

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**POTENCIAL UPORABE BIOOGLJA V REMEDIACIJI
KONTAMINIRANIH TAL**

BARBARA ŠANCA

VELENJE, 2015

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**POTENCIAL UPORABE BIOOGLJA V REMEDIACIJI
KONTAMINIRANIH TAL**

BARBARA ŠANCA

Program: Varstvo okolja in ekotehnologije

Mentor: doc. dr. Maja Zupančič Justin

VELENJE, 2015

Številka: 726-21/2013-2

Datum in kraj: 12. 9. 2013, Velenje

Na podlagi Diplomskega reda

izdajam

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Študent-ka VŠVO

Barbara Šanca

lahko izdela diplomsko delo pri predmetu: Uvod v okoljske tehnologije

Mentor-ica: doc. dr. Maja Zupančič Justin

Somentor-ica: _____ / _____

Naslov diplomskega dela v slovenskem jeziku: Potencial uporabe biooglja v remediaciji kontaminiranih tal

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku: Potential of biochar use in remediation of contaminated soil

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z Navodili za izdelavo diplomskega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat v roku 3 delovnih dni.



Dekan
doc. dr. Boštjan Pokorny

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisana Barbara Šanca, z vpisno številko 34100048, študentka dodiplomskega študijskega programa Varstvo okolja in ekotehnologije, sem avtorica diplomskega dela z naslovom:

POTENCIAL UPORABE BIOOGLJA V REMEDIACIJI KONTAMINIRANIH TAL,

ki sem jo izdelala pod mentorstvom prof. doc. dr. Maje Zupančič Justin.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je predloženo delo moje avtorsko delo, torej rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela;
- da oddano delo ni bilo predloženo za pridobitev drugih strokovnih nazivov v Sloveniji ali tujini;
- da so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem delu, navedena oz. citirana v skladu z navodili VŠVO;
- da so vsa dela in mnenja drugih avtorjev navedena v seznamu virov, ki je sestavni element predloženega dela in je zapisan v skladu z navodili VŠVO;
- se zavedam, da je plagiatorstvo kaznivo dejanje;
- se zavedam posledic, ki jih dokazano plagiatorstvo lahko predstavlja za predloženo delo in moj status na VŠVO;
- je diplomsko delo jezikovno korektno, lektoriral ga je Zoran Pevec, prof. slov.;
- da dovoljujem objavo diplomskega dela v elektronski obliki na spletni strani VŠVO;
- da sta tiskana in elektronska verzija dela identični.

V Velenju, dne _____

ZAHVALA

Največja zahvala gre zagotovo moji mentorici prof. doc. dr. Maji Zupančič Justin za neverjetno ustrežljivost, prijazne nasvete in nešteto drobnih usmeritev na vsakem koraku izdelave moje diplomske naloge. Iskreno se ji zahvaljujem za strokovno pomoč in njeno hitro odzivnost.

Zahvaljujem se tudi g. Zoranu Pevcu za lektoriranje diplomskega dela.

Hvala Martini Karničnik za pomoč pri usmeritvi in začetnih nasvetih za izdelavo diplomske naloge. Z njeno pomočjo je delo veliko lažje steklo.

Nenazadnje se zahvaljujem družini, prijateljem in partnerju za potrpežljivost in prijazne besede ob težkih trenutkih prebijanja skozi strokovno literaturo. Hvala vsem, da so me spodbujali in vztrajali ob meni med ustvarjanjem tega dela.

IZVLEČEK

Naloga predstavlja glavne probleme onesnaženosti tal, natančneje se osredotoča na problematiko onesnaženosti tal s težkimi kovinami. Podan je pregled onesnaženosti tal s kovinami na slovenskih tleh. Kot možnost remediacije s kovinami onesnaženih tal, je v nalogi podrobneje predstavljena uporaba biooglja. Predstavljeni so načini njegovega pridobivanja, lastnosti biooglja glede na vrsto izbrane biomase in tehnologije pridobivanja. Podan je pregled literature, ki obravnava uporabo biooglja v remediaciji tal onesnaženih s težkimi kovinami. Rezultati kažejo, da lahko z bioogljem uspešno imobiliziramo kovine kot so Cu, Ni, Cd, Zn in Pb. Manjša uporabnost biooglja se kaže pri remediaciji tal obremenjenih z arzenom. Rezultate lahko tudi tu izboljšamo s sočasno uporabo komposta in železovih oksidov.

Ključne besede: biooglje, lesna biomasa, piroliza, težke kovine, remediacija tal.

ABSTRACT

This thesis discusses the main problems of contaminated soil, more specifically, the issue of soil contamination with heavy metals. It is given the review of heavy metal contaminated soil in Slovenia. This thesis focuses mainly on presenting the use of biochar, among several types of soil remediation of heavy metals. There are presented ways of biochar production, its properties regarding the type of chosen biomass and technology production. There is also presented a review of literature which examines the use of biochar in remediation of soils contaminated with heavy metals. Results indicate biochar's successful immobilization of metals such as Cu, Ni, Cd, Zn and Pb. It is not as successful in remediation of soils contaminated with arsenic. Results can be improved with simultaneous use of biochar, compost and iron oxides.

Key words: biochar, woody biomass, pyrolysis, heavy metals, soil remediation.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	KRATEK OPIS PROBLEMA, KI GA NAMERAVAM OBDELATI V NALOGI	1
1.2	NAMEN IN CILJI	2
1.3	HIPOTEZE	2
1.4	METODE DELA	2
2	PROBLEMATIKA ONESNAŽENIH TAL S KOVINAMI	3
2.1	GLAVNI VIRI ONESNAŽENJA TAL S KOVINAMI	3
2.1.1.	Gnojila	4
2.1.2.	Fitofarmaceutvska sredstva	4
2.1.3.	Gnoj in biološki odpadki	4
2.1.4.	Odpadne vode	4
2.1.5.	Rudarjenje in taljenje rude	5
2.1.6.	Atmosferski depozit	5
2.2	POSLEDICE ONESNAŽENJA TAL S TEŽKIMI KOVINAMI	5
2.2.1.	Svinec	5
2.2.2.	Krom	6
2.2.3.	Arzen	6
2.2.4.	Cink	7
2.2.5.	Kadmij	7
2.2.6.	Baker	7
2.2.7.	Živo srebro	8
2.2.8.	Nikelj	8
2.3	PREGLED STANJA ONESNAŽENIH TAL V SLOVENIJI	9
2.3.1.	Zakonska določila glede onesnaženosti tal v Sloveniji	9
2.3.2.	Povzetek rezultatov projekta Raziskave onesnaženosti tal Slovenije	10
2.3.3.	Arzen	11
2.3.4.	Kadmij	11
2.3.5.	Kobalt	11
2.3.6.	Krom	12
2.3.7.	Baker	12
2.3.8.	Živo srebro	13
2.3.9.	Molibden	13
2.3.9.	Nikelj	14
2.3.10.	Svinec	14
2.3.11.	Cink	14
2.4	KRAJI S POVIŠANIMI KONCENTRACIJAMI TEŽKIH KOVIN IZ ANTROPOGENIH VIROV	15
2.4.1.	Celje	15
2.4.2.	Litija	16
2.4.3.	Idrija	17
2.4.4.	Mežiška dolina	18
2.4.5.	Jesenice	19
2.5	PREGLED NAJPOMEMBNEJŠIH PRISTOPOV PREPREČEVANJA ŠIRJENJA IN ODSTRANJEVANJA TEŽKIH KOVIN IZ TAL	20
2.5.1.	Imobilizacijske tehnike	22
2.5.1.1.	Solidifikacija/stabilizacija	22
2.5.1.2.	Vitrifikacija	22
2.5.2.	Fitoremediacija	24

3	PREDSTAVITEV BIOOGLJA.....	26
3.1	KAJ JE BIOOGLJE?	26
3.2	PRIMER RABE BIOOGLJA V PRETEKLOSTI	27
3.3	LASTNOSTI BIOOGLJA V ODVISNOSTI OD VHODNE BIOMASE	28
3.4	LASTNOSTI BIOOGLJA GLEDE NA NAČIN UPORABLJENE TEHNOLOGIJE	30
	3.4.1. Piroliza	30
	3.4.2. Plinifikacija / uplinjanje.....	32
	3.4.3. Hidrotermalna karbonizacija	32
	3.4.4. Rotacijske peči	33
	3.4.5. Kuhalniki na lesni plin	33
3.5	FIZIKALNE IN KEMIJSKE LASTNOSTI BIOOGLJA.....	33
	3.5.1. Struktura biooglja.....	34
3.6	TVEGANJA PRI UPORABI BIOOGLJA	36
3.7	SISTEM KLASIFIKACIJE BIOOGLJA	37
4	PREDSTAVITEV REZULTATOV NA PODROČJU POSKUSOV ZMANJŠEVANJA OBREMENJENOSTI TAL S KOVINAMI Z UPORABO BIOOGLJA	39
4.1	MOBILNOST TEŽKIH KOVIN	39
4.2	MOBILNOST ARZENA.....	41
4.3	IMOBILIZACIJA KOVIN ZARADI UČINKA APNENJA PO DODATKU BIOOGLJA	42
4.4	ZMANJŠEVANJE PREHAJANJA KOVIN IZ TAL V PREHRANJEVALNO VERIGO S POMOČJO FITOREMEDIACIJE.....	42
4.5	PRENOS ONESNAŽIL	43
4.6	MIKROBIOLOŠKE ZDRUŽBE	43
4.7	TOKSIČNOST BIOOGLJA NA DEŽEVNIKE	44
5	POVZETEK Z UGOTOVITVAMI IN SKLEPI	45
6	SUMMARY WITH FINDINGS AND CONCLUSIONS	47
7	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	49

KAZALO SLIK

Slika 1: Mejna, opozorilna in kritična imisijska vrednost težkih kovin v mg/kg suhih tal.	10
Slika 2: Območja mejno, opozorilno in kritično onesnaženih tal na Celjskem.	16
Slika 3: Lega raziskanega območja z lokacijami vzorčenja.	17
Slika 4: Območje kritično onesnaženih tal (pretežno) z živim srebrom na Idrijskem.	17
Slika 5: Območja mejno, opozorilno in kritično onesnaženih tal v Mežiški dolini.	19
Slika 6: Lokacije vzorčenja tal na območju Jesenic.	20
Slika 7: Tehnologije remediacije onesnaženih tal.	21
Slika 8: Koristi biooglja za tla in ozračje.	26
Slika 9: Prečni prerez talnega profila Terra Prete (levo) in tipičnih, osiromašenih amazonskih tal (desno).	27
Slika 10: Pridobivanje biooglja kot stranskega produkta v procesu pirolize biomase.	28
Slika 11: Vijačni pirolizator s toplotnim nosilcem.	31
Slika 12: Prikaz biooglja z vrstičnim elektronskim mikroskopom, pridobljenega iz lesne biomase pri počasni pirolizi.	34
Slika 13: Ustvarjanje idealne strukture biooglja s pomočjo najvišje dosežene temperature v procesu pirolize: (od leve proti desni) 1) povečanje deleža aromatskega ogljika, 2) združevanje plasti konjugiranega aromatskega ogljika, 3) struktura se uredi v tridimenzionalno obliko podobno grafitu.	35
Slika 14: Možni okvir za klasifikacijo biooglja.	38
Slika 15: Prikaz biooglja pridobljenega iz lesa listavcev z vrstičnim elektronskim mikroskopom in prikaz zadrževanja kadmija ter cinka na površini biooglja.	40

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Statistični kazalci vsebnosti As v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.	11
Preglednica 2: Statistični kazalci vsebnosti Cd v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.	11
Preglednica 3: Statistični kazalci vsebnosti Co v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.	12
Preglednica 4: Statistični kazalci vsebnosti Cr v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/suhih tal.	12
Preglednica 5: Statistični kazalci vsebnosti Cu v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.	12
Preglednica 6: Statistični kazalci vsebnosti Hg v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.	13
Preglednica 7: Statistični kazalci vsebnosti Mo v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.	13
Preglednica 8: Statistični kazalci vsebnosti Ni v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.	14
Preglednica 9: Statistični kazalci vsebnosti Pb v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.	14
Preglednica 10: Statistični kazalci vsebnosti Zn v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.	15
Preglednica 11: Tehnologije remediacije s težkimi kovinami onesnaženih tal.	22
Preglednica 12: Vpliv temperature in zadrževalnega časa hidrotermalne karbonizacije na vsebnost C in N ter pH v hidroogljju.	29
Preglednica 13: Elementarna sestava bioolja in biooglja iz različnih vhodnih surovin.	29
Preglednica 14: Običajno razmerje produktov pri različnih vrstah pirolize.	32

1 UVOD

1.1 Kratak opis problema, ki ga nameravam obdelati v nalogi

Na začetku prejšnjega stoletja se je začel pospešen razvoj industrije in modernega kmetijstva kakršnega poznamo danes, ki je poleg visokega standarda življenja prinesel tudi negativne posledice za tla. Onesnažena tla so danes eden največjih svetovnih problemov. Po nekaterih ocenah naj bi bilo po svetu kontaminirane že 40 % vse obdelovalne zemlje (Doran v Houben, 2013). Od vseh onesnažil, ki prizadenejo tla, se težke kovine omenjajo kot najbolj pogosto onesnažilo. Sledijo jim mineralna olja, policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH), aromatski ogljikovodiki (BTEX), fenoli in klorirani ogljikovodiki (CHC) (Houben 2013).

Logična posledica izpostavljenih problemov je vlaganje sredstev in naporov v preprečevanje nadaljnega onesnaževanja tal ter zmanjševanje širjenja in odstranjevanje obremenitev iz že onesnaženih tal, zato se nameravam v nalogi posvetiti predvsem možnostim remediacije tal obremenjenih s težkimi kovinami. Uporabljajo se različni pristopi preprečevanja širjenja in odstranjevanja kovin iz tal z uporabo fizikalnih, kemijskih in bioloških postopkov. V zadnjem času pa se pojavljajo nove ideje in pristopi, med drugim t.i. biooglje, kot produkt z visoko kapaciteto vezave kovinskih ionov.

Oglje je zogleneli produkt pirolize biomase, to je procesa obdelave rastlinske biomase v odsotnosti kisika (Sohi in sod. 2009). Ob uporabi oglja za shranjevanje ogljika v tleh in zaradi izboljšanja strukture ter lastnosti tal, se uveljavlja ime biooglje. Kapaciteto trajnega zadrževanja ogljika s pomočjo biooglja so dokazali z njegovo dolgo obstojnostjo v tleh (Sohi in sod. 2009). Biooglje kaže zaradi svoje porozne strukture zmožnost večjega zadrževanja vode, prostor za naselitev talnih mikroorganizmov in povečanja aktivne površine za izmenjavo ionov v tleh. Poleg tega, v določenih razmerah, biooglje kot dodatek k tlom izboljša učinkovitost odvzema rastlinskih hranil. Vse našteto se odraža v boljšem uspevanju rastlin (Sohi in sod. 2009).

V nedavnih raziskavah so potrdili kapaciteto biooglja za vezavo onesnažil v tleh (Sohi in sod. 2009). V eni izmed študij so dodali biooglje pridobljeno iz lesa v rečna tla, ki so bila močno onesnažena s kadmijem in cinkom. Po 60 dneh so ugotovili močan upad koncentracij obeh kovin v talni raztopini (Beesley in sod. 2011). Poleg raziskav, ki govorijo v prid biooglju, obstajajo tudi takšne, katerih rezultati ne kažejo posebnih pozitivnih učinkov glede vpliva na zmanjšanje onesnaženja (Sohi in sod. 2009). Ena takšnih študij ugotavlja, da biooglje ni prispevalo k zmanjšanju koncentracij arzena v zmerno onesnaženih urbanih tleh (Beesley in Dickinson, 2011), Beesley in Marmioli (2011) pa sta ugotovila zanemarljiv vpliv biooglja na zmanjšanje koncentracij arzena v izcednih vodah iz mešano onesnaženih tal.

Razlog za različne rezultate lahko pripišemo relativno kratkemu obdobju raziskav na tem področju in mnogim nedorečenostim glede postopkov pridobivanja biooglja, vrsti in sestavi vhodne biomase, obdelavi končnega produkta, kot tudi načinom uporabe biooglja zaradi zmanjšanja onesnaženja. Dejstvo je namreč, da se biooglje močno razlikuje po svojih lastnostih glede na vrsto biomase uporabljene pri pirolizi, velik vpliv na lastnosti biooglja pa ima tudi sam postopek pridobivanja (temperatura in čas segrevanja).

1.2 Namen in cilji

- Izpostaviti glavne probleme s kovinami onesnaženih tal (viri in posledice onesnaženja) s pregledom stanja v Sloveniji.
- Podati pregled najpomembnejših pristopov preprečevanja širjenja in odstranjevanja težkih kovin iz tal.
- Predstaviti razlike v strukturi in fizikalno-kemijskih lastnostih biooglja (glede na vhodno biomaso in uporabljen proces) in njegovo kapaciteto za zadrževanje in odstranjevanje kovin iz onesnaženih tal.
- Pregledati in primerjati obstoječe raziskave in rezultate na področju uporabe biooglja za zmanjšanje obremenitve tal s kovinami.
- Podati zaključke glede možnosti uporabe na zgoraj omenjenem področju in izpostaviti odprta znanstvena vprašanja.

1.3 Hipoteze

- Uporaba biooglja lahko zmanjša mobilnost samo določenih kovinskih ionov.
- Uporaba biooglja lahko zmanjša prehod kovin iz onesnaženih tal v prehranjevalno verigo.

1.4 Metode dela

Pregledali smo zakonodajo, strokovne in znanstvene vire literature z obstoječega področja in analizirali dosedanje znanstvene rezultate na tem področju. Ker je naloga predvsem teoretičnega značaja, smo večinoma uporabili metode opisovanja, primerjave in povzemanja strokovne literature. Zaradi pomanjkanja literature v slovenskem jeziku, smo se opirali predvsem na tuje znanstvene članke v angleškem jeziku. Literaturo smo pridobili tudi s spleta, in sicer od verodostojnih organizacij, ki raziskujejo delovanje in uporabo biooglja.

2 PROBLEMATIKA ONESNAŽENIH TAL S KOVINAMI

»Med golim skalovjem ali gruščnato nasutino in zeleno gozdnato ali kmetijsko krajino poteka marsikomu nevidna ločnica. To so tla, naravna tvorba nastala na Zemljinem površju v zapleteni medsebojni povezavi številnih dejavnikov in procesov, ki omogočajo rast rastlin. Le tla lahko zadržijo dovolj vode in hranil za rast različnih rastlinskih združb ali zahtevnih kmetijskih kultur.« (Grčman, 2014).

Tla so sožitje žive in nežive narave, ki omogočajo obstoj vseh kopenskih organizmov. Sestavljena so iz mineralnih snovi in organske biomase, pomemben delež prispevajo tudi zrak, voda in živi organizmi (NPVO, 2005). Povprečen vzorec tal sestoji iz 45 % mineralov, 25 % vode, 25 % zraka in 5 % organske snovi, vendar ta razmerja variirajo odvisno od vrste tal (Jones in sod., 2012). Tla imajo v okolju veliko različnih in pomembnih funkcij. Organizmom nudijo življenjski prostor in hrano, so vir surovin, medij za pridelavo biomase in hrane ter filtrirajo in čistijo vodo. Vse to so osnovne funkcije, ki so ključne za trajnosti razvoj, zato je ohranitev in zaščita le-teh ključnega pomena. Tla štejemo med neobnovljive vire, saj nastajajo izjemno počasi. Na pašniških tleh, pri zmernih temperaturah v povprečju nastane 1–2 cm novih tal v obdobju 100 let (Jones in sod., 2012).

Tla so konstantno podvržena degradaciji. Najbolj pogoste oblike so erozija, salinacija, dezertifikacija, krčenje gozdov zaradi kmetijske rabe ali urbanizacije, izguba biološke diverzitete in organske snovi ter onesnaževanje. Na začetku prejšnjega stoletja se je začel pospešen razvoj industrije in modernega kmetijstva kakršnega poznamo danes, ki je poleg visokega standarda življenja prinesel tudi negativne posledice za tla. Onesnažena tla so danes eden največjih svetovnih problemov, saj naj bilo po nekaterih ocenah po svetu kontaminirane že 40 % vse obdelovalne zemlje (Doran v Houben, 2013). S pričetkom industrializacije in modernega kmetijstva se je začelo pospešeno onesnaževanje s težkimi kovinami in mineralnimi olji.

2.1 Glavni viri onesnaženja tal s kovinami

Vse vrste tal vsebujejo sledi elementov težkih kovin, pa vendar to ne pomeni, da so vsa tla onesnažena. V neonesnaženih tleh so sledi kovin prisotne zaradi naravnega ozadja kamnin, iz katerih so tla nastala. Izraz težke kovine se nanaša predvsem na elemente, ki imajo specifično maso nad 5 g/cm^3 ali pa je njihovo atomsko število nad 20 (Barcelo in Poschenrieder v Zupan in sod., 2008).

Težke kovine v tleh zmanjšujejo uporabnost zemljišča in so nevarnost za zdravje ljudi in živali. Kovine in druge anorganske snovi v tleh se vključujejo v številne procese, prehajajo tudi v rastline in naprej v prehranjevalno verigo. Rastline akumulirajo kovine večinoma v koreninah, manj v steblih in listih, najmanj pa v plodovih in semenih. Zato je največ tveganja pri pridelavi korenovk in solatnic. Slednje so izpostavljene še vplivom onesnaženega zraka in padavin. Problematično je tudi spiranje nevarnih snovi v podzemne vode (ARSO, 2002).

Narava pozna načine razgradnje mnogih, tudi strupenih snovi. Vendar pa se težke kovine, kot prvine, v tleh ne razgrajujejo, ampak ostajajo. K zmanjševanju vsebnosti težkih kovin v tleh prispevajo odvzem kovin v nadzemne dele rastlin, spiranje in erozija tal. Po nekaterih ocenah je čas, v katerem se koncentracija kovine v tleh zmanjša za polovico s pomočjo naravnih

procesov za cink 70 do 510 let, za kadmij 13 do 1.100 let, za baker 310 do 1.500 let in za svinec 740 do 5.900 let (Kabata Pendias in Pendias, 2001). Na onesnaženih mestih se najpogosteje pojavljajo svinec, krom, arzen, cink, kadmij, baker, živo srebro in nikelj. Ti elementi iz antropogenih virov so mobilnejši in posledično bolj biodostopni kot naravno prisotne težke kovine. Izvirajo iz različnih antropogenih dejavnosti v obliki jalovine, osvinčenega bencina, barv iz svinca, kovinskih odpadkov iz slabo zavarovanih odlagališč, gnojil, živalskega gnoja, blata iz čistilnih naprav, komposta, pesticidov, ostankov izgorelega premoga, petrokemikalij in predvsem v obliki atmosfarske depozicije (Wuana in Okieimen, 2011).

2.1.1. Gnojila

Rastline potrebujejo za pravilno rast esencialne elemente (makroelemente), prav tako pa tudi mikroelemente kot so kobalt, baker, železo, mangan, molibden, nikelj in cink, ki so lahko v določenih tleh v pomanjkanju. V obliki gnojil se lahko aplicirajo neposredno v tla ali s pršenjem po listih rastline. Žitom se najpogosteje dodajata baker in mangan, slednjega dodajajo tudi korenovkam. V sistemih intenzivnega kmetovanja kmetje v zemljo dodajajo velike količine gnojil, da bi rastlinam zagotovili zadostne količine esencialnih elementov, kot so dušik, fosfor in kalij. Poleg nujno potrebnih elementov, kmetje nehotе vnesejo v tla tudi sledi težkih kovin, ki so v gnojilih prisotne v obliki nečistoč in tako pripomorejo k njihovi povečani vsebnosti v tleh (Wuana in Okieimen, 2011).

2.1.2. Fitofarmacevtska sredstva

V preteklosti so bila fitofarmacevtska sredstva (FFS) na osnovi kovin pogosto uporabljeni v kmetijstvu in hortikulturi. Insekticidi in fungicidi so vsebovali različne kovine, kot so baker, cink, svinec, živo srebro itd. Za zatiranje plesni so uporabljali bakrov sulfat, svinčeni arzenat pa za obvladovanje parazitskih insektov v sadovnjakih. FFS-ji na osnovi arzena so bili razširjeni za zatiranje klopotov na živini in škodljivcev na bananah, z mešanico bakra, kroma in arzena pa so škropili predvsem les. V primerjavi z gnojili se FFS-ji nanašajo bolj lokalno na rastlino, zato je območje onesnaženosti manjše kot pri gnojilih (Wuana in Okieimen, 2011).

