J. 2015. The issue of wooden and concrete railway sleepers utilization. *Production Engineering Archives*, 9(4): 35–37.
- Cao, X.; Harris, W. 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, 101:5222–5228.
- Chen, B.; Zhou, D.; Zhu, L. 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology*, 42:5137–5143.
- ERRAC Roadmap 2012. The Greening of Surface Transport. Sustainable Design and procurement 4 p.
- Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (ES) Nr. 528/2012 2012 m. gegužės 22 d. dėl biocidinių produktų tiekimo rinkai ir jų naudojimo.
- Gai, X.; Wang, H.; Liu, J.; Zhai, L.; Liu, S.; Ren, T.; Liu, H. 2014. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *Plos one*, 9: 12.
- Ghorbani, A.; Erden, S. 2013. Polymeric composite railway sleepers. *International Symposium on Railway Systems Engineering* 9–11.
- Holewa, J.; Kusina, E.; Krasinska, A. 2008. Hydrocarbon pollution of railway sleepers and their waste classification. *Nafta-Gaz* 3.
- Jindo, K.; Mizumoto, H.; Sawada, Y.; Sanchez-Monedero, M. A.; Sonoki, T. 2014. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*, 11: 6613–6621.
- Klimecka-Tatar, D. 2015. Safety restrictions in the logistics of dangerous and toxic substances. *Production Engineering Archives*, 7(2).
- Komkienė, J.; Baltrėnaitė, E.; 2016. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions (cadmium(II), copper(II), lead(II), zinc(II)) from aqueous phase. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(2): 471–482.
- Kukulska-Zajac, E.; Krol, A.; Krasinska-Oil, A. 2014. Legal aspects of waste railway sleepers management. *Chemik*, 68(11): 979–982.
- LST CEN/TS 14405. Documentation. Bibliographical references. Content, form and structure [Dokumentai. Bibliografinės nuorodos. Turinys. Forma ir sandara] 26 p.
- Malawska, M.; Wilkomirski, B. 2001. An analysis of soil and plant (*Taraxacum officinale*) contamination with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the area of the railway junction Ilawa Główna, Poland. *Water, Air and Soil Pollution*, 127: 339–349.
- Mancinelli, E.; Baltrėnaitė, E.; Baltrėnas, P.; Paliulis, D.; Passerini, G.; Almas, A. R. 2015. Trace metal concentration and speciation in storm water runoff on impervious surfaces. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 5.
- Mayer, I.; Ganne-Chedeville, C.; Ropp, J.; Arx, U.; Pichelin, F. 2010. Thermal decontamination of railway sleepers for recycling. Removal of creosote oil. World conference on timber engineering.
- Novak, J. M.; Lima I.; Xing B.; Gaskin J. W.; Steiner C.; Das K. C.; Ahmedna M.; Rehrah D.; Watts D. W.; Busscher W. J.; Schomberg H. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 3:2.
- Pečkūtė, J.; Baltrėnaitė, E. 2015. Assessment of heavy metals leaching from (bio)char obtained from industrial sewage sludge. *Mokslas – Lietuvos ateitis*, 7(4): 399–406.
- Pundytė, N.; Baltrėnaitė, E.; Pereira, P.; Paliulis, D. 2011. Anthropogenic effects on heavy metals and macronutrients accumulation in soils and wood of *Pinus sylvestris* L. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 19: 34–43.
- SUWOS 2013. Sustainable Wooden railway Sleepers. International Union of Railways, 1–44 p.
- Vaitkutė, D.; Baltrėnaitė, E.; Booth, C. A.; Fullen, M. A. 2010. Does sewage sludge amendment to soil enhance the development of Silver birch and Scots pine? *Hungarian Geographical bulletin*, 59: 393–410.
- Wilkomirski, B.; Galera, H.; Staszewski, T.; Malawska, M. 2012. Railway Tracks – Habitat Conditions, Contamination, Floristic Settlement – A Review. *Environment and Natural Resources Research*, 2(1): 86–95.

ASSESSMENT OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS LEACHING FROM RAILWAY SLEEPERS PROCESSED BY PYROLYSIS

L. Usevičiūtė, E. Baltrėnaitė

Summary

Abstract. Wooden products which are affected by wood conservants are of society concern because of possible hazards to ecosystems and human health. The aim of this work is to assess the possibility to convert problematic wastes (in this case railway sleepers) into pyrogenic carbonaceous product with less risk to the environment. There were produced two types of pyrogenic product from railway sleepers (PSB450 and PSB700) and

investigated physico-chemical properties. The temperatures of the pyrolysis were of 450 °C and 700 °C and the production lasted for 2 hours for each type. To assess the potentially toxic elements (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd and Pb) leaching there was chosen one-way percolation test which suits to investigate leaching characteristics from the wastes and possible constituents release to the environment. It was found that two types of pyrogenic product were of premium biochar quality for all six metals except for PSB700 type which was of basic quality for nickel. Leached amounts of Zn, Cr, Ni, Cu, Cd and Pb from these two types of pyrogenic product were not significant. Leached quantities reached from 0,07 % to 11,28 % compared to the primary content of the elements in the pyrogenic products.

Keywords: wooden sleepers, leaching test, pyrogenic product, potentially toxic elements.

APPLICATION OF PYROGENIC CARBONACEOUS PRODUCT FOR IMMOBILISATION OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN RAILWAY SLEEPERS AND POLLUTED SOIL

Luiza Usevičiūtė¹, Edita Baltrenaitė²

Department of Environmental Protection, Vilnius Gediminas Technical University, Saulėtekio

Av. 11, Vilnius, Lithuania

E-mail: ¹ luiza.useviciute@stud.vgtu.lt; ² edita.baltrenaite@vgtu.lt

Abstract. In the last decades there is a growing concern about soils polluted with potentially toxic elements (PTE) and their negative impact on the ecosystems. In the recent year biochar is intensively investigated not only for carbon sequestration or soil productivity enhancement but also like a new sorbent for polluted soils' remediation. The aim of this work is to assess two pine wood biochar types produced at 450 and 700 °C temperatures, effect on the PTE mobility in the former sewage sludge soils' solution, to make risk assessment of carbonaceous pyrogenic product made from railway sleepers and to assess pine wood biochar, made at 700 °C temperature, impact on the PTE uptake to oat (*Avena sativa* L.). For this reason there have been made three different experiments: incubation (to assess PTE immobilisation in the polluted soil amended with two pine wood biochar types), leaching (to assess PTE mobility from the polluted soil amended with two pine wood biochar types and from two carbonaceous products types made from sleepers) and bioaccumulation (to assess PTE bioaccumulation in the oat which was grown in polluted soil amended with pine wood biochar).

Introduction

Soil pollution with potentially toxic elements poses a global challenges in mining sites and industrially urban soils which represent a wide range of total organic carbon (TOC) (Uchimura et al. 2011). PTEs are released into the environment by both natural and anthropogenic sources. Some soils have higher levels of PTE due to volcanic activity or erosion of natural rocks. Anthropogenic activities such as smelting, mining, use of pesticides, fertilisation, amending of sludge are also responsible for PTEs accumulation in soils (Gul et al. 2014). Soil contamination with PTEs is a very serious problem, especially in the agricultural lands (Khan et al. 2015). The most important contaminants are cadmium (Cd), copper (Cu), chromium (Cr), lead (Pb), mercury (Hg), nickel (Ni) and zinc (Zn). Because these metallic PTEs from polluted soils can become bioavailable and/or phytoavailable they may accumulate into the environment and enter the food chains. This contamination threatens soil quality, plant survival and human health. Excessive PTEs concentrations may cause hazards both for humans and ecosystems through direct consumption or contact with the contaminated soil, food chains and drinking of polluted groundwater (Yathavakulasingam et al. 2016).

PTEs in the soil can be divided into these two fractions: 1) inert fraction, assumed as the nontoxic fraction; 2) the labile fraction, assumed to be potentially toxic. To assess the bioavailability of PTEs, only the soil labile fraction is taken into account because this fraction is often called the bioavailable fraction. The availability of PTEs for plants and microorganisms in the soil depends on different constituents of soil, such as carbonates, metal hydroxides, organic matter and silica (Youbouet et al. 2010). PTEs bioavailability is one of the most serious problems in agricultural and environmental investigations (Gul et al. 2014). The mobility and bioavailability of PTEs are controlled by complex redox and acid-base chemistry and the availability of sorption sites, such as the iron and aluminium (hydr)oxides, clay and natural organic matter (Uchimiva et al. 2011). Carboxyl, phenolic hydroxyl and other oxygen-containing surface functional groups of these soil components play central roles in binding metal ions (Sposito 1989).

A variety of methods have been developed for remediation of contaminated soils and groundwater. Conventional soil remediation techniques (soil washing by acids, soil digging *ex-situ*) contribute to environmental degradation and are not economically feasible on a large scale (Houben et al. 2013), especially in developing countries (Rajakaruna et al. 2006). Due to this, recent research has focused on the sustainable remediation techniques (Al-Wabel et al. 2015). Remediation of PTEs-contaminated soil with various organic (compost, fertilisers, agricultural residues) and inorganic amendments (biochar, red mud, limestone) has attracted attention due its low cost and environmental benefits. The use of organic and inorganic by-products as soil amendments exemplifies a strategy for converting wastes into resources. Inorganic amendments are effective in reducing metal bioavailability due to the introduction of additional binding sites for PTEs and due to the pH effects (Gul et al. 2014). Many of these amendments are by-products of industrial activities and, therefore, cheaper and available in large quantities. Different kinds of inorganic materials have been used to decrease soil pollution with PTEs.

