



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS IR VANDENS INŽINERIJOS KATEDRA

Deimantė Pupšytė

**CHELATINIŲ JUNGINIŲ TAIKymo SUNKIŲJŲ METALŲ
EKSTRAKCIJAI IŠ DIRVOŽEMIO EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI**
**EXPERIMENTAL STUDIES OF THE APPLICATION OF CHELATING
AGENTS FOR THE EXTRACTION OF HEAVY METALS FROM SOIL**

Baigiamasis magistro darbas

Aplinkos inžinerija studijų programa, valstybinis kodas 6211EX033

Aplinkos inžinerijos specializacija

Aplinkos inžinerijos mokslų kryptis

Vilnius, 2023

Vilniaus Gedimino technikos universitetas	ISBN	ISSN
Aplinkos inžinerijos fakultetas	Egz. sk.	
Aplinkos apsaugos ir vandens inžinerijos katedra	Data-.....-.....	

Antrosios pakopos studijų Aplinkos inžinerijos programos magistro baigiamasis darbas	
Pavadinimas	Chelatinų junginių taikymo sunkiųjų metalų ekstrakcijai iš dirvožemio eksperimentiniai tyrimai
Autorius	Deimantė Pupšytė
Vadovas	Dainius Paliulis

	Kalba: lietuvių
--	------------------------

Anotacija

Baigiamajame magistro darbe nagrinėjamas ekstrakcijos metodo taikymas sunkiausiais metalais užteršto tiriamojo dirvožemio valymui, panaudojant kombinuotus ir sintetinės kilmės chelatinus junginius. Pirmoje darbo dalyje nagrinėjamos sunkiųjų metalų patekimo į dirvožemį priežastys, apžvelgiamos įvairiausios dirvožemio valymo technologijos, analizuojami mokslininkų atlikti ekstrakcijos tyrimai, gauti rezultatai, panaudojant chelatinus junginius ir jų kombinacijas. Antroje dalyje aprašoma darbo metodika, dirvožemio parametrų (piltnio tankio, pH, organinės medžiagos ir organinio azoto kiekio) nustatymas, tiriamojo dirvožemio mėginių paruošimas eksperimentiniams tyrimams, užteršimas sunkiaisiais metalais (Cu, Zn, Pb) bei ekstrakcijos procesas, panaudojant EDTMP ir NTA ir kombinuojant juos su vyno rūgštimi, skirtingomis koncentracijoms ir taikant skirtingus ekstrakcijos laikus. Trečiajame skyriuje pateikiamai tyrimų rezultatai ir jų analizė. Aprašomi nustatyti sunkiųjų metalų mažėjančios koncentracijos tiriamajame dirvožemyje duomenys, ekstrakcijos efektyvumas, pateikiama ekstrakcijos efektyvumo priklausomybės nuo kombinuotų ir sintetinės kilmės organinių chelatinų junginių koncentracijos, ekstrakcijos laiko, palyginamoji analizė. Ketvirtame darbo skyriuje atliekama ANOVA ir daigianarė regresinė analizė. Pateikiami ir analizuojami modelio ir eksperimentinių tyrimų gauti rezultatai. Darbo pabaigoje pateikiamos baigiamojo darbo išvados ir rekomendacijos.

Darbą sudaro 4 dalys: įvadas, literatūros apžvalga, eksperimentinių tyrimų metodika, tyrimų rezultatai ir jų analizė, matematinis modeliavimas ir jų rezultatų analizė, išvados ir rekomendacijos, literatūros sąrašas ir priedas.

Darbo apimtis – 92 p. teksto be priedų, 36 iliustracijos, 17 lentelės, 137 bibliografiniai šaltiniai.

Prasminiai žodžiai: cheminė ekstrakcija, daigianarė regresinė analizė, dirvožemio valymas, EDTMP, ekstrakcijos modeliavimas, NTA, sintetinės kilmės organiniai chelatiniai junginiai, sunkieji metalai, vyno rūgštis.

<table border="1"> <tr><td>Vilnius Gediminas Technical University</td></tr> <tr><td>Faculty of Environmental Engineering</td></tr> <tr><td>Department of Environment Protection and Water Engineering</td></tr> </table>		Vilnius Gediminas Technical University	Faculty of Environmental Engineering	Department of Environment Protection and Water Engineering	<table border="1"> <tr> <td>ISBN</td> <td>ISSN</td> </tr> <tr> <td>Copies No.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Date-.....-.....</td> <td></td> </tr> </table>		ISBN	ISSN	Copies No.		Date-.....-.....								
Vilnius Gediminas Technical University																			
Faculty of Environmental Engineering																			
Department of Environment Protection and Water Engineering																			
ISBN	ISSN																		
Copies No.																			
Date-.....-.....																			
<table border="1"> <tr> <td colspan="4">Master Degree Studies Environmental Engineering study programme Master Final Thesis</td> </tr> <tr> <td>Title</td> <td colspan="3">Experimental Studies of the Application of Chelating Agents for the Extraction of Heavy Metals from Soil</td> </tr> <tr> <td>Author</td> <td colspan="3">Deimantė Pupšytė</td> </tr> <tr> <td>Academic supervisor</td> <td colspan="3">Dainius Paliulis</td> </tr> </table>				Master Degree Studies Environmental Engineering study programme Master Final Thesis				Title	Experimental Studies of the Application of Chelating Agents for the Extraction of Heavy Metals from Soil			Author	Deimantė Pupšytė			Academic supervisor	Dainius Paliulis		
Master Degree Studies Environmental Engineering study programme Master Final Thesis																			
Title	Experimental Studies of the Application of Chelating Agents for the Extraction of Heavy Metals from Soil																		
Author	Deimantė Pupšytė																		
Academic supervisor	Dainius Paliulis																		
		<table border="1"> <tr> <td></td> <td>Thesis language: Lithuanian</td> </tr> </table>			Thesis language: Lithuanian														
	Thesis language: Lithuanian																		
<table border="1"> <tr> <td colspan="4">Annotation</td> </tr> <tr> <td colspan="4"> The final master thesis deals with the application of an extraction method for the remediation of heavy metal contaminated test soils using chelating compounds of combined and synthetic origin. The first part of the thesis deals with the causes of heavy metals in soil, reviews the different soil remediation technologies, analyses the extraction studies carried out by scientists and the results obtained using chelating compounds and combinations thereof. The second part describes the methodology of the work, the determination of soil parameters (bulk density, pH, organic matter and organic nitrogen content), the preparation of soil samples for experimental studies, the contamination of heavy metals (Cu, Zn, Pb) and the extraction process using EDTMP and NTA and combining them with tartaric acid, at different concentrations and extraction times. Chapter 3 presents the results of the studies and their analysis. The observed reductions in heavy metal concentrations and extraction efficiencies are described, and a comparative analysis of the dependence of the extraction efficiency on the concentration of the combined and synthetic organic chelating compounds and extraction time is presented. In the fourth chapter of the thesis, ANOVA and polynomial regression analysis are performed. The results obtained from the model and experimental studies are presented and analysed. Finally, conclusions and recommendations are presented. The thesis consists of 4 parts: introduction, literature review, experimental methodology, results and analysis, mathematical modelling and analysis of results, conclusions and recommendations, list of references and annex. The thesis consists of 92 pages of text without annexes, 36 illustrations, 17 tables, 137 bibliographical references. </td> </tr> <tr> <td colspan="4"> <table border="1"> <tr> <td colspan="4">Keywords: chemical extraction, EDTMP, extraction modelling, heavy metals, NTA, organic chelating agents, polynomial regression analysis, soil remediation, tartaric acid.</td> </tr> </table> </td> </tr> </table>				Annotation				The final master thesis deals with the application of an extraction method for the remediation of heavy metal contaminated test soils using chelating compounds of combined and synthetic origin. The first part of the thesis deals with the causes of heavy metals in soil, reviews the different soil remediation technologies, analyses the extraction studies carried out by scientists and the results obtained using chelating compounds and combinations thereof. The second part describes the methodology of the work, the determination of soil parameters (bulk density, pH, organic matter and organic nitrogen content), the preparation of soil samples for experimental studies, the contamination of heavy metals (Cu, Zn, Pb) and the extraction process using EDTMP and NTA and combining them with tartaric acid, at different concentrations and extraction times. Chapter 3 presents the results of the studies and their analysis. The observed reductions in heavy metal concentrations and extraction efficiencies are described, and a comparative analysis of the dependence of the extraction efficiency on the concentration of the combined and synthetic organic chelating compounds and extraction time is presented. In the fourth chapter of the thesis, ANOVA and polynomial regression analysis are performed. The results obtained from the model and experimental studies are presented and analysed. Finally, conclusions and recommendations are presented. The thesis consists of 4 parts: introduction, literature review, experimental methodology, results and analysis, mathematical modelling and analysis of results, conclusions and recommendations, list of references and annex. The thesis consists of 92 pages of text without annexes, 36 illustrations, 17 tables, 137 bibliographical references.				<table border="1"> <tr> <td colspan="4">Keywords: chemical extraction, EDTMP, extraction modelling, heavy metals, NTA, organic chelating agents, polynomial regression analysis, soil remediation, tartaric acid.</td> </tr> </table>				Keywords: chemical extraction, EDTMP, extraction modelling, heavy metals, NTA, organic chelating agents, polynomial regression analysis, soil remediation, tartaric acid.			
Annotation																			
The final master thesis deals with the application of an extraction method for the remediation of heavy metal contaminated test soils using chelating compounds of combined and synthetic origin. The first part of the thesis deals with the causes of heavy metals in soil, reviews the different soil remediation technologies, analyses the extraction studies carried out by scientists and the results obtained using chelating compounds and combinations thereof. The second part describes the methodology of the work, the determination of soil parameters (bulk density, pH, organic matter and organic nitrogen content), the preparation of soil samples for experimental studies, the contamination of heavy metals (Cu, Zn, Pb) and the extraction process using EDTMP and NTA and combining them with tartaric acid, at different concentrations and extraction times. Chapter 3 presents the results of the studies and their analysis. The observed reductions in heavy metal concentrations and extraction efficiencies are described, and a comparative analysis of the dependence of the extraction efficiency on the concentration of the combined and synthetic organic chelating compounds and extraction time is presented. In the fourth chapter of the thesis, ANOVA and polynomial regression analysis are performed. The results obtained from the model and experimental studies are presented and analysed. Finally, conclusions and recommendations are presented. The thesis consists of 4 parts: introduction, literature review, experimental methodology, results and analysis, mathematical modelling and analysis of results, conclusions and recommendations, list of references and annex. The thesis consists of 92 pages of text without annexes, 36 illustrations, 17 tables, 137 bibliographical references.																			
<table border="1"> <tr> <td colspan="4">Keywords: chemical extraction, EDTMP, extraction modelling, heavy metals, NTA, organic chelating agents, polynomial regression analysis, soil remediation, tartaric acid.</td> </tr> </table>				Keywords: chemical extraction, EDTMP, extraction modelling, heavy metals, NTA, organic chelating agents, polynomial regression analysis, soil remediation, tartaric acid.															
Keywords: chemical extraction, EDTMP, extraction modelling, heavy metals, NTA, organic chelating agents, polynomial regression analysis, soil remediation, tartaric acid.																			

TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	6
LENTELIŲ SĄRAŠAS	8
SANTRUMPOS	9
IVADAS.....	10
1. CHELATINIŲ JUNGINIŲ TAIKYMAS SUNKIŲJŲ METALŲ EKSTRAKCIJAI IŠ DIRVOŽEMIO	12
1.1. Sunkieji metalai dirvožemyje ir grunte	12
1.1.1. Sunkiųjų metalų akumuliacija dirvožemyje ir jų šaltiniai	14
1.1.2. Sunkiųjų metalų savybės dirvožemyje	17
1.1.3. Sunkiųjų metalų poveikis gyvūnų ir žmonių sveikatai.....	19
1.1.4. Sunkiųjų metalų bioakumuliacija augaluose ir daroma įtaką augalų biologiniams procesams	21
1.2. Sunkiaisiais metalais užteršto dirvožemio atstatymo metodų lyginamoji analizė	24
1.3. Chelatinių junginių taikymas sunkiųjų metalų iš dirvožemio ekstrakcijoje	30
1.3.1. Cheminė sunkiųjų metalų iš dirvožemio ekstrakcija naudojant neorganinius chelatinus junginius	32
1.3.2. Cheminė sunkiųjų metalų ekstrakcija naudojant organinius chelatinus junginius.....	34
1.3.3. Kombinuota cheminė sunkiųjų metalų ekstrakcija naudojant organinius ir neorganinius chelatinus junginius ir jų mišinius	39
1.4. Cheminės ekstrakcijos, naudojant chelatinus junginius, modeliavimas.....	42
1.5. Sunkiųjų metalų ekstrakcijos iš dirvožemio modeliavimo programos.....	46
I SKYRIAUS IŠVADOS	48
2. DARBO METODIKA	50
2.1. Prietaisai.....	50
2.2. Reagentai	51
2.3. Dirvožemio mėginių ėmimas, transportavimas ir laikymas	51
2.4. Dirvožemio parametrų nustatymas.....	52
2.5. Rentgeno fluorescencinės spektrometrijos metodas (XRF).....	55
2.6. Dirvožemio mėginių paruošimas sunkiųjų metalų nustatymui.....	57
2.7. Dirvožemio užteršimas sunkiaisiais metalais	58
2.8. Cheminės ekstrakcijos metodas	60
2.9. Statistinis duomenų apdorojimo vertinimas	62
II SKYRIAUS IŠVADOS	63
3. CHELATINIŲ JUNGINIŲ TAIKymo SUNKIŲJŲ METALŲ EKSTRAKCIJAI IŠ DIRVOŽEMIO TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ.....	64
3.1. Dirvožemio parametrų nustatymas.....	64
3.2. Sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje nustatymas.....	65
3.3. Ekstrakcijos priklausomybė nuo rūgšties tipo, koncentracijos ir ekstrakcijos laiko, panaudojant NTA ir EDTMP rūgštis	66
3.4. Ekstrakcijos priklausomybė nuo rūgšties tipo, koncentracijos ir ekstrakcijos laiko, panaudojant kombinuotus chelatinus junginius.....	69
3.5. Ekstrakcijos efektyvumo, panaudojant kombinuotus chelatinus junginius (EDTMP ir vyno rūgšties, NTA ir vyno rūgšties) ir sintetinės kilmės organinius chelatinus junginius (NTA ir EDTMP), palyginamoji analizė.....	74
III SKYRIAUS IŠVADOS	77
4. MATEMATINIS MODELIAVIMAS IR GAUTŲ REZULTATŲ ANALIZĖ	78
IV SKYRIAUS IŠVADOS	82

IŠVADOS	83
REKOMENDACIJOS	84
LITERATŪRA.....	85
PRIEDAI	94

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1. pav. Dirvožemio profilis ir horizontai	12
1.2 pav. Sunkiųjų metalų šaltiniai	14
1.3 pav. Srauto diagrama, kurioje grafiškai pavaizduota įvairių antropogeninių šaltinių sukeliamas SM tarša	15
1.4 pav. Sunkiųjų metalų įsisavinimas augalų šaknyse ir galimas tiesioginis ir netiesioginis toksinis poveikis augalo vegetacijos procesams (↓ mažėjimo rodmuo)	22
1.5 pav. Bendrieji sunkiųjų metalų iš užteršto dirvožemio valymo būdai.....	25
1.6 pav. Sunkiųjų metalų iš dirvožemio ekstrakcijos metodo pavyzdys	30
1.7 pav. EDTA ir metalo komplekso struktūros susidarymas.....	31
1.8 pav. Kadmio (Cd), švino (Pb), vario (Cu) ir cinko (Zn) šalinimo geležies chloridu (FeCl_3) greitis, esant skirtingoms: a) FeCl_3 koncentracijos rodikliams; b) skysčio ir dirvožemio santykiams	33
1.9 pav. NaOH ir H_3PO_4 efektyvumas šalinant arseną iš dirvožemio	34
1.10 pav. Gliukono (A), citrinos (B), vyno (C) ir acto (D) rūgščių cheminė struktūra.....	35
1.11 pav. Sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumas naudojant skirtingas γ -PGA formas (RB, NHP ir NLP) (medžiagos koncentracija = 200 mM, kontakto laikas = 30 min, L/S = 10/1) ..	37
1.12 pav. PAA (a, c, e), EDTMP (b, d, f) koncentracijos pokyčių, pH verčių ir pašalinimo laiko poveikis Cd, Pb ir Zn pašalinimo efektyvumui	39
1.13 pav. Arseno, kadmio, vario ir švino pašalinimo efektyvumas plaunant dirvožemį Na_2EDTA ir fosforo rūgštimi (E – plovimas naudojant Na_2EDTA ; P – plovimas fosforo rūgštimi; E+P – plovimas Na_2EDTA ir fosforo rūgštimi; E–P – Na_2EDTA plovimas ir plovimas fosforo rūgštimi; P–E – plovimas fosforo rūgštimi ir plovimas Na_2EDTA).....	40
1.14 pav. Cu, Ni ir Zn pašalinimo greičiai naudojant mišrius cheminius reagentus: vienodus kiekius EDTA (0,005/0,01/0,05/0,1/0,2 M) ir citrinos rūgšties (a-c), oksalo rūgšties (d-f) ir vyno rūgšties (g-i) (0,01/0,05/0,1/0,2/0,4 M), esant pradiniam pH 3,0, kietojo kūno ir skysčio santykiui 1:10 ir plovimo trukmei 6 val.	41
2.1 pav. Dirvožemio mėginių paėmimo vieta	51
2.2 pav. Dirvožemio džiovinimas džiovinimo krosnyje	52
2.3 pav. Nešiojamojo XRF prietaiso funkcinė schema.....	56
2.4 pav. Mėginių paruošimas sunkiųjų metalų koncentracijos rodiklių nustatymui dirvožemyje, XRF metodu	57
2.5 pav. Dirvožemio mėginių paruošimas sunkiųjų metalų įterpimui.....	58
2.6 pav. Dirvožemio kelių mėginių atskyrimas nuo tirpalo filtruojant	59
3.1 pav. Nustatytas sunkiųjų metalų kiekis tiriamajame dirvožemyje	66
3.2 pav. Sunkiųjų metalų, Zn a), Cu b), Pb c), koncentracijos rodiklių pokyčiai tiriamajame dirvožemyje, panaudojant skirtingą NTA (0,1 M, 0,2 M, 0,5 M) koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min)	67
3.3 pav. Sunkiųjų metalų, Zn a), Cu b), Pb c), koncentracijos rodiklių pokyčiai tiriamajame dirvožemyje, panaudojant skirtingą EDTMP (0,1 M, 0,2 M, 0,5 M) koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min)	68
3.4 pav. Sunkiųjų metalų koncentracijos rodiklių pokyčiai tiriamajame dirvožemyje, panaudojant skirtingą EDTMP 0,5 M ir NTA 0,5 M koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min)	69
3.5 pav. Sunkiųjų metalų, (Zn, Cu, Pb) koncentracijos rodiklių pokyčiai tiriamajame dirvožemyje, panaudojant skirtingą kombinuotų chelatinių junginių NTA : vyno rūgšties: a) 0,1 M : 0,2 M; b) 0,1 M : 0,1 M; c) 0,2 M : 0,2 M; d) 0,2 : 0,5 M; e) 0,5 : 0,5 M koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min).....	70