2.1.3. Gnoj in biološki odpadki

Biološki odpadki kot so živalski gnoj, kompost in blato iz čistilnih naprav nenamerno pripomorejo k povečanju težkih kovin v tleh, saj je njihova uporaba v kmetijstvu za namen gnojenja zelo razširjena. Zaradi naravno prisotnega dušika bi lahko živalski gnoj smatrali za odlično gnojilo, vendar se zaradi dodajanja rastnih promotorjev (baker, cink) v krmo za živali, lahko kovine s časom akumulirajo v tleh. Uporaba blata iz čistilnih naprav kot gnojila je v zadnjem času vedno bolj razširjena. Po nekaterih ocenah naj bi v ZDA uporabili več kot polovico od 5,6 milijonov ton blata iz čistilnih naprav za gnojenje kmetijskih površin, medtem ko je v Evropi za gnojenje v uporabi približno tretjina vsega blata iz čistilnih naprav. Če bi se takšni trendi nadaljevali, se porajajo dvomi o varnosti uporabe blata zaradi njegove vsebnosti najrazličnejših težkih kovin, kot so baker, cink, nikelj, kadmij, svinec in krom. Pod določenimi pogoji lahko pride do izluževanja kovin skozi talni profil, kar lahko privede do onesnaženja podzemnih voda. Novejše študije so potrdile takšen primer na Novi Zelandiji, kjer so ugotovili povečane koncentracije kadmija, cinka in niklja v drenažnih izcednih vodah (Wuana in Okieimen, 2011).

2.1.4. Odpadne vode

Ljudje že stoletja izkoriščajo odpadne vode obogatene s hranili za gnojenje kmetijskih površin. Dandanes naj bi se po vsem svetu okoli 20 milijonov hektarjev obdelovalne zemlje namakalo z odpadnimi vodami. V številnih azijskih in afriških mestih pridelajo polovico vse zelenjave z

namakanjem površin z odpadno vodo. Koncentracije težkih kovin v odplakah niso velike, vendar pa se lahko z rednim namakanjem skozi leta kovine vseeno akumulirajo v tleh (Wuana in Okieimen, 2011).

2.1.5. Rudarjenje in taljenje rude

V procesu rudarjenja se ustvarja jalovina (odpadni material pri obdelavi rude), ki se neposredno nalaga v depresijah, vključno z mokrišči in močvirji, zato lahko tam najdemo povečane koncentracije težkih kovin. Intenzivno kopanje in taljenje svinčene in cinkove rude je privedlo do onesnaženih tal, ki so potencialna grožnja človeškemu zdravju in ekosistemu. Uporabljenih je bilo več vrst remediacije, ki pa so se večinoma izkazale za preveč drage in dolgotrajne poskuse čiščenja kontaminiranih tal, poleg tega pa niso zmogle povrniti produktivnost tal (Wuana in Okieimen, 2011).

2.1.6. Atmosferski depozit

Kovinski delci v ozračju najpogosteje izvirajo iz onesnaženega zraka, bencina, prahu iz skladišč in odlagališč odpadkov. Navadno se kovinski delci v zraku prenašajo z zračnimi tokovi, nekatere kovine (svinec, kadmij in arzen) pa lahko pri procesih, kjer se proizvaja visoka temperatura, tako zelo segrejejo, da začnejo izhlapevati. Te kovine nato oksidirajo in kondenzirajo kot drobni delci ter padejo na tla. Veliki onesnaževalci so tudi tovarne z dimniki, iz katerih se dvigajo trdni delci v dimu, ki nato padejo na tla ali se usedejo na morsko dno. Takšno onesnaževanje s fosilnimi gorivi traja že od začetkov industrializacije, zato lahko na območjih v bližini talilnic najdemo močno povečane koncentracije cinka, svinca in kadmija v tleh. V preteklosti je ogromne količine svinca v zrak doprineslo izgorevanje bencina v avtomobilskih izpušnih, kar se še danes pozna v povečanih količinah te kovine v bližini večjih prometnic (Wuana in Okieimen, 2011).

2.2 Posledice onesnaženja tal s težkimi kovinami

Na kontaminiranih območjih se v največjih količinah pojavlja v prvi vrsti svinec, sledijo mu krom, arzen, cink, kadmij, baker in živo srebro. Te kovine se pod določenimi pogoji lahko bioakumulirajo in kopičijo skozi prehransko verigo, kar lahko privede do zdravstvenega tveganja za ljudi. Druga nevarnost je kontaminacija površinskih in podzemnih voda, kar je neposredna nevarnost za ljudi in druge organizme v ekosistemu. Usoda in transport težkih kovin v tleh sta močno odvisna od kemijske oblike in speciacije posamezne kovine. Poznamo dve vrsti adsorpcije kovin v tleh. Ko pride kovina v stik s tlemi najprej pride do hitre adsorpcijske reakcije, ki jo merimo v minutah in urah, sledi pa ji počasna adsorpcijska reakcija, ki se odvija v naslednjih dneh, mesecih in letih. Posledično se kovine prerazporedijo v različne kemijske oblike, te pa določajo različne lastnosti posamezne kovine, kot so biodostopnost, mobilnost in toksičnost. Distribucija težkih kovin v tleh je odvisna od njihovih reakcij v tleh, in sicer od razpada in nastanka mineralov, ionske izmenjave, biološke mobilizacije in imobilizacije ter rastlinskega odvzema (Wuana in Okieimen, 2011).

2.2.1. Svinec

Ljudje smo izpostavljeni svincu preko inhalacije in zaužitja skozi prebavni trakt. Svinec se akumulira v telesnih organih, kar lahko posledično privede do zastrupitve ali v najslabšem primeru smrti. Pri otrocih izpostavljenih svincu, obstaja velika nevarnost slabšega razvoja, nižjega inteligenčnega kvocienta, hiperaktivnosti, slabšega razvoja možganov. Odrasli, ki so bili izpostavljeni svincu pa kažejo simptome poslabšanega reakcijskega časa, izgube spomina,

slabosti, anoreksije, nespečnosti in splošne šibkosti v sklepih. Od vseh težkih kovin je svinec najbolj podrobno raziskan element. Posledice njegovi izpostavljenosti so odvisne od trajanja in stopnje izpostavljenosti. Dandanes so akutne zastrupitve zelo redke, daljša izpostavljenost nizkim dozam pa lahko najbolj škodi dojenčkom in otrokom v zgodnjem razvoju.

Najhujša oblika zastrupitve ljudi s svincem se zgodi z zaužitjem onesnažene zemlje ali prahu. Rastline same po sebi ne absorbirajo svinca iz tal, razen na območjih, kjer so koncentracije elementa močno povečane. Na splošno velja, da plodovi rastlin ne akumulirajo svinca, večje koncentracije lahko najdemo v listnatih delih rastlin in korenovkah. V tleh, kjer obstaja nevarnost neposrednega zaužitja onesnaženih tal morajo biti koncentracije svinca veliko nižje, kot v tleh, ki so namenjena za pridelavo rastlinske prehrane. Največja nevarnost zastrupitve s svincem ni rastlinski odvzem, ampak so to depoziti onesnaženih talnih delcev ali prahu (Wuana in Okieimen, 2011). Kabata-Pendias (2011) je zbrala podatke iz različnih virov po vsem svetu in ugotovila, da znaša povprečna vrednost svinca 27 mg/kg, najvišja dovoljena koncentracija pa od 20–300 mg/kg. Najvišje vrednosti so bile izmerjene v ZDA, kjer so znašale 13.000 mg/kg tal.

2.2.2. Krom

Najpogostejši viri onesnaženja s kromom so galvanizacijski obrati, pridobivanje pigmentov, ostanki pri pridelavi rude, odpadki iz usnjarske dejavnosti in komunalni odpadki. Krom se nahaja v več oblikah, od tega sta na onesnaženih tleh najpogosteje najdena trivalentni in šestvalentni krom. Šestvalentni krom je od vseh oblik najbolj toksičen in mobilni. Njegova mobilnost je odvisna od sorpcijskih značilnosti tal, kot so vsebnost železovega oksida, odstotek gline in organske snovi v tleh. Raztopljen ali oborjen krom lahko odteka v površinske vode, neadsorbirani kompleksi pa se lahko iz tal izlužijo tudi v podzemne vode. Izluževanje je premo sorazmerno z vrednostjo pH tal, kar pomeni, da se izluževanje kroma povečuje s povišanjem pH v tleh. Krom naj bi bil razlog za obolenje za alergijskim dermatitisom pri ljudeh (Wuana in Okieimen, 2011). Na globalni ravni je povprečna koncentracija kroma v tleh 60 mg/kg, posamezne države pa so določile, da se lahko najvišje dovoljene koncentracije kroma v obdelovalnih tleh gibljejo med 50 in 200 mg/kg. Vsebnost kroma v blatu iz čistilnih naprav, ki ga uporabljajo za gnojenje obdelovalnih površin znaša povprečno med 100 in 200 mg/kg (Kabata-Pendias, 2011).

2.2.3. Arzen

Arzen spada med 20 najbolj pogostih elementov, ki se nahajajo v Zemljini skorji. Najpogosteje se nahaja v štirih oksidativnih stanjih; +V (arzenat), +III (arzenik), 0 (arzen) in -III (arzin). V okolju se pojavlja tako v organski kot anorganski obliki, slednja je za žive organizme bolj toksična kot organska oblika (Sahoo in Mukherjee, 2014). Navadno se nahaja v mineralni obliki kot arzenov trioksid oziroma arzenik. Prisoten je v procesu pridobivanja različnih rud in v pepelu pri izgorevanju premoga. Veliko arzenovih spojin se močno veže v tleh, zato lahko pride do njihovega transporta le v površinskih in podzemnih vodah. Raziskave kažejo, da lahko arzen poveča tveganje za nastanek raka na jetrih, ledvicah, možganih in želodcu, poškoduje kožo, povzroča obolenje ožilja in mnoge druge nevrološke in srčno-žilne bolezni (Wuana in Okieimen, 2011, Sahoo in Mukherjee, 2014). Kabata-Pendias (2011) navaja, da znaša povprečna koncentracija arzena v tleh 6,83 mg/kg, največje dovoljene koncentracije arzena v kmetijskih tleh pa se gibljejo med 15–20 mg/kg suhe snovi tal. Na močno onesnaženih mestih ponekod na Poljskem in Madžarskem koncentracije arzena presegajo 2.000 mg/kg v površinskih tleh, najvišje vrednosti pa so bile izmerjene na Kitajskem, kjer so zabeležili 2.500 mg/kg arzena v onesnaženih tleh (Kabata-Pendias, 2011).

2.2.4. Cink

Cink je naravno prisoten element v tleh, vendar njegove koncentracije naraščajo zaradi delovanja človeka. Cink se v največji meri uporablja za zaščito jekla pred korozijo, kot dodatek pri rudarjenju, sežiganju smeti, izgorevanju premoga in proizvodnji železa. Manjše količine cinka lahko zaidejo v živila, ki so zapakirana v kovinske embalaže ali vodo, ki je shranjena v embalaži obdelani s cinkom, kar je lahko tveganje za zdravje ljudi, pa čeprav ta spada med esencialne elemente, potrebne za normalen človeški razvoj. Zdravstvene težave lahko povzročijo povečane količine cinka v podzemnih vodah v bližini odlagališč nevarnih odpadkov ali težke industrije. Proizvodnja cinka je še vedno v porastu po vsem svetu, to pa pomeni, da ga vedno več konča v okolju. Izpusti kontaminirane vode iz industrijskih obratov so v veliki meri odgovorni za kontaminacijo rek. Posledice so znižan pH vode in akumulacija cinka v ribah, ki živijo v teh vodah. Cink se lahko kopiči skozi prehransko verigo in tako pomeni tudi nevarnost za ljudi. Večina rastlin, ki odvzamejo cink iz tal, propade zaradi prevelike koncentracije elementa, ki se je akumuliral v tleh. Zato lahko cink zavira aktivnost mikroorganizmov, kar privede do upočasnjenega razkroja organske snovi in deževnikov v tleh (Wuana in Okieimen, 2011). V različnih tleh po svetu najdemo povprečno med 60 in 89 mg/kg cinka. Po podatkih, ki jih je zbrala Kabata-Pendias (2011), ima v Evropi povprečno najmanjše koncentracije Danska (7 mg/kg), najvišje pa Italija (89 mg/kg). Najvišje dovoljene koncentracije po svetu variirajo med 100 in 300 mg/kg. V ZDA so v tleh onesnaženih z industrijskimi odpadki izmerili najvišje vrednosti cinka, v višini 80.000 mg/kg.

2.2.5. Kadmij

Kadmij spada med tri najbolj toksične težke kovine, poleg svinca in živega srebra. Najpogosteje se pojavlja v obliki divalentnega iona, ki ne opravlja nobene pomembne biološke funkcije v rastlinah in živih bitjih. Kadmij ima zelo podobne kemične lastnosti s cinkom, ki je pomembno mikrohranilo za živali in rastline. Ravno zaradi te lastnosti je tako strupen, saj lahko zamenja cink in tako povzroči motnje v metabolnem procesu. Kadmij vstopa v človeško telo skozi dve glavni poti; z zaužitjem hrane in s kajenjem tobaka. Kadmij zavira delovanje encimov, ki so odgovorni za reabsorbcijo beljakovin v ledvičnih tubulih (cevkah), kar privede do proteinurije (povečano izločanje beljakovin v urin). Najbolj znan primer zastrupitve s kadmijem se je zgodil v dolini reke Jintsu na Japonskem. Ljudje so se zastrupili z zaužitjem riža, ki so ga namakali s kontaminirano vodo iz rudnika, ki je pridobival svinec, cink in kadmij. Stanje so poimenovali »itai itai« bolezen (v prevodu: auč auč), saj so trpeli hude bolečine zaradi boleznih kosti in odpovedi ledvic (Wuana in Okieimen, 2011).

Največje dovoljene koncentracije kadmija v različnih tleh po svetu so določene med 1 in 5 mg/kg, v povprečju pa znaša 0,41 mg/kg. Najvišje koncentracije kadmija so bile najdene v tleh v bližini metalurške dejavnosti, in sicer v Belgiji (1.781 mg/kg), na Poljskem (270 mg/kg) in v ZDA (1.500 mg/kg) (Kabata-Pendias, 2011).

2.2.6. Baker

Baker spada med esencialna mikrohranila in je nujno potreben za pravilen razvoj organizmov. Rastline potrebujejo baker pri proizvodnji semen, obrambi pred boleznimi in regulaciji vode. V človeškem telesu baker pomaga pri proizvodnji hemoglobina v krvi, vendar lahko povečane koncentracije bakra v telesu povzročijo slabokrvnost, poškodbe jeter in ledvic ter razdraženost želodca in črevesja. Večina raziskav je pokazala, da se baker v okolju hitro stabilizira in močno adsorbira na organsko snov ter tako ne pomeni nevarnosti za organizme (Wuana in Okieimen, 2011). Najvišje dovoljene vrednosti bakra so določene med 20 in 100 mg/kg, povprečno pa se ga v različnih tleh nahaja med 14 in 109 mg/kg. Površinska tla zelo dobro akumulirajo baker, kar je privedlo do kopičenja izjemno visokih koncentracij na mestih onesnaženih z bakrom iz industrijskih virov (4.000 mg/kg) in okoli 1.500 mg/kg bakra iz kmetijskih virov (Kabata-Pendias, 2011).

2.2.7. Živo srebro

Živo srebro spada v isto periodično skupino kot cink in kadmij in je edina tekoča kovina pri standardni temperaturi in tlaku. Največji delež onesnaženja z živim srebrom prispeva izgorevanje premoga. Zastrupitev z živim srebrom lahko povzroči številne bolezni oz. poškodbe pri ljudeh. Povezujejo ga s poškodbami živčnega sistema, okvaro srca, poudarjeno psihomotorično aktivnostjo in rakava obolenja. Neposredno vdihavanje živega srebra ima lahko za posledico bronhitis in bolezni pljuč, kar lahko na koncu privede do respiratorne odpovedi (Tchounwou in sod., 2003). Povprečna vsebnost živega srebra je v različnih tleh po svetu ocenjena na 1,1 mg/kg. Najvišja dovoljena vrednost pa znaša med 0,5 in 5 mg/kg. Največje koncentracije v tleh so našli v bližini rudnikov živega srebra in zlata ter v bližini elektrarn na premog in metalurških obratov. Na Poljskem so na takih mestih ponekod zaznali vrednosti do 7,55 mg/kg, na Kitajskem pa so izmerili celo 100 mg/kg, kar je najvišja izmerjena vsebnost do sedaj (Kabata-Pendias, 2011).

2.2.8. Nikelj

Nikelj je esencialni element, ki se v okolju nahaja v zelo majhnih koncentracijah, vendar lahko v povečani količini povzroča resne zdravstvene posledice. Živali, ki živijo v bližini rafinerij so veliko bolj izpostavljene tveganju za nastanek raka na različnih delih telesa, kot druge živali. Elektrarne in sežigalnice smeti izpuščajo nikelj v zrak, ta pa se nato pomeša s padavinami in pade na tla. Pristane lahko tudi v vodotokih kadar v njih izpuščajo kontaminirano industrijsko vodo. Večina niklja se močno veže na talne delce ali sedimente in tako postane imobiliziran. V bolj kislih tleh postane nikelj spet mobilan in se lahko izluži naprej v podzemne vode. Rastline in živali ga ne akumulirajo, zato ne pride do biomagnifikacije skozi prehransko verigo (Wuana in Okieimen, 2011). Koncentracije niklja v tleh močno variirajo zaradi različnega naravnega ozadja kamnin, vendar lahko določimo povprečje, ki znaša med 13 in 37 mg/kg. Države po svetu so predpisale največje dovoljene koncentracije niklja v višini od 20 do 60 mg/kg. Najvišja izmerjena koncentracija je bila izmerjena v Kanadi in je znašala 26.000 mg/kg tal.

2.3 Pregled stanja onesnaženih tal v Sloveniji

Na območju Slovenije so rudo izkoriščali že v predrimskih časih. V srednjem veku se je začela dejavnost predelave kovin v Litiji, Mežici in Idriji, v 19. stoletju pa je rudarstvo v Sloveniji doživelo pravi razcvet. Skoraj vsi večji rudniki so obratovali do začetka osemdesetih let prejšnjega stoletja, ko so bili sprejeti programi zapiralnih del za vsak rudnik posebej. Intenzivna rudarska in metalurška dejavnost je za sabo pustila posledice, katerih razsežnosti preučujemo še danes.

2.3.1. Zakonska določila glede onesnaženosti tal v Sloveniji







Uredba o ugotavljanju onesnaženosti kmetijskih zemljišč in gozda (Ur. l. RS 6/90) opredeljuje, da so tla onesnažena takrat, kadar vsebujejo toliko škodljivih snovi, da se zmanjša njihova samoočiščevalna sposobnost, poslabšajo fizikalne, kemijske in biotične lastnosti, zavirata ali preprečujeta rast rastlin, onesnažuje podzemne vode oziroma rastline, ali je zaradi škodljivih snovi kako drugače okrnjena rodovitnost tal.

Po Zakonu o varstvu okolja (Ur. l. RS 41/04) onesnaženost tal povzročajo tako imenovane »nevarne snovi«, katerih izvor so nevarni in posebni odpadki, urbane in industrijske emisije v zraku, oporečne namakalne ali poplavne vode, organska in mineralna gnojila, fitofarmaceutvska sredstva ter mulj iz rečnih strug in jezer. Nevarne snovi se po kemijski sestavi delijo na organske in anorganske snovi. Večina organskih onesnažil se v tleh razgradi, anorganska pa so bolj obstojna in se v tleh akumulirajo. V Sloveniji imamo določene različne vrednosti za imisije snovi v tleh, kot so kovine, fluoridi, aromatske spojine, policiklični aromatski ogljikovodiki in mineralna olja, v Uredbi o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (Ur. l. RS 68/96). Normativne vrednosti so določene za 10 kovin: Zn, Pb, Hg, Mo, Ni, Cr, Cu, Ko, As in Cd.

Stanje onesnaženosti tal po tej uredbi določimo z modelom treh vrednosti, namesto z eno predpisano maksimalno vrednostjo. Takšen sistem omogoča zgodnejše ukrepanje, ko tla še niso močno kontaminirana. Te vrednosti so:

- **mejna imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni takšno obremenitev tal, ki še zagotavlja življenjske razmere za rastline in živali, ter pri kateri se ne poslabšuje kakovost podzemne vode in rodovitnost tal. Pri tej vrednosti so učinki ali vplivi na zdravje človeka ali okolje še sprejemljivi;
- **opozorilna imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, ki pomeni pri določenih vrstah rabe tal možnost nastanka škodljivih učinkov ali vplivov na zdravje človeka ali okolje;
- **kritična imisijska vrednost** je gostota posamezne nevarne snovi v tleh, pri kateri onesnažena tla zaradi škodljivih učinkov ali vplivov na človeka in okolje niso primerna za pridelavo rastlin, namenjenih prehrani ljudi ali živali ter za zadrževanje ali filtriranje vode.

Imisija snovi v tleh je gostota posamezne nevarne snovi v tleh in se izraža v mg (miligramih) ali $\mu\text{g kg}^{-1}$ (mikrogramih na kilogram) mase suhih tal.

oznaka	svetlo modra	modra	zelena	rumena	rdeča	vijolična
						
dosežena koncentracija merjene nevarne snovi	pod mejo detekcije uporabljene metode	pod mejo določljivosti uporabljene metode	do mejne imisijske vrednosti	mejna imisijska vrednost do opozorilne vrednosti	opozorilna imisijska vrednost do kritične vrednosti	kritična imisijska vrednost in več
As	<1	<2	<20	≥20	≥30	≥55
Cd	<0,03	<0,1	<1	≥1	≥2	≥12
Co	<1	<2	<20	≥20	≥50	≥240
Cr	<2	<5	<100	≥100	≥150	≥380
Cu	<2	<5	<60	≥60	≥100	≥300
Hg	<0,02	<0,1	<0,8	≥0,8	≥2	≥10
Mo	<0,02	<1	<10	≥10	≥40	≥200
Ni	<2	<5	<50	≥50	≥70	≥210
Pb	<2	<5	<85	≥85	≥100	≥530
Zn	<5	<10	<200	≥200	≥300	≥720

Slika 1: Mejna, opozorilna in kritična imisijska vrednost težkih kovin v mg/kg suhih tal.

Vir: Zupan in sod., 2008.

2.3.2. Povzetek rezultatov projekta Raziskave onesnaženosti tal Slovenije

S projektom Raziskave onesnaženosti tal Slovenije (ROTS), ki poteka od leta 1999, se v Sloveniji redno izvaja monitoring kakovosti tal po vsej državi. Poleg ugotavljanja vsebnosti nevarnih snovi v tleh, ROTs vključuje tudi ugotavljanje morfoloških, kemijskih in fizikalnih lastnosti tal. Najpomembnejši parametri, ki jih projekt vključuje, so pH tal, delež gline in organske snovi ter kationska izmenjalna kapaciteta (KIK), saj vplivajo na vezavo snovi na talne delce, dostopnost za organizme in mobilnost v talnem profilu. (Zupan in sod., 2008).

V ROTs so nevarne snovi v tleh razdelili na organske in anorganske snovi. Za nas so bolj pomembne anorganske, saj med drugim vključujejo 10 kovin, ki so najpogosteje najdene na slovenskih tleh. Za vsako izmed njih so ugotavljali povprečno koncentracijo v treh slojih tal. Zgornji sloj, ki meri od 0–5 cm, se imenuje površinski sloj, od 5–20 cm je podpovršinski sloj, posebej pa so vzorčili tudi obdelovalni sloj oz. vzorec tal na obdelovalnih površinah na globini 0–20 cm. Ob preseženi mejni vrednosti določene kovine v površinskem vzorcu, lahko sklepamo, da gre za atmosferski depozit antropogena izvora; presežene vrednosti kovine v podpovršinskem vzorcu nakazujejo, da gre za naravno ozadje kamnin, vzorec obdelovalnih tal pa nakazuje na izvor kovine iz kmetijske dejavnosti. V naslednjih tabelah so predstavljeni statistični kazalci koncentracij posameznih kovin. Podatki pobarvani z rumeno barvo opozarjajo na odstopanje od mejne vrednosti, z rdečo so obarvane številke, ki nakazujejo opozorilno vrednost, z vijolično barvo pa so predstavljene kritične vrednosti koncentracij posameznih elementov.

2.3.3. Arzen

V letih med 1989 in 2007 je bilo odvzetih 285 vzorcev v površinskem sloju, 202 v podpovršinskem sloju in 72 na obdelovalnih tleh. Povprečne vrednosti arzena sicer ne presegajo mejne imisijske vrednosti (20 mg/kg), vendar so Zupan in sod. (2008) ugotovili presežene opozorilne vrednosti (30 mg/kg) v Jesenicah, Kostanjevici, Ilirski Bistrici, Trbovljah in Zagorju ob Savi, kritične imisijske vrednosti (55 mg/kg) pa v Šmartnem na Pohorju in v Vojniku. Ti podatki so pridobljeni iz spletne aplikacije Kakovost tal. (<http://gis.arso.gov.si/apigis/tla/>).