Biochar is a pyrolysed carbon-rich by-product of plant and animal origin, organic substances produced by heating (at <250 °C temperature) under low oxygen conditions (Antal and Gronli 2003). In the recent years, biochar is gaining attention by scientists due to its impending role in carbon sequestration, reducing greenhouse gas emissions, nutrient leaching and use for irrigation and fertilisers (Nguyen et al. 2009). Biochar physical-chemical properties can differ among different feedstock and pyrolysis conditions (Meyer et al. 2011). It is proved that biochar has magnificent

potential in stabilising many organic (aromatic hydrocarbons) and inorganic pollutants which are present in soil and groundwater (Barrow 2012). Biochar application can also significantly reduce the availability of trace elements to plants. Biochar can significantly immobilise such PTEs as Cd, Zn and Pb in soil (Beesley et al. 2010; Cao et al. 2011). Biochar is able to complex metal ions on its surface and, therefore, reduce their bioavailability (Beesley et al. 2011).

In recent years, studies have highlighted biochar as an effective soil amendment to immobilise PTEs in soils (Ahmad et al. 2014; Rajapaksha et al. 2015). Herath et al. (2015) documented that the addition of biochar to serpentine soil immobilises Cr, Ni and Mn by reducing metal toxicity in tomato plant. Wagner and Kaupenjohann (2014) compared biochar (corn, 750 °C) and hydrochar (poplar, 200 °C) regarding their possibility in immobilisation of PTEs in former sewage sludge fields. Hydrochar had no effect on metals mobility despite the fact that yields of grains were reduced (because of reduced N availability). Biochar reduced bioavailable metal forms in plants, especially for Zn and Cd. Otherwise, biochar increased concentrations of metals in filtrates, especially for Pb and Cu. Wagner and Kaupenjohann (2014) concluded this could happen because of the complexation of organic substances or development of mobile colloids. Rees et al. (2014) investigated biochar (mixed wood, 450 °C) effect on the Cu, Cd and Ni mobility and sorption of metals in polluted soils (Cambisols) in northern France. They found effective metals immobilisation in soils amended with biochar when particles size distribution of biochar and increase of soil pH controlled short-time sorption of these metals. Understanding the behaviour to avoid ecotoxicological impacts, the effects of biochar on nutrient and PTEs behavior as well as transport are some of the areas that require more attention.

The aim of this research was to assess the biochar effect on PTE (Pb, Cr, Cd, Zn, Cu and Ni) bioavailability in soil and uptake by oat (*Avena sativa* L.), PTE immobilisation in polluted soil depending on time and PTE leaching from polluted soil amended with biochar and two pyrogenic carbonaceous products made from railway sleepers. For this reason there were made 28 days long incubation experiment with soil from former sewage sludge fields amended with two biochar types (PB450 – pine wood biochar produced at 450 °C temperature and PB700 – pine wood biochar produced at 700 °C temperature) mixed at different ratios (1/5, 1/10 and 1/20), 35 days long plant experiment with oat and leaching experiment when waste (polluted soil amended with two pine wood biochar types and two railway sleepers pyrogenic products) were percolated by one-way stream with deionised water.

Materials and methods

PTE polluted soil

PTE polluted soil was collected from the former sewage sludge amended fields from Molainiai (district of Panevėžys, Lithuania; E 519428; N 6176087). In 1961–1963 the fields were operated for the industrial waste. The exploitation ended in 1978. Former sewage filtration fields were amended with sludge. That sludge was severely polluted with PTE. The most common pollutant was Cd, which exceeded limit values more than 160 times (Ataskaita...2010). The territory was also polluted with Cu, which exceeded limited values by 16.5 times. In the sewage sludge there was higher concentrations of Ni, Cr and Zn. The overall area of polluted soil formed about 27.13 ha in the former filtration fields. For the sake of experiments there were collected about 20 kg of the top soil (15 cm depth). There were taken 20 samples which later were homogenised. Samples were taken by the method of digging by the hand with a stainless shovel (ISO 10381-2:2002). Then soil was dried at 105 °C temperature for 2 days, crushed and sieved with <4mm size sieve. The prepared samples were subjected for the following parameters: pH, humidity, density, total carbon, organic matter and PTEs concentration.

Production of pyrogenic carbonaceous product (PCP)

Potentially clean pine wood biomass (pine (*Pinus sylvestris* L.) for PCP production was collected from a potentially clean territory in Vilnius city which is located in the southeast region of Lithuania (54°43'37"25°20'12") (Komkienė and Baltėnaitė 2016). Samples were carved to blocks of 15 mm³ volume. There were used 4.5 kg of clean pine wood for the production of PCP. Contaminated woody biomass (pine wood railway sleepers) was collected from the railway station which was located in Vilnius city. Pine wood pyrolysis was performed in the muffle furnace (E5CK-T) at 450 °C and 700 °C temperature for 2 hours. There were produced four different types of PCP: pine wood PCP made at 450 °C temperature (PB450), pine wood PCP made at 700 °C temperature (PB700), pine wood railway sleepers PCP made at 450 °C temperature (PSB450) and pine wood railway sleepers PCP made at 700 °C temperature (PSB700). The following properties for PCP were investigated: productivity, ash content, density, pH, total carbon, PTE concentration and cation exchange capacity.

Incubation experiment

The 0.01 M CaCl_2 extraction provides information about the soil solution and exchangeable metal pools and can be regarded as an indicator of metal solubility, bioavailability and mobility in soils (Lambrechts et al. 2011). This procedure has also been used to study the influence of aging and bioavailability of metals in soils (Sreck et al. 2011). The effect of biochar on PTEs immobilisation can be assessed by monitoring CaCl_2 -extractable metal concentrations released by soil and soil-biochar mixtures during the incubation experiment (Houben et al. 2013). Plastic plant pots (400 cm^3) were filled with 400 g of soil and biochar mixture. Incubation lasted for 28 days at 20 ± 1 °C temperature. Throughout the experiment, the moisture content of each mixture was kept at 75% water holding capacity by adding water and weighing the pots on a weekly basis. After 1 hour, 7, 14, 21 and 28 days, 10 g of each soil was sampled and subjected to a CaCl_2 (0.01 M) extraction. Samples were prepared from 100 ml of 0.01 M CaCl_2 solution and shaken at 20 °C temperature for 2 hours. After shaking, the pH was measured and the extract was separated from the solid residue by filtration. PTEs concentration in the extract was determined by flame atomic spectrophotometer (FAAS).

PTE leaching from polluted soil and pine biochar mixture/sleepers pyrogenic product experiment

Analysis of PTEs mobility in PTEs polluted soil mixed with two pine wood biochar types (PB450 and PB700) and two pyrogenic product types from sleepers were investigated using up-flow percolation test (CEN/TS 14405). Leaching tests are designed with specific objectives, such as to determine the effectiveness of a waste treatment process, to estimate a source term or end point for risk assessment purposes (An assessment... 2003).

The up-flow percolation test was carried out using columns of 5 cm diameter and 30 cm height (Pečkvė and Baltėnaitė 2015). Leaching equipment was made from water container, four columns, inlet and outlet hoses and eluate collection bottles. Samples were prepared of polluted soil from former sewage sludge fields mixed with two pine biochar types at three different ratios (1/5, 1/10 and 1/20) and from two PCP types (PSB450 and PSB700) made from railway sleepers. Equipment (columns, filters, hoses, bottles) was rinsed with distilled water. The empty column was filled with well-crushed material and weighed to an accuracy of 1 g. The bottom section was equipped with a filter plate and a pre-filter to the

column. When columns were filled in wastes (soil amended with PB450 and PB700; PSB450 and PSB700), the column was saturated with deionised water. The saturation was stopped when a column with a sample was fully saturated. In order to balance a process a column with soil/carbonaceous product was left for at least two days. The flow rate was set 15 ± 2 cm through the empty column. To control leaching process the first eluate was collected. Solubility of inorganic constituents is strongly influenced by pH and redox potential. Then pH in eluate was measured. The outlet hose was connected to an eluate collection bottle. The hydrostatic pressure and eluate samples collection then started. The first eluate was taken when volume of eluate reached $(0.1 \pm 0.002) \times$ the mass of the test portion (m_0). The second and following eluates were collected into the bottle. According to different fraction volumes all seven eluates were collected and pH was measured in each.

Time, volume, pH and L/S ratio were noted just after collection. PTEs (Cd, Pb, Cr, Ni, Zn and Cu) concentrations were measured in the eluates using a flame atomic spectrophotometer (FAAS).

Experiment of PTE bioavailability and uptake by oat (Avena sativa L.)

An experiment with plants was performed to assess the effect of pine biochar (PB700) on the PTE bioavailability in oat grown in polluted soil from former sewage sludge fields amended with biochar at three different ratios (1/5; 1/10; 1/20). Plastic pots (400 cm³) were filled in with 200 g of soil and biochar mixture. Plants from soil amended with biochar were compared to plants from unamended soil (control). All treatments were carried out in three replicates. Each pot was visually checked for sufficient water content which was necessary for optimal plant growth conditions. Pots were kept in a room temperature. In the beginning of the experiment there were 10 seeds of oat planted in every pot. After ten days, the plants were thinned to three plants per pot.

The shoots were harvested after 35 days and fresh weight was determined immediately. The plants were washed with deionised water and dried at 60 °C temperature for 24 hours before dry mass was determined (Wagner 2014). Then PTEs concentration in plants was determined using a flame atomic spectrophotometer (Buck Scientific - 210VGP). Total PTE concentration was measured after the acid digestion process. The acid digestion process consisted of every sample (50 mg) mixed with 3 ml HNO₃ (65%) and 9 ml (HCl). After that, the samples were placed in special vessels and then into Ethos 900 Milestone Microwave apparatus and heated for 43 minutes. Then, solutions were poured into bottles of 50

ml volume which then were supplemented with deionised water till the limit of 50 ml (Butkus and Baltrėnaitė 2007).

Statistical analysis

Statistical analysis to compare the average results of the different treatments was performed using one-way analysis of variance (ANOVA) (Houben et al. 2013). Homogeneity of variances was tested using Levene's test. Paired comparisons between the treated and the control soils were carried out using Student's t-test.

Results and discussion

Physical-chemical properties of pyrogenic carbonaceous products and soil

In this work yield of pine wood biochar and pine sleepers pyrogenic products decreased from 27.34%–15% to 21.64%–11.81%, when pyrolysis temperature increased from 450 to 700 °C (Table 1).

