

Technology of soil bioremediation and conversion of contaminated phytomass into usable energy forms

Technologia biologicznego odkażania gleby i obróbka zanieczyszczzonej fitomasy na surowce energetyczne

Andrej ULIČNÝ¹, Tomáš DURANÍK¹, Juraj RUŽBARSKÝ¹ and Milan KOSZEL^{2*}

¹Faculty of Manufacturing Technologies, Technical University of Kosice with seat in Presov (Slovakia)

²Department of Machinery Exploitation and Management of Production Processes, University of Life Sciences in Lublin *correspondence milan.koszel@up.lublin.pl.

Abstract

The work solves scientific problem of decontamination of the soil using biomass. Our investigation was subject to Cu, Pb, Hg and As with aim to examine whether plants are able to accumulate heavy metals. The laboratory experiment was performed in order to determine heavy metals content in the soil before plant sowing and after is harvesting. Amaranth (*amaranthus*) was used as a bioaccumulator. As significant amount of the heavy metals is accumulated in the root, there arise task to harvest plant and its root. Roots leaving in the soil mean retrograde contamination after the plant decomposition. But, there is lack of agricultural machinery able to harvest amaranth together with the root. Next part of the study is focused on the amaranth utilization as energy. Energy value is comparable with other biomass materials as wooden sawdust, grain straw etc. The final phase of the research is dealing with means suitable to trip the solid remainders after burning in the smoke.

Keywords: ash, biomass, decontaminate, energy, heavy metals, phytomass

Streszczenie

Przedstawiono problem odkażania gleby za pomocą biomasy. Obiektem naszych badań były metale ciężkie (miedź, ołów, rtęć i arszenik) oraz czy rośliny są w stanie przyjąć te metale. Eksperyment został przeprowadzony w laboratorium w celu określenia zawartości metali ciężkich w glebie przed siewem roślin oraz po zbiorze roślin. Jako bioakumulatora użyto rośliny amarantus. Ponieważ duża część metali ciężkich jest gromadzona w korzeniach rośliny, dlatego też istotnym jest, żeby zebrać roślinę razem z korzeniami. Korzenie pozostające w glebie powodują wtórne zanieczyszczenie gleby. Nie ma odpowiedniej technologii kompleksowego zbioru amarantusa z korzeniami. Następną część badania skupiona jest na energetycznym wykorzystaniu amarantusa. Wartość energetyczna jest porównywalna z innymi materiałami biomasy (np. brykietami).

Słowa kluczowe: biomasa, energia, fitomasa, metale ciężkie, odkażanie, popiół

Detailed abstract

Jednym z miejsc zanieczyszczonej gleby na terenie Słowacji jest zapora wodna Ružín na rzece Hornád. Metale ciężkie dostają się tam pod wpływem erozji wodnej, jak również z zakładów produkcyjnych.

Można wyróżnić kilka metod odkażania gleby:

1. Metoda cieplna. Do odkażenia gleby z metali ciężkich jest absolutnie niekorzystna. Wysoka temperatura niszczy życie biologiczne, ulega degradacji humus, jak również zniszczona jest całkowicie żyzność gleby (Groda 1997).
2. Metoda fizyczno-chemiczna. Według charakterystyki ta metoda jest odpowiednia do miejscowego odkażania gleby. Technologie flotacyjne związane z tą czynnością tylko potwierdzają niewielką przydatność tej metody (Holobrády i Ilka 1997; Hronec 2000).
3. Metoda biologiczna. Wykorzystuje możliwości odkażania poprzez działania bakterii, utlenianie substancji organicznych. W naszych badaniach metoda ta nierozwiązuje odkażania substancji organicznych takich jak węglowodany, fenole i inne, ale tylko odkażanie metali ciężkich. Według Holobrády i Ilka (1997) obecnie stosuje się biologiczne odkażanie roślinami, tzw. hiperakumulatorami. Rośliny te pochłaniają metale ciężkie i później są spalane na cele energetyczne, przy czym metale ciężkie są separowane w popiele. W tej metodzie jest możliwe przetworzenie nieograniczonej ilości gleby.