Preglednica 1: Statistični kazalci vsebnosti As v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.

Arzen (As)			
Globina (cm)	0–5	5–20	0–20
Število vzorcev	285	202	72
Št. meritev nad mejo detekcije	285	202	72
Povprečje	12,3	14,9	11,2
Standardni odklon	9,4	12	4,6
Minimum	1,0	1,7	0,7
Maksimum	85,0	115,0	24,3
Mediana	10,2	12,5	11,1
Mediana (Pirc in Šajn, 1994)	15		

Vir: povzeto po Zupan in sod., 2008.

2.3.4. Kadmij

V obdobju meritev ROTS so strokovnjaki odvzeli 243 vzorcev površinskega sloja, 208 vzorcev podpovršinskega sloja in 72 vzorcev obdelovalnega sloja. Povprečje vsebnosti kadmija v površinskem vzorcu znaša 1,14 mg/kg, kar presega mejno imisijsko vrednost (1 mg/kg). Ta podatek potrjuje antropogeni izvor kadmija v tleh. Kot je razvidno iz aplikacije Kakovost tal, je bila največkrat presežena opozorilna vrednost na območju Celja.

Preglednica 2: Statistični kazalci vsebnosti Cd v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.

Kadmij (Cd)			
Globina (cm)	0–5	5–20	0–20
Št. vzorcev	243	208	72
Št. meritev nad mejo detekcije	243	208	72
Povprečje	1,14	0,88	0,5
Standardni odklon	1,43	1,05	0,5
Minimum	0,14	0,09	0,09
Maksimum	10,10	8,70	2,59
Mediana	0,62	0,48	0,32
Mediana (Pirc in Šajn, 1994)	0,5		

Vir: povzeto po Zupan in sod., 2008.

2.3.5. Kobalt

Od 255 odvzetih vzorcev v površinskem sloju tal, je bila mejna vrednost kobalta presežena v 53 vzorcih (21 %), od 247 vzorcev iz podpovršinskega sloja pa je bila mejna vrednost

presežena v kar 59 vzorcih (24 %). Ta podatek nakazuje na dejstvo, da je vzrok za povišane koncentracije po vsej verjetnosti v naravnem ozadju kamnin.

Preglednica 3: Statistični kazalci vsebnosti Co v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.

Kobalt (Co)			
Globina (cm)	0–5	5–20	0–20
Št. vzorcev	255	247	72
Št. meritev nad mejo detekcije	255	247	72
Povprečje	14,3	15,6	14,1
Standardni odklon	7,2	8,3	5,6
Minimum	0,97	0,66	3,04
Maksimum	44,0	52,0	28,9
Mediana	13,9	14,3	13,0
Mediana (Pirc in Šajn, 1994)	/		

Vir: povzeto po Zupan in sod., 2008.

2.3.6. Krom

Meritve ROTS prikazujejo, da se koncentracije kroma v površinskih vzorcih gibajo med 4,8 in 260 mg/kg, v podpovršinskih vzorcih pa med 12 in 200 mg/kg (povprečje 65,2), kar nakazuje, da prevladuje naravno ozadje kamnin. V obdelovalnih tleh se koncentracije gibajo med 15 in 174 mg/kg, iz česar lahko sklepamo, da kmetijstvo ni vzrok onesnaževanja s kromom. Presežene opozorilne imisijske vrednosti kroma so izmerili v okolici Slovenske Bistrice, Postojne, Pivke in Kostanjevice.

Preglednica 4: Statistični kazalci vsebnosti Cr v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/suhih tal.

Krom (Cr)			
Globina (cm)	0–5	5–20	0–20
Št. vzorcev	288	247	72
Št. meritev nad mejo detekcije	288	247	72
Povprečje	56,6	65,2	55,2
Standardni odklon	31,8	32,2	29,5
Minimum	4,8	12,0	15,0
Maksimum	260	200	174
Mediana	51	61	47
Mediana (Pirc in Šajn, 1994)	42,5		

Vir: povzeto po Zupan in sod., 2008.

2.3.7. Baker

Mejna imisijska vrednost za baker znaša 60 mg/kg. Slovensko povprečje v vseh treh slojih znaša približno 30 mg/kg, kar ne predstavlja nevarnih vplivov na okolje in ljudi. Opozorilno vrednost največkrat presega na tleh, ki so namenjena sadjarstvu in vinogradništvu, saj se tu najpogosteje uporabljajo pripravki iz bakra (Bizeljsko, Slovenska Bistrica, Kozje).

Preglednica 5: Statistični kazalci vsebnosti Cu v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.

Baker (Cu)			
Globina (cm)	0–5	5–20	0–20
Št. vzorcev	288	247	72

Št. meritev nad mejo detekcije	288	247	72
Povprečje	30,7	30,3	32,2
Standardni odklon	18,7	16,6	23,4
Minimum	2,2	4,3	9,1
Maksimum	151	151,7	137
Mediana	26,3	27,0	25,0
Mediana (Pirc in Šajn, 1994)	23,5		

Vir: povzeto po Zupan in sod., 2008.

2.3.8. Živo srebro

Po podatkih ROTS znašajo povprečne koncentracije živega srebra od 0,12 do 0,26 mg/kg, kar je pod mejo določljivosti uporabljene metode. Opozorilna imisijska vrednost (2 mg/kg) je bila pretežno zabeležena v vzorcih odvzetih v bližini reke Soče (Tolmin, Kanal, Reka), v letu 2008 pa so bili odvzeti vzorci živega srebra v okolici Idrije, ki so krepko presegli kritično imisijsko vrednost 10 mg/kg, saj so vsebovali 140 mg/kg suhih tal (Aplikacija Kakovost tal, 2015).

Preglednica 6: Statistični kazalci vsebnosti Hg v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.

Živo srebro (Hg)			
Globina (cm)	0–5	5–20	0–20
Št. vzorcev	263	194	72
Št. meritev nad mejo detekcije	262	194	72
Povprečje	0,26	0,22	0,12
Standardni odklon	0,39	0,50	0,06
Minimum	0,03	0,05	0,04
Maksimum	5,50	6,30	0,39
Mediana	0,17	0,13	0,10
Mediana (Pirc in Šajn, 1994)	0,16		

Vir: povzeto po Zupan in sod., 2008.

2.3.9. Molibden

Od 207 vzorcev odvzetih v površinskem sloju je bila mejna imisijska vrednost (10 mg/kg) presežena v 4 vzorcih (3 %), od 199 vzorcev odvzetih v podpovršinskem sloju pa je bila mejna vrednost presežena v 8 (4 %). Opozorilna vrednost (40 mg/kg) ni bila presežena v nobenem vzorcu, vendar so le malo nižjo (39 mg/kg) izmerili v podpovršinskem sloju, kar nakazuje na naravni izvor kovine.

Preglednica 7: Statistični kazalci vsebnosti Mo v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.

Molibden (Mo)			
Globina (cm)	0–5	5–20	0–20
Št. vzorcev	207	199	72
Št. meritev nad mejo detekcije	202	194	72
Povprečje	1,99	2,08	1,10
Standardni odklon	2,96	3,87	1,27
Minimum	0,17	0,17	0,24
Maksimum	28	39	8,7
Mediana	1,00	1,00	1,00
Mediana (Pirc in Šajn, 1994)	/		

Vir: povzeto po Zupan in sod., 2008.

2.3.9. Nikelj

Slovensko povprečje niklja se gibata med 36,8 in 41,2 mg/kg, kar je pod mejno imisijsko vrednostjo, ki znaša 50 mg/kg. Opozorilna vrednost je bila največkrat presežena v podpovršinskem sloju na območju Kopra in Gorice, kjer prevladuje kamninska osnova fliš (Zupan in sod., 2008). Po zaključku ROTS so bili odvzeti vzorci v Slovenski Bistrici, ki so krepko prekoračili kritično opozorilno vrednost (210 mg/kg), saj so vsebovali 890 mg/kg Ni (aplikacija Kakovost tal, 2015).

Preglednica 8: Statistični kazalci vsebnosti Ni v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.

Nikelj (Ni)			
Globina (cm)	0–5	5–20	0–20
Št. vzorcev	288	248	72
Št. meritev nad mejo detekcije	288	248	72
Povprečje	36,8	41,2	37,0
Standardni odklon	26,8	29,8	21,6
Minimum	3,2	3,8	12,4
Maksimum	182	205	139
Mediana	29,2	32,5	31,9
Mediana (Pirc in Šajn, 1994)	31		

Vir: povzeto po Zupan in sod., 2008.

2.3.10. Svinec

Koncentracije svinca v površinskem sloju tal se gibajo med 13 in 2050 mg/kg, kar nakazuje na antropogen izvor Pb v tleh. Poleg niklja in kadmija, spada med element, ki največkrat presega opozorilno vrednost (100 mg/kg) snovi v tleh. Opozorilne vrednosti so največkrat presežene v mestnih središčih in v okolici železarn (Štore, Jesenice). Kritična vrednost (530 mg/kg) je bila presežena v vzorcih odvzetih na območju Mežiške doline (560–2000 mg/kg) in Jesenic (1.160 mg/kg) (aplikacija Kakovost tal, 2015).

Preglednica 9: Statistični kazalci vsebnosti Pb v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.

Svinec (Pb)			
Globina (cm)	0–5	5–20	0–20
Št. vzorcev	288	253	72
Št. meritev nad mejo detekcije	288	253	72
Povprečje	73	44	36
Standardni odklon	185	53	26
Minimum	13	3	8
Maksimum	2050	770	160
Mediana	42	37	30
Mediana (Pirc in Šajn, 1994)	34		

Vir: povzeto po Zupan in sod., 2008.

2.3.11. Cink

V podpovršinskem sloju tal se koncentracije cinka gibajo med 16 in 1.060 mg/kg, v površinskem pa med 2,4 in 1.569 mg/kg, kar nakazuje, da gre za antropogen izvor. Opozorilna vrednost (300 mg/kg) je največkrat presežena v obdelovalnih tleh na območju Maribora in Celja, vendar je treba poudariti, da gre večinoma za bližino industrijskih območij. Kritična

imisijska vrednost (720 mg/kg) je prav tako največkrat presežena v okolici večjih mest (Celje, Maribor, Jesenice) (Zupan in sod., 2008 in aplikacija Kakovost tal, 2015).

Preglednica 10: Statistični kazalci vsebnosti Zn v vzorcih iz obdobja 1989–2007. Koncentracije so izražene v mg/kg suhih tal.

Cink (Zn)			
Globina (cm)	0–5	5–20	0–20
Št. vzorcev	288	253	72
Št. meritev nad mejo detekcije	288	253	72
Povprečje	129	104	115
Standardni odklon	141	74	104
Minimum	2,4	16	21
Maksimum	1569	1060	660
Mediana	99	95	88
Mediana (Pirc in Šajn, 1994)	77,5		

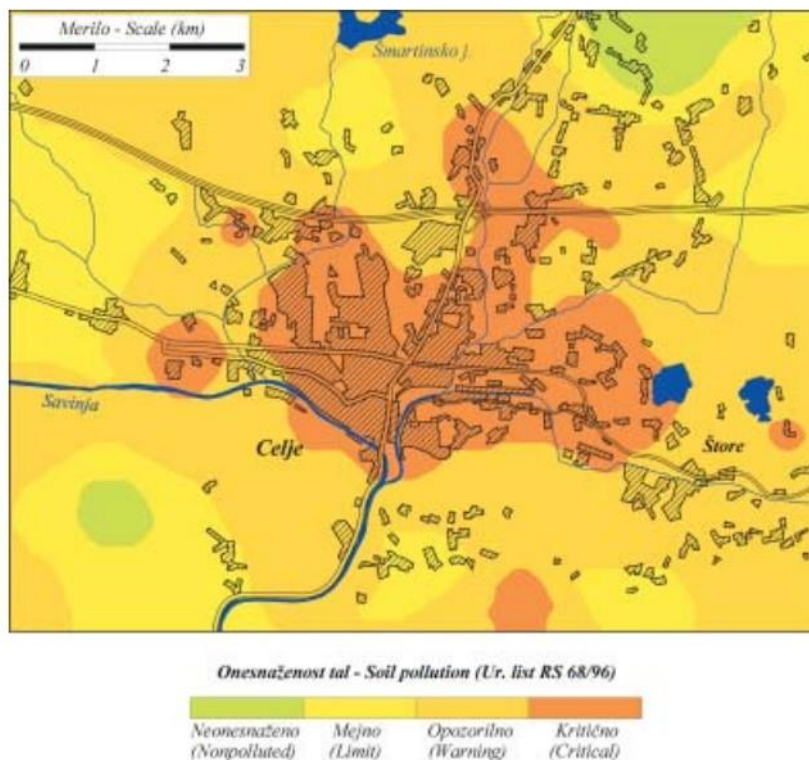
Vir: povzeto po Zupan in sod., 2008.

2.4 Kraji s povišanimi koncentracijami težkih kovin iz antropogenih virov

V Poročilu o okolju v Sloveniji 2009 (ARSO, 2010) so povzeli ugotovitve projekta Raziskave onesnaženosti tal Slovenije z ugotovitvijo, da tla v Sloveniji po večini niso močno onesnažena razen z nekaj izjemami. Najpogosteje se pojavljajo povišane koncentracije kadmija in svinca, opozorilne in kritične vrednosti kovin pa so največkrat presežene v krajih z dolgo zgodovino metalurške dejavnosti in rudarjenja ter taljenja rude. Med najbolj onesnažena območja tal v Sloveniji spadajo Mežiška dolina, Celjska kotlina in okolica Jesenic ter Idrije (ARSO, 2010).

2.4.1. Celje

Prve vzorce tal na Celjskem območju so leta 1989 odvzeli Lobnik in sod. (Lobnik in sod., 2010) in ugotovili povišane vrednosti kadmija, svinca in cinka, ponekod pa tudi arzena in niklja. Izračunali so povprečne vrednosti nekaterih elementov v zgornjem sloju tal na območju stare občine Celje. Opozorilno imisijsko vrednost so presegli Cd (povprečje 2,5 mg/kg), Zn (povprečje 337 mg/kg) in Pb (povprečje 99,5 mg/kg). Drugi elementi (Cu, Ni, Cr, As, Hg) niso presegli mejne vrednosti v tleh (Lobnik in sod., 2010).



Slika 2: Območja mejno, opozorilno in kritično onesnaženih tal na Celjskem.

Vir: Šajn in Gosar, 2004.

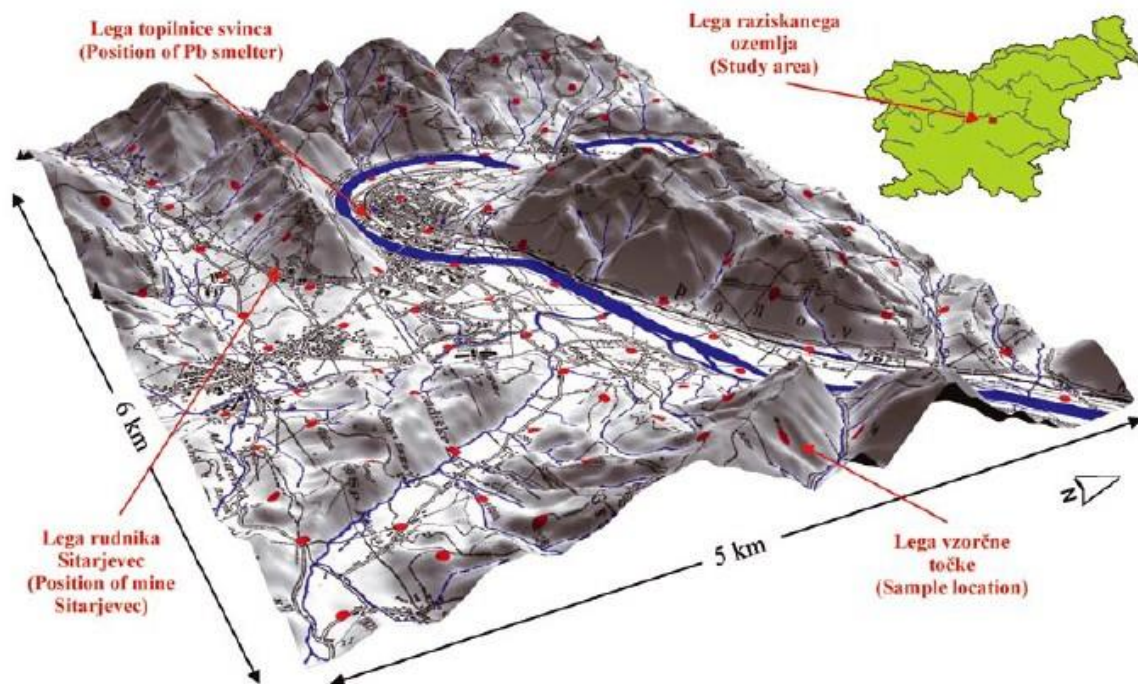
Šajn (2001 v Šajn in Gosar, 2004) je dobro desetletje za Lobnikom preučeval onesnaženost širšega območja Celja. Zastavil si je območje veliko 92 km² na katerem je odvzel 97 vzorcev tal. Ugotovil je, da je večina (78 %) vsega območja obremenjena s težkimi kovinami. Kritično onesnažena tla so se nahajala v skoraj vsem mestnem središču, kjer sta največkrat preseгла kritično vrednost cink in kadmij. Povprečne vrednosti cinka so bile okoli 1.185 mg/kg (kritična vrednost 720 mg/kg), kadmija pa 6,1 mg/kg (kritična vrednost 12 mg/kg). Za povečane vrednosti težkih kovin je v največji meri krivo delovanje Cinkarne Celje do leta 1970, velik delež pa pripomore tudi železarna Štore in majhna kurišča ter promet (Šajn in Gosar, 2004).

2.4.2. Litija

»Litijsko rudišče ali Sitarjevec, kot so ga nekateri imenovali, spada med naša večja rudna nahajališča, naselje Litija pa je najbrž najstarejše slovensko rudarsko mesto.« (Mlakar, 1994). V rudniku Sitarjevec so kopali predvsem svinec, živo srebro, srebro, železo in barit. Ravno zaradi naravnih danosti se je na tem mestu odvila bogata zgodovina rudarjenja, ki še danes pušča okoljske posledice.

Šajn in Gosar (2007) sta leta 2004 raziskovala stopnjo onesnaženosti tal v Litiji na območju velikem približno 30 km². Odvzela sta 240 vzorcev tal na 120 lokacijah. Kritične vrednosti težkih kovin so bile presežene predvsem na hribu Sitarjevec in v okolici nekdanje topilnice, kar je posledica pridobivanja in predelave kovinskih rud v preteklosti. Kritične vrednosti v površinskem sloju so bile presežene za arzen (78 mg/kg) in svinec (790 mg/kg), opozorilne vrednosti pa za cink (420 mg/kg), krom (160 mg/kg) in živo srebro (6 mg/kg). Presežene opozorilne vrednosti za krom (150 mg/kg) so po vsej verjetnosti posledica delovanja Industrije

usnja Vrhnika, ki je imela na tem območju del svoje proizvodnje in tudi odlagališče odpadkov (Šajn in Gosar, 2007).

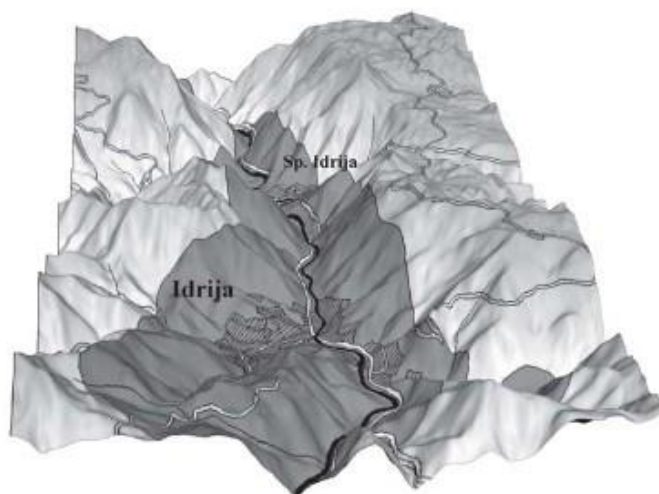


Slika 3: Lega raziskanega območja z lokacijami vzorčenja.

Vir: Šajn in Gosar, 2007.

2.4.3. Idrija

V času delovanja je bil Idrijski rudnik drugi največji rudnik živega srebra na svetu, takoj za Almadenom v Španiji, ki velja za največjo geokemično anomalijo živega srebra na Zemljinem površju. Pol tisočletja intenzivnega rudarjenja v Idriji je za sabo pustilo močno onesnaženo okolje (Gosar in Teršič, 2012).



Slika 4: Območje kritično onesnaženih tal (pretežno) z živim srebrom na Idrijskem.

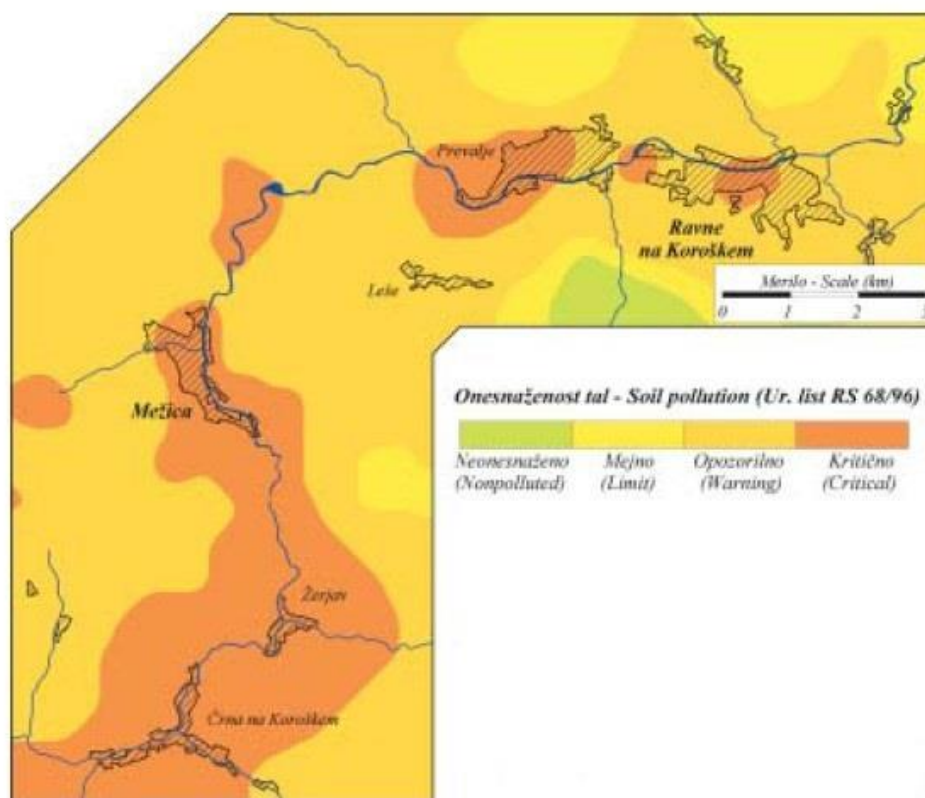
Vir: Gosar in Šajn, 2005.

Gosar in sod. (2006) navajajo, da je bilo med letoma 2000 in 2001 odvzetih 100 vzorcev tal na območju 160 km². Na območju Idrije in Spodnje Idrije ter doline reke Idrijce med mestoma so zaznali najvišjo mediano na celotnem raziskovanem območju (47 mg/kg), kar krepko presega kritično imisijsko vrednost, ki znaša 10 mg/kg tal. Opozorilna vrednost (2 mg/kg) je bila presežena v bližnji okolici obeh mest in je znašala 3,2 mg/kg. Kritična vrednost je bila presežena na 19 km² območja, z najvišjimi izmerjenimi koncentracijami v dolini Idrijce v bližini topilniškega dimnika. Različni viri (Gosar in sod., 1997 in Biester in sod., 2000 v Gosar in Šajn, 2005) navajajo, da so od konca 19. stol. pa vse do leta 1977 žgalniške ostanke odlagali neposredno v Idrijco, ki je ob hudourniških vodah material odnesla naprej v Sočo, ta pa na koncu v Jadransko morje. Posledično je na poplavnih ravninah obeh rek močno povišana vsebnost živega srebra, ki do sedaj ni vidno upadla. Po ocenah Širce in sod. (1999 v Gosar in Šajn, 2005) naj bi Soča posredno prinesla v Tržaški zaliv okoli 1.500 kg živega srebra na leto. V več kot 500 letih rudniške dejavnosti v Idriji, naj bi se med procesom pridobivanja živosrebrove rude v okolju izgubilo kar 38.000 ton živega srebra (Budkovič in sod., 2003).