Table 1. Physical-chemical properties of polluted soil and carbonaceous products

Pyrogenic carbonaceous product type	Pyrolysis temperature, °C	Yield, %	Ash content, %	Density, g/cm ³	pH	Total organic carbon C, %	Cation exchange capacity, cmol/kg
Clean pine wood	450	27.34±0.13	26.95±1.70	0.22±0.01	7.3±0.11	86.48±0.54	0.48±0.12
	700	15±2.46	30.91±2.02	0.27±0.01	8.36±0.02	93.01±0.99	2.07±1.26
Railway sleepers (pine wood)	450	21.64±1.12	23.84±1.09	0.19±0.004	6.63±0.09	80.92±0.93	0.77±0.3
	700	11.81±1.94	23.97±2.04	0.15±0.003	7.87±0.13	89.91±0.86	0.11±0.09

A similar biochar productivity tendency with rising pyrolysis temperature was determined by Gai et al. (2014), when productivity of wheat, corn straw and peanut shell biochar decreased from 36.8%–32.4% to 25.8–22.8%, when pyrolysis temperature increased from 400 to 700 °C. One explanation could be that there is higher loss of volatile compounds in higher pyrolysis temperatures (Novak et al. 2009). It could be concluded that in lower pyrolysis temperatures there is a higher biochar yield and it has richer

composition of volatile compounds compared to high pyrolysis temperatures (Jindo et al. 2014). A high amount of lignin in biomass material determines higher biochar yield (Amonette and Joseph 2009).

Ash content differed from 23.25% to 23.97% in the case of pine wood biochar types and from 26.95% to 30.91% in the case of pine sleepers pyrogenic product types and it increased with the increase of temperature. A similar tendency occurred in Mukherjee et al. (2010), when biomass of oak wood (*Quercus lobata*), pine wood (*Pinus toeda*) and grass (*Tripsacum floridanum*) was pyrolysed at 400 and 650 °C temperatures. Biochar ash content increased in higher pyrolysis temperatures mainly due to rising content of minerals (Cao and Harris 2010). Tendency of increasing biochar ash content with increasing pyrolysis temperature was similar in different biochar types produced both from pine wood and both from animals' manures (Chen et al. 2008).

pH of pine wood biochar types increased from 7.3 to 8.36 and in the case of sleepers pyrogenic product types – from 6.63 to 7.87 when pyrolysis temperature increased. The biochar pH value rose in a higher pyrolysis temperature probably due to concentrations of unpyrolysed inorganic elements which have already been in the original material (Novak et al. 2009). Normally biochar types with higher ash content have higher pH values compared to those with low ash content (Lehmann et al. 2011). Biochar pH can change with time and it can both decrease and increase depending on the feedstock.

Content of total carbon rose with increasing pyrolysis temperature from 450 to 700 °C in all PCP types. Amount of total carbon in the case of pine biochar increased from 86.48 to 93.01% and in the case of pine sleepers from 80.92 to 89.91%. All pyrolysis product types corresponded to standards of the European Biochar Certificate for total carbon content and exceeded 50% C_{tot} value. All pyrogenic product types corresponded to the parameter that organic carbon content in pyrolysed char differed from 5% to 95% depending on used temperature and temperature of the process. Pyrolysed organic matter which has less than 50% of carbon content is classified as pyrogenic carbonaceous matter (EBC 2016).

Cation exchange capacity (CEC) is the ability of matter to retain positive charged cations and in this work CEC of biochar types significantly differed among different feedstock types and pyrolysis temperature. In the case of clean pine wood, when pyrolysis temperature rose from 450 to 700 °C CEC also increased (from 0.48 to 2.07 cmol_c/kg). A similar tendency was obtained in other work (Nelissen et al. 2014) when CEC of pine wood biochar rose (from 38.6 to 68.8 cmol_c/kg) when pyrolysis temperature increased from 450 to 650°C. An opposite tendency occurred in the case of sleepers pyrogenic product types. This work showed that when pyrolysis temperature (450–700 °C) rises CEC of sleepers pyrogenic

product types decreases (0.77–0.11 cmol_e/kg). These results are similar to Gai et al. (2014) results, when all biochar types (from wheat, corn straw, peanut shell) had higher CEC at 400 °C and 500 °C pyrolysis temperatures compared to those which were produced at 600 °C and 700 °C temperatures.

Soil pH is one of the most important indicators of chemical properties of soil (Sujetovienė 2011). Soil acidity directly impact availability of nutrients in plants, their development, productivity, composition of soil microorganisms, decomposition of organic matter, carbon and nitrogen immobilisation in soil, leaching of the elements and their emissions to the atmosphere (Mažvila et al. 2011). In this research, soil pH value reached 7.55 (Table 2), therefore, this soil from Molainiai was classified as average alkaline (pH from 7.5 to 8.5).

Table 2. Physical-chemical properties of different pyrogenic carbonaceous product types (mean value±SD, n=4)

Soil	pH	Moisture, %	Density, g/cm ³	Total carbon, %	Organic matter, %
From Molainiai	7.55±0.08	22.43±10.28	0.95±0.02	9.64±0.09	8.77±2.57

Soil density is an essential and widely used soil indicator. It describes soil's aeration and penetrability (Sujetovienė 2011). It was determined that the analysed soil density was 0.95 g/cm³. This density is similar to other work where fine sand particles dominated in sludge granular composition and density of the natural sludge varied from 0.926 to 2.138 g/cm³ (DGE Baltic... 2010). According to the density (0.8–1.2 g/cm³), investigated soil is optimal for growing plants.

Soil water content is an important parameter for all types of soil analysis: measuring water holding capacity, available moisture content to plants, infiltration, pores' size distribution and soil penetrability (Sujetovienė 2011). In this work soil moisture reached 22.43%. According to moisture values investigated soil is near to optimal conditions for growing plants, when pores are filled with air and water up to 25%.

Organic matter and especially humus content is one of the indicators of soil quality showing soil's resistance to physical degradation (Liaudanskienė et al. 2008). Most usually soil consists of 80–90% of the mineral part and less than 10% of the organic part. Soil's organic part is made of organic residues and humus (Jackson 1993). In this research organic matter in soil reached 8.77%. According to dry organic matter mass (%) this soil is classified as having average organic matter (from 6 to 20%) (EN ISO 14688-2 2004).

Carbon (C) is the main soil's organic matter component. Soil's organic carbon forms a huge part of the global carbon cycle, its content depends on photosynthesis input in soil and respiration, erosion and leaching loss (Liaudanskienė et al. 2008). The amount of total carbon in soil reached 9.64% in this study.

According to the European Biochar Certificate, certain thresholds for PTE must be kept. The following maximum values for PTE, for the basic quality grade (Pb<150 mg/kg DM; Cd<1.5 mg/kg DM; Cu<100 mg/kg DM; Ni<50 mg/kg DM; Zn <400 mg/kg DM; Cr<90 mg/kg DM), correspond to the German Federal Soil Protection Act (Bindes-Bodenschutzverordnung) and for the premium quality grade (Pb<120 mg/kg DM; Cd<1 mg/kg DM; Cu<100 mg/kg DM; Ni<30 mg/kg DM; Zn<400 mg/kg DM; Cr<80 mg/kg DM), correspond to the Swiss Chemical Risk Reduction Act. These thresholds which relate to the total dry biochar mass are shown in Table 3.

According to the PTE concentrations (mg/kg DW) in four pyrogenic product types, all types corresponded to premium biochar quality except for Ni in PSB700 type which corresponded to the values of the biochar of the basic quality grade.

Table 3. PTEs concentrations (mg/kg DW) in polluted soil and carbonaceous products (average±SD, n=9)

PTE	Polluted soil	Pine wood biochar, 450 °C temperature (PB450)	Pine wood biochar, 700 °C temperature (PB700)	Pine sleepers carbonaceous product, 450 °C temperature (PSB450)	Pine sleepers carbonaceous product, 700 °C temperature (PSB700)	Threshold for premium biochar quality grade (according to EBC)	Maximum PTE concentration in soil (HN 60:2015)
Cd	9.56±1.75	0.27±0.04	0.9±0.59	0.9±0.05	0.18±0.15	1	1.5
Pb	15.44±2.09	6.22±1.62	13.44±13.97	8.07±3.09	9.03±3.49	120	80
Zn	228.68±29.09	330.37±150.85	82.44±19.98	118.3±8.74	140.71±9.3	400	300
Cu	276.47±18.45	16.87±4.05	25.99±20.93	22.41±22.17	32.74±6.26	100	75
Ni	100.74±6.89	17.76±4.93	10.75±6.04	17.92±3.83	32.74±5.36	30	75
Cr	98.53±7.92	25.75±4.9	7.47±3.96	19.72±3.14	35.4±9.64	80	80

The highest PTE concentrations in the contaminated soil which exceeded thresholds (HN 60:2015) were in the case of Cu (276.47 mg/kg), Ni (100.74 mg/kg) and Cd (9.56 mg/kg) (Table 3). Cd concentration in the soil for approx. 637% exceeded the threshold for Cd (1.5 mg/kg), Cu for 3.69 times and Ni for 134%. Cd concentrations in soil were similar to the research conducted in 2013, when in the top layer of the soil the thresholds were exceeded more than one hundred times and in deeper layers – 1.5–2 times

(Geotestus 2013). Pb concentration in soil reached 15.44 mg/kg and did not exceed the threshold for Pb in soil (80.00 mg/kg). In the research carried out in 2013, Pb concentrations didn't exceed the thresholds and were close to natural background values (Geotestus 2013).

Soil pH

Figure 1 shows that soil pH from the incubation experiment reached maximum value (≈ 7.2) after 336 hours (≈ 14 days) in the case of both biochar types and later it gradually decreased in the case of PB700 and increased in the case of PB450. In the leaching experiment eluates' pH decreased with time in the case of both biochar types (Fig. 2). In the case of both biochar types maximum pH (>8) values reached after the first minute and later gradually decreased. According to Wong and Smith (2003) insignificant pH increase in the beginning of the experiment could be explained by decarboxilisation of organic anions and ammonification and gradual pH decrease could be explained by nitrification.