Celem doświadczenia było odkażanie gleby poprzez uprawę rośliny amarantus, z możliwością wykorzystania wyprodukowanej fitomasy do produkcji energii.

Badania odkażania gleby mają swoje uzasadnienie dlatego, że wraz z wydobywaniem sedymentowanej gleby, zwiększa się pojemność zbiornika wodnego. Powtarzalną uprawą amarantusa powinno obniżyć się skażenie gleby do granicy dopuszczalnej. Oddziaływaniem amarantusa na poszczególne pierwiastki obniżył się ich poziom w glebie:

- arsenik o 48,20%,
- miedź o 6,54%,
- rtęć o 4,84%,
- ołów o 54,39%.

Porównując wyniki badań stwierdzono, że w roślinach uprawianych na skażonym substracie jest wyższa zawartość metali ciężkich niż w roślinach z odkażonego substratu, co dowodzi, że amarantus ma zdolność akumulacji metali ciężkich. Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że jeżeli rośliny są zbierane do celów energetycznych należy je zbierać razem z korzeniami (Uličný i Koszel 2007). W przeciwnym razie, jeżeli by była zbierana tylko część naziemna, korzenie w glebie obumarły by, przez co nastąpiłoby wtórne skażenie gleby.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że roślina amarantus ma właściwości akumulacji metali ciężkich. Stwierdzono również, iż znacząca część metali ciężkich gromadziła się w korzeniach roślin. Z tego wynika, że należy rośliny zbierać razem z korzeniami.

Skażona roślina może być przerobiona na paliwo energetyczne. Potencjał energetyczny jest porównywalny ze słomą zbóż lub z drewnem. Technologia obróbki naziemnej części roślin jest porównywalna z technologią obróbki roślin przeznaczonych na paszę (Duraník 2010).

Problemem jest zbiór amarantusa z korzeniami, ponieważ na dzień dzisiejszy nie opracowano technologii jego zbioru z korzeniami. Przy rozwiązywaniu technologii

zbioru amarantusa z korzeniem należy brać pod uwagę jego agrofizyczne właściwości, organizację zasiewu i wpływ pogody.

Introduction

One of the places characterized by soil pollution in Slovakia is Ružín dam on the River Hornád. Heavy metals get into the soil as a result of water erosion and also from factories.

According to the data from 2002 (Brehuv, et al. 2002) the amount of deposited silt on Ružín dam was 7 000 000 m³. The annual deposit of silt is approximately 225 000 m³.

The examinations of pollutants content (Brehuv, et al. 2002; Uličný and Koszel 2007) showed that as a result of sedimentation the soil on the river bottom was contaminated with heavy metals beyond the limits (Bouček 2005). Therefore, it is advisable to search for the ways of soil disinfection in the interest of environment protection.

There are several methods of soil disinfection:

1. Thermal method. It is absolutely disadvantageous to the disinfection of soil contaminated with heavy metals. High temperature destroys biological life, degrades humus and also totally destroys soil fertility (Groda 1997).
2. Physicochemical method. According to its characteristics this method is only suitable for local disinfection of soil. Floatation technologies connected with this method confirm only its small efficiency (Holobradý and Ilka 1997; Hronec 2000).
3. Biological method. It makes use of the possibility of disinfection through bacterial action, oxidation of organic substances. In our study this method does not resolve the problem of disinfecting soil polluted with organic substances such as carbohydrates, phenols and others, but it is used for the remediation of soil contaminated with heavy metals. According to Holobradý and Ilka (1997) at present it is a common practice to use biological remediation by means of plants, i.e. hyperaccumulators. Such plants accumulate heavy metals and then are burnt for energetic purposes while heavy metals are separated in ash. This method enables to process unlimited amount of soil.