2.4.4. Mežiška dolina

Fux in Gosar (2007) sta opravili raziskavo onesnaženosti sedimentov Meže in njenih pritokov s težkimi kovinami, predvsem svincem. Odvzeli sta vzorce sedimentov na 24 lokacijah, od Meže v zgornjem toku do Mežice na razdalji 1 km, nato pa do izliva Meže v Dravo na vsakih 10 km. Zaradi nekdanje predelave rude, so bile na širšem območju med Mežico in Prevaljami, izmerjene najvišje vsebnosti Pb in Zn v sedimentih Meže. Povprečne vrednosti Pb se gibajo pri 2.000 mg/kg (kritična imisijska vrednost 530 mg/kg), najvišja vrednost pa je bila zaznana v sedimentu Helenskega potoka (19.300 mg/kg). Povprečje za Zn znaša 2.378 mg/kg (kritična vrednost 720 mg/kg), najvišja izmerjena vrednost v sedimentu Meže je bila ugotovljena pri Ravnah na Koroškem (3.500 mg/kg), v Helenskem potoku pa celo 37.900 mg/kg. Poleg Pb in Zn, kritično vsebnost presega tudi povprečna vrednost Cd (13,86 mg/kg). Povprečne vrednosti Mo (41,73 mg/kg) presegajo opozorilne imisijske vrednosti (40 mg/kg), povprečne vrednosti As pa so pod mejno vrednostjo, le v sedimentih Helenskega potoka presegajo kritično vrednost (55 mg/kg) in znašajo 59 mg/kg. Koncentracije Co, Cr Cu in Ni so po večini nizke, močno pa poskočijo v bližini Železarne Ravne in do izliva v Dravo le počasi upadajo.

Glavni viri onesnaženja tal in sedimentov na tem območju so rudarjenje v Mežici in pridobivanje svinca v Žerjavu. Nezanemarljiv delež onesnaženja je prispevala tudi železarska industrija v Prevaljah in kasneje v Ravnah na Koroškem (Gosar in Šajn, 2005). Kljub sanacijskim ukrepom, se stopnja onesnaženosti v Mežiški dolini zelo počasi znižuje (Fux in Gosar, 2007).



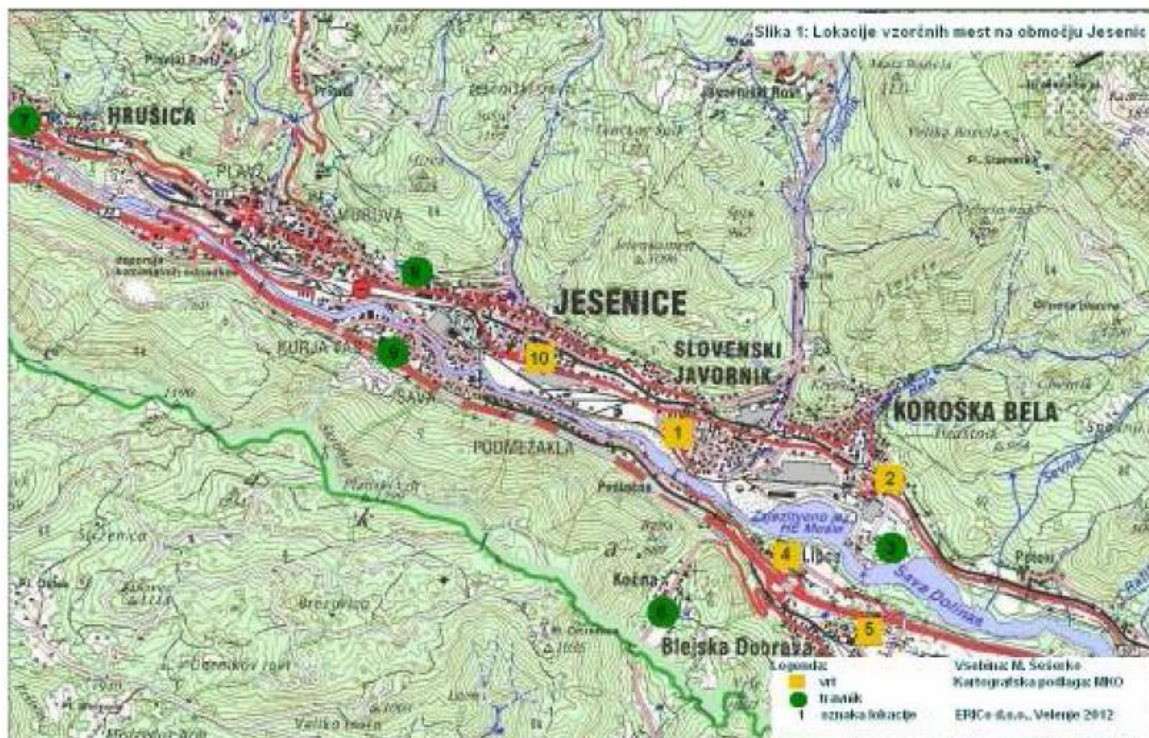
Slika 5: Območja mejno, opozorilno in kritično onesnaženih tal v Mežiški dolini.

Vir: Šajn in Gosar, 2004.

2.4.5. Jesenice

Šajn in Gosar (2004) navajata, da je Šajn s sodelavci (1999) na območju Jesenic (113 km²) na 44 lokacijah odvzel 122 vzorcev tal v različnih slojih. Ugotovili so presežene opozorilne vrednosti na 97,1 km² ter kritične na 13,2 km². Kritično vrednost presegata predvsem Pb (max 1.866 mg/kg) in Zn (max 1.480 mg/kg), opozorilno pa tudi Hg in Cd.

V letu 2012 je bila opravljena raziskava onesnaženosti tal s težkimi kovinami na 10 lokacijah obdelovalnih površin (vrtovi in travniki) na območju Jesenic (Kugonič in sod., 2012). V vseh vzorcih odvzetih na vrtovih so ugotovili presežene opozorilne vrednosti za Pb (100 mg/kg), z najvišjo izmerjeno koncentracijo 410 mg/kg v Slovenskem Javorniku. Presežene opozorilne vrednosti so bile izmerjene še za Cu, Cd in Zn, najvišja zabeležena vrednost za slednjega je znašala 364 mg/kg v Koroški Beli. Kritične vrednosti so bile presežene za Cr (442 mg/kg), Ni (254 mg/kg) in Zn (795 mg/kg). Najbolj obremenjeni lokaciji s cinkom sta Slovenski Javornik in Ulica Viktorja Kejžarja, obenem pa so na teh mestih presežene še opozorilne vrednosti za Ni, Cd, Cr, Cu in Pb (Kugonič in sod., 2012).



Slika 6: Lokacije vzorčenja tal na območju Jesenic.

Vir: Kugonič in sod., 2012.

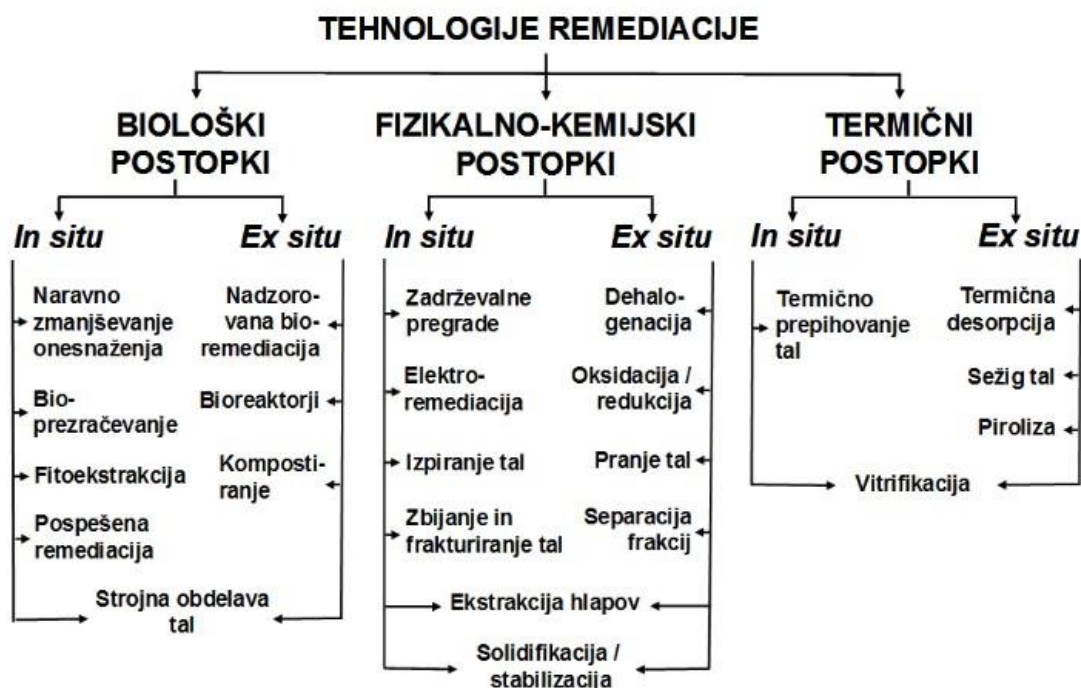
Glavni vir onesnaženja je železarska industrija, promet in posamezna drobna kurišča. Na razširjanje onesnaženosti vplivajo tudi geografske značilnosti (ozka alpska dolina) in slabe klimatske razmere z neugodnimi vetrovi (Šajin in Gosar, 2004).

2.5 Pregled najpomembnejših pristopov preprečevanja širjenja in odstranjevanja težkih kovin iz tal

Leštan (2010) opredeljuje remediacije tal kot tehnološke postopke, ki prispevajo k zmanjšanju koncentracij ali dostopnosti onesnažil v tleh in okolju, do takšne mere, ko postane tveganje za ljudi in okolje sprejemljivo. Tehnologije remediacije tal lahko delimo na fizikalno-kemijske, biološke in termične postopke.

Remediacija s težkimi kovinami onesnaženih tal vključuje postopke s katerimi zmanjšamo:

- 1) dosegljivost in mobilnost kovin:
 - povečevanje vrednosti pH tal (apnenje),
 - dodajanje absorbentov (glina) in netopnih soli (fosfati),
 - vitrifikacija (zastekljevanje tal),
 - stabilizacija s hidravličnimi vezivi;
- 2) postopke odstranjevanja kovin iz tal:
 - separacija drobnih frakcij tal (flotacija, separacija v hidrociklonu),
 - fitoekstrakcija (rastlinski odzvem kovin iz tal),
 - pranje tal z raztopinami soli, detergenti, kislinami ali kovinskimi ligandi. (Leštan, 2010).



Slika 7: Tehnologije remediacije onesnaženih tal.

Vir: Leštan, 2010.

»Glavni namen kateregakoli pristopa remediacije tal, je ustvariti končno rešitev, ki bo obvarovala zdravje ljudi in okolja« (Martin in Ruby, 2004 v Wuana in Okieimen, 2011). Izbrana vrsta remediacije mora zmanjšati biodostopnost težkih kovin, obenem pa mora dokazati, da bo zmanjšana biodostopnost dolgoročne narave. Izbira vrste remediacije je odvisna predvsem od fizične in kemične oblike težke kovine v tleh, pa tudi od fizičnih karakteristik onesnaženega mesta in stopnje onesnaženosti. Nato je potrebno določiti koncentracijo, tip in distribucijo kovine, da se lahko določi ciljno vrednost za vsako posamezno kovino v tleh. Na izbiro in uporabnost remediacije vplivajo tudi cena, dolgoročna učinkovitost, komercialna dostopnost, splošno odobravanje javnosti, uporabnost pri visokih koncentracijah onesnaženja, uporabnost pri mešanih onesnažilih, stopnja zmanjšanja toksičnosti, stopnja zmanjšanja mobilnosti in stopnja zmanjšanja količine onesnažil (Wuana in Okieimen, 2011).

V grobem lahko ločimo načine odstranjevanja težkih kovin iz tal na dva dela, in sicer na »ex situ« tehnike, kar pomeni izkop in odvoz zemljine ter na »in situ« tehnike, ki potekajo na mestu onesnaženja. Te vključujejo spiranje ali izluževanje tal, elektro-kemijske metode čiščenja, prekrivanje kontaminiranih tal s čisto zemljo in fitoremediacijo (Wuana in Okieimen, 2011).

Ena izmed klasifikacij (kot je prikazano v tabeli 11) razdeljuje tehnologije remediacije s težkimi kovinami onesnaženih tal v 5 splošnih kategorij: izolacija, imobilizacija, zmanjševanje stopnje toksičnosti, fizična separacija in ekstrakcija. V praksi se navadno uporabita dve ali več različnih tehnologij skupaj, za boljše ekonomsko učinkovitost.

Preglednica 11: Tehnologije remediacije s težkimi kovinami onesnaženih tal.

Kategorija	Remediacijske tehnologije
Izolacija	Omejevanje, zadrževalne pregrade
Imobilizacija	Solidifikacija/stabilizacija, vitrifikacija, kemična obdelava
Zmanjšanje toksičnosti in/ali mobilnosti	Kemična obdelava, biološka obdelava, bioakumulacija, fitoremediacija, bioizluževanje, biokemični procesi
Fizična separacija	
Ekstrakcija	Spiranje tal, elektro-kemijske metode čiščenja

Vir: povzeto po Wuana in Okieimen, 2011.

Med najpomembnejše pristope preprečevanja širjenja in odstranjevanja težkih kovin iz tal sodijo predvsem imobilizacijske tehnike, spiranje tal in fitoremediacija, zato jih bomo podrobneje predstavili na naslednjih straneh.

2.5.1. Imobilizacijske tehnike

Namen imobilizacijskih tehnik je zmanjšanje mobilnosti in toksičnosti kovin v tleh s pomočjo organskih in anorganskih dodatkov. Glavna naloga teh dodatkov je spremeniti mobilne oblike kovin v geokemično bolj stabilne oblike s pomočjo sorbcije, obarjanja in tvorbe kompleksov. Najpogosteje se uporabljajo cement, glina, fosfati, minerali, mikrobi in kompost (Wuana in Okieimen, 2011).

2.5.1.1. Solidifikacija/stabilizacija

V procesu solidifikacije se onesnaženi zemljini dodaja vezivna sredstva, ki zagotovijo stabilnost oziroma zadrževanje onesnažil v trdnem materialu. Glavna načina solidifikacije sta vmešavanje in vbrizgavanje remediacijskih sredstev v tla. Navadno se dodajajo sredstva organskega ali anorganskega izvora, včasih pa kombinacija obojega. Najpogosteje uporabljena organska vezivna sredstva so bitumen, kompost in gnoj, anorganska pa oglje, železovi ali manganovi oksidi, kalcijev karbonat, zeoliti, elektrolitski pepel, žindra iz plavžev, cement in glina (Wuana in Okieimen, 2011). Leštan (2002) navaja, da lahko tla, onesnažena s težkimi kovinami, obdelamo tudi z apnom, s katerim zvišamo pH tal. To povzroči zmanjšanje sproščanja v talno raztopino in posledično manjšo biološko dostopnost, kar lahko zmanjša prehajanje težkih kovin iz tal v prehranjevalno verigo. Smiselnost uporabe stabilizacije tal je odvisna predvsem od kemične sestave onesnažene zemljine, količine prisotne vode in temperature tal. Ti dejavniki lahko zavirajo vezavo onesnažila na vezivno sredstvo in upočasnijo proces remediacije (Wuana in Okieimen, 2011).

2.5.1.2. Vitrifikacija

Vitrifikacija je proces močnega segrevanja (1.600–2.000 C°) onesnaženega materiala do te mere, da postekleni in nastane trdna snov pretežno silikatne sestave. To dosežemo tako, da v tla, ki so slab prevodnik, namestimo elektrode pod visoko električno napetostjo, ki povzročijo taljenje in zastekljevanje tal. Lahko pride tudi do izhlapevanja hlapnih kovin (živo srebro) in organskih onesnažil, ki jih je treba zajeti in nadalje obdelati. Zastekljeni odpadki se

lahko ponovno uporabijo kot posamezni agregati v različnih panogah (gradbeništvo) (Leštan, 2002 in Wuana in Okieimen, 2011).

2.5.1.3. Spiranje tal

Spiranje tal se v osnovi uporablja za zmanjševanje količine odpadnega materiala. Lahko se uporablja na samem mestu onesnaženja, večinoma pa onesnažen material izkopljejo in ga nadalje obdelajo na drugi lokaciji (ex situ). Spiranje tal lahko razdelimo na dva dela, in sicer fizično spiranje in kemično spiranje tal. Proces se odvija v dveh delih; najprej pride do postopka fizične separacije delcev z največjo vsebnostjo onesnažil, tej sledi kemična ekstrakcija, kjer se onesnažila v vodni raztopini ločijo od talnih delcev in nato obarijo na trdni nosilec. Frakcije ločenih onesnažil nato končajo na odlagališčih nevarnih odpadkov ali pa jih dodatno kemično, toplotno ali biološko obdelajo. Granulirana frakcija, ki ostane, se lahko reciklira na mestu onesnaženja ali pa se odloži kot nenevarni odpadek.

Postopek spiranja tal se relativno pogosto uporablja v remediaciji onesnaženih tal, saj učinkovito in relativno hitro odstrani onesnažila. Slaba stran spiranja so lahko visoki stroški izkopavanja zemlje in njen transport, kadar gre za velika onesnažena območja. V sklopu spiranja tal trenutno prevladujejo naslednji procesi: izpiranje tal, ekstrakcija težkih kovin iz blata v reaktorjih, izpiranje kopic in elektroremediacija.

Spiranje tal je uspešno takrat, ko očiščena frakcija znaša od 20–30% prvotne mase tal, razen v primerih, ko je odlaganje frakcije zelo drago ali je odlagališče nevarnih odpadkov zelo oddaljeno. V takem primeru se za uspešno spiranje tal smatra že 50 % zmanjšanje volumna prvotne mase tal. Zaradi stroškovne učinkovitosti se fizična separacija uporablja večinoma le pri peščenih tleh, ki vsebujejo do največ 35 % gline, medtem ko delež gline ni ovira pri kemični ekstrakciji, saj se le-ta prav tako izluži v kemični raztopini.

Obstajata dve vrsti čistilnih naprav za spiranje tal; fiksni/centralizirani centri čistilnih naprav, kamor je treba kontaminirano zemljo pripeljati in nato obdelati ter mobilne enote čistilnih naprav, ki opravijo proces remediacije na samem mestu onesnaženja. Transport mobilne enote je ogromen strošek pri remediaciji, vendar je le-ta upravičen, kadar je potrebno očistiti zelo velike površine oz. volumen kontaminirane zemlje, saj s tem odpade transport čistih tal na mesto onesnaženja (Wuana in Okieimen, 2011).

2.5.1.4. Fizično spiranje tal ali separacija

Pri fizičnem spiranju oz. separaciji izkoriščamo različne fizikalne lastnosti onesnaženih in neonesnaženih delcev tal. Posamezne frakcije lahko ločimo zaradi razlik v velikosti delcev, specifične teže in s tem hitrosti usedanja, razlik v kemičnih in magnetnih lastnosti itd. V procesu se lahko uporablja standardna oprema, ki jo uporabljajo v rudarski industriji.

2.5.1.5. Kemično spiranje tal

Proces deluje tako, da se tla z vezanimi onesnažili potopi v raztopino z različnimi kemičnimi dodatki. V vodno raztopino se navadno dodajajo kisline, alkalije, topila in površinsko aktivne snovi. Po zaključeni kemični reakciji, se očiščene delce loči od raztopine, iz raztopine pa se lahko na koncu odstranijo preostala onesnažila s sorbcijo na aktivno oglje, z ionsko izmenjavo ali drugim načinom odstranjevanja kovinskih ionov iz vodne raztopine. Zaradi močnih kemijskih vezi med kovinami in tlemi, je lahko kemična ekstrakcija z raztapljanjem kovin težavna. Potrebno je izbrati topila, ki lahko raztapljajo velike količine kovin, ne da bi pri tem spremenila naravne lastnosti tal.

2.5.2. Fitoremediacija

Fitoremediacija je proces, ki v največji meri uporablja vegetacijo za odstranjevanje ali zadrževanje onesnažil v tleh, saj imajo rastline sposobnost odvzema in stabilizacije težkih kovin v tleh. Fitoremediacija je energetsko učinkovita in estetska rešitev na območjih z nizko do srednje močno stopnjo onesnaženja tal. Lahko se uporabi v povezavi z drugimi remediacijskimi tehnologijami, kot zadnji korak pri remediaciji tal.

Prednosti fitoremediacije v primerjavi s klasičnimi remediacijskimi tehnikami:

- ekonomsko večinoma bolj učinkovita,
- manj moteča za okolje,
- bolj sprejemljiva za javnost,
- izključuje izkopavanje in odvoz onesnažene zemljine,
- istočasno lahko odstrani več različnih vrst onesnažil.

Slabosti:

- potrebe vegetacije po točno določenih pogojih za rast (klimatske razmere, nadmorska višina, geološke značilnosti in temperatura),
- poznavanje in uporaba kmetijskih postopkov in opreme,
- uspeh remediacije je odvisen od stopnje tolerance rastline na določeno onesnažilo,
- onesnažila lahko zaidejo nazaj v okolje jeseni, ko rastlinam odpade listje,
- veliko daljši čas remediacije v primerjavi z drugimi tehnikami remediacije,
- nevarnost povečanja topnosti onesnažil, kar lahko privede do njihovega spiranja v okolje (Wuana in Okieimen, 2011).

2.5.2.1. Fitoekstrakcija / fitoakumulacija

Fitoekstrakcija je proces pri katerem rastline odvezamejo težke kovine v svoje korenine, nato pa jih pošljejo po stebelu navzgor nad tlemi. Rastline primerne za fitoekstrakcijo morajo imeti dobro razvito toleranco na težke kovine, veliko sposobnost akumuliranja v nadzemnih delih, močno razraščeni koreninski sistem, veliko zmožnost bioakumulacije in sposobnost hitre rasti z velikim hektarskim donosom. K bolj učinkovitem odvzemu kovin in posledično k uspešnejši remediaciji lahko pripomore pravilna izbira rastlin z izraženo visoko kapaciteto odvzema kovin (Wuana in Okieimen, 2011).

Na območjih z visoko stopnjo onesnaženja je navadno vegetacijo potrebno saditi več let zaporedoma, dokler koncentracije ne padejo na sprejemljivo vrednost, to pa prinese daljše obdobje remediacije in večje stroške. Velik izziv je tudi količina in sestava biomase, ki ostane po žetvi. Potrebno jo je pravilno skladiščiti, odložiti ali predelati, tako da ne pomeni dodatne nevarnosti za okolje. Biomasa v glavnem sestavljajo lignin, celuloza, hemiceluloza in minerali, po sežigu biomase pa ostanejo pepel in elementi v sledovih.

Trenutno poznamo več možnih načinov obdelave biomase. Za katerega izmed njih se bomo odločili je odvisno predvsem od produkta, ki ga želimo na koncu pridobiti. Eden izmed možnih postopkov obdelave biomase je popoln sežig ali pa postopna karbonizacija (piroliza) z nadaljnjim uplinjanjem biomase, pri katerem se proizvede plin, s katerim lahko pridobivamo toplotno energijo, in nadalje električno energijo. Biomasa lahko tudi kompostiramo, da bi zmanjšali njen volumen, kar privede do znižanja stroškov prevoza na odlagališče nevarnih odpadkov (Sas-Nowosielska in sod., 2003). Anaerobna razgradnja biomase, za razliko od

kompostiranja, omogoča tudi energetsko izrabo organskih snovi zaradi sproščanja plinov (predvsem metana) ob razgradnji. Pridobljen bioplin lahko uporabimo že za samo vzdrževanje procesa razgradnje, preostanek pa za nadaljnjo proizvodnjo elektrike (Leštan, 2002). Biomaso lahko sežigamo tudi zaradi pridobivanja pepela, v katerem se nahajajo nekatere esencialne kovine za rast rastlin, kot so Zn, Cu, Ni, Fe, Co, Mn in Mo. Takšen pepel oz. bioruda se lahko uporabi kot mineralno gnojilo, vendar ga je potrebno pred aplikacijo razredčiti s čisto biomaso, da doseže primerno koncentracijo kovin (Wuana in Okieimen, 2011).

2.5.2.2. Fitostabilizacija

Glavni namen fitostabilizacije je uporaba rastlin za odvzem kovin iz talnih sedimentov in mulja. Rastlina lahko onesnažilo iz tal absorbira in akumulira ali adsorbira na koreninski sistem. S tem se zmanjša mobilnost onesnažil in njihova migracija v podzemne vode in zrak, istočasno pa tudi biodostopnost, s tem pa širjenje onesnažil v prehransko verigo. Vegetacija, primerna za fitostabilizacijo, mora preprečiti erozijo tal in distribucijo onesnažil v širšo okolico ter zmanjšati pronicanje vode skozi talni profil. Fitostabilizacija je ugodna predvsem zato, ker ni potrebno odlagati ali skladiščiti nevarne biomase, poleg tega pa hitro imobilizira onesnažila in s tem prepreči odtekanje v površinske in podzemne vode (Wuana in Okieimen, 2011).