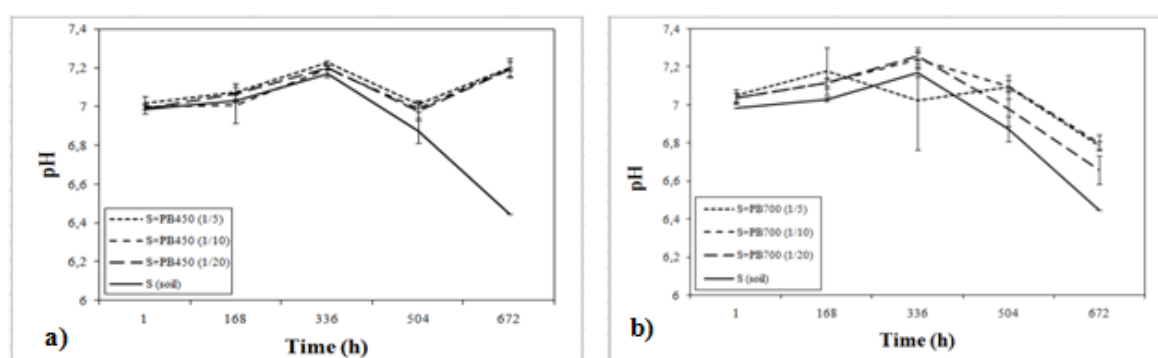


Fig. 1. pH differences in the CaCl_2 extracts depending on time (h), a) PB450 and b) PB700 biochar (S – polluted soil; average $\pm$ SD (0–0.009))

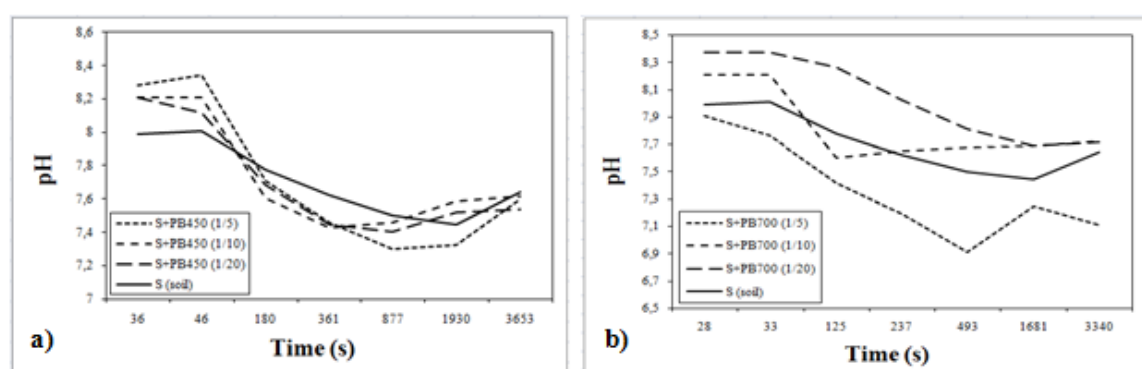


Fig. 2. pH differences in the eluates depending on time (s), a) PB450 and b) PB700 biochar types (S – polluted soil)

Comparing two biochar types, PB450 increased soil pH after biochar addition ($p=0.22$ insignificant (Fig. 1. a)), and in the case of PB700 soil pH insignificantly decreased with time ($p=0.66$ (Fig. 2. b)). This growth of pH is constant when biochar has alkaline origin. Basic cations (Ca, Mg, K, Na) which are in the biomass are transferred into oxides, hydroxides and carbonates during pyrolysis process (Yuan et al. 2011). Due to these alkaline compounds solubility, many biochar types serve the alkaline function in the soil (Hass et al. 2012).

Immobilisation of PTE in polluted soil using the incubation experiment

In the beginning of the experiment, after 1 hour, better element's immobilization effect between two pine carbonaceous product types was determined in the case of PB700 type (Fig. 3). Comparing all PTEs Cu concentration decreased the most in the extracts of PB700 and soil mixtures: 79.2%, 75.27% and 76.28% at the ratios of 1/5, 1/10 ir 1/20. Ni immobilisation by this biochar reached 12.32%, 27.4 % and 23.28% at the ratios of 1/5, 1/10 ir 1/20. Biochar respectively produced at lower temperature (450 °C) in the beginning of the experiment retained Cu (76.76%, 76.21% ir 73.39% at the ratios of 1/5, 1/10 and 1/20, respectively).

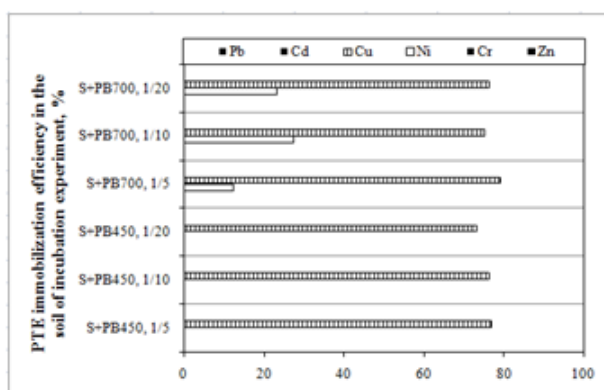


Fig. 3. PTE immobilisation efficiency in the soil amended with PB450 and PB700 biochar types in the beginning of the incubation experiment (after 1 h)

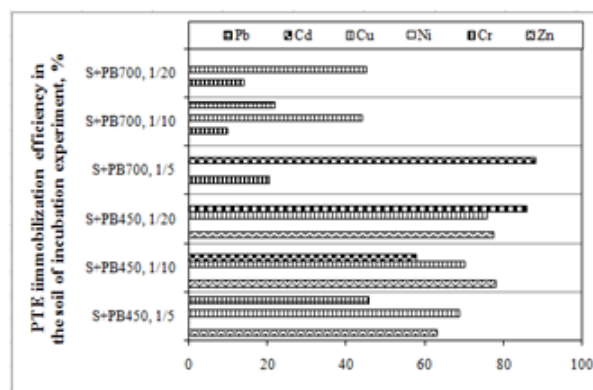


Fig. 4. PTE immobilisation efficiency in the soil amended with PB450 and PB700 biochar types at the end of the incubation experiment (after 672 h/28 d)

At the end of the experiment (after 672 hours/28 days), PB450 immobilised four elements out of six ($Cd > Zn > Cu > Pb$) (Fig. 4). However, this biochar type had no effect on the immobilisation of Cd and Ni. The most immobilised element was Cd (57.89% and 86.01% at the ratios of 1/10 and 1/20), Zn (63.26%

78.1% and 77.62% at the ratios of 1/5, 1/10 and 1/20, respectively), Cu (69.01% 70.29% and 76.03% at the ratios of 1/5, 1/10 and 1/20, respectively) and Pb (46% at the ratio of 1/5). Biochar produced at higher temperature also immobilised four elements out of six (Cd>Cu>Pb>Cr). Like biochar made at lower temperature, this biochar type immobilised Cd the most (88.32% at the ratio of 1/5).

Immobilisation of other three elements was below than average: Cu: 44.33% 45.21% at the ratios of 1/10 and 1/20; Pb: 22% at the ratio of 1/10; Cr: 20.66%, 9.92% and 14.05% at the ratios of 1/5, 1/10 and 1/20, respectively). In conclusion, these two carbonaceous product types immobilised the Cd and Cu most at the end of the experiment (after 28 days). Two biochar types showed similar high retention effectivity of Cd (>85%), but in the case of Zn retention this element was better retained (78%) by the biochar made at lower temperature (450 °C) which also effectively immobilised Cu (>76%). Similar results were obtained by other investigation when canal bank soil severely polluted with Cd and Zn was amended with wood biochar. It showed a significant decrease of Cd concentrations in pore water after 60 days field experiment (Beesley et al. 2010). In the column analysis with the same soil, biochar similarly decreased Cd and Zn concentrations in the filtrates, which shows sorbtion of Cd and Zn on the biochar surface (Beesley and Marmiroli 2011) using Scanning Electron Microscopy (SEM). Zheng et al. (2015) showed that biochar both from bean stems and rice stems effectively immobilised Cd, Zn and Pb in historically polluted soil from rice fields (Zheng et al. 2015). Biochar had most significant effect on the availability of Cd and its gradual phytoaccumulation. When soil was amended with biochar, Cd concentrations in the plants decreased by 71%.

When soil is highly contaminated with Cd, both biochar types could be used for this element retention, but if soil is multi-polluted (Cd, Zn, Cu), biochar made at lower temperature (450 °C) could be a better product for immobilisation of the elements because effectiveness of immobilisation of these elements was better comparing it with biochar made at higher temperature (700 °C).

Fig. 5 and 6 show that in the beginning of the incubation experiment (after 1 hour) in the soil amended with two carbonaceous product types, the highest PTE bioavailable part (%) (by 2.5 %) (Fig. 5) was that for Ni and at the end of the experiment bioavailable part of this element decreased by 1.9% (Fig. 6). Results showed that the PTE bioavailable part (%) was growing most significantly in the case of Zn (in soil amended with PB700 (1/10) – 4.64 times and in unamended soil – 6.04 times) and Cd (in soil amended with PB450 (1/5) – 79.66 times and unamended soil – 6.81 times) (Fig. 6).