Plant cultivation in contaminated soil can be divided into three periods based on the pollution level:

1. The period of cultivation of plants – hyperaccumulators. This period lasts from 1 to 3 years, and *amaranthus cruentus* is mainly cultivated then. The key point in this period is using the advantages of *amaranthus*, mainly related to harvesting plants with roots. In the next two or three years *Agrostis canina* can be grown to disinfect soil from copper (Holobradý and Ilka 1997).
2. Transitory period that lasts two or three years and could be a preparatory period for reclamation. In this period winter rapeseed should be included in the cultivation programme as an energetic plant used for oil production.
3. Inspection period. It is the period of monitoring of soil suitability for plant cultivation.

The technological processes mentioned above were evaluated to be the main plants used in soil remediation and arable land reclamation. Accomplishing of this project requires several years of studies with the possibility of testing other plant species which have soil remediation capabilities depending on the type of contamination.

Explanatory notes

FVT PO – Faculty of Manufacturing Technologies in Prešov

VUPU BA – Research Institute of Soil Science and Fertility, Bratislava

UGT SAV KE I, II – Institute of Geotechnics of Slovak Academy of Sciences, Košice

FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry

HGAAS – Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry

AES-ICP – Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

AAS-AMA – Atomic Absorption Spectroscopy

ETAAS – Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry

Materials and Methods

The aim of the study was soil remediation by means of *amaranthus* cultivation with the possibility of using thus produced phytomass for energy production.

The research on soil remediation is justified since the extraction of sedimentary soil increases the capacity of a water reservoir. The repeated cultivation of *amaranthus* should decrease the soil contamination to the permissible limit.

The first stage was the examination of the soil contamination level and possibilities of its disinfection. A decision was taken to use the biological method for soil remediation. The plant used in the examination was *amaranthus*.

The soil sample was collected on Ružín dam on the River Hornád. At the place where the River Hnilec flows in the River Hornád the water level rises and there occurs sedimentation of inflowing particles on the river bottom (Fig. 1).

Due to the occurrence of particular heavy metals on the specified location, a decision was made to monitor the chemical elements: mercury, lead, copper and arsenic.

The humus content on Ružín dam was 4,80% (Groda 1997), which created favourable conditions for seeds germination and plants growth.

Laboratory analyses were performed in the accredited laboratory EL Ltd. Ecological laboratories, laboratory work centre, Radlinského 17 A, 052 01 Spišská Nová Ves.

