



## PAPRASTOSIOS PUŠIES (*PINUS SYLVESTRIS L.*) KANKORĖŽIŲ TAIKYMO PAVIRŠINIŲ NUOTEKŲ VALYMOI TYRIMAI IR VERTINIMAS

Gabija Olčauskaitė<sup>1</sup>, Eglė Marčiulaitienė<sup>2</sup>, Jelena Titova<sup>3</sup>

VGTU, Aplinkos inžinerijos fakultetas, Saulėtekio al. 11, LT10223, Vilnius, Lietuva

El. paštas: <sup>1</sup>[gabija.olcauskaite@stud.vgtu.lt](mailto:gabija.olcauskaite@stud.vgtu.lt); <sup>2</sup>[egle.marciulaitiene@vgtu.lt](mailto:egle.marciulaitiene@vgtu.lt); <sup>3</sup>[jelena.titova@vgtu.lt](mailto:jelena.titova@vgtu.lt)

**Anotacija.** Paviršinių nuotekų surinkimas ir valymas yra būtinas ir reikšmingas siekiant išlaikyti gerą paviršinių vandenų telkinių ekologinę būklę. Sunkieji metalai, patekę į vandens telkinius, akumuluojasi vandens gyvūnuose ir augaluose. Padidėjęs biogeninių medžiagų kiekis paviršiniuose vandenyse gali sukelti eutrofikaciją. Paviršinių nuotekų teršalų visiškam pašalinimui neužtenka įprastų valymo įrenginių, kuriuose teršalai šalinami taikant sedimentacijos, mechaninio filtravimo ir biologinio valymo procesus. Vienas iš papildomų teršalų šalinimo būdų – adsorbentų naudojimas, todėl ieškoma alternatyvių sorbentų, kurie turėtų gerą adsorbcijos gebą, būtų lengvai prieinami ir pigūs. Šio darbo tikslas – ištirti ir įvertinti paprastosios pušies (*Pinus Sylvestris L.*) kankorėžių taikymo galimybes vario, cinko jonų ir azoto pašalinimui iš paviršinių nuotekų. Nustatyta, kad pušų kankorėžiai pasižymi ypač geromis vario ir cinko jonų adsorbcijos savybėmis iš vandeninių tirpalų, kai metalo koncentracija – 1 mg/l, biosorbento koncentracija – 10 g/l ir kontakto laikas – 60 min., Zn didžiausias pašalinimo efektyvumas siekia 95 %, o Cu – 96 %. Azoto pašalinimo efektyvumas – 8 %, tačiau chemiškai modifikuoti NaOH tirpalu pušų kankorėžiai pasižymi žymiai geresniu sorbcijos efektyvumu, negu natūralūs. Bendrojo azoto pašalinimo efektyvumas 5–2,5 mm ir 2,5–1 mm frakcijos sorbentuose padidėjo apie 6 kartus, o <1 mm – net 30 kartų.

**Reikšminiai žodžiai:** paprastoji pušis, kankorėžis, sorbentas, adsorbcija, varis, cinkas, azotas.

### Įvadas

Dėl sparčiai augančių miestų didėja lietaus vandeniui nepralaidžių paviršių, todėl susidaro vis didesni kiekiai paviršinių nuotekų, kuriose yra daugybė teršalų, tokių kaip skendinčios medžiagos, sunkieji metalai, biogeninės medžiagos, naftos produktai, pesticidai, bakterijos ir druskos. Šie teršalai patenka į paviršinius vandenis ir blogina jų ekologinę būklę (Jotte, Raspati ir Azrague, 2017). Užterštas lietaus nuotėkio vanduo yra plačiai pripažintas pagrindine paviršinio vandens degradacijos priežastimi (Blecken, 2010; Wei, Simin ir Fengbing, 2013; Le Fevre ir kt., 2015).