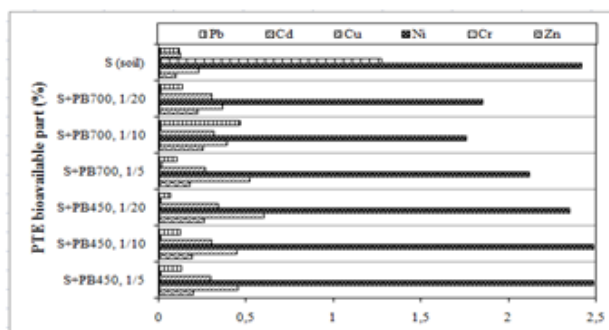


Fig. 5. PTE bioavailable part (%) compared to initial elements amount in the soil amended with two carbonaceous product types in the beginning of the incubation experiment (after 1 h)

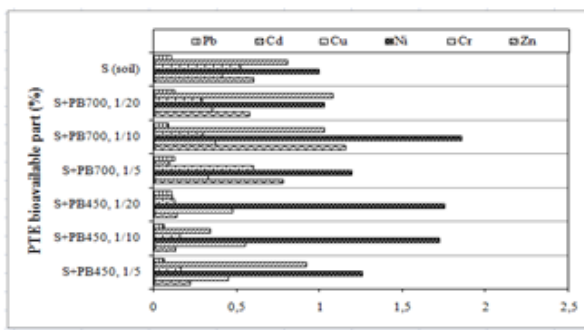


Fig. 6. PTE bioavailable part (%) compared to initial elements amount in the soil amended with two carbonaceous product types in the end of the incubation experiment (after 672 h/28 d)

This decrease of PTE mobility could be explained by aging, which relates with processes affecting elements mobility and bioavailability decrease with time (Ma et al. 2006). Usually with time sorption of elements increases and this mechanism is determined by low rate of reactions, organic and inorganic pollutants diffusion into micropores and nuclear-precipitation on the surface (Ma et al. 2006). Mechanisms of elements sorption and sorptive capacity significantly vary between source material and elements. Biochar properties highly differ due to feedstock and pyrolysis temperature, when in higher temperature biochar has major surface area, pH value and mineral content though less functional groups content. Most importantly because of a favourable structure of pores and various functional groups (carboxyl, hydroxyl and phenolic) biochar highly attracts PTEs (Park et al. 2011).

PTE immobilisation in polluted soil using the leaching experiment

In this research we investigated six PTEs (Cu, Cr, Zn, Ni, Cd and Pb) leaching from polluted soil amended with two pine wood biochar types (PB450 and PB700) made in two different temperatures, - 450 °C and 700 °C and mixed at three different ratios (1/5, 1/10, 1/20) and from two sleepers pyrogenic carbonaceous product types (PSB450 and PSB700).

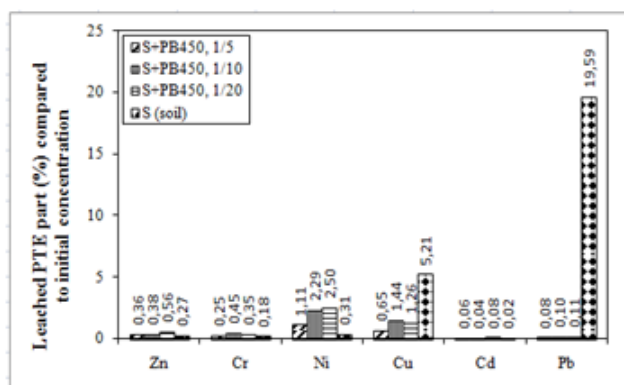


Fig. 7. Leached PTEs part (%) from soil amended with carbonaceous product (PB450) compared to initial concentration

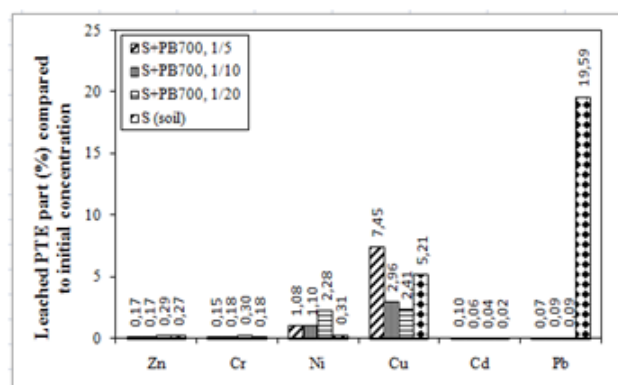


Fig. 8. Leached PTEs part (%) from soil amended with carbonaceous product (PB700) compared to initial concentration

Fig 7 and 8 show that from unamended soil Pb (19.59%) and Cu (5.21%) were the highest leached PTEs part (%) comparing with initial elements concentration in the soil and Cr (0.18%) and Cd (0.02%) were the lowest. When soil was amended with two different pine wood PCPs there was different PTE retention efficiency for different elements and mixing ratios (Fig. 9 and 10). In the case of biochar produced at 450 °C temperature, the best retention efficiency was for Pb and Cu (Fig. 9). Pb retention efficiency by this biochar reached more than 99% (99.57 %, 99.48 %, 99.45 % at the ratios of 1/5, 1/10 and 1/20, respectively). In other study (Mohan et al. 2007) oak bark biochar (400–450°C) was more effective in Pb retention compared to other types and removed similar Pb content like activated char (about 100% of Pb). The authors made a conclusion that metal adsorption by biochar was explained by the mechanisms of ion exchange. Karami et al. (2011) concluded, that P could affect Pb retention by hard wood biochar in severely polluted mining soil. In the same work biochar influenced the reduction of Pb concentrations in pore water from 80 mg/l to a half of this value. Otherwise, when biochar was mixed with compost of green wastes, Pb concentrations in soil's pore water decreased even more; therefore, there is a suggestion to combine the effects and to experiment not only with physical retention of the pollutants but also with chemical and biological drivers. Cu retention efficiency reached 93%, 82.16% and 73.17% at the ratios of 1/5, 1/10 and 1/20, respectively, when soil was amended with PB450 biochar type. Jones et al. (2016) made an experiment with plants and estimated combined biochar and compost effect on the growing of plants and Cu immobilisation in polluted soil. Cu mobility in amended soils was evaluated using leaching tests before and after incubation and growing of plants. All amended soils significantly reduced leached Cu contents compared to the unamended soil. However, biochar made at

temperature (Fig. 10). The highest retention efficiency by this biochar was for Pb and it reached 99.63 %, 99.52 % and 99.52 % at the ratios of 1/5, 1/10 and 1/20, respectively. Cu was retained averagely (43.23% and 53.78% at the ratios of 1/10 and 1/20). Similarly to Jones et al. (2016) study, the highest decrease in the Cu content was at the highest biochar and soil mixing ratio. Zn retention effectivity by this biochar was below average (35.72 % and 37.56 % at the ratios of 1/5 and 1/10, respectively) and Cr was retained at the lowest level (15.15 % at the ratio of 1/5). Higher pyrolysis temperature determines higher Zn^{2+} sorption capacity and higher Zn precipitates/minerals fraction in the biochar (Wagner et al. 2015). Wagner et al. (2015) found that when biochar was used for Zn immobilisation in the sewage sludge soil, hopeit ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) and similar Zn-P phase started to form.

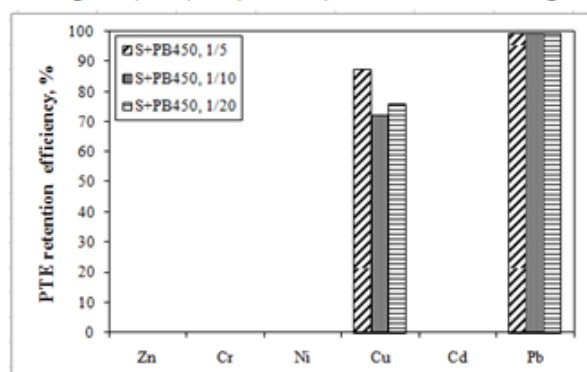


Fig. 9. PTE retention efficiency (%) in polluted soil amended with biochar (PB450)

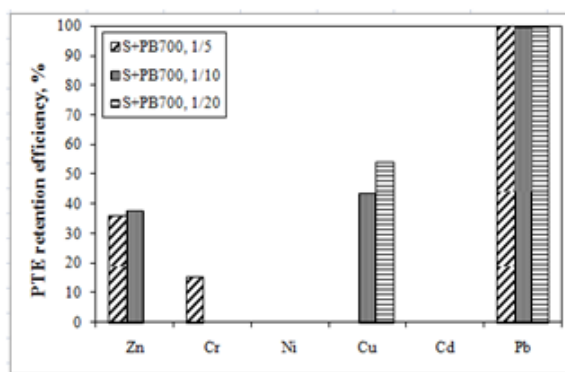


Fig. 10. PTE retention efficiency (%) in polluted soil amended with biochar (PB700)

In conclusion, pine wood biochar produced at 450 °C temperature in soil polluted with PTEs retained Pb (retention efficiency reached 99.57%, 1/5) and Cu (retention efficiency reached 93%, 1/5) the most. This biochar highly retained Pb when its concentration in soil was not very high, 1.75 mg/kg (by 46 times lower than limited value), but Cu was 1.4 times higher than a limited value (Fig. 11), according to Lithuanian hygienic standard HN 60:2015. This biochar had no positive effect on other soil elements (Zn, Cr, Cd and Ni). In the case of pine wood biochar made at 700 °C temperature, PTEs retention efficiency decreased in the following order: Pb>Cu>Zn>Cr. This biochar effectively retained Pb (99.63%), Cu (49.34%), Zn (37.56%) and not significantly Cr (15.15%). Like biochar produced at a lower temperature, this PCP retained the highest amount of Pb when its concentration in soil was sufficiently low (7.33 mg/kg), retained Cu more when its concentration in soil was sufficiently high (126.83 mg/kg), Zn was

lower (211.83 mg/kg) than the limited value (300 mg/kg) and Cr was three times higher than the limited value (237.37 mg/kg) (Fig. 12).