3.6 pav. Sunkiųjų metalų, (Zn, Cu, Pb) koncentracijos rodiklių pokyčiai tiriamajame dirvožemyje, panaudojant skirtingą kombinuotų chelatinių junginių EDTMP : vyno rūgštis: a) 0,1 M : 0,2 M; b) 0,1 M : 0,1 M; c) 0,2 M : 0,2 M; d) 0,2 : 0,5 M; e) 0,5 : 0,5 M koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min)	71
3.7 pav. Sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) koncentracijos rodiklių pokyčiai dirvožemyje, pasiekti panaudojant skirtingą kombinuotų chelatinių junginių koncentraciją, kai ekstrakcijos laikas – 10 min.....	72
3.8 pav. Sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) koncentracijų rodiklių pokyčiai dirvožemyje, pasiekti panaudojant skirtingą kombinuotų chelatinių junginių koncentraciją, kai ekstrakcijos laikas – 30 min.....	73
3.9 pav. Sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) koncentracijų rodiklių pokyčiai dirvožemyje, pasiekti panaudojant skirtingą kombinuotų chelatinių junginių koncentraciją, kai ekstrakcijos laikas – 60 min.....	73
3.10 pav. Ekstrakcijos efektyvumas, pasiektas panaudojant kombinuotus ir sintetinės organinės kilmės chelatinus junginius, kai ekstrakcijos laikas – 10 min.....	74
3.11 pav. Ekstrakcijos efektyvumas, pasiektas panaudojant kombinuotus ir sintetinės organinės kilmės chelatinus junginius, kai ekstrakcijos laikas – 30 min.....	75
3.12 pav. Ekstrakcijos efektyvumas, pasiektas panaudojant kombinuotus ir sintetinės organinės kilmės chelatinus junginius, kai ekstrakcijos laikas – 60 min.....	75
4.1 pav. Daugianarė regresinė analizė Sigmaplot programoje.....	79
4.2 pav. Vario pašalinimo efektyvumo, taikant skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min) ir panaudojant skirtingų chelatinių junginius koncentraciją (EDTMP 0,5 M, NTA 0,5 M, NTA 0,5 M : vyno rūgštis 0,5 M), eksperimentiniai ir regresinio modelio rodikliai	80
4.3 pav. Cinko pašalinimo efektyvumo, taikant skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min) ir panaudojant skirtingų chelatinių junginius koncentraciją (NTA 0,5 M, NTA 0,5 M : vyno rūgštis 0,5 M), eksperimentiniai ir regresinio modelio rodikliai	81

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Sunkiųjų metalų šaltiniai	16
1.2 lentelė. Sunkiųjų metalų poveikis žmonių sveikatai	20
1.3 lentelė. Sunkiųjų metalų ribinės vertės.....	23
1.4 lentelė. Patikslintos ribinės vertės (RV_p) sunkiesiems metalams nustatyti naudojami koeficientai	23
1.5 lentelė. Dirvožemio užterštumo laipsnio įvertinimas pagal suminį užterštumo rodiklį Z_d	24
1.6 lentelė. Užteršto dirvožemio valymo metodų privalumai, trūkumai bei pritaikomumas ...	29
1.7 lentelė. Neorganiniai chelatiniai junginiai, kurie buvo naudojami cheminės ekstrakcijos eksperimentiniams tyrimams	32
1.8 lentelė. Natūralios ir sintetinės kilmės pagrindiniai chelatiniai junginiai naudojami sunkiųjų metalų iš dirvožemio ekstrakcijos metu ir ekstrakcijos efektyvumas metalų pašalinimo atžvilgiu	35
2.1 lentelė. Dirvožemio frakcijų dalelių dydžiai	53
2.4 lentelė. HN 60:2015 sunkiųjų metalų nustatytos ribinės vertės ir siekiama SM koncentracija 300 g dirvožemio mėginyje bei įterpiama druskų koncentracija	59
2.5 lentelė. Ekstrakcijos tyrimo eiga, naudojant chelatinčius junginius cheminei ekstrakcijai..	60
2.6 lentelė. Ekstrakcijos metodui naudojamų chelatinių junginių kiekiai ruošiant chelatinių junginių tirpalus	61
3.1 lentelė. Dirvožemio granulimetrinės sudėties rezultatai	64
3.2 lentelė. Dirvožemio mėginyje organinės medžiagos kiekis	64
3.3 lentelė. Nustatytos dirvožemio pH vertės.....	64
3.4 lentelė. Sunkiųjų metalų natūrali foninė koncentracija dirvožemyje prieš užteršimą ir po jos palyginimas su HN 60:2015 pateiktomis ribinėmis vertėmis	65
3.5 lentelė. Dirvožemio sunkiųjų metalų adsorbcinė geba.....	66
4.1 lentelė. Duomenys, naudojami regresinei analizei ir modelio lygtys	79

SANTRUMPOS

CEC – katijonų mainų geba;
DOM – ištirpusios organinės medžiagos;
EDDS – [S,S]-etilendiamino-digintarinė rūgštis;
EDTA – etilendiamintetraacto rūgštis;
EDTMP – etilendiamino tetra (metileno fosfoninė rūgštis);
GCA – gliukocholio rūgštis;
GLDA – tetranatrio glutamato diacetatas;
ISA – izosacharino rūgštis;
Na₂EDTA – natrio etilendiamino tetraacetatas;
NHP – glutamo rūgšties druskos forma, sujungta su natrio jonu, molekulinė masė apie 1 000 Da;
NLP – glutamo rūgšties druskos forma, sujungta su natrio jonu, molekulinė masė apie 300 000 Da;
NTA – nitrilotriacto rūgštis;
PAA – poliakrilo rūgštis;
PASP – poliasparto rūgštis;
pH – vandenilio jonų (H⁺) koncentracijos tirpale matas, parodantis tirpalo rūgštingumą ar šarminumą;
QSDD – kvadratinio prisotinimo D optimizavimo planas;
RB – glutamo rūgštis, sujungta su vandenilio jonu;
ROS (angl. *Reactive oxygen species*) – reaktyviosios deguonies dalelės;
RV – ribinė vertė;
SM – sunkieji metalai;
SOM – organinės medžiagos kiekis;
USEPA – Jungtinių Valstijų aplinkos apsaugos agentūra;
Z_d – suminis užterštumo rodiklis.
XRF – rentgeno fluorescencinės spektrometrijos metodas

IVADAS

Problema. Dirvožemio kokybės išsaugojimas ir tausojimas yra svarbus ekosistemos tvarumui, tačiau intensyvėjant antropogeninei veiklai, natūraliai kyla grėsmė dirvožemio būklei visame pasaulyje. Nuo XX amžiaus pradžios sparčiai besivystant ekonomikai bei pramonei, žemės išteklių poreikis žmogaus veiklai labai sustiprėjo. Didžiausia šio poreikio grėsmė – dirvožemio tarša sunkiaisiais metalais, o tai aktuali ekologinė ir ekonominė problema visame pasaulyje, kuri iki šiol neišspręsta. Šiuo metu pasaulyje yra begalė neištirtų dirvožemio plotų, pasižyminčių didele sunkiųjų metalų koncentracija. Sunkiųjų metalų kiekis dirvožemyje gali didėti natūraliu būdu (uolienų erozija, gaisrai, ugnikalnių išsiveržimai), tačiau didžioji dalis taršos susidaro dėl žmogaus antropogeninės veiklos – besivystančios pramonės, žemės ūkio veiklos, atliekų perdirbimo (deginimas, kaupimas), energetikos.