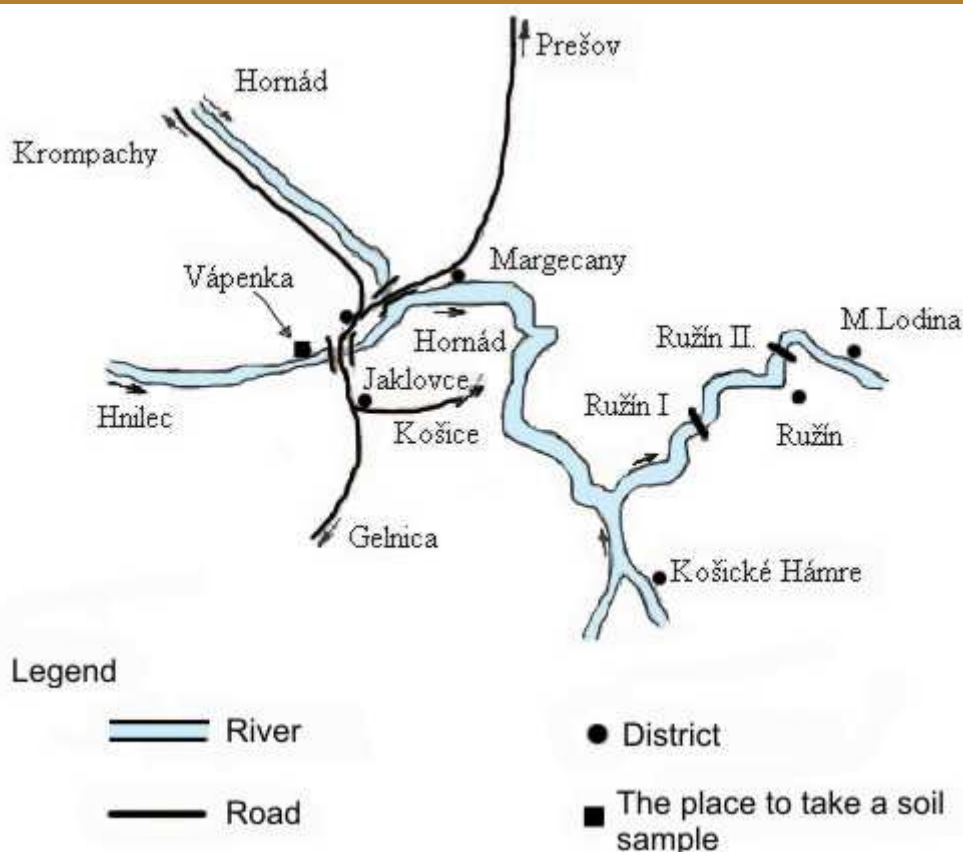


Figure 1. The map of the main streams of the River Hornád and the River Hnilec with the marked place of collecting the sample

Rysunek 1. Orientacyjna mapka nurtu rzeki Hornád i Hnilec z oznakowaniem miejsca poboru próbek

The range of laboratory measurements included the following:

1. The measurement of the contamination of soil collected from the place prior to the sowing of *amaranthus*.
2. The measurement of soil contamination after the harvesting of *amaranthus*.
3. The post-harvest measurement of the contamination of plants which were grown in contaminated soil and comparison of the measurement values with the plants grown in non-contaminated soil.
4. The measurement of pollution content in the ash after burning of the biomass.

The experiment was conducted in three variants:

1. Variant I – only from contaminated soil, marked as K – 1.
2. Variant II – contaminated soil + soil free from contamination, mixed in a ratio of one to one, marked as K – 2.
3. Variant III – contamination-free soil from a field, marked as K – 3.

Seeds were sown by hand, 1,5 ÷ 3 cm from one another, in rows spaced 5cm apart. During the sowing the soil surface was leveled and slightly compacted to obtain uniform germination of plants. After the sowing the soil was watered according to the agrotechnical requirements. The best germination (considering the number of germinating plants) was observed in variant K – 1 where the soil was slightly lumpy, which created favourable moistening conditions for germination and growth of the

plants. In variant K – 1, after germination the plants were thinned since the planting density was too high. The plants were uprooted to maintain the same density as in variants K – 2 and K – 3. During the plants growth all the cultivation variants were loosened, watered and air circulation was assured.

Results

The content of heavy metals in the soil before and after sowing

The analysis of heavy metals content in the soil before sowing and after harvesting of *amaranthus* is presented in Table 1.

Table 1. The content of heavy metals in the soil before sowing and after harvesting of *amaranthus*

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w glebie przed siewem i po zbiorze amarantusa

Examined element	Heavy metals content [mg*kg ⁻¹]		Difference [%]	Limit values of detrimental elements
	Before sowing of <i>amaranthus</i>	After harvesting of <i>amaranthus</i>		
As	50,00	25,90	48,20	25,00
Cu	321,00	300,00	6,54	60,00
Hg	1,24	1,18	5,08	0,50
Pb	66,00	30,10	54,39	70,00

The examination results indicate the increased level of heavy metals in the soil before sowing of *amaranthus*. The data shown in Table 1 imply a decrease in the soil contamination after harvesting of *amaranthus*.

The content of the following elements in the soil was reduced as a result of their interaction with the plants:

- arsen by 48,20%,
- copper by 6,54%,
- mercury by 4,84%,
- lead by 54,39%.