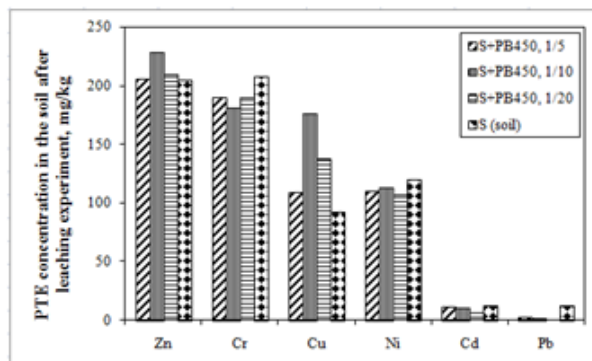


Fig. 11. PTE concentration (mg/kg DW) in soil amended with biochar (PB450) after the leaching experiment

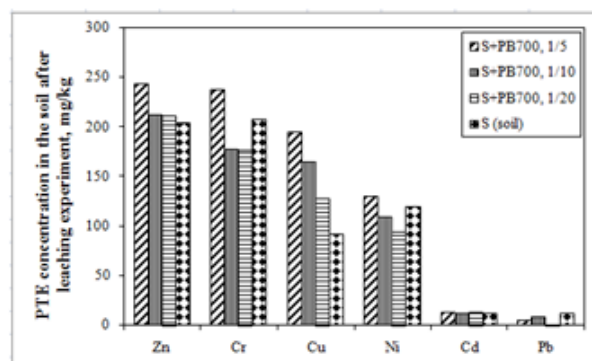


Fig. 12. PTE concentration (mg/kg DW) in soil amended with biochar (PB700) after the leaching experiment

The most negative effect on the PTE leaching from two PCP types was for Ni (7 times higher leaching compared to control soil). When soil is highly polluted with Pb and Cu, - biochar made at 450 °C temperature is a more suitable carbonaceous product because of more effective retention of these elements, but when soil is overpolluted with multi-elements (Pb, Cu, Zn and Cr) biochar made at 700 °C temperature could be more suitable carbonaceous product type for these elements retention because four elements out of six were retained.

Evaluating PTEs leaching from two sleepers pyrogenic carbonaceous product types (PSB450 and PSB700), all six PTEs (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb) leached amounts were not significant (Table 4). Their leaching compared to the initial PTE concentrations in the pyrogenic products types varied from 0.07% for Cu and to 11.29% for Ni. It could be stated that pyrogenic products made from railway sleepers do not make hazards to environmental quality according to soil protection acts.

Table 4. a) Leached PTEs part (%) from two sleepers pyrogenic carbonaceous product types compared to initial concentration; b) initial PTEs concentration (mg/kg DW) in two PCP types from sleepers

Pyrogenic product type		Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb
a)	PSB450	0.43	1.78	11.29	0.009	0.11	0.18
	PSB700	0.24	1.15	2.57	0.07	0.59	0.15
b)	PSB450	118.3	19.72	17.92	22.41	0.9	8.07
	PSB700	140.71	35.4	32.74	32.74	0.18	9.03

Comparing two different PCP types, PSB700 type affects the environment in a lesser extent in the case of Ni, Zn and Pb because leached amounts of these elements were by 40.4% (for Ni) lower compared to PSB450 type. In the case of Cr, Cu and Cd, PSB450 type affects the environment in a lesser extent because leached amounts of these elements were by 18.12% (for Cu) lower compared to PSB700 type. According to the leaching (mg/kg DW) from PSB450 type, PTEs range in this order: $\text{Ni}(2.02) > \text{Zn}(0.51) > \text{Cr}(0.35) > \text{Cu}(0.0196) > \text{Pb}(0.01) > \text{Cd}(0.00097)$. According to the leaching (mg/kg DW) from PSB700 type, PTEs range in this order: $\text{Ni}(0.84) > \text{Cr}(0.41) > \text{Zn}(0.34) > \text{Cu}(0.0239) > \text{Pb}(0.01) > \text{Cd}(0.001)$. Ni was the most leached element (0.84-2.02 mg/kg) but Cd was the lowest (0.0009-0.0011 mg/kg). Slightly higher leached amount of PTEs were from PSB450. It could be explained by the fact that at 400-500 °C temperature PTEs retain in the state of mobile ions, but at 600 °C temperature elements form stable oxides (Volvevičienė et al. 2014).

PTE bioavailability in soil and bioaccumulation in oat (*Avena sativa* L.)

Carbonaceous product made from pine wood (*Pinus sylvestris*) and pyrolysed at 700°C temperature, insignificantly affected fresh ($p=0.595$) and dry ($p=0.871$) mass of oat to 33.76% and to 12.07% (Fig 13 and 14) compared to the control. On the other hand, compared to other study (Wagner et al. 2014), biochar made from corns (*Zea mays* L.) and pyrolysed at 750 °C temperature (heating time 2 hours) increased oat's (which was grown in the soil from the former sewage sludge filtration fields) fresh and dry mass by 60% compared to the control. This increase was highly significant for the fresh ($p=0.006$) and almost significant for the dry ($p=0.05$) mass.

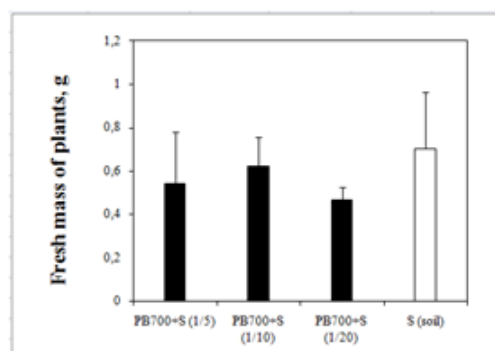


Fig. 13. Oat fresh mass after experiment with plants (after 35 d) (in abscissa axis are different treatment groups)

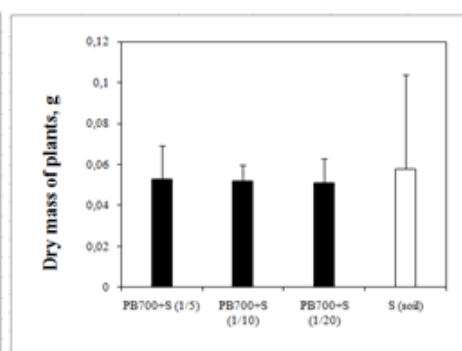


Fig. 14. Oat dry mass after plants experiment with plants (after 35 d) (in abscissa axis are different treatment groups)

Specific phytotoxicity of plants and its response to volatile and leached compounds from fresh biochar could explain zero and negative response of growing plants to biochar as soil additive in this research. Several works showed phytotoxic effect of plants to fresh biochar; however, there is less information about toxin sources and their chemistry (Buss and Mašek 2014; Koltowski and Oleszczuk 2015). Low and average temperatures of wood material pyrolysis produce high concentrations of initial decomposition of low molecular weight compounds due to high concentrations of cellulose and lignin. For this reason it is very important to properly choose material for biochar production and when it is used in environmental remediation and has good sorptive properties and low potential phytotoxicity.

There are two main biochar pollution reasons caused by these mobile compounds: first, biochar production time can be too short for proper transformation and diffusion of pollutants in the pyrolysis system and due to this these can be sorbed by the biochar surface or retained in the porous structure. It can usually occur in the case of fast pyrolysis, though slow pyrolysis time (from 0.5 to 2 hours or less) can be too short as well (Novak et al. 2014). Second, the reason of biochar pollution can be attributed to secondary volatile compounds condensation in pyrolysis and due to isolation, blockade or biochar cooling (Bus and Mašek 2014). It is thought that one or more of these reasons can be responsible for leached and volatile compounds which occur in many biochar types (Spokas et al. 2011) and that is why there is determined zero or neutral plants response for the use of biochar (Spokas et al. 2012). It is thought that chars mineralisation under natural conditions eliminates the phytotoxic effect from volatile and leached compounds. It is possible that longer biochar heating and leaching before and after it used as a soil amendment could determine plant's positive response to biochar addition.

Table 5 show that PB700 biochar addition to soil changed PTE distribution in plants, and there is a tendency that Pb accumulates in oat in higher amounts (Antonijevic and Maric 2008). Pb accumulation in oat could be explained by amended soil acidification from 6.79 (in the beginning) to 6.44 (at the end) which was reflected in the 35 days long incubation experiment. Soil acidification occurred due to oxidation of sulfiduous minerals and this determines continuous increase of Pb^{2+} ions in the soil solution (Antonijevic and Maric 2008).

Table 5. Concentration (mg/kg DW) of PTE in plants and soil after the experiment with plants (average±SD, n=3)

PTE	In plants, PB700+S, 1/5	In plants, PB700+S, 1/10	In plants, PB700+S, 1/20	In plants, S (soil)	In soil after plants growing, PB700+S, 1/5	In soil after plants growing, PB700+S, 1/10	In soil after plants growing, PB700+S, 1/20	In soil after plants growing, S (soil)
Cd	0.46±0.04	0.42±0.02	0.41±0.004	0.79±0.49	12.07±0.16	6.27±4.65	12.69±0.01	14.45±2.28
Pb	1.61±1.43	1.61±1.34	1.73±1.48	0.32±0.16	0.2±0.02	1.36±1.16	3.26±3.11	9.14±0.87
Zn	37.67±3.35	18.53±4.45	21.5±1.97	55.63±4.28	245.83±5.51	266.17±5.11	289.17±10.69	310.5±5.41
Cu	33.6±15.91	41.23±24.39	40±13.09	43.2±9.57	155.42±9.81	174.25±95.62	146.75±10.15	151.67±12.37
Ni	16.57±1.4	15.73±0.38	16.1±0.79	17±1.73	119.23±4.19	104.97±1.99	126.73±11.72	119.23±3.09
Cr	15.43±0.38	15.53±0.31	3.3±0.17	39.77±5.52	157.27±120.28	231.27±2.04	239.37±5.95	249.73±13.45

Many investigations showed that increase of metal concentrations in various cultural plants was related to metal concentrations in the sewage sludge and with soil properties, such as, pH and which significantly affected availability of the elements to the plants (Chaney and Giordano 1977; Sommers 1980). Oat is a plant species which has low capacity for Cd and Pb accumulation compared to other plants which are known as hyperaccumulators or PTE accumulators. For example, in other studies there were found 0.21 mg/kg concentration of Cd and 2.28 mg/kg concentration of Pb in oat's grain and 6 mg/kg in leaves (Fergusson 1990). Pb concentrations are similar the findings of this study, when Pb concentration in plants reached 1.73 mg/kg DW and Cd concentration reached 0.79 mg/kg DW. The most significant decrease of PTE concentrations in the plants from amended soils was in the case of Cr (91.7%) and Zn (66.69%). Average PTEs concentrations decrease in amended soil ranges in this order: Cr(71.28%)>Zn(53.45%)>Cd(45.36%)>Cu(11.39%)>Ni(5.09%). Mean distribution of PTEs in the oat from amended soil followed in this order: Cu(38.28 mg/kg)>Zn(25.9 mg/kg)>Ni(16.13 mg/kg)>Cr(11.42 mg/kg)>Pb(1.65 mg/kg)>Cd(0.43 mg/kg). The mean distribution of PTEs in oat from unamended soil decreased in the following order: Zn(55.69 mg/kg)>Cu(43.2 mg/kg)>Cr(39.77 mg/kg)>Ni(17 mg/kg)>Cd(0.79 mg/kg)>Cd(0.79 mg/kg).