Paviršinio lietaus nuotėkio kokybė skiriasi, priklausomai nuo konkretaus nuplauto paviršiaus ir veiklos, vykdomos nuotėkio susidarymo teritorijoje (Jotte ir kt., 2017). Varis paviršinėse nuotekose atsiranda dėl automobilių padangų, variklių ir stabdžių trinkelėlių dėvėjimosi, išsiskiria kartu su pramoniniais išmetamaisiais teršalais, taip pat iš fungicidų ir pesticidų. Pagrindiniai cinko šaltiniai yra padangų ir stabdžių trinkelėlių dėvėjimasis, stogų ir kitų statybinių medžiagų korozija. Didžiausios šių metalų koncen-

tracijos susidaro paviršiniame nuotėkyje, susidariusiame nuo stogo ir kelio dangų (Blecken, 2010).

Varis ir cinkas kelia ypatingą susirūpinimą, nes yra vandenyje tirpūs metalai, todėl yra biologiškai prieinami, aplinkoje nedegraduuoja ir pasižymi bioakumuliacija. Sunkųjų metalų poveikis vandens gyvūnams ir augalams gali pasireikšti per staigų toksinį šoką dėl salyčio su didelėmis koncentracijomis arba per lėtinį poveikį dėl metalų akumuliacijos organizme (Semadeni–Davies, 2006).

Azotas į paviršines nuotekas patenka iš trąšų, gyvulių išmatų, augalinių nuokritų ir kitų organinių medžiagų iškastinio kuro deginimo ir drėgno atmosferos nusodinimo metu. Miesto vietovėse, gyvenamosiose ar parko zonose paviršiniame nuotėkyje yra ypač didelės biogeninių medžiagų koncentracijos (Blecken, 2010). Padidėjęs biogeninių medžiagų kiekis paviršiniuose vandenyse gali paskatinti pernelyg didelį ir nesubalansuotą augalų ir dumblių augimą, dėl kurio sumažėja deguonies kiekis, vyksta eutrofikacija (Bratieres, Fletcher, Deletic ir Zinger, 2008).

Paviršinių nuotekų surinkimas ir valymas yra būtinas ir reikšmingas siekiant apsaugoti gamtinę aplinką nuo taršos, nes dauguma paviršinių miestų nuotekų dėl nepakankamo paviršinių nuotekų valymo tinklų našumo išleidžiamos nevalytos (Misevičienė, 2016). Taip pat paviršinių nuotekų teršalų visiškam pašalinimui neužtenka įprastų valymo įrenginių, kuriuose teršalai šalinami taikant sedimentacijos, mechaninio filtravimo ir biologinio valymo procesus. Vienas iš papildomų teršalų šalinimo būdų – adsorbentų naudojimas (Agintas ir Valentukevičienė, 2009). Adsorbicija gali būti perspektyvus būdas, pašalinant ištirpusius teršalus paviršinėse nuotekose (Björklund ir Li, 2015). Ypač adsorbicijos procesas yra tinkamas mažos koncentracijos arba didelio toksiškumo junginiams, kurie nėra lengvai apdorojami biologiniais procesais, pašalinti (Uğurlu ir Karaoğlu, 2011).

Terminas „alternatyvios adsorbentinės medžiagos“ reiškia adsorbentų klasę, paprastai gaunamą iš atliekų, susidariusių perdurbant geologines medžiagas, biomasę ir kietąsias (buitines ir pramonines) atliekas. Pagrindinis alternatyvios adsorbentinės medžiagos pranašumas yra maža kaina ir mažas apdorojimo poreikis. Daugelis turi labai didelį specifiškumą ir adsorbicijos gebą, ypač tirpiems metalams, tokiems kaip Cu ir Zn (Ilyas ir Muthanna, 2017). Naudojant atliekas kaip filtravimo medžiagą, remiama atliekų kiekio mažinimo strategija, kuri atspindi tvarų paviršinių nuotekų valdymą (H. S. Lim, W. Lim, Hu, Ziegler ir Ong, 2015).

Pušų kankorėžiai yra priskiriami miškų ūkio atliekoms, kurios ypač dideliais kiekiais susidaro pušų plantacijose, skirtose plaušienos ir popieriaus pramonei, kur kankorėžiai išdžiovinami ir išimamos jų sėklos, o patys kankorėžiai virsta atliekomis. Iš kankorėžių gali būti pagamintas mulčias, tačiau jo vartojimo paklausa, palyginti su kankorėžių biomasės susidarymo mastais, yra maža (Demirak, Keskin, Şahin ir Kalemci, 2015). Miškų ūkio atliekos, paprastai naudojamos kaip adsorbentai, gali būti konkurencingos kitiems adsorbentų tipams, nes jos yra nebrangios, aplinkai nekenksmingos, natūraliai prieinamos ir efektyvios (Pholosi, Ofomaja ir Naidoo, 2013).