The content of heavy metals in the plant

The content of heavy metals in the *amaranthus* stems harvested from contaminated soil is shown in Table 2.

Table 3 presents the content of heavy metals in the *amaranthus* stems harvested from remediated soil, whereas the content of heavy metals in the *amaranthus* stems harvested from contaminated soil is shown in Table 4.

Table 2. The content of heavy metals in the *amaranthus* stems harvested from contaminated soil

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w łodygach roślin amarantusa zebranych ze skażonej gleby

Examined element	Heavy metals content [mg*kg ⁻¹]	Relative measurement error	Examination method	Methodology
As	0,06	19,00%	HG-AAS	IP 1.3, STN 46 5735
Cu	31,00	10,00%	FAAS	IP 1.17, STN 46 5735
Hg	0,05	8,80%	AAS-AMA	IP 1.22, STN 46 5735
Pb	1,11	8,50%	ETAAS	IP 1.32, STN 46 5735

Table 3. The content of heavy metals in the *amaranthus* stems harvested from remediated soil

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w łodygach roślin amarantusa zebranych z odkażonej gleby

Examined element	Heavy metals content [mg*kg ⁻¹]	Relative measurement error	Examination method	Methodology
As	0,03	19,00%	HG-AAS	IP 1.3, STN 46 5735
Cu	8,00	10,00%	FAAS	IP 1.17, STN 46 5735
Hg	0,06	8,80%	AAS-AMA	IP 1.22, STN 46 5735
Pb	<0,50		ETAAS	IP 1.32, STN 46 5735

The comparison of the examination results showed that the content of heavy metals in the plants grown in the contaminated substrate was higher than in the plants from the disinfected substrate, which proves that *amaranthus* has the ability to accumulate heavy metals. The analysis of the examination results implied that if the plants are harvested for energetic purposes, they need to be harvested together with the roots (Uličný and Koszel 2007). Otherwise, if only the aerial parts of the plants were harvested, the roots would die and recontaminate the soil.

Table 4. The content of heavy metals in the *amaranthus* stems harvested from contaminated soil

Tabela 4. Zawartość metali ciężkich w korzeniach roślin amarantusa zebranych ze skażonej gleby

Measured element	Heavy metals content [mg*kg ⁻¹]	Relative measurement error	Examination method	Methodology
As	1,68	15,00%	HG-AAS	IP 1.3, STN 46 5735
Cu	25,00	10,00%	FAAS	IP 1.17, STN 46 5735
Hg	0,13	8,80%	AAS-AMA	IP 1.22, STN 46 5735
Pb	3,59	8,50%	ETAAS	IP 1.32, STN 46 5735

The content of heavy metals in ash

The content of heavy metals in ash is the evidence of the transportation of pollutants from the soil through a plant as a transitory material, and eventually the contamination of ash – the product of biomass burning. The diagram of contamination transition from the soil to ash is shown in Fig. 2.

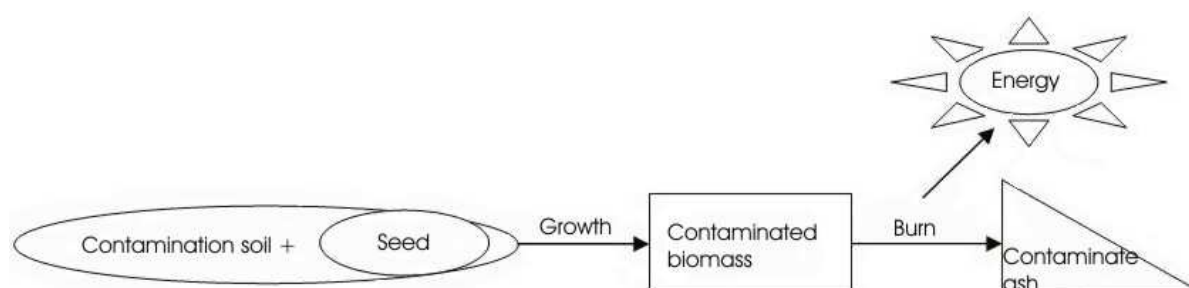


Figure 2. The diagram of contamination transition from soil to ash

Rysunek 2. Schemat przepływu skażenia z gleby do popiołu

Table 5 presents the content of heavy metals in the ash of a contaminated plant.