Table 5 demonstrates that insoluble PTEs (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd and Pb) concentrations in amended soil decreased if compared to those from unamended soil after the experiment with plants. The most significant PB700 and oat effect on the soil PTEs is for Pb (97.78% (1/5) decrease compared to unamended soil), Cr (37.03% (1/5)) and Zn (to 20.83% (1/5)). In all amended soil mixtures, four elements (Zn, Cr, Cd and Pb) decreased if compared to unamended soil.

Conclusions

1. Assessing physical and chemical properties of pine wood and sleepers carbonaceous product according to pyrolysis temperature, it was shown that increase in pyrolysis temperature (from 450 °C to 700 °C) resulted in decreasing yield, increased ash content, pH and total carbon content, while density, cation exchange capacity and amount of potential toxic elements differed depending on the type of the feedstock and pyrolysis temperature. Higher cation exchange capacity which is important for biochar adsorptive properties, had pine wood biochar made at 700°C temperature (2.07 cmol_c/kg). According to PTE concentrations, all carbonaceous product types were of premium quality, except for sleepers carbonaceous product type (PSB700) in the case of Ni. According to moisture content and density, this soil is optimal for growth of plants, it has average organic matter content and is average alkaline.
2. Evaluating results of incubation experiment, similarly high retention effectivity of Cd (>85%) had both biochar types, however, evaluating Zn retention, higher retention effectivity (78%, 1/10) of this element had biochar made at lower temperature (450 °C) which also efficiently well immobilised Cu (76%, 1/20). When soil is highly polluted with Cd, this element could be retained by both biochar types but if soil is highly polluted with many elements (Cd, Zn, Cu, Pb), PB450 type could be a more suitable sorptive product in the long time perspective.
3. Assessing the results of leaching experiment, pine wood biochar (PB450) most effectively retained Pb (retention efficiency reached 99.57%, 1/5) and Cu (retention effectivity reached 93%, 1/5). It hadn't any positive retention effect on other elements (Zn, Cr, Cd and Ni). In the case of other biochar type (PB700), PTEs retention effectivity decreased in the following order: Pb>Cu>Zn>Cr. This biochar retained the most of Pb (99.63%), Cu (49.34%), Zn (37.56%) and slightly Cr (15.15%). When soil is overpolluted with Pb and Cu, PB450 type could be a better sorptive product; however, when soil is overpolluted with many elements (Pb, Cu, Zn and Cr), PB700 type could be a better biochar type for elements immobilisation in soil in the short time perspective. Assessing PTEs leaching from two pyrogenic carbonaceous product types from sleepers (PSB450 and PSB700), all leached PTEs (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd and Pb) amounts were not significant concerning both types. Their leaching compared to initial concentration of elements in pyrogenic product types reached from 0.07% in the case of Cu and to 11.29% in the case of Ni. It could be stated that in the case of PTE in the pyrogenic product

made from wooden slippers it does not cause risk to the environment according to soil protection acts.

4. According to the incubation experiment results, pine carbonaceous product produced at lower temperature (450 °C) should be added at highest amount (1/20) to the soil polluted with Cd and the lowest amount (1/5) to the soil polluted with Cd, Zn and Cu. In the case of pine carbonaceous product produced at higher temperature (700 °C) it should be added at highest amount (1/20) to the soil polluted with Cu, at average amount (1/10) to the soil polluted with Pb and and at the lowest amount (1/5) to the soil polluted with Cd and Cr. According to the results of the leaching experiment, pine carbonaceous product produced at lower temperature (450 °C) should be added at average amount (1/10) into the soil polluted with Pb and at lowest amount (1/5) to the soil polluted with Cu. In the case of carbonaceous product produced at higher temperature (700 °C), there is an opposite tendency concerning Cu: it should be added at the highest amount (1/20) to the soil polluted with Cu, at average amount (1/10) to the soil polluted with Zn and at lowest amount (1/5) to the soil polluted with Cr and Pb.
5. Pine carbonaceous product produced at 700 °C temperature had negative or zero effect on the fresh and dry oat mass. It decreased by 33.76% in the case of fresh and by 12.07% in the case of dry mass compared to the control group. Specific phytotoxicity of plants and its response to volatile and leached compounds from the fresh biochar could explain zero or negative response of growing plants to biochar addition to the soil in this research. Pine biochar addition to the soil changed PTEs distribution in plants. PTEs (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd) concentrations in plants grown on the amended soil decreased comparing to plants from unamended soil, except for the case of Pb: its concentration in plants increased. It is possible that Pb accumulates in oat at high amounts due to soil acidification which determines continuous increase of concentration of Pb^{2+} ions in the soil solution.

References

1. Ahmad, M.; Lee, S. S.; Lim, J. E.; Lee, S. E.; Cho, J. S.; Moon, D. H.; Hashimoto, Y.; Ok, Y. S. 2014. Speciation and Phytoavailability of Lead and Antimony in a Small Arms Range Soil Amended with Mussel Shell, Cow Bone and Biochar: EXAFS Spectroscopy and Chemical Extractions. *Chemosphere* 95:433–441.
2. Al-Wabel, M.I.; Usman, A.R.; El-Naggar, A. H.; Aly, A. A.; Ibrahim, H. M.; Elmaghraby, S.; Al-Omran, A. 2015. Conocarpus biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants. *Saudi Journal of Biological Sciences* 22:503–511.

3. Amonette, J.; Joseph, S. 2009. Characteristics of biochar: Micro chemical properties, in J. Lehmann and S. Joseph. *Biochar for environmental management: Science and technology* 33–52.
4. An assessment of laboratory leaching tests for predicting the impacts of fill material on ground water and surface water quality 2003. A report for the legislature. Publication No. 03–09107.
5. Antal, M. J.; Gronli, M. 2003. The art, science and technology of charcoal production. *Industrial and Engineering Chemistry research* 42(8): 1619–1640.
6. Antonijevic, M. M.; Maric, M. 2008. Determination of the content of heavy metals in pyrite contaminated soil and plants. *Sensors* 8(9): 5857–5865.
7. Barrow, C. J. 2012. Biochar: potential for countering land degradation and for improving agriculture. *Applied Geography* 34: 21–28.
8. Beesley, L.; Moreno-Jiménez E.; Gomex-Eyles, J. L. 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi – element polluted soil. *Environmental Pollution* 158(6): 2282–2287.
9. Beesley, L.; Moreno-Jiménez, E.; Gomex-Eyles, J. L.; Harris, E.; Robinson, B.; Sizmur, T. 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soil. *Environmental Pollution* 159: 3269–3282.
10. Buss, W.; Masek, O. 2014. Mobile organic compounds in biochar - a potential source of contamination - phytotoxic effects on cress seed (*Lepidium sativum*) germination. *Journal of Environmental Management* 137: 111–119.
11. Butkus, D.; Baltrėnaitė, E. 2007. Accumulation of heavy metals in tree seedlings from soil amended with sewage sludge. *Ekologija* 53(4): 68–76.
12. Cao, X. D.; Ma, L. N.; Gao, B.; Harris, W. 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science and Technology* 43: 3285–3291.
13. Cao, X.D.; Ma L.; Liang, Y.; Gao, B.; Harris, W. 2011. Simultaneous immobilization of lead and Atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar. *Environmental Science and Technology* 45: 4884–4889.
14. Chaney, R. L.; Giordano, P. M. 1997. Microelements as related to plant deficiencies and toxicities. In: Elliott, L. F.; Stevenson, F. J. *Soils for management and utilization of organic wastes and waste waters*, p. 234.

15. Chen, B.; Zhou, D.; Zhu, L. 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology*, 42:5137–5143.
16. Crombie, K.; Mašek, O.; Cross, A.; Sohi, S. 2014. Biochar-synergies and trade-offs between soil enhancing properties and C sequestration potential. *Edinburgh Research Explorer*.
17. DGE Baltic Soil and Environment 2010. Panevėžio miesto savivaldybės Molainių buvusių nuotėkų filtracijos laukų detalieji ekogeologiniai tyrimai. Vilnius.
18. European Biochar Foundation 2016. European biochar certificate – guidelines for a sustainable production of biochar. <http://www.european-biochar.org/en>. Accessed 4 Feb 2016.
19. Fergusson J. E. 1990. The heavy elements: chemistry, environmental impact, and health effects. Pergamon Press, Oxford, England.
20. Gai, X.; Wang, H.; Liu, J.; Zhai, L.; Liu, S.; Ren, T.; Liu, H. 2014. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *Plos one*, 9: 12.
21. Gaskin, J.W.; Steiner, C.; Harris, K.; Das, K. C.; B. Bibens, B. 2008. Effect of low temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE* 51(6): 2061–2069.
22. Geotestus 2013. Buvusių nuotėkų filtracijos laukų užterštos teritorijos kontrolinis ekogeologinis tyrimas Panevėžio apskr., Panevėžio m. sav., Molainių g. Vilnius.
23. Gul, S.; Naz, A.; Fareed, I.; Irshad, M. 2014. Reducing heavy metals extraction from contaminated soils using organic and inorganic amendments – review. *Polish Journal of Environmental Studies* 24(3): 1423–1426.
24. Hass, A.; Gonzalez, J. M.; Lima, I. M.; Godwin, H. W.; Halvorson, J. J.; Boyer, D. G. 2012. Chicken manure biochar as liming and nutrient source for acid Appalachian soil. *Journal of Environmental Quality* 41: 1096–1106.
25. Herath, I.; Iqbal, M. C. M.; Al-Wabel, M. I.; Abduljabbar, A.; Ahmad, M. Usman, A. R. A.; Ok, Y. S.; Vithanage, M. 2015. Bioenergy-derived waste biochar for reducing mobility, bioavailability and phytotoxicity of chromium in anthropized tannery soil. *Journal of Soils and Sediments*.
26. Houben, D.; Evrard, L.; Sonnet, P. 2013. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass Bioenergy* 57:196–204.