Darbo tikslas – ištirti ir įvertinti paprastosios pušies (*Pinus Sylvestris L.*) kankorėžių taikymo galimybes vario, cinko jonų ir azoto pašalinimui iš paviršinių nuotekų.

## Metodika

Paprastosios pušies (*Pinus Sylvestris L.*) kankorėžiai kelis kartus plaunami dejonizuotu vandeniu – taip pašalinami nešvarumai (smėlis, spygliai ir t. t.), kad būtų išvengta papildomų priemaišų.



1 paveikslas. Paprastosios pušies (*Pinus Sylvestris L.*) kankorėžiai

Toliau kankorėžiai džiovinami džiovinimo krosnyje 105 °C temperatūroje iki pastovios masės. Išdžiovinti kankorėžiai susmulkinami naudojantis *Retch SM 100* smulkintuvu ir dalelės sijotuvu atskiriamos į tris frakcijas: 5–2,5 mm, 2,5–1 mm ir <1 mm dydžio daleles.



2 paveikslas. Tyrime naudojamos kankorėžių frakcijos: 5–2,5 mm – kairėje, 2,5–1 mm – viduryje ir <1 mm – dešinėje

Laboratoriniams kankorėžių sorbcijos efektyvumo tyrimams atlikti naudojamos sintetinės paviršinės nuotekos (SPN), kurių pagrindas – dejonizuotas vanduo (1 lentelė), siekiant užtikrinti vienodas sąlygas viso tyrimo metu ir išvengti nesklaidumų, kylančių dėl autentiškų natūralių paviršinių nuotekų cheminių savybių kintamumo.

1 lentelė. Sintetinių paviršinių nuotekų sudėtis ir teršalų koncentracijos

Komponentas	Pridėtinės medžiagos	Koncentracija
Varis (Cu)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 mg/l
Cinkas (Zn)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 mg/l
Bendrasis azotas	NaNO <sub>3</sub>	2,5 mg/l (N)
	NH <sub>4</sub> Cl	2,5 mg/l (N)

Taip pat paruošiami vienalyčiai tirpalai (VT), užteršti variu, cinku ir azotu tokiomis pačiomis koncentracijomis kaip ir sintetinėse paviršinėse nuotekose.

Paviršinių nuotekų pH svyruoja nuo 4,1 iki 8,3 (Blecken, 2010), todėl šiuose tyrimuose tiek SPN, tiek VT tirpalų pH 6 (parinkta vidutinė reikšmė), o adsorbcijos eksperimentai atliekami kambario temperatūroje – 20±2 °C.

Eksperimentiniams tyrimams atlikti kiekvienos frakcijos 0,5 g kankorėžių sumaišoma su 50 ml sintetinių paviršinių nuotekų, Cn, Zn ir azoto tirpalais. Gautos suspensijos maišomos *Rotoshake RS12* kratytuve 60 minučių. Praėjus nustatytam biosorbento ir tirpalo kontakto laikui, jos filtruojamos: į kūgines kolbas įstatomi piltuvėliai su filtriniu popieriumi (5–8 μm) ir supilama gauta suspensija. Eliuatas naudojamas tolesnei analizei.

Bendrojo azoto pašalinimo tyrimams papildomai naudojami chemiškai modifikuoti kankorėžiai. Svarstyklėmis pasveriami kiekvienos kankorėžių frakcijos po 50 g ir stikliniuose 1 l talpos buteliukuose sumaišoma su 0,5 l natrio hidroksido tirpalu, kurio koncentracija – 0,15 mol/l. Gautos suspensijos dedamos į kratytuvą ir maišomos 18 val. kambario temperatūroje. Toliau suspensijos filtruojamos filtriniu popieriumi (5–8 μm) ir biosorbentai skalaujami su 0,5 l distiliuoto vandens. Kad būtų užtikrintas natrio hidroksido pašalinimas, skalavimas kartojamas du kartus. Frakcijos išdžiovinamos 105 °C temperatūroje iki pastovios masės.