Didžiausią susirūpinimą kelia sunkiųjų metalų stabilumas ir jų toksiškumas. Dėl didelio toksiškumo sunkieji metalai, net ir esant mažiems koncentracijų rodikliams, gali kelti grėsmę žmonių ir gyvūnų sveikatai, o metalų jonų pernešimas maisto grandinėje tampa vis didesniu visuomenės rūpesčiu (Abd-Alla et al., 2012). Dauguma sunkiųjų metalų pasižymi mutageninėmis, kancerogeninėmis, neurotoksinėmis neigiamo poveikio žmonių sveikatai savybėmis, o tai kelia riziką ekosistemų stabilumui, rūšinei įvairovei, ekologinės sistemos „žmogus – gyvoji gamta“ vyraujančiai pusiausvyrai. Nepaisant to, tarša sunkiaisiais metalais pasižymi ilgaamžiškumu, negrįžtamumu, sudėtingomis cheminėmis savybėmis dirvožemyje ir ekologinio atsako ypatybėmis.

Temos aktualumas. Užterštas dirvožemis sunkiaisiais metalais dažniausiai iškasamas ir sunaikinamas kaip pavojinga atlieka, tačiau dirvožemis, kaip ir kiti dauguma gamtos resursų, yra pažeidžiamas ir beveik neatsinaujinantis, todėl tai riboja natūralų dirvožemio atsinaujinimo procesą. Dirvodara gali užtrukti tūkstančius metų (Gluhar et al., 2020). Dirvožemio atstatymo ir sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio technologijos tampa vis svarbesnės, siekiant sukurti tvaresnį pasaulį, kuris siektų modernizuoti pramonės augimą ir šis augimas nepažeistų aplinkosauginių reikalavimų.

Žinoma, kad chelatų panaudojimas sunkiųjų metalų pašalinimui iš dirvožemio yra draugiškas aplinkai ir nebrangus sunkiųjų metalų užteršimo pašalinimo, apdorojimo procesas. Dirvožemio išplovimas, kaip *ex-situ* metodas, vienas iš ne daugelio sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio metodų, kurio metu išplaunami neskaidūs, netirpūs, turintys dažniausiai aukštą garavimo temperatūrą, sunkieji metalai. Vadovaujantis jau atliktais moksliniais tyrimais, sunkiųjų metalų iš dirvožemio ekstrakcijos, panaudojant chelatinis junginius, efektyvumas gali siekti 90 %. Taip pat nustatyta, jog chelatiniai junginiai pasižymi stipriu įvairių sunkiųjų metalų kompleksų susidarymu ir nesukelia neigiamo poveikio dirvožemio cheminėms ir fizikinėms savybėms, palyginus su neorganinėmis rūgštimis (Deng et al., 2017; Qiao et al., 2017).

Darbo naujumas. Nors per pastaruosius metus atlikta daug tyrimų ir projektų, kuriuose daugiausia dėmesio skiriama dirvožemio plovimo technologijoms, jų mechanizmai ir praktinis taikymas vis dar yra ribotas. Taip pat nedaug tyrimų buvo skirta plovimo reagentų inovacijoms ir teršalų migracijai, transformacijai tirti dirvožemyje, taikant cheminės ekstrakcijos plovimo technologijas. Taip pat labai mažai tyrimų atlikta naudojant kompleksinius chelatinis junginius, siekiant efektyviai sumažinti sunkiųjų metalų kiekius dirvožemyje bei tuo pačiu sumažinant biologinį poveikį dirvožemiui. Todėl dirvožemio fizikinių ir cheminių savybių bei išplautų sunkiųjų metalų pokyčių vertinimas yra svarbus ekologinis uždavinys.

Tyrimo objektas – sunkiaisiais metalais užterštas dirvožemis.

Darbo tikslas – pašalinti sunkiuosius metalus iš užteršto dirvožemio iki nustatytų Lietuvos higienos normoje HN 60:2015 nustatytų ribinių verčių, panaudojant chelatininius junginius.

Darbo uždaviniai:

1. Atlikti naujausių mokslinių tyrimų, susijusių su sunkiųjų metalų kaupimosi dirvožemyje priežastimis ir jų pašalinimu iš dirvožemio panaudojant chelatininius junginius, analizę.

2. Įvertinti chelatinių junginių tipo, koncentracijos ir ekstrakcijos laiko įtaką cheminės ekstrakcijos proceso efektyvumui, šalinant sunkiuosius metalus (Cu, Zn, Pb) iš užteršto dirvožemio iki didžiausių leistinų ribinių verčių, nustatytų Lietuvos higienos normoje HN 60:2015.

3. Palyginti sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio ekstrakcijos efektyvumą, pasiektą panaudojant kombinuotus chelatininius junginius (organinės ir sintetinės kilmės) ir panaudojant tik sintetinės kilmės organinius chelatininius junginius.

4. Atlikti chelatinių junginių panaudojimo sunkiųjų metalų cheminėje ekstrakcijoje taikomąjį matematinį modeliavimą.

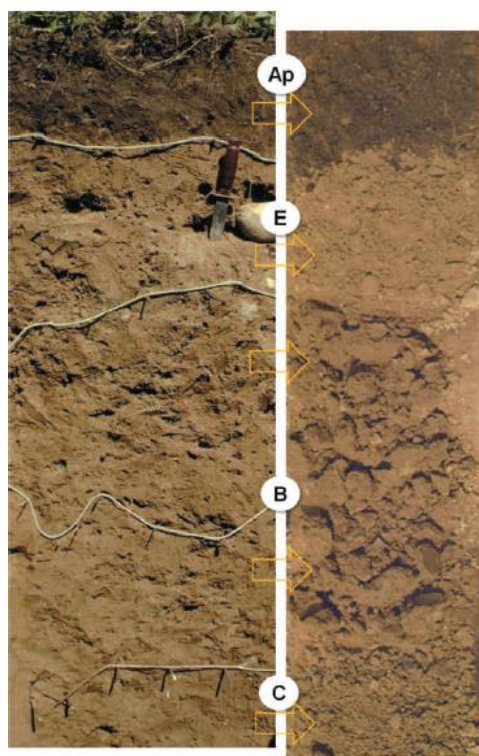
Hipotezė. Taikant chelatus sunkiųjų metalų cheminės ekstrakcijos eksperimentinių tyrimų metu, sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje sumažės iki didžiausių leistinų ribinių verčių, nustatytų Lietuvos higienos normoje HN 60:2015.

Darbo praktinė vertė. Pritaikyti praktikoje cheminės ekstrakcijos metodą sunkiaisiais metalais užterštam dirvožemiui valyti.

1. CHELATINIŲ JUNGINIŲ TAIKYMAS SUNKIŲJŲ METALŲ EKSTRAKCIJAI IŠ DIRVOŽEMIO

1.1. Sunkieji metalai dirvožemyje ir grunte

Dirvožemis – viršutinis, nuolat kintantis bei sudėtingas Žemės paviršiaus sluoksnis, susidarantis veikiant skirtingiems aplinkoms komponentams. Vykstant dirvodarai, dirvožemis išsisluoksniuoja į tam tikrus horizontus – O (augmenijos sluoksnį), Ap (viršutinį humusinį sluoksnį), E (eliuvinį sluoksnį, iš kurio išplautos molio dalelės ir geležies oksidai), B (moliną sluoksnį) ir C (dirvodarinė uolieną) (1.1 pav.). Kai kuriuose dirvožemio profiliuose sudedamieji horizontai yra labai ryškios spalvos, su ryškiomis ribomis, kurios lengvai identifikuojamos. Kituose dirvožemiuose spalva kinta tarp horizontų ir spalvų pokyčiai gali būti labai laipsniški, o ribas gali būti sunkiau aptikti. Tačiau, spalva yra tik viena iš daugelio savybių, pagal kurias galima atskirti vieną dirvožemio horizontą nuo kito (Weil et al., 2017). Lietuvoje yra 12 dirvožemio grupių: pradžiazemiai, kalkžemiai, rudžemiai, išplautžemiai, palvažemiai, baltšvažemiai, smėlžemiai, jaurazemiai, šlynžemiai, durpžemiai, šlapžemiai ir trąšažemiai.