2.5.2.3. Fitofiltracija

V sistemih fitofiltracije izrabljamo gosto razrast korenin za absorpcijo in adsorpcijo težkih kovin iz talne vode in onesnaženih vodotokov. Koreninski sistem adsorbira onesnažila na svojo površino ali pa jih absorbira vase. Rastline se navadno najprej zasadi v čisti vodi, da razvijejo močan koreninski sistem. Čisto vodo nato zamenjajo z onesnaženim vodnim virom, da se rastlina prilagodi težjim pogojem za rast. Nato rastline presadijo na onesnaženo območje, kjer opravljajo fitofiltracijsko funkcijo. Rastline požanjejo in primerno odložijo, ko se korenine nasičijo z onesnažilom. Fitofiltracijo so testno uporabili v Ukrajini, ko so za odstranjevanje radioaktivnosti, kot posledico nesreče v Černobilu, uporabili sončnice, ki so jih posadili v bazene z radioaktivno vodo (Wuana in Okieimen, 2011).

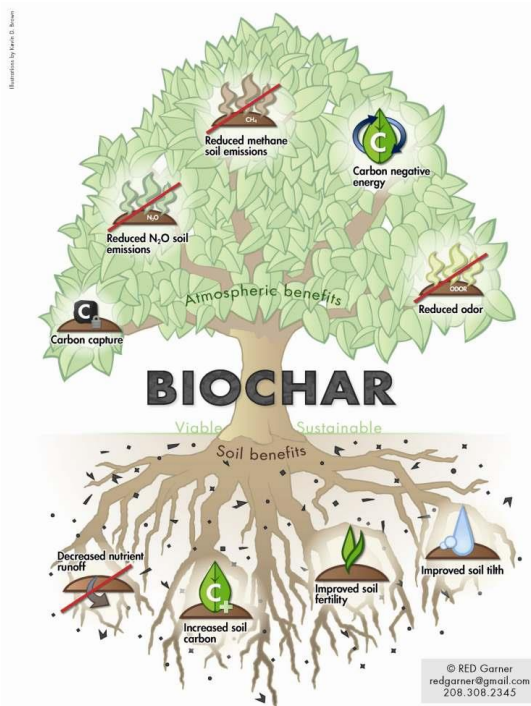
3 PREDSTAVITEV BIOOGLJA

3.1 Kaj je biooglje?

Biooglje je oglje, ki prvenstveno ni namenjeno nadaljnji energetske izrabi. To je trd ogljikov preostanek, ki nastane v procesu karbonizacije biomase. (Biochar Initiative, 2015). Le-ta nastaja v procesu pirolize, pri visoki temperaturi in v odsotnosti oziroma nizki koncentraciji kisika. V tla se dodaja predvsem zaradi izboljšanja funkcij tal in za zmanjševanje emisij toplogrednih plinov iz preperevanja biomase.

Ena izmed najpomembnejših lastnosti biooglja, je njegova porozna struktura, ki mu daje izjemno veliko površino, kar omogoča boljše zadrževanje vode, hranil in gnojil. Tako pomaga rastlinam do večjega odvzema potrebnih snovi za rast in obenem preprečuje odtok teh snovi v podzemne vode ter posledično zmanjšuje onesnaženje. Prav tako kaže lastnosti biološke in kemijske stabilnosti, zaradi katerih deluje kot zbiralnik ogljika. (Sohi, 2009).

Če se izkaže njegova velika učinkovitost zadrževanja vode in hranil na ogroženih porečjih, lahko pomaga biooglje ublažiti razpršeno onesnaženje iz kmetijske dejavnosti. Prav tako je mogoče, da lahko biooglje zaradi svojih sorptivnih lastnosti pripomore k zmanjšanju onesnaženja v procesu čiščenja odpadne vode.



Slika 8: Koristi biooglja za tla in ozračje.

Vir: <http://www.biochar-international.org/biochar> (2015).

Glaser in sod. (2002 v Sohi, 2010) je odkril, da so tla (Terra Preta) bogata z ogljem in organsko snovjo zmožna zadržati do 18 % več vode v primerjavi z okoliškimi tlemi z nižjo vsebnostjo ali odsotnostjo oglja. Biooglje kaže velik potencial dolgoročnega zadrževanja vode v tleh zaradi njegove porozne strukture in stabilnosti v tleh. Brodowski in sod. (2007 v Sohi, 2010) ugotavljajo, da je tekstura tal na makro ravni odvisna od velikosti por v sestavi biooglja, vendar je ta učinek kratkotrajen, saj biooglje v tleh hitro razpada na delčke velikosti mulja ali še manj.

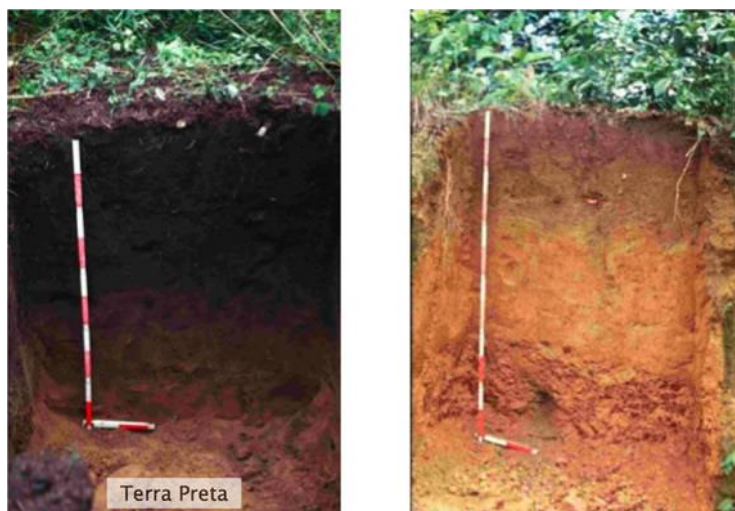
Do razpadanja prihaja zaradi abrazije in drugih mehanskih procesov v tleh (širjenje in krčenje ter zmrzovanje in tajanje tal).

Raziskave na terenu so pokazale, da ima bioogljje, poleg zadrževanja vode na svoji površini, prav tako potencial zadrževanja hranil, ki so prisotna v tleh in s tem zmanjševanja njihovega spiranja skozi talni profil. Čeprav še ni točno določeno kateri mehanizmi omogočajo povečanje količin pridelka po aplikaciji biooglja v tla, raziskave večkrat navajajo prav zadrževanje hranil. Kationska izmenjalna kapaciteta (KIK) uravnava spiranje pozitivno nabitih ionov, kar naj bi pomembno vplivalo na zmanjšanje izgub hranil v kationski obliki zaradi spiranja in posledično zmanjšalo onesnaženje v kmetijstvu in vodnih okoljih, kjer bi drugače prišlo do eutrofikacije (Sohi, 2010).

3.2 Primer rabe biooglja v preteklosti

Začetek uporabe biooglja sega najmanj dva tisočletja nazaj na območje Amazonije. Zaradi obilice deževja so tla podvržena spiranju hranil in zaradi tega posledično slabše rodovitna. Da bi spodbudili njihovo rodovitnost, so tamkajšnji prebivalci pričeli izdelovati oglje in ga vnašati v zaplate tal v velikosti od 1 do 80 hektarjev. Te zaplate temno obarvanih tal se imenujejo »Terra Preta« (portugalsko »črna zemlja«) in še danes spadajo med najbolj rodovitna območja na svetu (Biochar.info, 2015). Ime so dobila zaradi temne barve, ki je posledica visoke vsebnosti ogljika v njihovi sestavi. Danes na teh območjih domačini gojijo predvsem papajo in mango, ki rasteta trikrat hitreje, kot na okoliških tleh (Sohi, 2009).

Izraz Terra Preta je bil v uporabi za opis dodajanja oglja tlom vse do leta 2007, ko ga je zamenjala skovanka bioogljje, vendar ju ne moremo povsem enačiti. Terra Preta so tla obogatena z nepopolno izgorelimi ostanki vegetacije, kot posledica naravnih požarov ali z ogljem in pepelom iz domačih kurišč. Ostanki iz domačih kurišč so navadno vsebovali dele črepij, kosti, školjk, lončenih izdelkov, urin, blato, kompost in gnojevko (Reddy, 2014; Verheijen in sod., 2009). Oglje s pepelom so dodali v kompost, da so se lahko naravno prisotni mikroorganizmi iz komposta pomešali z ogljem, nato pa so mešanico aplicirali na polja.



Slika 9: Prečni prerez talnega profila Terra Prete (levo) in tipičnih, osiromašenih amazonskih tal (desno).

Vir: Biochar.info, 2015.

Po pričevanju Cornell University (2015) vsebujejo amazonska temna tla (Terra Preta) velike količine organske snovi, velik delež fosforja, kalija, dušika in kalcija, predvsem pa imajo veliko

KIK ter višji pH od okoliških tal, zato so takšna tla izredno rodovitna. Obdobja prahe so lahko na amazonskih temnih tleh dolga samo pol leta, na revnejših tleh pa lahko trajajo do 10 let. Vse kaže na to, da lahko kmetje neprekinjeno žanjeno pridelek daljša obdobja, ne da bi imelo to vpliv na poslabšanje rodovitnosti tal. Petersen in sod. je ugotovil, da so bila tla v Ačutubi 40 let neprekinjeno obdelovana brez dodatkov gnojil (Cornell University, 2015).

Raziskave so pokazale, da se Terra Preta nahaja na več predelih sveta. Takšna območja so do danes našli v Peruju, Ekvadorju in v Zahodni ter v Južni Afriki. Znanstveniki predvidevajo, da je bila praksa bogatenja tal z ogljikom v preteklosti prisotna na globalni ravni, zato lahko v prihodnosti pričakujemo še več takšnih odkritij (Sohi, 2010).

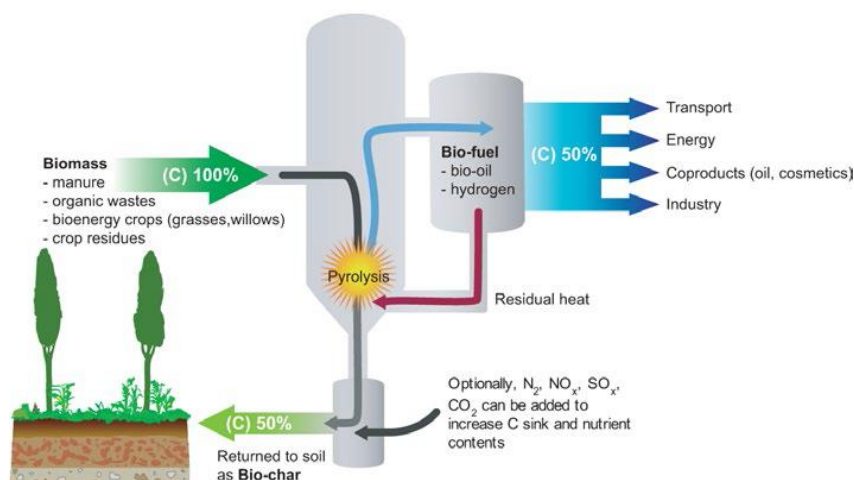
Fenomen Terra Prete je bil v množičnih medijih dobro sprejet. O njem se je govorilo in pisalo v poljudno znanstvenih publikacijah, na televiziji in številnih spletnih straneh. Terra Preta je danes priznan model za rabo stranskih produktov v proizvodnji bioenergije za izboljšanje tal (Lehmann, 2007 in Baskin, 2006 v Sohi, 2009).

3.3 Lastnosti biooglja v odvisnosti od vhodne biomase

Vhodne surovine za pridobivanje biooglja bi morale biti po mnenju IBI (International Biochar Initiative, 2015) vedno pridobljene iz odpadnih virov, saj ne bi smele zmanjševati površin, ki bi lahko služile drugim namenom, predvsem pridelavi hrane.

Najpogosteje uporabljene surovine izvirajo iz ostankov poljščin, kot so slama, lupine semen, sladkorni trs, sadne koščice itd., odpadkov iz gozdarske dejavnosti (leseni ostružki, lubje), prehranskih odpadkov in živalskega gnoja.

Še vedno se velik del biomase iz kmetijske in gozdarske dejavnosti sežiga ali pusti, da zgine na prostem, s tem pa se v atmosfero izpusti velike količine toplogrednih plinov, predvsem metana in ogljikovega dioksida (CO_2). S spiranjem živalskih odpadkov lahko pride tudi do kontaminacije površinskih in podzemnih vod. Vse to se lahko prepreči v primeru, da takšno biomaso uporabimo v procesu pirolize in jo predelamo v biogoriva za industrijske, energetske in transportne namene, obenem pa dobimo biooglje kot stranski produkt. Tu je treba ponovno poudariti, da biooglje za bogatenje tal ne sme vsebovati onesnažil, ki so navadno prisotna v industrijskih odpadkih in v blatu iz čistilnih naprav.



Slika 10: Pridobivanje biooglja kot stranskega produkta v procesu pirolize biomase.

Vir: Lehman v CSIRO, 2013.

Sestava biooglja je v največji meri odvisna od vrste uporabljene vhodne biomase, pa tudi od temperature in časa segrevanja pri pirolizi (Verheijen in sod., 2009). Če npr. uporabimo živalske odplake, ki imajo visoko vsebnost kalija, lahko pričakujemo v končni sestavi biooglja višje koncentracije kalija v primerjavi z drugimi vhodnimi surovinami. Ne glede na to, je potrebno vsako serijo biooglja posebej analizirati za sestavo, saj kot že rečeno, piroliza lahko močno vpliva na razmerje hranil (ogljik, dušik, kalij, kalcij itd.) (International Biochar Initiative, 2015).

Preglednica 12: Vpliv temperature in zadrževalnega časa hidrotermalne karbonizacije na vsebnost C in N ter pH v hidroogljju.

Temperatura (°C)	Zadrževalni čas (min)	C (mg g ⁻¹)	N (mg g ⁻¹)	pH
400	30	282	38,3	7,7
600	60	271	31,9	11,5
800	60	264	16,1	11,3
950	60	249	9,4	11,0

Vir: Bagreev in sod., 2001 v Chan in Xu, 2009.

IBI kot bioogljje, opredeljuje le oglje pridobljeno iz suhe rastlinske biomase (les), vendar to ni edina vrsta biooglja. Poleg biooglja, ki se v osnovi uporablja kot strukturni dodatek tlom, poznamo še bioogljje pridobljeno s pirolizo živalskih ostankov (živalsko ali kostno oglje) in bioogljje pridobljeno s hidrotermalno karbonizacijo tekočih organskih odpadkov (hidro oglje). Vse tri vrste imajo zelo različne lastnosti. Živalsko oglje in hidro oglje lahko zaradi visoke vsebnosti mineralov uvrščamo med mineralna gnojila, bioogljje pa kot že rečeno uvrščamo med strukturne dodatke, saj ne vsebuje rastlinskih hranil. Hidrotermalno karbonizacijo bomo podrobneje predstavili v naslednjem poglavju.

Na splošno so za pridobivanje biogoriv najprimernejše surovine, ki imajo nizke vsebnosti mineralov in dušika. Te surovine so les in biomasa iz energetskih rastlin (npr. vrba), trave visoke produktivnosti, zelnate rastline in stranski kmetijski produkti, kot je npr. žitna slama. Največje donose biooglja ustvarjajo surovine z veliko vsebnostjo lignina. To velja za biomaso uporabljeno pri pirolizi z zmerno temperaturo (približno 500 °C). Željeno razmerje med piroliznimi produkti (delež biooglja, olja in plina) lahko v prihodnje dosežemo s preiščeno uporabo vhodne biomase (Sohi in sod., 2009).

Preglednica 13: Elementarna sestava bioolja in biooglja iz različnih vhodnih surovin.

Izdelek	Elementarna sestava (%)				Kurilna vrednost (MJ/kg)
	C	H	N	O	
Bioogljje iz bukovega lubja	87,9	2,9	0,6	10,6	33,2
Bioolja iz bukovega lubja	68,8	8,9	0,8	21,5	34,6
Bioogljje iz oljne ogrščice	66,6	2,5	6,1	24,3	30,7
Bioolja iz oljne ogrščice	73,9	10,8	4,7	10,6	36,5
Bioogljje iz lesenega lubja	85,0	2,8	-	12,2	30,8
Bioolja iz lesenega lubja	64,0	7,6	-	28,4	31,0
Bioogljje iz bombaževih stebel	72,2	1,2	-	26,6	21,4
Bioolja iz bombaževih stebel	59,7	7,8	1,8	30,6	26,0
Bioogljje iz lešnikovih lupin	95,6	1,3	-	3,1	32,0
Sončnično bio-olja	72,1	9,8	5,2	12,9	36,2

Vir: Sohi in sod., 2009.

Pri izbiri vhodnih surovin je potrebno temeljito preučiti dane razmere na lokalni ravni, če se želimo držati trajnostnih načel pridobivanja biooglja. Prav tako je potrebno upoštevati tudi nihanje donosa in s tem razpoložljivih količin vhodne biomase iz leta v leto.

Iz ekonomskega vidika je zaradi stroškov zbiranja, skladiščenja in transporta najbolj smiselna uporaba biomase iz lokalnega okolja. Če je vhodna surovina ostanek iz kmetijske in gozdarske dejavnosti, je to manjši strošek proizvodnje, kot če bi morali surovine za bioogljje namensko gojiti in požeti.

Če se ne moremo izogniti transportu zaradi odročnosti lokacije, bi bilo smiselno volumen odpadne surovine zmanjšati s sekanjem v manjše frakcije ali s peletiranjem.

Večino surovin je potrebno pred pirolizo osušiti. Določene vrste lahko posušimo pasivno med skladiščenjem, nekatere pa potrebujejo dodatno obdelavo, kar je dodaten strošek. Temu strošku bi se lahko izognili z uporabo energije, ki smo jo pridobili iz predhodne pirolize biomase.

3.4 Lastnosti biooglja glede na način uporabljene tehnologije

V preteklosti so ljudje pridelovali oglje predvsem za njegovo nadaljnjo uporabo (energent) pri kuhanju, taljenju rud, ogrevanju domov in predelovanju železa. Oglje je pomenilo velik prodor na področju čistejših tehnologij zaradi zmanjšane tvorbe dima ob njegovem gorenju. (Brown, 2009). Pridobivali so ga v najrazličnejših variacijah peči, ki niso dale velikega izkoristka, poleg tega pa so močno onesnaževale zrak. Sodobni načini pridobivanja biooglja se zato usmerjajo v bolj okolju prijazne tehnologije, ki imajo večji izkoristek, obenem pa ne onesnažujejo zraka.

Brown (2009) navaja 5 ciljev, ki naj bi bili doseženi z uporabo modernih sistemov pridobivanja biooglja:

- kontinuirani procesi pirolize, kar ima za posledico boljšo energetsko izrabo in zmanjšano onesnaževanje v primerjavi s pečmi, ki so bile v uporabi v preteklosti;
- eksotermni procesi brez dodatka zraka za večjo energetsko izrabo in večji donos biooglja;
- ponovna uporaba stranskih produktov, ki nastajajo v procesu, ter s tem zmanjševanje onesnaženja in povečanje ekonomske učinkovitosti;
- boljši nadzor nad pogoji procesa za izboljšanje lastnosti biooglja in spreminjanja donosa stranskih produktov;
- fleksibilnost vhodnih surovin, kar omogoča uporabo tako lesene kot zelnate biomase, npr. ostanki poljščin in trav.

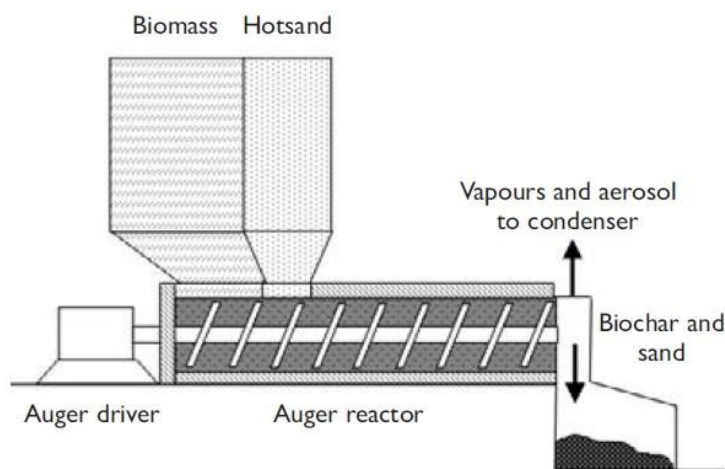
Trenutno najbolj obetavni proizvodni procesi, ki bi lahko izpolnjevali vse te cilje, vključujejo pirolizo, plinifikacijo (uplinjanje) in hidrotermalne procese, med najbolj obetavne peči in kuhlarnike pa trenutno spadajo rotacijske peči in kuhlarniki na lesni plin. Vsaka od teh tehnologij proizvaja različne količine biooglja, plinov in tekočin (olj) (Brown, 2009).

3.4.1. Piroliza

Pirolizo delimo na tri vrste na podlagi zadrževalnega časa hlapnih snovi in višine temperature v samem procesu: počasna, hitra in srednja.

Pri počasni pirolizi gre za toplotno pretvorbo biomase s počasnim segrevanjem (5–30 minut) pri relativno nizkih temperaturah, od 450 °C do 650 °C, v odsotnosti kisika in z istočasnim zajetjem sinteznega plina (»syngas«). Počasna piroliza se uporablja za suho biomaso v obliki peletov ali drobcov različnih velikosti (Sohi in sod., 2009). Za pridobivanje biooglja se pri

počasni pirolizi uporabljajo različne vrste peči s specifičnimi sistemi potiskanja biomase v reaktorju. Med njimi so najpogosteje uporabljeni reaktorji v obliki bobna, rotacijske peči in vijačni pirolizatorji (Brown, 2009).



Slika 11: Vijačni pirolizator s toplotnim nosilcem.

Vir: Brown, 2009.

Bioogljje, bioolje in sintezni plin nastajajo pri počasni pirolizi v približno enakih razmerjih zaradi počasnega procesa izgorevanja. V procesu poteka rahlo endotermna reakcija, saj je večina energije zajeta v obliki kondenzatov bioolj in sinteznih plinov. Vsebina preostale energije v bioogljju se po navadi izrablja in vrača v sam proces proizvodnje zaradi poganjanja prvotnega procesa pirolize ali sušenja vhodnih surovin. Tudi sintezni plin se navadno uporabi na mestu nastanka za potrebe segrevanja ali nadaljnje proizvodnje elektrike (Sohi in sod., 2009).

Pri hitri pirolizi gre za segrevanje biomase pri zmerni temperaturi (pribl. 500 °C) v zelo kratkem času. Ta tehnologija je bila v prvi vrsti razvita v smeri večjih izkoristkov v pridobivanju lesnega olja oz. bioolj v primerjavi z bioogljjem in plini. Sohi in sod. (2009) ugotavljajo, da je za optimalno delovanje procesa potrebno uporabiti biomaso z nizko vsebnostjo vlage (10 %) in v obliki finih delcev, saj to omogoča hiter prenos energije. Do sedaj so bile uporabljene in testirane različne izvedbe hitre pirolize kot npr.: fiksne podlage, vijačni in rotacijski stožci, vrtinčaste podlage in krožne vrtinčaste podlage (Sohi in sod., 2009).

Sintezni plin v procesu na hitro ohladijo, kar privede do kondenzacije bioolja, obenem pa del plina porabijo za proizvodnjo toplote, ki je potrebna za sam proces pirolize. Dobljeno bioolje je slabe kakovosti in za približno polovico kalorične vrednosti dizelskega goriva. Tudi po rafinaciji ni primeren za gorivo namenjeno množični rabi. Še najbolj je primeren kot nadomestek za motorno olje zaradi njegove nizke vsebnosti dušikovih in žveplovih oksidov pri zgorevanju (Bridgewater, 2004 v Sohi, 2009).

Demirbas (2001 v Sohi, 2009) navaja, da ima bioogljje, pridobljeno iz hitre pirolize, nižjo kalorično vrednost v primerjavi z bioogljjem iz počasne pirolize. Za boljše razumevanje njegovega vpliva na tla bodo v prihodnosti potrebne nadaljnje študije, vendar lahko predvidevamo, da imajo kondenzirane hlapne snovi, ki so prisotne v končnem produktu, neugoden vpliv na njegove lastnosti v primeru uporabe kot dodatka tlom.

Srednja piroliza obratuje, kot že ime pove, pri pogojih med hitro in počasno pirolizo. Namenjena je predvsem proizvodnji bioolj z nizko vsebnostjo katrana, ki bi lahko bili primerni za rabo kot motorna goriva. V primerjavi s hitro pirolizo, srednja proizvaja večje donose biooglja, pa tudi bolj kakovostne končne produkte (Sohi in sod., 2009).

Preglednica 14: Običajno razmerje produktov pri različnih vrstah pirolize.