Sunkieji metalai eliuate nustatomi atominės absorbcijos spektrofotometru *Buck Scientific 210 VGP*. Bendrojo azoto koncentracijai nustatyti naudojamas *Shimadzu TOC-V CSV* analizatorius.

Biosorbento adsorbcijos efektyvumas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$X = \left( \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \times 100 \%, \quad (1)$$

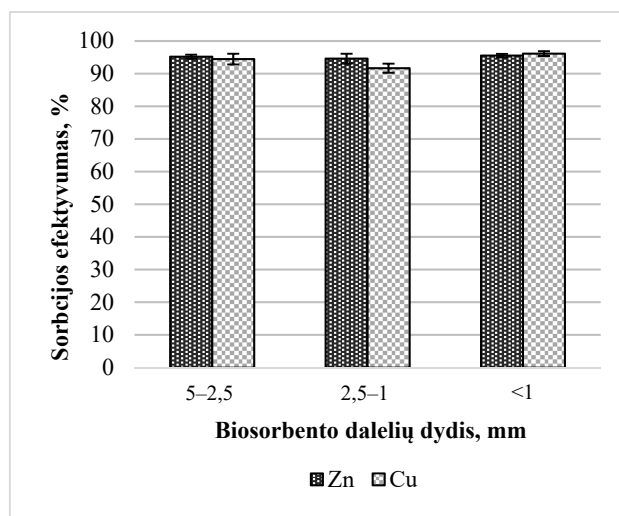
čia:  $X$  – sorbcijos efektyvumas (%);  $C_0$  – pradinė teršalo koncentracija tirpale (mg/l);  $C_{eq}$  – pusiausvyrinė teršalo koncentracija tirpale (mg/l).

## Rezultatai ir jų analizė

Atlikus sunkiųjų metalų (Zn, Cu) šalinimo iš sintetinių nuotekų ir vienalyčių vandeninių tirpalų eksperimentinius tyrimus, buvo nustatyta, kad pušų kankorėžiai pasižymi ypač geromis adsorbcijos savybėmis, kai tirpalo pH 6, temperatūra – 20±2 °C, metalo koncentracija – 1 mg/l, biosorbento koncentracija – 10 g/l ir kontakto laikas – 60 min. Zn pašalinimo efektyvumas iš vienalyčio tirpalo skirtingose frakcijose: 5–2,5 mm – 95,18 %, 2,5–1 mm – 94,56 %, <1 mm – 95,52 %, o Cu pašalinimo efektyvumas

skirtingose frakcijose: 5–2,5 mm – 94,46 %, 2,5–1 mm – 91,67 %, <1 mm – 96,13 % (3 paveikslas).

Pušų kankorėžiai susideda iš celiuliozės, hemiceliuliozės, lignino, sakų ir taninų, kuriose yra polinių funkcinių grupių, tokių kaip alkoholiai, aldehydai, ketonai, karboksilo, fenolio ir eterio grupės. Šios grupės sudaro aktyvias vietas sorbcijai ant medžiagos paviršiaus (Ofomaja, Naidoo ir Modise, 2009). Ankstesni tyrimai parodė, kad ligninas efektyviausiai adsorbuoja sunkiuosius metalus (Gaballah ir Kilbertus, 1998). Augalinės kilmės atliekos dėl jonų mainų ir paviršiaus adsorbcijos gali pašalinti sunkiuosius metalus (Lim ir kt., 2015).

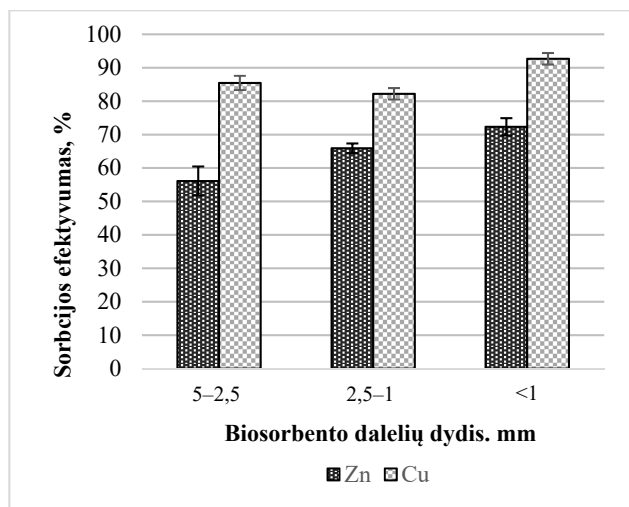


3 paveikslas. Cinko ir vario sorbcijos efektyvumas ir efektyvumo priklausomybė nuo sorbento frakcijos dydžio