1.1. pav. Dirvožemio profilis ir horizontai (Weil et al., 2017)

Pagal granulimetrinę sudėtį 56 % Lietuvos teritorijos užima vidutinio sunkumo priesmėliai, smėliai ir (arba) priemoliai (ledyninės morenos dirvožemiai), 23 % – smulkūs priemoliai ir (arba) moliai (glaciolaukustriniai dirvožemiai), 18% – stambus smėlis ir (arba) žvyras (glaciofliuvialiniai dirvožemiai), po 1 % smulkūs smėliai (eoliniai dirvožemiai), durpės (organogeniai dirvožemiai) ir kiti (jūriniai ir (arba) litoraliniai, eroziniai, karstiniai) (Varnagirytė-Kabašinskienė et al., 2021).

Visumoje dirvožemiai lemia aplinkos stabilumą, o jo visoje sudėtingoje sąveikų grandinėje dalyvauja žmogus. Dirvožemis atlieka pagrindinį vaidmenį sprendžiant daugelį šiandienos aplinkosaugos problemų – nuo gruntinio vandens taršos, klimato kaitos, biologinės

įvairovės nykimo bei žmonių aprūpinimo maistu. Dirvožemyje vykstantys procesai daro didžiulį poveikį pasaulio ekosistemoms, o dėl šių vykstančių natūralių ir nenatūralių procesų – neišvengiama ir sunkiųjų metalų tarša.

Dirvožemio tarša sunkiaisiais metalais (SM) pasireiškia sunkiaisiais metalais, tokiais kaip: gyvsidabris (Hg), kadmis (Cd), švinas (Pb), chromas (Cr), arsenas (As), cinkas (Zn), varis (Cu), nikelis (Ni) ir kitais biologiškai toksiškais cheminiais elementais dirvožemyje, kurių santykinė atominė masė priimtina, jog yra didesnė nei 40, o tankis svyruoja nuo 3,5 iki 7,0 g/cm³ (Januševičiūtė, 2015; Gautam et al., 2015; Ali et al., 2018).

Sunkieji metalai dirvožemyje nėra biologiškai skaidūs, jie kaupiasi dirvožemyje jiems esant įvairiose cheminėse formose. SM dirvožemyje gali būti mobilūs ir biologiškai prieinami augalams, priklausomai nuo dirvožemio cheminių savybių. Sunkieji metalai dirvožemyje gali būti vienos ar kelių iš šių formų:

- ištirpę (dirvožemio tirpale);
- mainų (organiniuose ir neorganiniuose komponentuose);
- struktūriniai dirvožemio mineralų gardelės komponentai;
- netirpios nuosėdos su kitais dirvožemio komponentais.

Pirmosios formos (ištirpę ir mainų) yra lengvai prieinami augalams ir mobilūs, o kitos formos – potencialiai augalams prieinami per ilgesnį laiko tarpą arba stabilūs. Dauguma sunkiųjų metalų nėra veikiami biologiniu ar cheminiu būdu, nes yra neskaidomi, todėl jų bendra koncentracija išlieka ilgą laiką po patekimo į aplinką (Masindi, 2018). Dirvožemio aplinka tampa užteršta sunkiaisiais metalais, kai:

- jie iš įvairių pramonės vietų migruoja į kitas aplinkos (dirvožemio) vietas;
- jų susidarymo tempai žmogaus sukurtuose cikluose yra spartesni nei susidarymo natūraliai;
- sunkiųjų metalų formos gali būti biologiškai prieinamos augalams;
- metalų koncentracija atliekose, tręšiamuosiuose produktuose, augalų apsaugos produktuose yra didesnė, palyginus su aplinkos dirvožemyje esančia koncentracija (Dhaliwal et al., 2020).

Dažnai sunkiųjų metalų junginiai tirpsta gruntiniame vandenyje ir gali dalyvauti absorbcijos procesuose arba sudaryti nuosėdas ir nusėsti dirvožemio sluoksniuose. Pagrindiniai veiksniai, darantys įtaką sunkiųjų metalų pasiskirstymui dirvožemio profilyje, yra humuso, geležies bei mangano oksidų kiekis, taip pat grunto tekstūra, dirvožemio pH ir dirvožemio atstatymo procesai, kuriuos lydi vandens judėjimas dirvožemio profilyje (Charzyński et al., 2017; Bolan et al., 2014). Dėl šių procesų SM koncentracija gali būti padidėjusi tūkstančius kartų (Jin et al., 2018; Abd-Alla et al., 2012). Sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje susijusi su litogeneze (nuosėdinių uolienų susidarymo ir kitimo procesais) bei pedogeneze (dirvodariniais procesais). Šie procesai priklauso nuo pirminės medžiagos mineraloginės sudėties, dirvožemio formavimosi proceso krypties bei spartos, kuri lemia mikroelementų pasiskirstymą dirvožemio profilyje (Charzyński et al., 2017).

Sunkieji metalai gali jungtis su organinėmis ir neorganinėmis medžiagomis dirvožemyje ir taip padidinti toksiškumą, todėl manoma, jog visame pasaulyje sunkiųjų metalų kiekis dirvožemyje viršija standartines ribines vertes, nepaisant to, kad ne visų dirvožemyje esančių sunkiųjų metalų kilmė yra antropogeninė. Sunkieji metalai, pagal toksiškumą, suskirstyti į kelias grupes:

a) esminius sunkiuosius metalus – nekenksmingus ir (arba) mažiau kenksmingus aplinkai ir žmogaus sveikatai, esant jų mažai koncentracijai, pavyzdžiui, Zn, Cu, geležis (Fe), kobaltas (Co);

b) neesminius sunkiuosius metalus – toksiškus net ir esant mažai jų koncentracijai, pavyzdžiui, Cd, Hg, As, Pb ir Cr.

Jungtinių Valstijų aplinkos apsaugos agentūra (USEPA) Cr, Cd, Hg, Cu, Pb ir As įtraukė į prioritetinius kontrolės teršalus dėl jų didelio patvarumo ir negrįžtamųjų toksinių savybių (Kim et al., 2019).

1.1.1. Sunkiųjų metalų akumuliacija dirvožemyje ir jų šaltiniai

SM taršos šaltiniai ir jų generavimo procesai lieka vis dar neaiškūs ir neišsamūs. Yra renkama informacija apie sunkiųjų metalų patekimą į aplinką ir jų emisijas daugelyje Europos Sąjungos šalių, tačiau ši informacija vis dar viešai neprieinama. Moksliniuose tyrimuose pateikiama, jog visame pasaulyje yra nustatomi įvairūs sunkiųjų metalų patekimo į dirvožemį keliai – gamtiniai, antropogeniniai (1.2 pav.).



1.2 pav. Sunkiųjų metalų šaltiniai

Gamtiniai sunkiųjų metalų šaltiniai. Gamtiniai procesai šiuo metu nepastebimai lemia padidėjusią sunkiųjų metalų koncentraciją dirvožemyje. Natūraliame dirvožemyje SM koncentracija priklauso nuo geologinių substratų ir dirvodaros. Uolienose esantys sunkieji metalai į dirvožemio aplinką gali patekti dėl natūralių procesų, pavyzdžiui, meteorinių, biogeninių, sausumos ir vulkaninių procesų – erozijos, grunto išplovimo ir paviršinių vėjų, kurie turi įtaką sunkiųjų metalų kaupimuisi dirvožemyje (Muradoglu et al., 2015). Bazaltinėse įdubusiose uolienose gausu sunkiųjų metalų, pavyzdžiui, Cu, Cd, Ni ir Co, o skalūnuose vyrauja sunkieji metalai, tokie kaip: Pb, Cu, Zn, Mn ir Cd. Vis dėl to, sunkieji metalai patenka į orą aerosolio pavidalu ir galiausiai nusėda dirvožemyje dėl natūralios sedimentacijos ir kritulių. Dirvožemis dėl atmosferinių nuosėdų gali būti užterštas tam tikrais SM, o tai lemia aktyvėjanti antropogeninė veikla (Santos-Francés et al., 2017).