Način	Razmere	Olje (%)	Oglje (%)	Plin (%)
Hitra	Zmerna temperatura – 500°C Kratek zadrževalni čas – 1 s	75	12	13
Srednja	Zmerna temperatura – 500°C Zmerno dolg zadrževalni čas – 10–20 s	50	20	30
Počasna	Zmerna temperatura – 500°C Zelo dolg zadrževalni čas – 5–30 min	30	35	35
Uplinjanje	Visoka temperatura – nad 750°C Zmerno dolg zadrževalni čas – 10–20 s	5	10	85

Vir: Bridgewater, 2007 v Lehman in Joseph, 2009.

3.4.2. Plinifikacija / uplinjanje

Uplinjanje je proces pri katerem se karbonizirani materiali, kot so premog, nafta in biomasa, pretvorijo v plinski tok ogljikovega monoksida in vodika pri visoki temperaturi, kontrolirani atmosferi in visokih tlakih (15–50 barov) (Bridgewater, 2006 v Sohi, 2009).

Na prvi pogled se zdi uporaba plinifikatorjev za pridobivanje biooglja slaba odločitev, saj je njihov namen v glavnem pridobivanje plinskih produktov. Toda po ugotovitvah Browna in sod. (2009), delovanje tradicionalnih premogovnih peči bolj spominja na delovanje procesa uplinjanja, kot pirolize. Dobljena količina biooglja iz procesov uplinjanja lahko znese do 10 % teže obdelane biomase (Reed, 1981 v Brown, 2009).

Za razliko od pirolizatorjev, plinifikatorji dovajajo kisik v reaktor zato, da del biomase skurijo in s tem proizvedejo toploto, ki je potrebna za sprožitev endotermne reakcije v biomasi. Le-ta pa povzroči sprostitve hlapnih snovi iz biomase, ki jih na koncu zajamejo v obliki pare, vnetljivih plinov in biooglja (Brown, 2009).

Ne glede na to, da ima bioogljje, pridobljeno iz uplinjanja, veliko kalorično vrednost, bi se lahko prav tako izkazal kot osnova za proizvodnjo aktivnega oglja. Ueno (2007 v Sohi, 2009) predvideva, da bi lahko igral pomembno vlogo pri počasnem sproščanju hranil iz gnojil.

3.4.3. Hidrotermalna karbonizacija

Hidrotermalna karbonizacija biomase je proces, pri katerem se mokra biomasa pretvori večinoma v tekoče ogljikovodike in plinske produkte, obenem pa nastaja hidroogljje kot stranski produkt. Ob višanju temperature v procesu, ki lahko variira med 200 °C do 374 °C in traja med 5 in 30 minut, je potrebno zagotoviti višje tlake, da se prepreči vretje vode v reaktorju.

Proces je najbolj primeren za biomaso pridobljeno iz blata čistilnih naprav ali drugih mokrih odpadkov, saj jih pred obdelavo ni potrebno sušiti. Končni produkt je mehek, drobljiv material, podoben lignitu in se v literaturi navaja pod imenom hidroogljje. Hidroogljje ima hidrofobne lastnosti, pri zgorevanju in uplinjanju kaže podobne lastnosti kot premog nižje kakovosti, primeren pa je tudi za peletiranje brez veziv. Prednosti hidrotermalne obdelave biomase so predvsem v zvišanju kalorične vrednosti vhodne biomase (do 40 %), v veliki raznolikosti razpoložljive biomase za obdelavo in zmanjševanju volumna biomase (Hoekman in sod., 2012).

3.4.4. Rotacijske peči

Rotacijske peči uvrščamo med kontinuirane pirolizatorje. Tako kot pri bobnastih pirolizatorjih, cilindrični ovoj peči segreva eksterni (zunanji) vir toplote. Ovoj je nastavljen pod kotom tako, da gravitacija pomika biomaso vzdolž peči. Klose in Wiest (1999 v Brown 2009) sta dognala, da različne temperature in stopnje dovajanja biomase omogočajo dobro uravnavanje količine hlapnih plinov, medtem ko količine dobljenega biooglja vseskozi ostajajo približno enake (20–24 %).

3.4.5. Kuhalniki na lesni plin

Kuhalniki na lesni plin so posebej razširjeni v državah v razvoju. Dandanes več kot dve milijardi ljudi uporablja kuhalnike na lesni plin kot primarni način za pripravo kuhane hrane. Oglje, ki ostane po sežiganju biomase (les, ostanki poljščin, živinski ostanki), se lahko ponovno uporabi v kuhalniku za dodatno proizvodnjo toplote ali pa se uporabi kot bioogljje. (Reddy, 2014, La Fontaine in Reed 1993 v Brown 2009). Čeprav se v eni seriji kuhanja proizvede le približno 150 g biooglja, je potrebno upoštevati množico ljudi, ki uporablja takšne kuhalnike, kar nanese ogromne količine proizvedenega biooglja na globalni ravni (Brown, 2009).

3.5 Fizikalne in kemijske lastnosti biooglja

Da bi lahko kakovostno ocenili bioogljje, je Kuwagaki (1990 v Sohi, 2009) predlagal merjenje sedmih parametrov: pH, vsebnost hlapljivih spojin, vsebnost pepela, kapaciteto zadrževanja vode, gostoto, velikost por in specifično površino.

V splošnem velja, da je vsebnost ogljika v biooglju obratno sorazmerna z njegovim donosom. Povečanje temperature v procesu pirolize iz 300 °C na 800 °C zmanjša donos biooglja iz 67 % na 26 %, obenem pa se poveča vsebnost ogljika iz 56 % na 93 %. (Tanaka, 1963 v Sohi, 2009). Ko doseže določen prag, se masa biooglja zmanjša, ne da bi to imelo vpliv na vsebnost ogljika v njej, vendar obenem ob izgubi mase naraste količina pepela. V eni izmed študij so ugotovili, da se je vsebnost pepela iz biooglja povečala iz 0,67 % na 1,26 % z dvigom temperature iz 300 °C na 800 °C (Kuwagaki in Tamura, 1990 v Sohi, 2009).

Temperatura ima prav tako velik vpliv na specifično površino biooglja. S povečanjem temperature se sorazmerno poveča tudi specifična površina. Iz tega so Day in sod. (2005 v Sohi 2009) sklepali, da se bioogljje proizvedeno pri nizkih temperaturah dobro obnese pri zadrževanju hranil iz gnojil, bioogljje proizvedeno pri visokih temperaturah pa naj bi bilo po mnenju Ogawe in sod. (2006 v Sohi, 2009) bolj primerno za pridobivanje aktivnega oglja. Pri tem je potrebno opozoriti na dejstvo, da bioogljje proizvedeno pri nižjih temperaturah kaže lastnosti hidrofobnosti, kar lahko zmanjša njegovo sposobnost zadrževanja vode v tleh (Sohi, 2009).

Sohi (2009) ugotavlja, da na kakovost in namensko rabo biooglja lahko v veliki meri vpliva oblika in velikost vhodne biomase. Uvodoma je razmerje med izpostavljenim bioogljem in njegovo specifično površino odvisno od velikosti delcev. Čeprav je bioogljje proizvedeno pri nizki temperaturi močnejše od tistega proizvedenega pri visoki temperaturi, je to še vedno lomljivo in podvrženo abraziji, zaradi katere lahko razpade na zelo drobne delce. Tako lahko pridemo do zaključka, da dolgoročno proizvodna temperatura nima vpliva na specifično površino biooglja, ki je izpostavljena preperenju.

Specifična površina tal je zelo pomemben parameter, ki močno vpliva na kapaciteto zadrževanja vode in zraka, kroženje rastlinskih hranil ter mikrobovno aktivnost. Peščena tla imajo

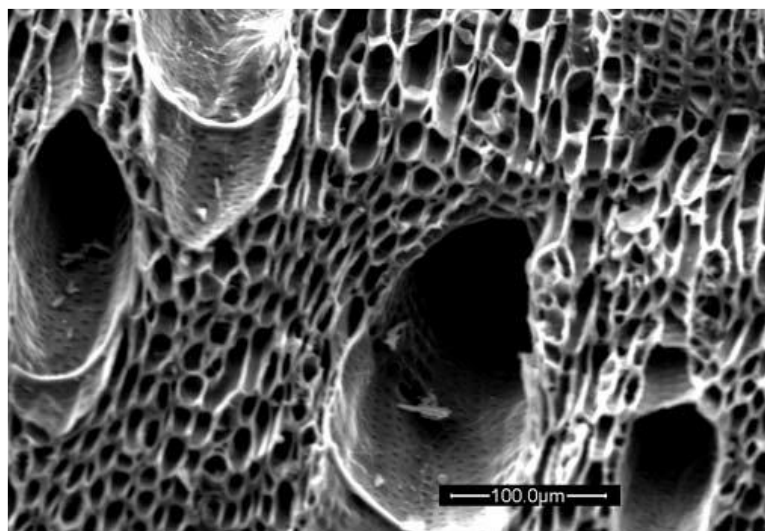
slabo sposobnost zadrževanja vode in hranil, kar je v veliki meri posledica majhne specifične površine delcev peska. Po drugi strani imajo glinena tla ravno obratno, veliko specifično površino, zato bolje zadržujejo vodo, vendar obenem niso dovolj zračna. Troeh in Thompson (2005 v Downie in sod., 2009) sta ugotovila, da so se dodatki z visoko vsebnostjo ogljika v glinenih tleh izkazali za dobre zadrževalce vode, v peščenih pa so poskrbeli za povečanje količine vlage. Ker bioogljje vsebuje velike količine ogljika, lahko predvidevamo, da bo imel v tleh podobne učinke kot drugi dodatki bogati z ogljikom. Posledica povečanja specifične površine tal je tudi povečanje kapacitete za naselitev mikroorganizmov v tleh, prav tako pa se poveča zračnost in specifična površina tal.

3.5.1. Struktura biooglja

Fizična struktura biooglja je v prvi vrsti odvisna od vrste uporabljene vhodne biomase, prav tako pa ima vpliv na njeno končno obliko prerazporejanje mikrostruktur in nastajanje razpok v bioogljju. Le-te nastajajo kot posledica segrevanja v proizvodnem procesu. Prvotna struktura in poroznost vhodne biomase ostane nespremenjena v času segrevanja in s tem močno vpliva na fizične ter strukturne lastnosti biooglja (Verheijen in sod., 2009). Masa in volumen vhodnega materiala se v procesu pirolize močno zmanjšata v obliki hlapnih organskih snovi. Tudi anorganske snovi imajo vpliv na fizično strukturo biooglja. Pod določenimi pogoji lahko pride do fuzije oz. združevanja delcev pepela, kar močno vpliva na končno strukturo biooglja (Lehman in Joseph, 2009).

Vhodna biomasa neposredno vpliva na velikost por v bioogljju. Velikost por v vhodnem materialu je po navadi večja od velikosti por v bioogljju zaradi krčenja in zmanjševanja volumna materiala med pirolizo. Downie in sod. (2009) so proučevali odvisnost velikosti por biooglja od vrste vodne biomase in vpliv temperature pri pirolizi biomase. Ugotovili so, da se velikost por zmanjšuje z višanjem temperature segrevanja (450 °C–700 °C). Vzrok lahko najdemo v zmanjšani natezni moči materiala, ki skozi pirolizo razpada in slabi.

Fizično strukturo biooglja lahko prikažemo z vrstičnim elektronskim mikroskopom (scanning electron microscope – SEM). Iz slike je razvidno, da se je struktura celuloze v rastlinskem materialu obdržala. Day in sod. (2005), Ogawa in sod. (2006) in Yu in sod. (2006 v Sohi, 2009) predvidevajo, da je porozna struktura biooglja odgovorna za njegovo sposobnost zadrževanja vode in adsorpcijske lastnosti.



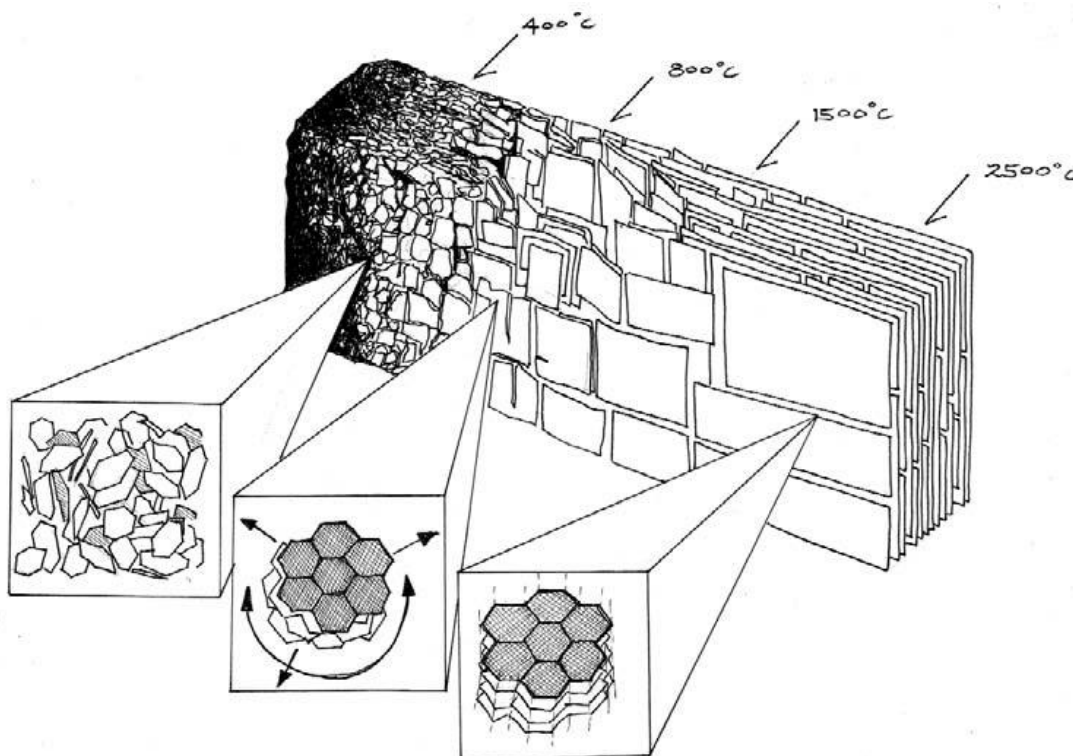
Slika 12: Prikaz biooglja z vrstičnim elektronskim mikroskopom, pridobljenega iz lesne biomase pri počasni pirolizi.

Vir: Lehman in Joseph, 2009.

Kemijska sestava biomase ima neposreden vpliv na fizično strukturo končnega produkta. Pri temperaturah nad 120 °C začne organski material razpadati, pri tem pa izgublja kemijsko vezano vlago. Hemiceluloza začne razpadati pri temperaturi od 200 °C do 260 °C, celuloza med 240 °C in 350 °C, lignin pa med 280 °C in 500 °C (Sjöström, 1993 v Lehman in Joseph, 2009).

K strukturalni kompleksnosti prispevajo tudi makrorazpoke v biooglju, ki so posledica prvotne strukture biomase in pirolize (temperatura in čas karbonizacije). Bioogljje pridobljeno iz lesa je podvrženo pokanju zaradi krčenja materiala, ki je posledica hitrejšje razgradnje na površini materiala, medtem ko notranjost razpada počasneje.

Na spremembe fizikalnih in kemijskih lastnosti biooglja vplivajo poleg temperature še tlak, reakcijski čas, velikost posode in način mešanja, predhodna obdelava materiala (sušenje, drobljenje, kemična aktivacija), količina pomožnih dodatkov (dušik, ogljikov dioksid, para, zrak), končna obdelava (drobljenje, sejanje, aktivacija) itd. Od vseh teh parametrov pa naj bi bila najvišja dosežena temperatura v procesu pirolize tista, ki najbolj vpliva na končno strukturo biooglja (Lehman in Joseph, 2009).



Slika 13: Ustvarjanje idealne strukture biooglja s pomočjo najvišje dosežene temperature v procesu pirolize: (od leve proti desni) 1) povečanje deleža aromatskega ogljika, 2) združevanje plasti konjugiranega aromatskega ogljika, 3) struktura se uredi v tridimenzionalno obliko podobno grafitu.

Vir: Downie in sod., 2009.

Biooglje se zaradi veliko različnih lastnosti lahko razlikuje glede na:

- elementarno sestavo,
- vsebnost in sestavo pepela,
- gostoto,
- kapaciteto vezave vode,
- velikost mikro- in makro por,
- kapaciteto vezave in sproščanja ionov (sorpcija in desorpcija),
- površinske kemijske lastnosti (pH in naboj),
- fizikalne lastnosti (površina),
- potencialno toksičnost (vsebnost težkih kovin in drugih onesnažil) (Joseph in sod., 2009).

3.6 Tveganja pri uporabi biooglja

Eden izmed možnih virov vhodnih surovin za pridelavo biooglja so organski odpadki. Hospido in sod. (2005) ter Chan in Xu (2009, vsi v Verheijen in sod., 2009) navajajo, da organski odpadki pogosto vsebujejo visoke vsebnosti težkih kovin in kovin nasploh, ki ostanejo v končnem produktu po pirolizi. Bridle in Pritchard (2004 v Verheijen in sod., 2009) sta zaznala visoke koncentracije bakra, cinka, kroma in niklja v biooglju pridobljenem iz blata čistilnih naprav. Po drugi strani, so bile v zadnjem času izmerjene razmeroma nizke vrednosti aluminija, kroma, niklja in molibdena v biooglju pridobljenem iz perutninskih odpadkov, arašidovih lupin in borovih okruškov, proizvedenem pri temperaturi med 400 in 500 °C, čeprav v splošnem velja, da biooglje iz perutninskih odpadkov vsebuje visoke vrednosti prav teh kovin (Gaskin in sod., 2008 v Verheijen in sod., 2009).

Težke kovine, ki so prisotne v biooglju, tja zaidejo iz onesnažene biomase. Znano je, da se pri počasni pirolizi pri temperaturi 500 °C ustvarjajo pogoji, ki akumulirajo mikrohranila (npr. žveplo) v biooglju (Hossain in sod., 2007 v Verheijen in sod., 2009). Pri istih pogojih, se lahko prav tako akumulirajo težke kovine, PAH-i (policiklični aromatski ogljikovodiki), formaldehidi itd. (Painter, 2001 v Verheijen in sod., 2009).

Varno stopnjo rabe biooglja določa vsebnost kovine v vhodni biomasi. Glede na trenutno stopnjo količin uporabe biooglja na hektar, obstaja majhno okoljsko tveganje zaradi vsebnosti kovin v biooglju. Za onesnažila, kot so cink, živo srebro, arzen, svinec in nikelj, je pričakovati veliko tveganje le v primeru pretirane rabe biooglja (>250 t ha⁻¹) (McHenry, 2009 v Verheijen in sod., 2009).

Na tej začetni stopnji raziskav je nemogoče podati zaključke o potencialni toksičnosti biooglja na zdravje ljudi in živali. Predvidevamo lahko, da imata odvzem in toksičnost onesnažil večji pomen za mikrobiološke združbe in druge talne organizme, kot za človeka. Vendar Blackwell in sod. (2009 v Verheijen in sod., 2009) opozarjajo, da je potrebno pred vsakim dodajanjem

biooglja v tla natančno analizirati njegove značilnosti in oceniti tveganje, saj gre za neobrnljiv proces.

Verheijen in sod. (2009) poudarjajo, da so bile dosedanje objavljene študije skoraj izključno osredotočene na uporabo biooglja v tropskih in subtropskih okoljih, rezultati študij pa se navadno nanašajo na prvo ali drugo leto po dodajanju biooglja v tla.

Dodajanje biooglja v tla je mlada oblika remediacije tal onesnaženih s težkimi kovinami in zato dolgoročne posledice niso znane. V prihodnje bo tako nujno potrebno raziskati dolgoročne posledice rabe biooglja na talne funkcije, njegovo obnašanje in usodo v različnih tipih tal. Potrebno bo preučiti učinke in vplive biooglja v okviru različnih reprezentativnih talno-klimatskih razmerah, upoštevajoč tip biooglja glede na vrsto pirolizirane biomase (Verheijen in sod., 2009).

3.7 Sistem klasifikacije biooglja

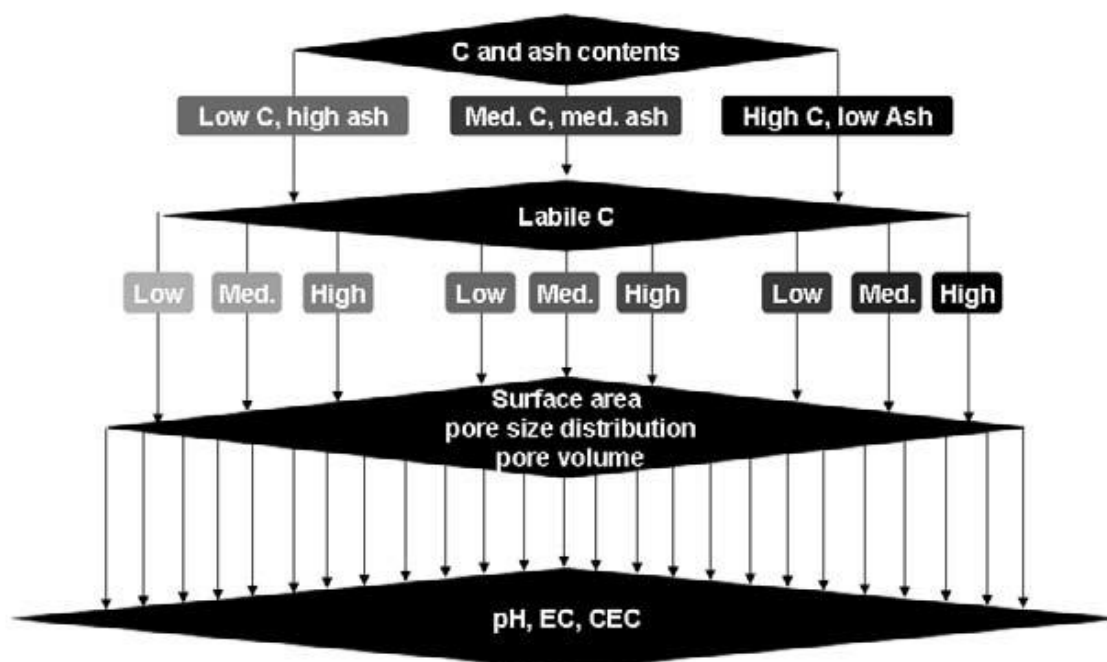
Zaradi velikega števila dejavnikov pri proizvodnji biooglja in s tem različnih vrst končnega produkta, se kaže potreba po oblikovanju sistema klasifikacije biooglja. Opredeliti je potrebno zelene učinke biooglja na talne ekosisteme. Ti so:

- izboljšanje sposobnosti tal za zadrževanje vode,
- povečanje ponora ogljika v tleh,
- adsorpcija in tvorba kompleksov z organsko snovjo in nevarnimi spojinami v tleh,
- adsorpcija in reakcija s plini v tleh (N_2O),
- zadrževanje hranil in njihovo dodajanje v tla,
- izboljšanje pogojev za rast ugodnih mikroorganizmov (Joseph in sod., 2009).

Joseph in sod. (2009) zaradi zapletenosti klasifikacije predlagajo izpostavitve štirih glavnih lastnosti biooglja, s katerimi bi ga lažje opredelili:

- skupna vsebnost C, H in O ter hlapne in stabilne frakcije skupnega ogljika,
- vsebnost drugih elementov (poleg C, H in O), njihova relativna topnost, biodostopnost rastlinam in njihova mobilnost,
- specifična površina in razporeditev velikosti por,
- pH biooglja in sposobnost razvoja površinskega negativnega naboja v tleh (merjenje sprememb v KIK).

Za prve tri lastnosti so se avtorji odločili zaradi podobnosti pri sistemu klasifikacije goriv in aktivnega oglja, čeprav so razmerja drugačna. S četrto lastnostjo pa so želeli zaobjeti razlike v površinskem naboju oz. kationsko izmenjalni kapaciteti.



Slika 14: Možen okvir za klasifikacijo biooglja.

Vir: Joseph in sod., 2009.

Klasifikacijski sistem mora biti odprtega tipa in zasnovan tako, da se lahko sprti posodablja in dopolnjuje z novimi dognanji na raziskovanem področju. Z dopolnjevanjem sistema se spreminjajo tudi standardi, ki odražajo spremembe v na novo pridobljenem znanju, z odobritvijo proizvodne industrije.

Na evropskih tleh je bil ustanovljen Evropski certifikat za biooglje (European Biochar Certificate – EBC), zaradi zagotavljanja etične proizvodnje in uporabe biooglja. EBC se podeljuje bioogljem, ki so bila proizvedena v okviru točno določenih smernic:

- dovoljena raba virov biomase, ki je določena s pozitivno listo;
- natančno dokumentiranje posameznih proizvodnih procesov;
- opredelitev lastnosti biooglja na osnovi minimalnega seznama analiz;
- s trajnostnega vidika mora biti biooglje pridobljeno neodvisno od zunanega vira energije, nastali sintezni plin pa je potrebno uporabiti za nadaljnjo proizvodnjo električne energije ali toplote. Pridobljena toplota se mora uporabiti za sušenje ali gretje;
- v času vnosa biooglja v tla je potrebno upoštevati obstoječe prakse in varnostna priporočila.