Palyginus kankorėžių adsorbcijos savybes su lakiųjų pelenų ir ryžių lukštų savybėmis, kankorėžiai pasižymi geresniu adsorbcijos efektyvumu. Esant lakiųjų pelenų koncentracijai nuo 20 iki 60 g/l, Cu pašalinimo efektyvumas siekia atitinkamai 37–99 %. Didinant ryžių lukštų koncentraciją nuo 20 iki 60 g/l, Cu pašalinimo procentas padidėja nuo 24,49 iki 98,18 %, kai kontakto laikas, reikalingas maksimaliai adsorbcijai pasiekti, yra 120 min. Eksperimentai taip pat atlikti kambario temperatūroje (25±3 °C), kai optimalus sunkiųjų metalų adsorbcijos pH intervalas 6–7,0 (Hegazi, 2013). Šiame tyrime, esant 10 g/l kankorėžių sorbento įvairiomis frakcijomis, vario adsorbcijos efektyvumas siekia – 91,67–96,13 %, kai kontakto laikas – 60 min. Taip pat nustatyta, kad susmulkinti tujų (*Thuja orientalis*) kankorėžiai yra puikus adsorbentas metalų jonams, kurių adsorbcijos efektyvumas gali pasiekti iki 98 % (pH 7,7 ir 70 °C), pašalinti (Nuhoglu ir Oguz, 2003).

Zn ir Cu šalinimo efektyvumo rezultatai iš vienalyčių vandeninių tirpalų rodo, kad skirtingos kankorėžių frakcijos adsorbcijos efektyvumui neturi įtakos, vadinasi, sorbcija vyksta ir vidinėmis sorbentų poromis, nes specifinis poringųjų medžiagų paviršiaus plotas nepriklauso nuo dalelių dydžio. Pavyzdžiui, sunkiųjų metalų sorbcija lakiaisiais pelenais priklauso nuo dalelių dydžio, nes lakieji pelenai nėra aktyviosios medžiagos. Kuo mažesnis dalelių dydis, tuo didesnis specifinis paviršiaus plotas, kuris skatina išorinę paviršiaus adsorbciją (Uğurlu ir Karaoglu, 2011).

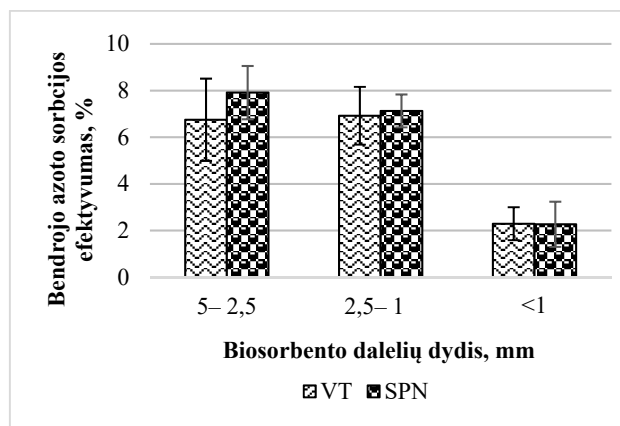
Tiriant metalų adsorbciją pušų kankorėžiais iš sintetinių paviršinių nuotekų, stebimas Zn ir Cu šalinimo efektyvumo sumažėjimas (4 paveikslas), palyginti su šalinimu iš vienalyčių metalų tirpalų (3 paveikslas). Zn pašalinimo efektyvumas sintetinėse paviršinėse nuotekose, esant 5–2,5 mm kankorėžių frakcijai, sumažėjo 39,07 %, 2,5–1 mm – 28,69 %, <1 mm – 23,2 %. Cu pašalinimo efektyvumas sintetinėse paviršinėse nuotekose sumažėjo nežymiai, esant 5–2,5 mm kankorėžių frakcijai – 9,01 %, 2,5–1 mm – 9,46 %, <1 mm – 3,46 %.