Antropogeniniai sunkiųjų metalų šaltiniai. Dėl antropogeninių procesų sutrikus gamtoje lėtai vykstančiam sunkiųjų metalų geocheminiam ciklui, dirvožemyje kaupiasi vienas ar keli sunkieji metalai. Žemės ūkio sektoriaus pažanga, industrializacija ir urbanizacija prisidėjo prie padidėjusios dirvožemio taršos sunkiaisiais metalais. Antropogeninė veikla, tokia kaip metalų kasyba ir lydymas, iškastinio kuro deginimas rafinuojant, komunalinių atliekų šalinimas, pesticidų naudojimas, nuotekų dumblo ir trąšų naudojimas žemės ūkio paskirties plotuose, prisideda prie sunkiųjų metalų kiekio padidėjimo dirvožemyje. Antropogeninis vystymasis padidino sunkiųjų metalų pasiskirstymą ir sukėlė ne tik taškinę, bet ir išplėstinę (pasklidąją) taršą, nes medžiagos buvo pašalintos iš vietinių rūdų telkinių ir

perneštos į kitus dirvožemio plotus. Pateikiama SM srauto diagrama, kurioje atsispindi kelios dažniausiai pasitaikančios antropogeninės priežastys, lemiančios sunkiųjų metalų nusėdimą dirvožemyje (1.2 pav.).

Antropogeniniai šaltiniai gali būti:

- Taškiniai (koncentruoti), kurie yra apibrėžti ir koncentruoti vienoje vietoje, kuriuos galima kontroliuoti ir identifikuoti taršos priežastis (kalnakasybos, liejyklos ir lydyklos pramonės vietose ir pan.);
- Pasklidieji (išsklaidytieji), kuriuos kontroliuoti ir nustatyti taršos šaltinį yra sudėtinga (žemės ūkio, miesto teritorijose, atmosferos tarša, sąvartynų vietose ir kt.).



1.3 pav. Srauto diagrama, kurioje grafiškai pavaizduota įvairių antropogeninių šaltinių sukeliamą SM tarša (Dhaliwal et al., 2020)

Dirvožemis gali būti užterštas dėl plačiai besiplečiančių pramonės teritorijų, gamtinių išteklių kasyklų veiklos. Kasybos ir susijusios veiklos poveikis aplinkai susijęs ne tik su vykdomos veiklos laikotarpiu, bet ir su poveikiu jau praėjus daug metų po veiklos nutraukimo. Šios veiklos didžiausias rūpestis – kasyklų atliekos po rūdų gavybos, kurios yra toksiškos. Susidariusios atliekos yra veikiamos aplinkos veiksnių, tokių kaip: vėjo, temperatūros ir vandens, kurie prisideda prie spartesnės sunkiųjų metalų mobilizacijos iš atliekų į dirvožemį (Olobatoke et al., 2016). Taip pat atliktų tyrimų metu buvo nustatyta, jog aukso gavybos teritorijos pasižymi didele Cd, Hg ir Pb metalų koncentracija dirvožemyje. Šie SM migruoja į gruntinius vandenis bei augalų išgarinami į atmosferą. Dėl šios priežasties kyla rizika ne tik žmonių sveikatai, bet šie metalai migruoja bei pasiskirsto didžiuliu spinduliu dirvožemio plotuose, aplink kasybos teritoriją (Tun et al., 2020). Taip pat įvairios atliekos, kuriose yra sunkiųjų metalų, susidaro ir kitose pramonės sektoriuose, pavyzdžiui, chemijos, tekstilės, odos rauginimo, naftos, chemijos, metalurgijos ir kt. Dažnai pramonės vietose įvyksta nenumatytos avarijos – naftos, cheminių medžiagų išsiliejimo, gaisrų, o šių įvykių padariniai gali būti susiję su SM padidėjusia koncentracija dirvožemio paviršiniuose ir gilesniuose sluoksniuose (Smiljanić et al., 2019).

Dirvožemyje esančių SM kiekio didėjimą lemia ir žemės ūkio veikla, tręšiamųjų produktų ir pesticidų naudojimas, žemės ūkio paskirties plotuose. Naudojamos mineralinės, mineralinės – organinės bei organinės trąšos, kurių sudėtyje yra ne tik N, P, K pagrindinių maisto medžiagų, mikroelementų, tačiau yra ir nepageidaujamų priemaišų, pavyzdžiui, Cd, Hg ir Pb, Cr ir kitų SM. Taip pat SM nekontroliuojamą taršą sukelia ir pesticidai, fungicidai. Plačiai naudojami pesticidai kaip chlorpirifosas, piridabenas, amitrazas, heksakonazolas, acetamipridas, imidaklopridas, ir ciromazolo, kurių sudėtyje yra didelis kiekis Cd ir As, Cr, Pb. Šie metalai nesuskaidomi, netirpūs, todėl jie aptinkami grunte ilgą laiką ne tik tose

vietovėse, kuriuose pesticidai buvo naudojami, bet ir aplinkiniuose dirvožemiuose (Briffa et al., 2020).

Dirvožemiuose, kurių tekstūra yra stambi ir pH yra rūgštinis yra didesnė sunkiųjų metalų prieinamumo ir judrumo tikimybė nei dirvožemiuose, kurių tekstūra yra stambesnė (juose yra daugiau molio) nei tuose dirvožemiuose, kurių pH yra daugiau šarminis. Tačiau apskaičiuota, jog mažiau nei 6 % Cd nusėdimo Europos ekonominės bendrijos dirvožemiuose susidaro dėl fosforo trąšų panaudojimo, o 2 % dėl fosforo rūgšties panaudojimo gamybos procesuose (Dotaniya et al., 2018).

Dar vienas veiksnys, kuris prisideda prie sunkiųjų metalų kaupimosi dirvožemyje – miestų plėtra ir intensyvėjantis transporto eismas. Tipiški elementai, pavyzdžiui, Cd, Pb, Zn ir Cu, esantys pakelės dirvožemyje, atsirandantys dėl automobilių intensyvaus eismo. Pramonės zonas iš miestų perkėlus į vietoves, kuriose gyventojų tankis nedidelis, transporto priemonių išmetamosios dujos tapo pagrindiniu sunkiųjų metalų šaltiniu miestų aplinkoje. Deginant degalus susidaranti variklio išmetamosios dujos, automobilių variklio nusidėvėjimas, padangų ir su jomis susijusių judančių dalių nusidėvėjimas, cheminių medžiagų (tepalo, alyvų ir kt.) nuotėkiai ir išsiliejimai iš akumuliatorių ir radiatorių – visi šie sunkieji metalai, kurie yra šių cheminių medžiagų sudėtyje, patenka į artimiausią aplinką – dirvožemį. Pavyzdžiui, automobilių padangų ir stabdžių kaladėlių dėvėjimasis yra pagrindinis Zn, Cd ir Cu šaltinis. Atlikto tyrimo metu buvo nustatyta, jog miesto teritorijų dirvožemyje, kuriuose susidaro didelės transporto spūstys, minėtų metalų kiekiai viršijo leistinas ribines normas, nustatytas nacionaliniuose teisės aktuose (Karim et al., 2014; Nyiramigisha et al., 2021).

Kiekviena žmogaus veikla mažiau ar daugiau sukelia dirvožemio taršą sunkiaisiais metalais, kurių koncentracija viršija leistinas teisės aktuose nustatytas ribines vertes. Detalesnė sunkiųjų metalų šaltinių informacija pateikiama 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Sunkiųjų metalų šaltiniai (Li et al., 2019)

Sunkieji metalai	Šaltiniai
Cd	Geogeninės kilmės šaltiniai, antropogeniniai šaltiniai, metalų lydydas ir rafinavimas, iškastinio kuro deginimas, fosforo trąšų ir nuotekų dumblo naudojimas
As	Puslaidininkiai, medienos konservantai, kasyba ir lydydas, anglių elektrinės, herbicidai, vulkanai, benzino rafinavimas, gyvūnų pašarų priedai
Pb	Metalų rūdų kasyba ir lydydas, benzino su švinu deginimas, komunalinės nuotekos, pramoninės atliekos, praturtintos Pb, dažai
Cr	Galvanizuojančių dangų pramonė, dumblas, kietosios atliekos, odos raugyklos
Hg	Ugnikalnių išsiveržimai, miškų gaisrai, pramonės įmonių, gaminančių kaustinę sodą, išmetami teršalai, anglies, durpių ir medienos deginimas
Cu	Galvanizuojančių dangų pramonė, kasyba, biologiškai skaidžios atliekos, lydydas ir rafinavimas
Ni	Ugnikalnių išsiveržimai, žemės užpylimai, miškų gaisrai, dujų apykaita vandenyne, dirvožemio ir geologinių medžiagų susidarymas, pramoninės nuotekos, virtuvės prietaisai, chirurginiai instrumentai, plieno lydiniai, automobilių akumulatoriai
Zn	Galvanizuojančių dangų pramonė, lydydas ir rafinavimas, kasyba, bioskaidžios atliekos

Užterštumas sunkiaisiais metalais kelia didelį susirūpinimą, tačiau išsivysčiusių šalių vyriausybės, vadovaujantis mokslinių tyrimų duomenimis, toliau diegia galimus sunkiųjų metalų taršos prevencijos ir šalinimo metodus, teikia taršos prevencijos planus, siekiant suvaldyti taršą sukeliančius objektus ir užkirsti kelią taršos išplitimui. Didelis sunkiųjų metalų patekimas į aplinką yra vienaip ar kitaip neišvengiamas, ypatingai dėl infrastruktūros trūkumo ir silpnos aplinkosaugos reglamentavimo bazės.