27. Houben, D.; Evrard, L.; Sonnet, P. 2013. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar, *Chemosphere* 92: 1450–1457.
28. Yathavakulasingam, T.; Mikunthan, T.; Vithanage, M. 2016. Biochar produced at different temperatures as bioamendment to reduce bioavailability of heavy metals. *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences* 16(3): 512–517.
29. Yobouet, Y. A.; Adouby, K.; Trokourey, A.; Yao, B. 2010. Cadmium, copper, lead and zinc speciation in contaminated soils. *International Journal of Engineering Science* 2(5): 802.
30. ISO 10381-2:2002. Ėminių ėmimas. 2 dalis. Ėmimo būdų vadovas, p. 10.
31. ISO 14688-2:2004. Geotechniniai tyrinėjimai ir bandymai. Gruntų atpažintis ir klasifikavimas. 2 dalis. Klasifikavimo principai.
32. Yuan, J. H.; Xu, R. K.; Zhang, H. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology* 102: 3488–3497.
33. Jindo, K.; Mizumoto, H.; Sawada, Y.; Sanchez-Monedero, M. A.; Sonoki, T. 2014. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*, 11: 6613–6621.
34. Jones, S.; Bardos, R. P.; Kidd, P. S.; Mench, M.; de Leij, F.; Hutchings, T.; Cundy, A.; Joyce, C.; Soja, G.; Friesl-Hanl, W.; Herzig, R.; MEnger, P. 2016. Biochar and compost amendments enhance copper immobilisation and supert plant growth in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 171:101–12.
35. Karami, N.; Clemente, R.; Moreno-Jimenez, E.; Lepp, N.; Beesley, L. 2011. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass (*Lolium perenne*). *Journal of Hazardous Materials* 191: 41–48.
36. Koltowski, M.; Oleszczuk, P. 2015. Toxicity of biochars after polycyclic aromatic hydrocarbons removal by thermal treatment. *Ecological Engineering* 75:79–85.
37. Komkiene, J.; Baltrenaite, E. 2016. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium(II), Copper(II), Lead(II), Zinc(II)] from aqueous phase. *International Journal of Environmental Science and Technology* 13: 471–482.
38. Lambrechts, T.; Couder, E.; Bernal, M. P.; Faz, A.; Iserentant, A.; Lutts, S. 2011. An assessment of heavy metals bioavailability in contaminated soils from a former mining area (La Union, Spain) using a rizospheric test. *Water, Air and Soil Pollution* 217: 333–346.

39. Lehmann, J.; Rillig, M. C.; Thies, J.; Masiello, C. A.; Hockaday, W. C.; Crowley, D. 2011. Biochar effects on soil biota – A review. *Soil biology and Biochemistry* 43: 1812–1836.
40. Liaudanskienė, I.; Šlepetienė, A.; Velykis, A. 2008. Žemės dirbimo ir sėjomainos įtaka dirvožemio anglies pokyčiams ekstrahuotose frakcijose. *Žemdirbystė*, 95:4, 19–28 p.
41. LST CEN/TS 14405. Documentation. Bibliographical references. Content, form and structure [Dokumentai. Bibliografinės nuorodos. Turinys. Forma ir sandara] 26 p.
42. Ma, Y.; Lombi, E.; Oliver, I. W.; Nolan, A. L.; McLaughlin, M. J. 2006. Long-term aging of copper added to soils. *Environmental Science and Technology* 40: 6310–6317.
43. Mažvila J.; Vaišvila Z.; Staugaitis G. 2011. Dirvožemio agrocheminių savybių įtaka žemės ūkio augalų derlingumui. Lietuvos žemės našumas. P. 124–128.
44. Meyer, S.; Glaser, B.; Quicker, P. 2011. Technical, economical and climate related aspects of biochar production technologies: a literature review. *Environmental Science and Technology*, 45: 9473–9483.
45. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Jr.; Bricka, M.; Smith, F.; Yancey, B.; Mohammad, J.; Steele, P. H.; Alexandre-Franco, M. F.; Gomez-Serrano, V.; Gong, H. 2007. Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science* 310: 57.
46. Nelissen, V.; Ruyschaert, G.; Müller-Stöver, D.; Bodé, S.; Cook, J.; Ronsse, F.; Shackley, S.; Boeckx, P.; Hauggaard-Nielsen, H. 2014. Short-term effect of feedstock and pyrolysis temperature on biochar characteristics, soil and crop response in temperate soils. *Agronomy* 4: 52–73.
47. Nguyen, B.; Lehmann, J.; Kinvangi, J.; Smernik, R.; Riha, S.; Engelhard, M. 2009. Long-term black carbon Dynamics in cultivated soil. *Biogeochemistry* 89: 163–176.
48. Novak, J. M.; Lima, I.; Xing, B.; Gaskin, J. W.; Steiner, C.; Das, K. C.; Ahmedna M.; Rehrh, D.; Watts, D. W.; Busscher, W. J.; Harry, S. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of environmental science*, 3: 195–206.
49. Novak, J. M.; Cantrell, K. B.; Watts, D. W.; Busscher, W. J.; Johnson, M.G. 2014. Designing relevant biochars as soil amendments using lignocellulosic-based and manure-based feedstocks. *Journal of Soils and Sediments* 14(2): 330–34.
50. Park, J.; Choppala, G.; Bolan, N.; Chung, J.; Chuasavathi, T. 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil* 348: 439–451.

51. Pečkaitė, J.; Baltrėnaitė, E. 2015. Assessment of heavy metals leaching from (bio)char obtained from industrial sewage sludge. *Mokslas – Lietuvos ateitis* 7(4): 399–406.
52. Rajakaruna, N.; Tompkins, K.M.; Pavicevic, P.G. 2006. Phytoremediation: an affordable green technology for the clean-up of metal-contaminated sites in Sri Lanka. *Ceylon Journal of Science* 35:25–39.
53. Rajapaksha, A. U.; Vithanage, M.; Oze, C.; Bandara, W. M. A. T.; Weerasooriya, R. 2012. Nickel and manganese release in serpentine soil from the ussangoda ultramafic complex, Sri Lanka. *Geoderma* 189–190:1–9.
54. Rees, F.; Simonnot, M. O.; Morel, J. L. 2014. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase. *European Journal of Soil Science* 65(1): 149–161.
55. Schreck, E.; Foucault, Y.; Geret, F.; Pradere, P.; Dumat, C. 2011. Influence of soil ageing on bioavailability and ecotoxicity of lead carried by process waste metallic ultrafine particles. *Chemosphere* 85: 1555–1562.
56. Sommers, L. E. 1980. Toxic metals in agricultural crops. In: Bitton, G.; Damron, B. C.; Edds, G. T.; Davidson, J. M. Sludge health risks of land application, p. 105.
57. Spokas, K. A.; Cantrell, K. B.; Novak, J. M.; Archer, D. W.; Ippolito, J. A.; Collins, H. P.; Boateng, 2011. Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere* 85(5): 869–882.
59. Sposito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
60. Sujetovienė, G. 2011. Dirvožemio ekologija. Naujo studijų dalyko programos parengimas, Kaunas.
61. Šilinskaitė, J. 2014. Research and evaluation of biochar adsorption capacity from heavy metal ions from aqueous phase. Master thesis, Vilnius Gediminas Technical University. Vilnius, p. 45.
62. Uchimiya, M.; Cantrell, K. B.; Hunt, P. G.; Novak, J. M.; Chang, S. 2012. Retention of heavy metals in a Typic Kandudult amended with different manure-based biochars. *Journal of Environmental Quality* 41:1138–1149.

63. Uchimiya, M.; Chang, S.; Klasson, T. 2011. Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. *Journal of hazardous materials* 190(2011): 432–441.
64. Volungevičienė, R.; Bolutienė, V.; Buinevičius, K. 2014. Elektronikos plokščių pelenų tyrimai ir jų pavojaus vertinimas. *Mokslas – Lietuvos ateitis* 6(4): 400–406.
65. Wagner, A.; Kaupenjohann, M. 2014. Suitability of biochars (pyro- and hydrochars) for metal immobilization on former sewage-field soils. *European Journal of Soil Science* 65(1): 139–148.
66. Wagner, A. 2014. Biochar as soil amendment for the immobilization of copper, zinc, cadmium and lead on former sewage fields. Doctoral dissertation, 14–32.
67. Wagner, A. 2014. Biochar as soil amendment for the immobilization of copper, zinc, cadmium and lead on former sewage fields. Doctoral dissertation, 14–32.
68. Wagner, A. et al. 2015. Biochar-induced formation of Zn-P-phases in former sewage field soils studied by PK-edge XANES spectroscopy. 178, 582–585.
69. Wong, M. T. F.; Swift, R. S. 2003. Role of organic matter in alleviating soil acidity. Rengel, Z. *Handbook of Soil Acidity* 337–358.
70. Zheng, R.; Chen, Z.; Cai, C.; Tie, B.; Liu, X.; Reid, B. J.; Huang, Q.; Lei, M.; Sun, G.; Baltrėnaitė, E. 2015. Mitigating heavy metal accumulation into rice (*Oryza sativa* L.) using biochar amendment – a field experiment in Hunan, China. *Environmental Science and Pollution Research* 22(14): 11097–1108.