4 paveikslas. Cinko ir vario sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo sorbento frakcijos dydžio sintetinėse paviršinėse nuotekose

L. O. E. Agwarambo'as su kolegomis (Agwarambo, Zulpo ir Lira, 2017), tirdami kavos tirščių adsorbcijos efektyvumą, nustatė panašias tendencijas: dvejetainiame (Zn–Cu) tirpale cinko adsorbcija sumažėjo ženkliau nei vienalyčiame tirpale, nors vario adsorbcija išliko gana panaši. Vadinasi, vario buvimas vandeniniame tirpale slopina cinko adsorbcijos mechanizmą.

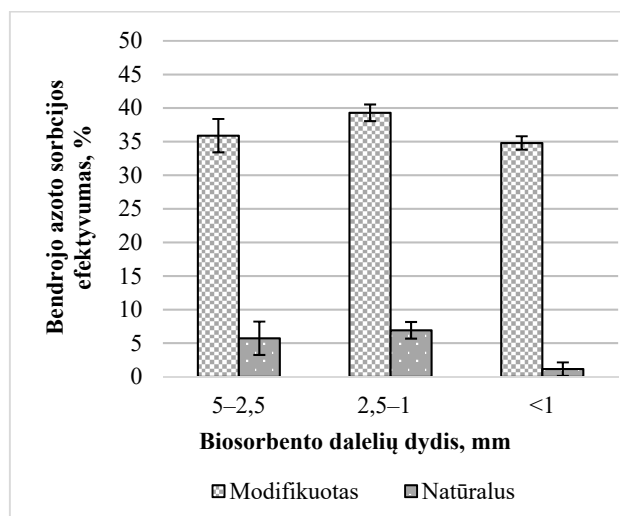
Azoto pašalinimo efektyvumo tyrimų rezultatai vienalyčiame tirpale ir sintetinėse paviršinėse nuotekose (5 paveikslas) parodė, kad pušų kankorėžiai įvairiose



5 paveikslas. Bendrojo azoto sorbcijos efektyvumas vienalyčiame tirpale (VT) ir sintetinėse paviršinėse nuotekose (SPN), naudojant skirtingų frakcijų natūralius pušų kankorėžius

frakcijose pasižymi mažu pašalinimo efektyvumu, t. y. didžiausias pašalinimo efektyvumas – 8 %, tačiau sintetinėse paviršinėse nuotekose azotas nekonkuruoja su vario ar cinko jonais dėl vietos biosorbente.

Biosorbentų adsorbcijos efektyvumui pagerinti gali būti atliekamas jų cheminis modifikavimas, kuris paprastai yra skirtas tirpių organinių sudedamųjų dalių, kurios gali patekti į vandenį, ekstrahavimui, taip padidinant cheminį, biologinį deguonies poreikį ir bendrosios anglies kiekį; biosorbento adsorbcijos gebos pagerinimui, padidinant vidinių ir išorinių paviršių plotą; biosorbento paviršiaus modifikavimui, kad polifunkciniai organiniai junginiai galėtų prasiskverbti į biosorbento matricą ir padidintų adsorbcijos pajėgumus (Pholosi ir kt., 2013). Azoto pašalinimo efektyvumui pagerinti, naudojami chemiškai modifikuoti pušų kankorėžiai, paveikti NaOH (0,15 mol/l) tirpalu. Nustatyta, kad modifikuoti pušų kankorėžiai pasižymi žymiai



6 paveikslas. Bendrojo azoto sorbcijos efektyvumas vienalyčiame tirpale natūraliais ir chemiškai modifikuotais pušų kankorėžiais skirtingose frakcijose

geresniu sorbcijos efektyvumu negu natūralūs. Bendrojo azoto pašalinimo efektyvumas 5–2,5 mm ir 2,5–1 mm frakcijų sorbentuose padidėjo apie 6 kartus, o <1 mm – net 30 kartų (6 paveikslas).