1.1.2. Sunkiųjų metalų savybės dirvožemyje

SM priskiriami patvariųjų toksinų kategorijai, nes negali būti skaidomi natūraliai aplinkoje iki nekenksmingų, netoksinių junginių, dėl jų sudėtingų fizikinių ir cheminių savybių (Srivastava et al., 2021). SM cheminės savybės, mobilumas ir biologinis prieinamumas dirvožemyje priklauso nuo aplinkos fizikinių savybių – dirvožemio pH, oksidacijos–redukcijos sąlygų, katijonų gebos, organinės medžiagos kiekio, dirvožemio struktūros ir sudėties, agrocheminių produktų naudojimo žemės ūkio paskirties naudmenos plotuose. Taip pat SM pasiskirstymą lemia nusodinimo ir tirpumo savybės, jonų mainai, adsorbcija ir desorbcija, mobilizacija ir augalų SM pasisavinimas. Remiantis šiomis SM savybėmis, dirvožemio metalai suskirstyti į šias geochemines kategorijas:

1. mainų, metalai susijungę su karbonatine faze;
2. metalai prisijungę prie Fe ir Mn oksidų;
3. metalai esantys organinės medžiagos sudėtyje;
4. liekamieji / laisvieji metalai.

Metallų, esančių dirvožemyje pirmoje kategorijoje, biologinis prieinamumas, judrumas ir sudėtis skiriasi daugiausia dėl jų gebėjimo greitai reaguoti su dirvožemio mikrobiotos išskiriamomis mažos molekulinės masės organinėmis rūgštimis, angliavandeniais ir fermentais (Rizvi et al., 2020).

Chromas (Cr) – natūraliai gamtoje randamas cheminis elementas, kuris aplinkoje egzistuoja daugiausia dvejomis cheminėmis formomis – Cr (III) ir Cr (VI). Cr (III) gali būti lengvai adsorbuojamas dirvožemio koloidų ir sudaryti silpnai tirpias nuosėdas, nes natūralus dirvožemis turi neigiamai įkrautą paviršių, kuris palankus teigiamų katijonų adsorbcijai. Santykinai netirpus ir mažiau judrus Cr (III) būna hidroksidų ir oksidų pavidalo arba adsorbuojasi ant molio dalelių, dirvožemio organinės medžiagos, metallų oksihidroksidų ir kitų medžiagų, o tai trukdo jo migracijai į požeminį vandenį ir augalus. Priešingai nei Cr (III), Cr (VI) dažniausiai egzistuoja kaip santykinai tirpūs anijonai, pavyzdžiui, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- ir CrO_4^{2-} , kurie yra įkrauti neigiamai ir pasižymi stipria oksidacija ir tirpumu. Dėl šios priežasties jie gali būti labai aktyvūs ir mobilūs. Dirvožemio pH yra vienas svarbiausių parametrų lemiantys šešiavalenčio chromo oksidacijos–redukcijos talpą, pavyzdžiui, kai dirvožemio pH 0,7–6,5 šešiavalentis chromas virsta HCrO_4^- ir $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jonais, o kai pH yra didesnis nei 6,5 – egzistuoja CrO_4^{2-} jonų formoje. Trivalentis chromas dažniausiai laikomas netoksišku ir svarbiu gliukozės ir lipidų apykaitos reguliavimui, o šešiavalentis chromas – toksiškas ne tik augalams, bet ir žmonėms įkvėpus, todėl Cr (VI) redukavimas iki Cr (III) yra pagrindinė Cr (VI) turinčio dirvožemio regeneravimo strategija (Ashraf et al., 2016; Yang et al., 2021; Reale et al., 2016).

Kadmis (Cd) – metalas, pasižyminti specifinėmis hidrocheminėmis savybėmis, dėl kurių jis gali būti judrus gruntiniame vandenyje. Kadmio judrumą ir biologinį prieinamumą lemia dirvožemio struktūra, organinės medžiagos kiekis, pH, dirvožemio drėgmės kiekis, molio kiekis ir tipas, katijonų mainų talpa, hidroksidai ir kt. Kadmis lengvai mobilizuojasi dirvožemyje dėl silpnosio ryšio tarp dirvožemio mainų vietų (organinės medžiagos, karbonatų ir hidroksidų) ir tai yra pagrindinis veiksnys, didinantis Cd biologinį prieinamumą augalams, tirpumą gruntiniame vandenyje ir mikroorganizmams, esančiams grunte (Dutta, 2021). Jis išlieka dirvožemio tirpale esant neutraliam pH (< 6,5). Kadmis linkęs sudaryti stabilūs ištirpusių medžiagų kompleksus su neorganiniais ir organiniais ligandais, kurie slopina kadmio adsorbcijos ir nusodinimo procesus dirvožemyje (Kubier et al., 2019).

Švinas (Pb) – dirvožemyje nejudrus, nes su humusu sudaro pastovius kompleksinius junginius, todėl didėjant organinių medžiagų kiekiui švino koncentracija mažėja. Ypač jis kenksmingas rūgščiuose, neužmirkusiuose dirvožemiuose. Švino prieinamumas priklauso nuo to, kaip stipriai jis yra sulaikytas dirvožemio dalelių, ir nuo švino tirpumo gruntiniame vandenyje. Esant žemam dirvožemio pH (pH < 5, rūgštinėms sąlygoms), švinas yra mažiau

sulaikomas ir tirpus. Esant beveik neutraliam arba aukštesniam pH ($\text{pH} > 6,5$, nuo neutralaus iki šarminio), dirvožemio dalelės šviną sulaiko stipriau, o jo tirpumas – menkas. Dalis į dirvožemį patekusio švino gali jungtis su kitais dirvožemio cheminiais elementais ir sudaryti švino turinčius mineralus. Vienas iš tokių mineralų, pasižyminčiu itin mažu tirpumu, yra švino fosfatas (piromorfitas). Šio mineralo susidarymui palankios sąlygos yra aukštas dirvožemio pH ir didelis švino bei fosfatų kiekis, tai yra sąlygos, kurios susidaro į švinu užterštą dirvožemį įterpus malto žemės ūkio kalkakmenio ir didelį kiekį fosforo trąšų.

Arsenas (As) – pasižymi gana sudėtingomis cheminėmis savybėmis ir gali būti kelių oksidacijos būsenų (-III, 0, III, V) (Wuana et al., 2011). Ankstesnių tyrimų duomenimis nustatyta, jog neorganinė arseno forma, pavyzdžiui, As (III), yra 60 kartų toksiškesnė už organinį arseną, pavyzdžiui, As (V) (Chakraborty et al., 2014). Arseno biologinį prieinamumą parodo elementų įvairovė dirvožemyje, kuri yra svarbesnė už bendrą arseno kiekį visoje aplinkoje. Dirvožemyje arsenas aptinkamas įvairiomis cheminės formomis – nusėdusios kietųjų dalelių pavidalu, adsorbuotas organinių ir neorganinių junginių, laisvos jonų formos, pirminių ir antrinių mineralų struktūros sudedamoji dalis. Bendras arseno kiekis šarminiuose stabiluose mineraluose nėra biologiškai prieinamas, tačiau dalis bendro arseno, kurį adsorbuoja įvairūs organiniai ir neorganiniai junginiai, yra biologiškai prieinami ir mobilūs (Al-Makishah et al., 2020). Pavyzdžiui, aerobinėje aplinkoje vyrauja As (V), dažniausiai arsenato (AsO_4^{3-}) pavidalu įvairiose protonizacijos (protonų prisijungimo) būsenose. Arsenatas ir kitos anijoninės arseno formos gali būti kaip chelatai ir gali nusėsti, kai yra metalų katijonų. Kai kuriuose dirvožemiuose As (V) imobilizacija aktyviausia, kai dirvožemio pH yra 10,5. Kai dirvožemio pH sumažėja iki 2,5 arsenas tampa mobilus, todėl mažesnė tikimybė, jog ši metalą sulaikys dirvožemio dalelės.