EBC želi zavezati tveganje pri uporabi biooglja in pomagati uporabnikom ter proizvajalcem, da preprečijo morebitne nevarnosti za zdrave ljudi in okolja.

4 PREDSTAVITEV REZULTATOV NA PODROČJU POSKUSOV ZMANJŠEVANJA OBREMENJENOSTI TAL S KOVINAMI Z UPORABO BIOOGLJA

Beesley in sod. (2011) ugotavljajo, da se na področju remediacije tal v zadnjem času kaže trend v smeri »in situ« strategij, saj so ekonomsko bolj učinkovite in manj invazivne za okolje v primerjavi z drugimi metodami, ki vključujejo izkopavanje tal. Cilj je uporaba tehnologij, ki imajo sposobnost vezave onesnažil, obenem pa ustvarjajo pogoje, ki izboljšujejo rast rastlin in delujejo v smeri obnove ekosistema.

Zaradi nedavnih spoznanj o vplivu biodostopnosti in mobilnosti onesnažil na okolje, prihajajo v ospredje pristopi, ki temeljijo na oceni tveganja, ko gre za presojo kakovosti tal. Sistemi na osnovi ocene tveganja se osredotočajo na učinke onesnažil, in ne samo na njihovo končno koncentracijo v tleh, kar bo v prihodnje fokus remediacijskih strategij (Beesley in sod., 2011).

Organski dodatki za izboljšanje tal so priljubljena izbira, saj izvirajo iz naravnih materialov, ki bi drugače končali kot odpadki, obenem pa ne potrebujejo veliko predhodne obdelave pred končno uporabo. Pogosto se uporabljajo dodatki z visoko vsebnostjo ogljika, saj imajo sposobnost zmanjševanja biodostopnosti onesnažil in posledično zmanjšujejo onesnaženje (Beesley in sod., 2011).

Biooglje je lahko sestavljeno iz različnih deležev karbonizirane in amorfnе organske snovi zaradi nepopolne karbonizacije biomase. Zaradi tega lahko deluje na onesnažila podobno kot že naravno prisotna organska snov v tleh (Chun in sod. 2011 v Beesley in sod., 2011).

Biooglje deluje zaradi svojih sorptivnih lastnosti kot zadrževalnik onesnažil na mestih, kjer prihaja do odtekanja in izluževanja nevarnih snovi. Pri tem je potrebno določiti količino onesnažila, ki ga biooglje še lahko adsorbira preden pride do zasičenosti. Velik vpliv na učinkovitost delovanja imajo tudi procesi, ki se odvijajo v tleh, saj je od njih odvisna stopnja degradacije biooglja, posledično pa ravnovesje elementov in organske snovi v tleh. Zaradi takšne kompleksnosti in velikega števila različnih dejavnikov lahko na določenih onesnaženih mestih biooglje odlično opravi svojo nalogo, medtem ko na nekem drugem ne bi imel takšnega uspeha.

Kljub spodbudnim rezultatom nedavnih študij na različnih področjih delovanja biooglja, posledice interakcije biooglja s tlemi, mikroorganizmi in koreninami rastlin še niso dobro raziskane, saj je bilo do sedaj opravljenih veliko manj raziskav na področju remediacije tal z bioogljem v primerjavi z drugimi organskimi dodatki (gnoj, kompost). V prihodnje bo tako potrebno opraviti čim več študij, ki bodo ugotavljale ekološko učinkovitost in potencial uporabe biooglja na terenu oz. na mestu onesnaženih tal.

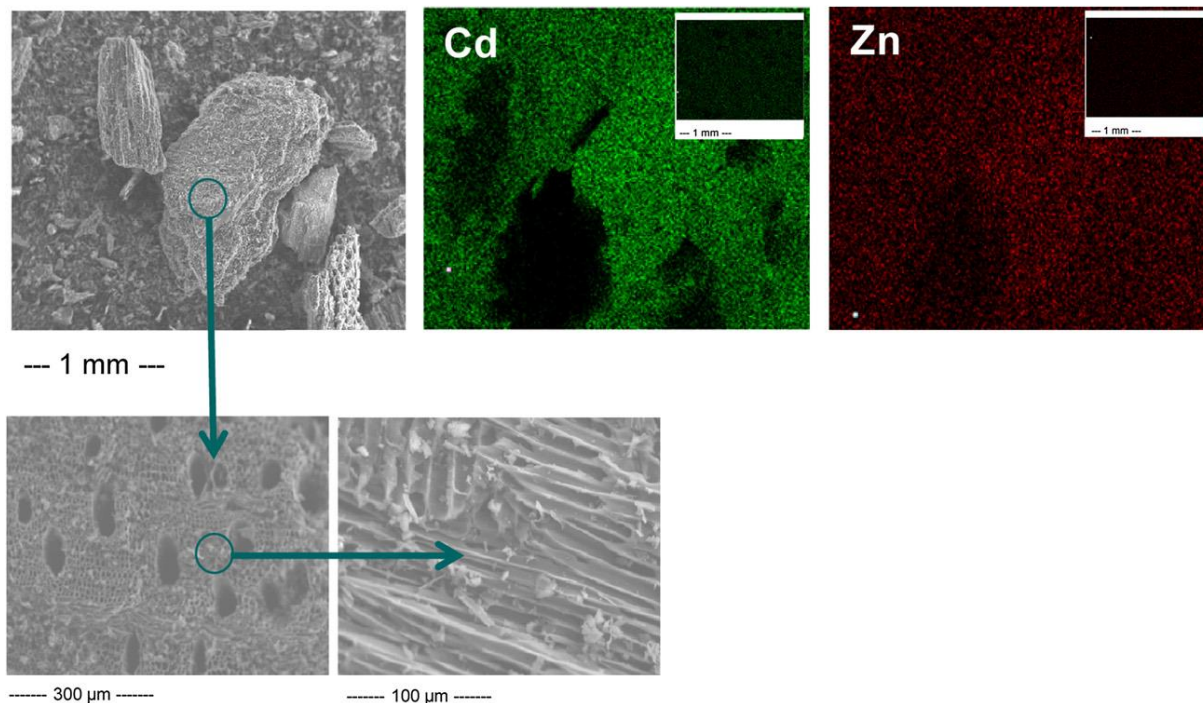
4.1 Mobilnost težkih kovin

Organska onesnažila lahko z adsorpcijo na biooglje povečajo svojo obstojnost v tleh, saj se tako zaščitijo pred degradacijo mikroorganizmov. Anorganska onesnažila, kamor spadajo tudi težke kovine, pa se v tleh ne razgrajujejo. Biooglje ima sposobnost adsorpcije kovinskih ionov na svoje površje, kar posledično zmanjšuje njihovo biodostopnost in tveganje za okolje. Po drugi strani to pomeni, da lahko biooglje imobilizira tudi esencialna hranila, ki so nujno potrebna za rast rastlin (Beesley in sod., 2011).

Uchimiya in sod. (2010) so izvedli raziskavo, kjer so ugotavljali učinke biooglja in aktivnega oglja v sintetično pridobljeni deževnici na imobilizacijo bakra, niklja in kadmija ter posledice staranja oz. oksidacije na zadrževanje kovinskih ionov. Aktivno oglje je najbolj zmanjšalo koncentracije niklja in kadmija, biooglje pa se je najbolje obneslo pri zmanjšanju koncentracij bakra v izcedni vodi.

Leto za tem so Uchimiya in sod. (2011 v Beesley in sod., 2011) prišli do spoznanja, da naj bi bila KIK biooglja odgovorna za izboljšanje zadrževanja Cu v peščeni ilovici, ki ga sama po sebi slabo zadržuje. V glinastih tleh z višjim pH in večjo sposobnostjo zadrževanja Cu, so ugotovili, da je sorpcija na mineralne delce (pepel) oglja tisti mehanizem, ki je najbolj pomagal pri zadrževanju. Dodajanje biooglja je pripomoglo k hitrejši vzpostavitvi ravnovesja med sorpcijo in desorpcijo, kar naj bi imelo za posledico povečano zmožnost sorpcije vsakega naslednjega onesnažila dodanega v tla. Iz teh rezultatov je razvidno, da igrajo talni parametri veliko vlogo pri mobilnosti kovinskih ionov.

Beesley in sod. (2011) so opravili terensko delo, kjer so ugotavljali potencial biooglja pri zmanjševanju kovinskih ionov v sedimentih močno onesnaženih rečnih tal s cinkom in kadmijem. V sedimente so vmešali biooglje pridobljeno iz lesa listavcev in po dveh mesecih trajajoče raziskave ugotovili močno zmanjšanje koncentracij obeh kovin v talni raztopini. V laboratorijskem testu z istim sedimentom je biooglje dalo podobne rezultate. Koncentracije Zn in Cd so v izcedni vodi močno upadle zaradi sorptivnih lastnosti biooglja, kar je razvidno na sliki. Mikrografija, narejena z vrstičnim elektronskim mikroskopom, prikazuje povečano koncentracijo Cd in Zn na površini koščka biooglja po tem, ko so ga obdelali z onesnaženo izcedno vodo. Tukaj je tudi dobro razvidna razporeditev por, ki lahko ima prav tako različne učinke na zadrževanje kovinskih ionov.



Slika 15: Prikaz biooglja pridobljenega iz lesa listavcev z vrstičnim elektronskim mikroskopom in prikaz zadrževanja kadmija ter cinka na površini biooglja.

Vir: Beesley in sod., 2011.

Zmanjšanje koncentracij kovinskih ionov v tleh so potrdile mnoge študije. V eni izmed njih so ugotovili zmanjšanje koncentracije Zn po dodatku biooglja pridobljenega iz orehovih lupin, kar naj bi bila posledica zvišanja pH v sicer kislih kmetijskih tleh. Podobno so odkrili v še eni raziskavi, kjer se je poleg koncentracij Zn, zmanjšala tudi vsebnost Cu, obenem pa tudi P, K, Mg in Ca. Pri remediaciji jalovine z bioogljem pridobljenim iz lesa slive, so prav tako opazili upad koncentracij Cd, Pb in Zn, ob tem pa povečanje pH in KIK v tleh (Beesley in sod., 2011).

Cao in sod. (2009 v Beesley in sod., 2011) so opravili vrsto sorpcijskih testov na biooglju pridobljenem iz gnoja pri različnih temperaturah in aktivnem oglju pridobljenem iz lesa. Biooglje je kljub manjši specifični površini bolje adsorbiralo svinec v primerjavi z aktivnim ogljem, saj ga je zadržalo za kar šestkrat več kot aktivno oglje. Za to naj bi bil odgovoren mehanizem izluževanja netopnih svinčevih fosfatov. Raziskovalci so dognali, da biooglje vsebuje velik delež fosforja, katerega koncentracije, za razliko od C in N, z višjo proizvodno temperaturo naraščajo. Avtorji študije so ugotovili tudi, da je z naraščanjem temperature, pri kateri je bilo biooglje proizvedeno, naraščala tudi vsebnost magnezija in kalcija. Biooglje proizvedeno pri 200 °C je adsorbiralo večje količine svinca, kot biooglje proizvedeno pri 350 °C (kljub večji skupni koncentraciji fosforja), saj je biooglje proizvedeno pri 200 °C vsebovalo več topnega fosforja.

Vpliv fosforja na zadrževanje svinca v biooglju je raziskovala tudi naslednja študija. Karami in sod. (2011 v Beesley in sod., 2011) so v onesnažena tla od rudarjenja dodali biooglje pridobljeno iz trdega lesa. Ugotovili so, da se je koncentracija svinca v talni raztopini zmanjšala za več kot polovico prvotne vrednosti. Preizkus so nadaljevali tako, da so poleg biooglja dodali v tla še kompost in s tem dosegli še boljše rezultate. Iz tega sledi spoznanje, da je najboljši pristop pri remediaciji onesnaženih tal kombiniranje več tehnik oz. dejavnikov, ki poskrbijo tako za fizično zadrževanje, kot za kemijske in biološke parametre.

4.2 Mobilnost arzena

Arzen je eden izmed najbolj strupenih elementov, ki ga najdemo v tleh. Za razliko od drugih kovin, mobilnost arzena narašča z višjim pH v tleh, poleg tega pa se veže na anionska izmenjevalna mesta v tleh kot so železovi oksidi, aluminijevi oksidi in manganovi oksidi. Za ohranjanje rodovitnosti tal je potrebno vzdrževati določene koncentracije topnega ogljika in bazična tla. Vendar se lahko po drugi strani ravno zaradi teh parametrov poveča mobilnost arzena, ki se povečuje v bolj bazičnih tleh (Beesley in sod., 2011).

Beesley in Dickinson (2011 v Beesley in sod., 2011) sta ugotovila povečano koncentracijo mobilne frakcije As v zmerno onesnaženih urbanih tleh po tem, ko sta jim dodala biooglje pridobljeno iz masivnega lesa, medtem ko so v neki drugi študiji ugotovili zanemarljiv vpliv biooglja na povečanje koncentracij mobilne frakcije As v mešanih onesnaženih tleh, kljub določeni sorpciji na površino biooglja.

Zaradi izboljšanja teh rezultatov, so bili izvedeni poskusi, kjer so poleg biooglja v tla dodali še druge dodatke, kot so npr. železovi oksidi, ki imajo sposobnost zmanjšanja mobilizacije As s pomočjo anionske izmenjave.

Mench (2003 v Beesley in sod., 2011) je s sodelavci ugotovil, da se kompost in materiali bogati z železom dobro dopolnjujejo v smeri zmanjševanja koncentracij mobilnih frakcij As in kovin nasploh. Iz tega bi lahko sledilo, da kombinacija komposta, biooglja in z železom oplemenitenih dodatkov, lahko poveča zadrževanje As in fitotoksičnih kovin, poveča razgradnjo in sorpcijo organskih snovi ter zmanjša razmerje med C in N/P/K.

4.3 Imobilizacija kovin zaradi učinka apnenja po dodatku biooglja

Različne vrste biooglja imajo po večini razpon pH med 7 in 9, zato njegovo dodajanje kislim tlom privede do alkalizacije, kar posledično povzroči upad mobilnosti kationskih kovin v tleh. Za povečano imobilizacijo sta odgovorna dva mehanizma; in sicer upad tekmovalnosti med H⁺ ioni in kovinskimi ioni za kationska izmenjalna mesta neposredno na površini biooglja ter proces apnenja oz. višanja pH v tleh. Po drugi strani bioogljje ne povzroči takšnega drastičnega upada mobilnosti kovin v že alkalnih tleh. To pomeni, da pride do zmanjšane mobilnosti kovin v kislih tleh po vsej verjetnosti zaradi učinka apnenja po dodatku biooglja tlom, in ga ne uvršča med imobilizacijsko sredstvo kot tako (Beesley in sod., 2011).

Številne študije (Yuan in Xu 2011, Beesley in Marmioli 2011, Karami in sod., 2011, v Beesley in sod., 2011, Park in sod., 2011) so potrdile povezavo med zvišanjem pH tal in zmanjšano mobilnostjo kovinskih ionov po dodatku biooglja v kislih tleh. Karami in sod. (2011 v Beesley in sod. 2011) so merili pH tal in talne raztopine po dodatku biooglja, pridobljenega iz trdega lesa. Ugotovili so, da se pH tal ni spremenil, medtem, ko se je pH talne raztopine drastično zvišal v času treh mesecev zaznavanja rezultatov (za dve enoti pH vsak mesec). Očitno je, da lahko pride do velikih razlik v pH v tleh in pH v talni raztopini po njuni obdelavi z bioogljem.

4.4 Zmanjševanje prehajanja kovin iz tal v prehranjevalno verigo s pomočjo fitoremediacije

Obstaja veliko različnih študij, ki dokazujejo, da bioogljje lahko zmanjša mobilnost kovinskih ionov v tleh, vendar lahko njegove rezultate še izboljšamo s celovitim pristopom k remediaciji onesnaženih tal s kovinami. Onesnažena tla so velikokrat mladega nastanka, zaradi česar so slabše razvita, posledično pa so tudi manj poraščena. Prehajanje onesnažil v vodotoke in atmosfero lahko močno zmanjšamo s sajenjem vegetacije in pogozdovanjem, ki poskrbi za stabilizacijo kontaminiranih tal. S takšnimi ukrepi poskrbimo za zmanjšan prehod onesnažil v ekosisteme in posledično do ljudi, kar je glavni cilj fitoremediacije. V prvi vrsti je potrebno poskrbeti za zmanjšanje mobilnosti in biodostopnosti kovinskih ionov, saj se za razliko od organskih onesnažil, le-ta ne razkrajajo (Beesley in sod., 2011).

Bioogljje pomembno prispeva k uspešnosti fitoremediacije, saj spodbuja rast vegetacije z zvišanjem pH tal v katerih je bil dodan, obenem pa povečuje kapaciteto tal za zadrževanje vode in nasploh izboljšuje strukturo tal. Na tem mestu je potrebno poudariti, da je bioogljje potrebno dodati v kombinaciji z organskim ali anorganskim gnojilom, saj bioogljje samo po sebi ne daje zadostnih rezultatov, ki so naštetih zgoraj, kar so dokazale številne študije (Yamato in sod., 2006, Chan in sod., 2007, Steiner in sod., 2008, Asai in sod., 2009, Van Zwieten in sod., 2010 v Beesley in sod., 2011).

Spet druge študije ugotavljajo ravno nasprotno učinke biooglja na rast rastlin. Novak in sod. (2009 v Beesley in sod., 2011) so ugotovili izboljšano rast rastlin po dodatku biooglja v tla brez pomoči drugih gnojil. Glavni razlog za takšna nasprotovanja v delovanju biooglja je njegova sposobnost zadrževanja hranil, kar sicer zmanjšuje njihovo spiranje in posledično povečuje njihovo dostopnost rastlinam, vendar lahko istočasno zmanjša njihovo dostopnost rastlinam v negnojnih tleh. Potrebno je določiti ravno pravo razmerje med zadrževanjem hranil in imobilizacijo onesnažil, kar je največji izziv pri uporabi biooglja v onesnaženih tleh, na katerih želimo povrniti rastje. Glede na dosedanje študije lahko ugotovimo, da se biooglja z visoko KIK v kombinaciji z drugimi organskimi dodatki (gnojili) kažejo kot najbolj primerna izbira pri

remediaciji tal onesnaženih s kovinami, ob upoštevanju dejstva, da ta isti mehanizem, ki imobilizira kovine, zadržuje tudi rastlinska hranila (Beesley in sod., 2011).

4.5 Prenos onesnažil

Po ugotovitvah Beesley in sod. (2011) bi lahko bilo bioogljje učinkovit dodatek tlom za namene zmanjšanja odvzema onesnažil v rastline, saj zmanjšuje dostopnost onesnaženih delcev v tleh, s tem pa tudi odvzem anorganskih in organskih snovi. V primeru nizkih koncentracij onesnažil v tleh in majhnega odvzema rastlin, lahko namerno spodbudimo rast vegetacije s kombinacijo biooglja in drugih dodatkov bogatih z esencialnimi hranili, kot so N, P in K. Če so tla močno onesnažena, je bolje prilagoditi razmerje biooglja in rastlinskih hranil v prid biooglja za ponovno vzpostavitev naravnega ekološkega stanja tal. V takem primeru ne želimo spodbuditi močne rasti vegetacije, ki bi lahko povečala prenos onesnažil v višje trofične nivoje.

Da bi povečali izrabo onesnaženega območja in zmanjšali tveganje za prenos onesnažil, bi lahko pridelano vegetacijo na onesnaženih tleh uporabili v pirolizi za proizvodnjo energije, preostanek v obliki biooglja pa bi lahko vrnili nazaj v ta ista tla, če bi lahko dokazali, da je bioogljje zadržalo onesnažila na svoji površini. S takšnim pristopom bi lahko zagotovili čim bolj zaprt sistem (Stals in sod., 2010 v Beesley in sod., 2011).

Hartly in sod. (2009 v Beesley in sod., 2011) so poskusili z gojenjem prstastega trstikovca (*Miscanthus giganteus*) na tleh onesnaženih z arzenom, ki so jim dodali bioogljje, da bi zagotovili čim večji donos rastline. Ugotovili so, da samo dodatek biooglja ne daje zelene količine biomase. Da bi dobili zadostne donose, bi morali poleg biooglja v tla dodati še druge dodatke, ki bi izboljšali pogoje za rast.

4.6 Mikrobiološke združbe

Trajnostna remediacija onesnaženih tal bi morala vedno delovati v smeri ohranjanja ali še bolje, izboljševanja kakovosti tal. To se lahko doseže z različnimi metodami, kot so ponor ogljika, zmanjšanje erozije tal, ohranjanje nivoja površinskih in podzemnih voda in povečanje biodiverzitete v tleh. V tleh živeči mikroorganizmi so odgovorni za vrsto ekoloških funkcij, kot so razgradnja organske snovi, kroženje rastlinskih hranil ter zatiranje bolezni in škodljivcev. Harris (2003 v Beesley in sod., 2011) nadaljuje, da so mikrobiološke združbe v tleh pokazatelj kakovosti tal, ki nam lahko pove kako močno so tla degradirana ali obnovljena. Bioogljje, zaradi poroznih lastnosti in sposobnosti adsorpcije topnega organskega ogljika, nudi mikroorganizmom življenjski prostor znotraj svoje strukture, kjer jim nudi tudi zaščito pred skakači, glistami in praživalmi, obenem pa jih oskrbi s prehrano. Številne študije so potrdile porast biomase in povečano aktivnost mikroorganizmov po dodatku biooglja v tla (Wardle in sod., 1998; Pietikiäinen in sod., 2000; Chan in sod., 2008; Steiner in sod., 2008), Kolb in sod., 2009; Steinbeiss in sod., 2009 v Beesley in sod., 2011).

Chan in sod. (2008 v Beesley in sod., 2011) so ugotovili velik porast ogljika iz biomase mikroorganizmov po dodatku neaktivnega biooglja (pri pirolizi 450 °C) in nobenih sprememb pri količini ogljika po dodatku aktivnega biooglja (pri pirolizi 550 °C), kar nakazuje na to, da aktivno ogljje ustvari pogoje, ki niso najbolj primerni za naselitev mikrobov.

Pietikiäinen in sod. (2000 v Beesley in sod., 2011) so prav tako ugotovili, da aktivno ogljje ni povečalo aktivnost in biomaso mikrobov toliko kot neaktivno bioogljje. Ugotovili so tudi zmanjšano stopnjo mikrobiološke razgradnje organskih onesnažil v prisotnosti aktivnega oglja,

kar naj bi bila posledica sorpcije substratov na površino aktivnega oglja in sočasno zmanjšanje biodostopnosti. Obenem so zaključili, da se je zmanjšala tudi biorazgradnja organskih pesticidov zaradi prisotnosti biooglja.

Biodiverziteteta onesnaženih tal je po navadi nizka zaradi visoke koncentracije onesnažil, ki so toksična za mikrobiološke združbe v tleh. Dodajanje biooglja v takšna tla lahko glede na dosedanje raziskave pomaga pri ohranjanju in povečanju biodiverzitetete v tleh.

4.7 Toksičnost biooglja na deževnike

Za ugotavljanje strupenosti tal se velikokrat uporablja biološka metoda izogibalnega testa z deževniki. Metoda temelji na dejstvu, da deževniki zaznavajo onesnaženo okolje in se mu izogibajo. Tako lahko po številu deževnikov sklepamo o stopnji onesnaženosti tal. (Edwards in Bohlen, 1996 v Šekoranja, 2008). Zaradi porasta uporabe biooglja v onesnaženih tleh, je potrebno preučiti vpliv biooglja na deževnike, ki še ni podrobno raziskan, vendar se pojavlja vedno več študij na to tematiko.

Deževniki igrajo veliko vlogo pri razgradnji organske snovi, kroženju hranil in hidroglogiji tal, kar posledično pripomore k izboljšanju pogojev za obnovitev in ozelenitev tal po njihovi degradaciji. Dosedanjih študij o toksičnosti biooglja na deževnike je malo in še te so si nasprotujoče. Večina je delala poskuse na vrsti deževnika *Eisenia fetida*, ki je največkrat uporabljena vrsta v znanstvenih poskusih. Uporabljajo jo zaradi njene zmerne tolerance na onesnažila, globalne dostopnosti in odzivnosti, vendar morda ni najbolj primerna izbira, saj se navadno nahaja v kompostih, redko pa jo najdemo na onesnaženih in kmetijskih tleh. (Lowe in Butt, 2007 v Beesley in sod., 2011). V dveh študijah (Fagervold in sod., 2010 ter Gomez-Eyles in sod., 2011 v Beesley in sod., 2011) se je izkazalo, da se je skupna teža deževnikov *E. fetida* zmanjšala po dodatku aktivnega oglja in biooglja pridobljenega iz trdega lesa v času remediacije onesnaženih tal. Po podrobnejši analizi so ugotovili, da se vsebnost lipidov v deževnikih ni zmanjšala, iz česar lahko sklepamo, da se niso izstradali in popolnoma izognili zaužitju topnega organskega ogljika s katerim se hranijo.