Ankstesniuose tyrimuose A. Demirakas su bendraautorais (2015) nustatė, kad pušų kankorėžių miltelių sorbcijos greitis, šalinant amonį, didžiausias per pirmąsias 15 min. (pH 8 ir  $22 \pm 0,5$  °C). Ši situacija rodo, kad amonio jonai ant kankorėžių išorinio paviršiaus gali greitai difunduoti. Po šio laiko stebimas santykinai lėtas difuzijos procesas. Taip pat rezultatai rodo, modifikuotų mėginių adsorbcijos geba yra apie 3 kartus didesnė nei natūralių kankorėžių.

Filtrai su pušų kankorėžių užpildais galėtų būti naudojami dirbtiniuose tvenkiniuose, tretiniame nuotekų valymo procese, šalinant azotą ir sunkiuosius metalus.

## Išvados

1. Pušų kankorėžiai pasižymi ypač geromis vario ir cinko jonų adsorbcijos savybėmis iš vandeninių tirpalų, kai tirpalo pH 6, temperatūra –  $20 \pm 2$  °C, metalo koncentracija – 1 mg/l, biosorbento koncentracija – 10 g/l ir kontakto laikas – 60 min., Zn didžiausias pašalinimo efektyvumas iš vienalyčio tirpalo siekia 95 %, o Cu – 96 %.
2. Zn jonų pašalinimo efektyvumas iš sintetinių paviršinių nuotekų, palyginti su vienalyčiu tirpalu, sumažėja nuo 23 % iki 39 %, o Cu jonų – nuo 3 % iki 9 %. Vario buvimas vandeniniame tirpale slopina cinko adsorbcijos mechanizmą.
3. Azoto pašalinimo efektyvumas vienalyčiame tirpale ir sintetinėse paviršinėse nuotekose siekia tik – 8 %, tačiau sintetinėse paviršinėse nuotekose azotas dėl vietos biosorbente nekonkuruoja su vario ar cinko jonais.
4. Nustatyta, kad chemiškai modifikuoti pušų kankorėžiai pasižymi žymiai geresniu sorbcijos efektyvumu negu natūralūs. Bendrojo azoto pašalinimo efektyvumas 5–2,5 mm ir 2,5–1 mm frakcijose padidėjo apie 6 kartus, o <1 mm – net 30 kartų.
5. Šio tyrimo rezultatai rodo, kad susmulkinti pušų kankorėžiai yra efektyvi alternatyvi adsorbcinė medžiaga, skirta cinko ir vario jonų bei azoto pašalinimui iš vandeninių tirpalų. Filtrai su pušų kankorėžių užpildais galėtų būti naudojami dirbtiniuose tvenkiniuose, tretiniame nuotekų valymo procese, šalinant azotą ir sunkiuosius metalus.
6. Naudojant miškų ūkio atliekas kaip adsorbentą paviršinėms nuotekoms valyti, būtų remiama atliekų kiekio mažinimo strategija.