Table 5. The content of heavy metals in the ash of a contaminated plant.

Tabela 5. Zawartość metali ciężkich w popiele skażonej rośliny

Examined element	Heavy metals content [mg*kg ⁻¹]	Examination method	Methodology
As	2,25	HG-AAS	IP 1.3, STN 46 5735
Cu	304,00	FAAS	IP 1.17, STN 46 5735
Hg	<0,002	AAS-AMA	IP 1.22, STN 46 5735
Pb	8,00	ETAAS	IP 1.32, STN 46 5735

Conclusions

The examinations proved that *amaranthus* is a plant which is capable of accumulating heavy metals. It was also found that a considerable amount of heavy metals was accumulated in the plants roots, which implies that the plants need to be harvested together with the roots.

Contaminated plants can be processed into power engineering fuel. The energy potential is comparable to the one of cereal straw or wood. The technology of processing of the aerial parts of plants is comparable to the technology of processing of fodder plants (Duraník 2010).

A problem is posed by harvesting of *amaranthus* with the roots since up to the present no such technology has been developed. When developing the technology of harvesting *amaranthus* with the roots, the following factors should be taken into account: the agrophysical properties of *amaranthus*, a plantation organization and the weather influence.

Carrying out of phytoremediation in practice would require extending the studies onto the use of other plants with different root systems. That would ensure a better use of pollutants from the rhizosphere in the cultivation of specific plant species.

Acknowledgements

This paper was produced in connection with the performance of the research task Vega no. 1/9351/02 'Theoretical Basis of Pre-Cultivation Procedures of Mineral and Phytoenergetic Materials with a Special Focus on Their Applications in Economy'.

References

- BREHUV, J., BOBRO, M., HANČULÁK, J., (2002) Hodnotenie výsledkov prieskumu nánosov v nádrži Vodného diela Ružín I v roku 2001. In: F. Jenčík, L. Bindas, S. Hredzák (eds.) XI. Vedecké sympóziu s medzinárodnou účasťou O ekológii vo vybraných aglomeráciach Jelšavy – Lubeníka a stredného Spiša : zborník. Hrádok pri Jelšave, 21.-22. november 2002, Košice : Slovenská banícka spoločnosť ZSVTS, 92 – 95.
- BOUČEK P., (2005) Návrh dekontaminácie pôdy prostredníctvom výsadby láskavca (*Amaranthus*) a jeho spracovanie ako paliva z fytoenergetickej suroviny. Diplomová práca. Technická Univerzita Košice.

- DURANÍK T., (2010) Alternatívne možnosti využitia kontaminovanej biomasy vo výrobnom procese Technickej Univerzity Košice, Fakulty výrobných technológií so sídlom v Prešove v roku 2010. Diplomová práca. Technická Univerzita Košice.
- GRODA B., (1997) Technika zpracování odpadů II. Mendelova zemědělska a lesnicka univerzita v Brně, Brno.
- HOLOBRADY K., ILKA P., (1997) Metodika priamej aplikácie stabilizovaných čistiarenských kalov a dnových sedimentov na pôdu. VÚPÚ Bratislava, Bratislava.
- HRONEC O., (2000) Přírodní zdroje. Royal Unicorn, s.r.o., Košice.
- ULIČNÝ A., KOSZEL M., (2007) Propozycja technologii zupełnego zbioru biomasy z zanieczyszczonej gleby i jej wykorzystanie na cele energetyczne. Problemy Inżynierii Rolniczej, 2 (56), 37 – 42.