Raziskave na tropski vrsti deževnikov *Pontoscolex corethrurus*, ki jih najdemo v amazonski terra preti, so podale različne zaključke o njihovem izogibanju biooglja. Obstajajo dokazi, da deževniki biooglje zaužijejo, prav tako pa obstajajo dokazi o njihovem izogibanju. V laboratoriju je bil izveden poskus izogibanja deževnikov biooglju, katerega delci so bili presejani do velikosti 2 mm. Ugotovili so, da se jim deževniki *E. fetida* ne izogibajo, vendar tudi ne kažejo nobene preference do biooglja (Chan in sod., 2008 v Beesley in sod., 2011). Prav tako so ugotovili, da jim bolj odgovarja neaktivirano biooglje pridobljeno pri 450 °C kot aktivirano biooglje pridobljeno pri 550 °C. V prihodnje bo potrebno opraviti dodatne raziskave, da bi ugotovili potencialno toksičnost biooglja na deževnike, saj v praksi ne bo mogoče bogatiti tla s presejanim bioogljem, ker bi le-ta povzročal težave pri aplikaciji zaradi delcev prahu (Beesley in sod., 2011).

5 POVZETEK Z UGOTOVITVAMI IN SKLEPI

V današnjem času so na področju remediacije onesnaženih tal vedno bolj priljubljene čim manj invazivne tehnologije za okolje, obenem pa ekonomsko čim bolj učinkovite. Cilj je uporaba tehnologij, ki so sposobne vezave onesnažil in sočasno ustvarjajo pogoje za izboljšano rast vegetacije. Ena takih je uporaba organskih dodatkov za izboljšanje tal, ki bi končali kot odpadki, pred končno uporabo pa ne potrebujejo veliko predhodne obdelave. Ti dodatki imajo visoko vsebnost ogljika, saj na ta način zmanjšujejo biodostopnost onesnažil in s tem onesnaženje.

Skozi nalogo smo povzeli, da se bioogljje med seboj močno razlikuje po lastnostih in glede na namen njegove uporabe. Do velikih razlik prihaja zaradi velikega števila dejavnikov, ki vplivajo na njegovo končno uporabnost. V prvi vrsti prihaja do razlik zaradi različnih lastnosti vhodne biomase, ki obsega vse od lesa, gozdnih ostankov, ostankov iz prehranske industrije, blata iz čistilnih naprav, živalskih ostankov do tekočih organskih odpadkov. Zaradi tako širokega obsega različnih vrst biomase, je posledično potrebno uporabiti različne proizvodne procese, s katerimi se vhodna biomasa nadalje predela v bioogljje. Med energetsko najbolj učinkovite tehnologije, ki obenem zagotavljajo velik izkoristek, trenutno spadajo piroliza, uplinjanje in hidrotermalna obdelava. Nadalje prihaja do različnih končnih produktov biooglja znotraj posameznih proizvodnih procesov zaradi različnih temperatur in dolžine segrevanja oz. obdelave biomase. Da ne bi prihajalo do zamenjave med posameznimi vrstami biooglja se razvija sistem klasifikacije biooglja, ki opredeljuje zelene učinke biooglja na talne sisteme. Na evropskih tleh pa je že prišlo do ustanovitve Evropskega certifikata za bioogljje, ki se podeljuje bioogljjem, ki so bila proizvedena v okviru točno določenih smernic.

V diplomskem delu smo se osredotočili predvsem na zmanjšanje mobilnosti težkih kovin v onesnaženih tleh. Avtorji navajajo, da bioogljje različno deluje na različne kovinske ione. V grobem lahko rečemo, da bioogljje zmanjšuje mobilnost večine kovinskih ionov. Stopnja zmanjšanja mobilnosti se razlikuje od kovine do kovine, k čemur poleg posameznih kemijskih in fizikalnih mehanizmov biooglja prispevajo tudi dejavniki kot so talni parametri in vrsta tal. Študije, ki smo jih preučili, navajajo, da se je bioogljje dobro obneslo pri imobiliziranju težkih kovin kot so Cu, Ni, Cd, Zn in Pb, manj pa pri As. Na podlagi pregledane literature in sinteze pregledanih rezultatov lahko zaključimo, da je KIK biooglja glavni mehanizem pri zadrževanju bakra v tleh, pri višjem pH tal pa to nalogo opravlja sorpcija na mineralne delce. V močno onesnaženih rečnih tleh s kadmijem in cinkom se je bioogljje prav tako izkazalo s svojimi sorptivnimi lastnostmi, saj so koncentracije obeh kovin po končanem testu v talni raztopini močno upadle. Večina študij ugotavlja, da verjetno obstaja povezava med zvišanjem pH kislih tal po dodatku biooglja in zadrževanjem kovinskih ionov. Bioogljje ima razpon pH med 7 in 9, zato deluje bazično v kislih tleh. To naj bi bil glavni mehanizem biooglja pri imobiliziranju težkih kovin v kislih tleh, v bazičnih tleh pa njegov učinek ni tako velik. Bioogljje tako ne uvrščamo med imobilizacijska sredstva, saj je njegov učinek posredne narave.

Raziskave nakazujejo, da se je potencial remediacije z bioogljjem povečal s pomočjo drugih dodatkov in kombiniranjem z več različnimi tehnikami kot z bioogljjem samim. Tako so v eni izmed študij izboljšali rezultate pri imobiliziranju svinca z bioogljjem po tem, ko so dodali še kompost. Za vse kovine naj bi veljalo, da njihove koncentracije mobilnih frakcij močnejše

upadejo po dodatku biooglja v kombinaciji s kompostom in železovimi dodatki. To še posebej velja pri arzenu, ki se veže na anionska izmenjevalna mesta v tleh, kot so železovi oksidi, aluminijevi oksidi in manganovi oksidi. Arzen je izjema med težkimi kovinami, saj njegova mobilnost narašča v bazičnih tleh, zato samo dodatek biooglja ne daje zadostnih rezultatov pri njegovem zadrževanju.

Možnosti uporabe biooglja na slovenskih tleh se kažejo predvsem na obdelovalnih površinah v bližini velikih mestnih in industrijskih središč. V Jesenicah, Trbovljah in Zagorju ob Savi, kjer so večkrat presežene opozorilne vrednosti arzena, bi lahko dodatek biooglja v obdelovalnih tleh pripomogel pri zadrževanju ionov arzena in tako zmanjšal prehajanje tega v prehranjevalno verigo. V bližini mestnih središč, kjer je močan vpliv železarske dejavnosti (Štore, Jesenice, Mežiška dolina), bi lahko bioogljje pomagalo pri imobiliziranju svinca v tleh, namenjenih za pridelavo hrane. Bioogljje ima prav tako potencial zadrževanja cinka in kadmija, ki sta najpogosteje najdena v vrtovih in na travnikih v bližini industrijskih središč Celja, Maribora in Jesenic. Na območju Bizeljskega, Slovenske Bistrice in Kozjega, kjer je močno zastopano vinogradništvo zaradi katerega je povečano onesnaženje z bakrom, bi lahko dodatek biooglja pomagal zajeziti njegov odzem v trto in posledično v grozdje ter na koncu v vino.

V uvodu diplomske naloge smo si postavili dve hipotezi. Prvo hipotezo, ki pravi, da lahko uporaba biooglja zmanjša mobilnost samo določenih kovinskih ionov, lahko potrdimo. Študije na področju uporabe biooglja v namene zadrževanja kovinskih ionov nakazujejo, da ima bioogljje zmožnost imobilizacije večine kovinskih ionov, nekaterih bolj, drugih manj. Tu je potrebno poudariti, da ima bioogljje to sposobnost bolj izraženo v kislih kot v bazičnih tleh, saj deluje na principu zviševanja pH kislih tal. Torej v tleh z višjim pH ne bo prinesel tako dobrih rezultatov. Slabša učinkovitost biooglja se izkazuje za arzen, katerega mobilnost se v bazičnih tleh povečuje. Zmanjšanje njegove mobilnosti lahko dosežemo šele v kombinaciji biooglja z dodajanjem komposta in železovih oksidov.

Drugo hipotezo, da lahko bioogljje zmanjša prehod kovin iz onesnaženih tal v prehranjevalno verigo, lahko prav tako potrdimo. Preučene študije so potrdile, da ima bioogljje zaradi svoje porozne strukture in sorpcijskih lastnosti velik potencial zadrževanja kovinskih ionov in s tem posledično zmanjša prehajanje le teh v rastline. Na tem mestu je potrebno poudariti, da bioogljje poleg kovinskih ionov lahko nase veže tudi hranila, potrebna za rast rastlin, zato je navadno potrebno ob dodajanju biooglja v tla vnesti še organska gnojila. Pomembno je najti pravo razmerje med imobilizacijo onesnažil in zadrževanjem hranil, kar je največji izziv pri dodajanju biooglja v onesnažena tla, če želimo spodbuditi rast vegetacije.

Med remediacijskimi tehnologijami je uporaba biooglja mlada veja, katere mehanizmi delovanja še niso tako podrobno raziskani kot pri nekaterih drugih tehnologijah, ki so že dlje časa v uporabi. Tako bo potrebno v prihodnosti izvesti še veliko raziskav, ki bodo podrobneje orisale delovanje biooglja v tleh in njegove učinke na mobilnost onesnažil.

6 SUMMARY WITH FINDINGS AND CONCLUSIONS

In the field of remediation of contaminated soils are nowadays increasingly popular as less invasive and economically as more efficient technologies as possible. The main goal is to use technologies that are capable of binding pollutants and at the same time creating conditions for improved growth of plants. One of those technologies is the use of organic amendments to improve the quality of soil which would otherwise end as waste and also the pretreatment before final usage is fairly minimal. These amendments contain high content of carbon, thus reducing the bioavailability of pollutants and further pollution itself.

In the process of writing this thesis, we've learned about biochar's diverse characteristics and it's various purpose of usage. The main reason for so many differences in types of biochar is the numerous variables which affect it's final usage. Firstly, many differences occur because of feedstock's various properties because feedstock can come in many shapes and forms including wood, crop and forest residues, food and animal waste, sewage sludge and liquid organic waste. Because of the wide range of feedstock there has also emerged a wide range of different production processes which convert the feedstock into biochar. The most energy and highly efficient technologies in general are currently pyrolysis, gasification and hydrothermal treatment. Different temperatures and lengths of production heating also contribute to various types of biochar's products. To avoid the confusion, classification system for biochar is in elaboration which will define desired effects of biochar on soil ecosystems. The European Biochar Certificate (EBC) has already been developed in Europe for biochars produced within strict guidelines.

This thesis focuses mainly on reduction of heavy metal mobility in contaminated soils. We've learned through studies about biochar's variable effects on different metal ions. We've come to conclusion that biochar reduces mobility of most metals. The degree of mobility reduction varies from metal to metal, to which contribute not only chemical and physical mechanisms, but also soil parameters and type of soil. Examined studies state about successful immobilisation of heavy metals such as Cu, Ni, Cd, Zn and Pb, but show less promising results in immobilising arsenic. It turns out cation exchange capacity is the main mechanism for copper retention in soils, but at higher pH of soil this function performs other mechanism which is sorption on mineral particles. In heavily contaminated river soils with cadmium and zinc, biochar also performed well with its sorbent characteristics resulting in substantial drop in concentrations of both metals in pore water. Most studies are finding some kind of correlation between increased pH of acidic soil after amending it with biochar and the retention of metal ions. Biochars range between 7 and 9 in pH, thus have alkaline effect in acidic soils. This is supposedly biochar's main mechanism in immobilising heavy metals in acidic soils, but it's effect in more alkaline soil is not as apparent. Biochar can not be classified as immobilising amendment, because it functions more indirectly through pH parameter.

Studies indicate biochar's remediation potential increases with help of other amendments and by combining more than one techniques of remediation in comparison with biochar alone. One study reveals improvement in retaining lead with biochar after adding compost to the mixture. In general, all of the mobile fractions of metals show higher decline in concentrations after their treatment with biochar combined with compost and iron amendments. This is especially true with arsenic which has the capacity of binding to anion exchange sites in soil such as iron

oxides, aluminium oxides and manganese oxides. Arsenic is an exception among heavy metals, because its mobility increases in alkaline soils hence only adding biochar to retain arsenic will not give sufficient results.

In Slovenia, using biochar as a soil amendment would probably perform best on arable land in vicinity of large urban and industrial centres. In towns like Jesenice, Trbovlje and Zagorje ob Savi, where arsenic has exceeded warning values numerous times, biochar's retention of arsenic could reduce the metal's transfer into the food chain. Biochar could help with immobilisation of lead in soil intended for crop production near urban centres of Štore, Jesenice and Mežica valley where iron industry is heavily influential. Biochar also shows great potential of retaining zinc and cadmium most commonly found in gardens and meadows near industrial sites of Celje, Maribor and Jesenice. Biochar could help retain copper's intake to vines, grapes and finally to wine in the area of Bizeljsko, Slovenska Bistrica and Kozje where winegrowing is strongly represented which is linked to increased copper contamination.

In the beginning of this thesis we have formulated two hypothesis. First one, which claims the use of biochar can reduce mobility of only some metals, can be confirmed. In the field of biochar usage as metal retainer, studies suggest that biochar has the ability to immobilise most metal ions, some of them more and others less. On this note we have to emphasize that this characteristic is more commonly expressed in acidic soils compared to alkaline soils, because of its mechanism of increasing pH. This means the results will not be as encouraging in soils with higher pH. Biochar shows less promise in retaining arsenic whose mobility increases in alkaline soils. Reduction in its mobility can be achieved only by adding biochar in combination with compost and iron oxides.

The second hypothesis, which claims that biochar can reduce the transfer of metals from contaminated soil to food chain, can also be confirmed. Examined studies confirmed biochar's potential for retaining metal ions and consequently their transfer to vegetation due to its porous structure and sorbent properties. Here we have to emphasize biochar's capability of binding not only metals, but also nutrients which are essential for the growth of plants. Because of this, organic fertilisers have to be added to soil in addition to biochar. It is important to find proper balance between immobilising pollutants and retaining nutrients, which is probably the greatest challenge in biochar application to contaminated soils if we want to stimulate the growth of vegetation.

Use of biochar for remediating contaminated soil is in its early stages, hence the mechanisms of its function is not as thoroughly researched as in some other technologies which have been longer in use. It will be necessary to implement many more researches in the future for better understanding of biochar's functions in soils and its effects on pollutant mobility.

7 SEZNAM LITERATURE IN VIROV

Agencija Republike Slovenije za okolje (ARSO), Aplikacija Kakovost tal. Medmrežje: <http://gis.arso.gov.si/apigis/tla/> (april, 2015).

Agencija Republike Slovenije za okolja (ARSO), (2002). Poročilo o stanju okolja 2002; Tla. Medmrežje: <http://www.arso.gov.si/varstvo%20okolja/poro%C4%8Dila/poro%C4%8Dila%20o%20stanju%20okolja%20v%20Sloveniji/tla.pdf> (april, 2015).

Agencija Republike Slovenije za okolje (ARSO), (2010). Poročilo o okolju v Sloveniji 2009; Tla. Medmrežje: http://nfpsi.eionet.europa.eu:8980/irc/Download/klecAUJUm_GIV4N6lq0tZpa3qHlg-znFipi_tZ5VjneFeLPYEwvTRd5gteqMLutuqLSR0n93YRY4q7PpBg9fz1_dCbI21UF/s8PfEqPwTfo2yu3Ga-/POS2009_06_Tla_20100607.pdf (april, 2015).

Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-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 (2011), str. 3269-3282.

Beesley, L., Marmiroli, M., (2011). The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution* 159, 474e480.

Beesley, L., Dickinson, N., (2011). Carbon and trace element fluxes in the pore water of an urban soil following greenwaste compost, woody and biochar amendments, inoculated with the earthworm *Lumbricus terrestris*. *Soil Biology and Biochemistry* 43, 188e196.

Biochar. CSIRO, 2013. Medmrežje: http://search.csiro.au/search?q=biochar&btnG=&client=csiro_frontend&filter=0&tlen=170&proxystylesheet=csiro_frontend&proxyreload=0&sort=date%3AD%3AL%3Ad1&entsp=a_CSIRO_External&wc=200&wc_mc=1&oe=UTF-8&ie=UTF-8&ud=1&exclude_apps=1 (januar, 2015).

Biochar.info. Origin of Biochar – Terra Preta. Medmrežje: <http://www.biochar.info/biochar.terra-preta.cfm> (januar 2015).

Brown, R. (2009). Biochar Production Technology. *Biochar for environmental management: Science and Technology*. Str. 127-146.

Budkovič, T., Šajn, R., Gosar, M. (2003). Vpliv delujočih in opuščenih rudnikov kovin in topilniških obratov na okolje v Sloveniji. *Geologija* 46/1, 135–140, Ljubljana, 2003.

Chan, K., Y., Xu, Z. (2009). Biochar: Nutrient Properties and Their Enhancement. In: *Biochar for environmental management: Science and Technology*. Earthscan, UK and USA, 2009.

Cornell University. Department of Crop and Soil Sciences. Terra Preta de Indio. Medmrežje: <http://www.css.cornell.edu/faculty/lehmann/research/terra%20preta/terrapretamain.html> (januar 2015).

Downie, A., Crosky, A., Munroe, P. (2009). Physical Properties of Biochar. In: *Biochar for environmental management: Science and Technology*. Earthscan, UK and USA, 2009.

European biochar certificate. Medmrežje: <http://www.european-biochar.org/en>

Fux, J., Gosar, M. (2007). Vsebnosti svinca in drugih težkih kovin v sedimentih na območju Mežiške doline. *Geologija* 50/2, str. 347–360, Ljubljana 2007.

Gosar, M., Šajn, R., (2005). Kovinski rudniki in okolje (nekateri slovenski primeri). *RMZ- Materials and Geoenvironment*, vol. 52, št. 3, str. 571–579, 2006

Gosar, M., Šajn, R., Biester, H. (2006). Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia). *Science of the Total Environment* 369, (2006), str. 150–162.

Gosar, M., Teršič, T. (2012). Mercury enrichments in soils influenced by Idrija mercury mine, Slovenia. *RMZ – Materials and Geoenvironment*, vol. 59, št. 2/3, str. 141–158, 2012.

Grčman, H., (2014). Center za pedologijo in varstvo okolja (CPVO). (november, 2014). Medmrežje: <http://www.bf.uni-lj.si/oddelek-za-agronomijo/o-oddelku/katedre-in-druge-org-enote/za-pedologijo-in-varstvo-okolja/> (november, 2014).

Hoekman, S. Kent, Broch, S., K., Robbins, A., Coronella, C., Felix, C., Yan, L., Coble, W., G. (2012). Hydrochar as a Renewable Biofuel. International Biomass Conference and Expo, April 16–19, 2012, Denver, CO. Medmrežje: <http://biomassconference.crowdvine.com/attachments/0002/7295/Hoekman-S-Kent.pdf> (januar, 2015).

Houben, D. (2013). Heavy metal mobility in contaminated soils as affected by plants, amendments and biochar. Implications for phytostabilization. UCL, Universite catholique de Louvain.

International Biochar Initiative. What is Biochar? Medmrežje: <http://www.biochar-international.org/> (januar 2015).

Joseph, S., Peacocke, C., Lehmann, J., Munroe, P. (2009). Developing a Biochar Classification and Test Methods. In: *Biochar for environmental management: Science and Technology*. Earthscan, UK and USA, 2009.

Jones, A., Panagos, P., Barcelo, S., Bouraoui, F., Bosco, C., Dewitte, O., Gardi, C., Hervas, J., Hiederer, R., Jeffery, S., Montanarella, L., Penizek, V., Toth, G., Eeckhaut, M., Liedekerke, M., Verheijen, F., Yigini, Y. (2012). The state of soil in Europe: European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd edition. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida: 413 str.

Kabata-Pendias, A., (2011). Trace elements in soils and plants. 4th edition. CRC Press, Taylor & Francis Group. str. 24.

Kugonič, N., V., Šešerko, M., Bedek, M., Vanovšek, S. (2012). Posnetek stanja tal na območju občine Jesenice (za Marbo d.o.o.), Erico Velenje, Inštitut za ekološke raziskave.

Lehmann, J., Joseph, S. (2009). *Biochar for environmental management: Science and Technology*. Earthscan, UK and USA, 2009.

Leštan, D. (2002). Ekopedologija: študijsko gradivo za študente opredelilnega izbirnega študija Ekopedologije; Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Ljubljana.

Leštan, D. (2010). Remediacija zemljine na območju stare Cinkarne v Celju; Onesnaženost okolja in naravni viri kot omejitveni dejavnik razvoja v Sloveniji – modelni pristop za degradirana območja. Zbornik 1. Konference. Inštitut za okolje in prostor Celje., str. 161–169.

Lobnik, F., Zupan, M., Grčman, H. (2010). Onesnaženost tal in rastlin v Celjski kotlini. Onesnaženost okolja in naravni viri kot omejitveni dejavnik razvoja v Sloveniji – modelni pristop za degradirana območja. Zbornik 1. Konference. Inštitut za okolje in prostor Celje., str. 14–22.

Mlakar, I. (1994). O problematiki Litijskega rudnega polja. Geologija št. 36, str. 249–338 (1993), Ljubljana 1994.

NPVO, Resolucija o nacionalnem programu varstva okolja, Ljubljana, 2005.

Poročilo o stanju okolja 2002. Agencija RS za okolje. Medmrežje: <http://www.arso.gov.si/varstvo%20okolja/poro%C4%8Dila/poro%C4%8Dila%20o%20stanju%20okolja%20v%20Sloveniji/tla.pdf>. (januar, 2015).

Park, J., H., Choppala, G., K., Bolan, N., S., Chung, J., W., Chuasavathi, T. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. Plant Soil, 2011, 348: str. 439–45.

Reddy, N., S., B., (2014). Biocharculture. Biochar for Environment and Development. MetaMeta, Netherland, 2014.

Sas-Nowosielska, A., Kucharski, R., Małkowski, E., Pogrzeba, M., Kuperberg, J., M., Kryński, K. (2003). Phytoextraction crop disposal – an unsolved problem. Environmental Pollution 128 (2004) 373–379.

Sahoo, P., K., Mukherjee, A., (2014). Arsenic Fate and Transport in the Groundwater-Soil-Plant System: An Understanding of Suitable Rice Paddy. Cultivation in Arsenic Enriched Areas. Recent Trends in Modelling of Environmental Contaminants, DOI 10.1007/978-81-322-1783-1_2, Springer India, 2014.

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 05/09.

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, Vol. 105, str. 47–82.

Šajn, R., Gosar, M., (2004). Pregled nekaterih onesnaženih lokacij zaradi nekdanjega rudarjenja in metalurških dejavnosti v Sloveniji. Ljubljana, Geologija, št. 47/2, str. 249–258.

Šajn, R., Gosar, M., (2007). Onesnaženost tal v okolici Litije kot posledica rudarskih in metalurških dejavnosti ter naravnih danosti. Ljubljana, Geologija, št. 50/1, str. 131–145.

Šekoranja, A., (2008). Izogibalni test z deževniki vrste *Eisenia fetida* Savigny kot indikator onesnaženosti tal s svincem, cinkom in kadmijem. Diplomsko delo, Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo.

Tchounwou, P. B., Ayensu, W. K., Ninashvili, N., Sutton, D. (2003) Review: Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health. Environ. Toxicol., 18: 149–175. doi: 10.1002/tox.10116

Uchimiya, M., Lima, I., M., Klasson, K., T., Wartelle, L., H. (2010). Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. *Chemosphere* 80, (2010), 935–940.

Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Dias, I. (2009). *Biochar Application to Soils. A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions*. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability.

Wuana, R.A., Okieimen, F.E., (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*, vol. 2011, Article ID 402647, 20 pages, 2011. doi:10.5402/2011/402647

Zupan, M., Grčman, H., Lobnik, F., (2008a). *Raziskave onesnaženosti tal Slovenije*. Ljubljana, Agencija RS za okolje.

Zupan, M., Grčman, H., Tič, I., Hodnik, A., Kralj, T., Šporar, M., Ruprecht, J., Šinkovec, M., Lapajne, S., Šijanec, V., Ilc, Z., Gogič, K., S., Mohorovič, B., Istenič, B., Kralj, T., Rojec, L., Rojec, M., Zupan, M., Šijanec, M., (2008b). *Raziskave onesnaženosti tal Slovenije: Poročilo za leto 2007*. Biotehniška fakulteta v Ljubljani, Oddelek za agronomijo, Center za pedologijo in varstvo okolja, Ljubljana.