## Literatūra

- Agintas, A. ir Valentukevičienė, M. (2009). Adsorbentų, naudojamų paviršinėms nuotekoms valyti, apžvalga. *Mokslas – Lietuvos ateitis / Science – Future of Lithuania*, 1(1), 1-10.
- Agwarambo, L. O. E., Zulpo, S., & Lira, S. O. (2017). Competitive adsorption of Cu(II) and Zn(II) from binary heavy metal solutions by coffee waste. *British Journal of Applied Science & Technology*, 19(4), 1-9. <https://doi.org/10.9734/BJAST/2017/31336>
- Björklund, K., & Li, L. (2015). Evaluation of low-cost materials for sorption of hydrophobic organic pollutants in stormwater. *Journal of Environmental Management*, 159, 106-114. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.005>
- Blecken, G. T. (2010). *Biofiltration technologies for stormwater quality treatment* (Doctoral thesis). Division of Architecture and Infrastructure Department of Civil, Mining and Environmental Engineering, Luleå University of Technology.
- Bratieres, K., Fletcher, T. D., Deletic, A., & Zinger, Y. (2008). Nutrient and sediment removal by stormwater biofilters: A large-scale design optimisation study. *Water Research*, 42(14), 3930-3940. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.009>
- Demirak, A., Keskin, F., Şahin, Y., & Kalemci, V. (2015). Removal of ammonium from water by pine cone powder as biosorbent. *Mugla Journal of Science and Technology*, 1(1), 5-12. <https://doi.org/10.22531/muglajsci.209992>
- Gaballah, I., & Kilbertus, G. (1998). Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1-3), 241-286. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00068-X)
- Hegazi, H. A. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *Housing and Building National Research Center*, 9(3), 276-282. <https://doi.org/10.1016/j.hbrej.2013.08.004>
- Ilyas, A., & Muthanna, T. M. (2017). Assessment of upscaling potential of alternative adsorbent materials for highway stormwater treatment in cold climates. *Environmental Technology*, 38(6), 705-717. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1209567>
- Jotte, L., Raspati, G., & Azrague, K. (2017). Review of stormwater management practices. *Klima 2050*, 7, 50.
- Le Fevre, G. H., Paus, K. H., Natarajan, P., Gulliver, J. S., Novak, P. J., & Hozalski, R. M. (2015). Review of dissolved pollutants in urban storm water and their removal and fate in bioretention cells. *Journal of Environmental Engineering*, 141(1). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000876](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000876)
- Lim, H. S., Lim, W., Hu, J. Y., Ziegler, A., & Ong, S. L. (2015). Comparison of filter media materials for heavy metal removal from urban stormwater runoff using biofiltration systems. *Journal of Environmental Management*, 147, 24-33. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.04.042>
- Misevičienė, S. (2016). Lietaus nuotekų apvalymo efektyvumo tyrimai pratekančiuose tvenkiniuose. Iš 22-osios

tarptautinės mokslinės-praktinės konferencijos medžiaga, Žmogaus ir gamtos sauga (p. 130-133).

- Nuhoglu, Y., & Oguz, E. (2003). Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*. *Process Biochemistry*, 38(11), 1627-1631. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00055-4](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00055-4)
- Ofomaja, A. E., Naidoo, E. B., & Modise, S. J. (2009). Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 909-917. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.106>
- Pholosi, A., Ofomaja, A. E., & Naidoo, E. B. (2013). Effect of chemical extractants on the biosorptive properties of pine cone powder: Influence on lead(II) removal mechanism. *Journal of Saudi Chemical Society*, 17(1), 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.10.017>
- Semadeni-Davies, A. (2006). Winter performance of an urban stormwater pond in southern Sweden. *Hydrological Processes*, 20(1), 165-182. <https://doi.org/10.1002/hyp.5909>
- Uğurlu, M., & Karaoğlu, M. H. (2011). Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 139(1-3), 173-178. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.039>
- Wei, Z., Simin, L., & Fengbing, T. (2013). Characterization of urban runoff pollution between dissolved and particulate phases. *The Scientific World Journal*, 2013, Article ID 964737, 1-6. <https://doi.org/10.1155/2013/964737>

## RESEARCH AND ASSESSMENT OF THE USE OF PINE (*PINUS SYLVESTRIS L.*) CONES IN SURFACE WASTEWATER

G. Olčauskaitė, E. Marčiulaitienė, J. Titova

### Summary

For the complete removal of surface wastewater pollutants, it is not enough to use conventional cleaning equipment where sedimentation, mechanical filtration and biological treatment processes are used. One of the additional way of removing pollutants is the use of adsorbents. The purpose of this work was to investigate and evaluate the application of pine (*Pinus Sylvestris L.*) cones for removal of copper, zinc ions and nitrogen from surface wastewater. Pine cones have been found to have particularly good copper and zinc ion adsorption properties from aqueous solutions where metals concentration 1 mg/l, biosorbent concentration 10 g/l and contact time 60 min.: Zn maximum removal efficiency – 95% and Cu – 96%. Efficiency of nitrogen removal is 8 %, but chemically modified pine cones with NaOH solution, have significantly better sorption efficiency than natural ones. The efficiency of total nitrogen removal in the 5–2.5 mm and 2.5–1 mm fractions increased about 6 times and <1 mm even 30 times.

**Keywords:** pine cones, sorbent, adsorption, copper, zinc, nitrogen.