Gyvsidabris (Hg) – pereinamasis metalas ir išsiskyrimas deginant anglis yra pagrindinis taršos Hg šaltinis. Prie taršos Hg taip pat prisideda manometrų, esančių slėgio matavimo stotyse, prie dujotiekių ir (arba) naftotiekių, išmetimas. Patekęs į aplinką, Hg būna Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^0 arba alkilinto gyvsidabrio (metilo ir (arba) etilo gyvsidabrio) pavidalo (Wuana et al., 2011). Gyvsidabris dirvožemyje kontroliuoja neorganinių ir organinių medžiagų sąveikas, nes Hg yra giminingas chloro, hidroksilo, sieros jonams bei sieros, turinčios organinių ligandų tiolio, funkcinėms grupėms. Organinės medžiagos gali imobilizuoti Hg, priklausomai nuo dirvožemio pH, oksidacijos – redukcijos potencialo ir drėgmės kiekio dirvožemyje. Esant silpnai redukcinėms sąlygoms, organinis arba neorganinis Hg gali būti redukuojamas iki elementinio Hg, kuris vėliau biotinių arba abiotinių procesų metu gali būti paverčiamas į alkilintas formas. Taip pat gruntiniame vandenyje dominuoja kalcio jonai, ypač karbonatų turinčiuose ir neutraliuose dirvožemiuose, kurių koncentracija gali turėti įtakos Hg judrumui. Gyvsidabris su kalcio jonais konkuruoja dėl adsorbcijos vietų ir tokiu būdu kalcio jonai skatina koloidų, turinčių Hg, agregaciją ir tuo pačiu mažina Hg judrumą (Gilli et al., 2018).

Varis (Cu) – pereinamasis metalas, kurio tankis $8,96 \text{ g/cm}^3$, virimo temperatūra 2595°C (Wuana et al., 2011). Dirvožemio kietosiose medžiagose ir dirvožemio tirpaluose varis išimtinai būna divalenčio katijono pavidalu, o redukuojančiomis sąlygomis galimas Cu^{2+} redukavimas iki Cu^+ ir Cu^0 . Būdamas labai reaktyvus dirvožemyje, varis randamas visuose dirvožemio komponentuose. Dauguma koloidinių dirvožemio medžiagų (molio mineralai, Mn, Al, Fe oksidai ir organinės medžiagos) stipriai adsorbuoja varį, o didėjant pH stiprėja adsorbcinis Cu potencialas. Cu tirpumas smarkiai padidėja esant dirvožemio pH 5,5. Svarbiausias Cu adsorbentas yra dirvožemio organinė medžiaga, o jo kompleksas su organine medžiaga yra vienas iš veiksmingiausių Cu^{2+} sulaikymo dirvožemyje mechanizmų. Cu^{2+} su organinėmis medžiagomis yra surištas stipriau, nei bet kuris kitas divalentis pereinamasis metalas. Šie kompleksai lemia vario biologinio prieinamumo ribojimą. Tai užkerta kelią vario mobilumui ir jo pernešimui per dirvožemį į gruntinį vandenį (Romić, 2014).

Nikelis (Ni) – pereinamasis cheminis elementas. Esant žemam dirvožemio pH, metalas egzistuoja nikelio jonų, Ni (II), pavidalu. Nikelio biogeocheminę elgseną ir formas lemia įvairūs dirvožemio veiksniai, įskaitant molio tipą ir kiekį, organinės medžiagos kiekį ir dirvožemio pH, netiesioginę įtaką gali daryti dirvožemyje esantis Fe–Mn (hidr)oksidų kiekis. Dėl didelio Ni giminingumo su organinėmis medžiagomis nikelio judrumas priklauso nuo dirvožemio organinės medžiagos kiekio ir dirvožemio sudėties. Viena vertus, Ni jungimasis su organiniais ligandais gali sumažinti jo judrumą, nes organinės molekulės gali reaguoti su Ni ir sukurti mažiau judrias nikelio formas. Kita vertus, Ni judrumas gali padidėti, kai dirvožemyje yra fulvo ir huminių rūgščių, nes šios organinės rūgštys pasižymi chelatavimo savybėmis (El-Naggar et al., 2021).

Cinkas (Zn) – pereinamasis metalas. Cinkas pasižymi aktyviu judrumu, biologiniu prieinamumu ir tirpumu rūgštiniame dirvožemyje. Cinkas gali sudaryti kompleksus su įvairiomis organinėmis ir neorganinėmis grupėmis (Baran et al., 2018). Dirvožemyje Zn frakcijos dažnai skirstomos pagal cheminio surišimo savybes – vandenyje tirpus, mainų, adsorbuotas organinėse medžiagose, kompleksuose su chelatiniais junginiais. Šios formos skiriasi savo jautrumu, augalų pasisavinimui bei išplovimui (Noulas et al., 2018). Cinko adsorbcija paremta pH pokyčiais, pavyzdžiui, jeigu dirvožemio pH > 6,5 Zn stipriau oksiduojasi, nei dirvožemyje, kurio pH yra žemesnis nei 6,5. Ši priklausomybė gali turėti įtakos Zn prieinamumui augalams bei dirvožemio valymo efektyvumui (Mossa et al., 2021).

1.1.3. Sunkiųjų metalų poveikis gyvūnų ir žmonių sveikatai

Sunkieji metalai, kurių koncentracija dirvožemyje didesnė nei nustatytas leistinas kiekis, gali kiekviename gyvajame organizme sukelti fiziologinių ir morfologinių pokyčių arba genetinių mutacijų, sulėtinti ar sustabdyti gyvojo organizmo augimą. Žinoma, jog kai kurie iš sunkiųjų metalų, pavyzdžiui, kobaltas, chromas, varis, magnis, geležis, molibdenas, manganas, selenas, nikelis ir cinkas, yra būtinos maistinės medžiagos, reikalingos įvairioms gyvojo organizmo fiziologinėms ir biocheminėms funkcijoms palaikyti. Jei minėtų mikroelementų nustatomas trūkumas, tuomet gyvajame organizme gali sutrikti gyvybiškai svarbūs procesai, tačiau jie taip pat gali sukelti ūmų ar lėtinį toksišką poveikį, kai mikroelementų koncentracija viršija leistinus kiekius organizme. Sunkieji metalai sutrikdo medžiagų apykaitos funkcijas dviem būdais:

1. Sunkieji metalai kaupiasi gyvajame organizme ir taip sutrikdo gyvybiškai svarbių organų, liaukų (širdies, smegenų, inkstų, kaulų, kepenų ir kt.) veiklą;
2. Nukonkuruoja ir išstumia kitus gyvybiškai svarbius mineralus (kalcį, magnį ir kt.) esančius organizme, taip sutrikdo biologinių procesų palaikymą ir funkcionavimą (Singh et al., 2011).

Vienas iš pagrindinių sunkiųjų metalų patekimo kelių į žmogaus organizmą – įvairūs augalinės kilmės produktai (grūdai, ryžiai, kviečiai, grybai ir pan.) bei gyvūninės kilmės maisto produktai (žuvis, vėžiagyviai, moliuskai). Žmogaus organizme sunkieji metalai patenka į organizmo ląsteles ir audinius, prisijungdami prie baltymų, kurie sunaikina šias makromolekules ir sutrikdo jų vykdomas funkcijas ląstelėse (Engwa, 2019; Balali-Mood et al., 2021). Virškinimo trakto ir inkstų funkcijos sutrikimai, nervų sistemos sutrikimai, odos pakitimai, kraujagyslių pažeidimai, imuninės sistemos disfunkcija, apsigimimai ir vėžys – tai sunkiųjų metalų toksinio ilgalaikio poveikio komplikacijų pavyzdžiai (Luo et al., 2021). Sunkiųjų metalų, ypač gyvsidabrio ir švino, didelių dozių poveikis gali sukelti sunkias komplikacijas. Per didelis Zn kiekis žmogaus organizme gali turėti įtakos didelio tankio lipoproteinų koncentracijai žmogaus organizme ir sutrikdyti imuninės sistemos veiklą (Zhou et al., 2016), panašiai ir Cu – šio metalo didelė koncentracija organizme, žmonėms ir gyvūnams gali sukelti kepenų pažeidimus ir kitas su skrandžiu susijusias problemas. Taip pat ankstesnių tyrimų duomenimis, Cr (VI) yra pavojingesnis už kitas chromo jonines formas dėl

savo stabilumo, todėl numanoma, jog būtent šešiavalentis chromas turi didesnę potencialą sukelti plaučių vėžį (Liu et al., 2013).

Kita vertus, pastovus mažų dozių poveikis taip pat sukelia komplikacijas, pavyzdžiui, neuropsichiatrinis sutrikimas, įskaitant nuovargį, nerimą. Taip pat pastovus SM kiekis organizme gali sutrikdyti DNR sintezę ir sukelti genomo, genų raiškos pokyčius. Be to, dėl ilgalaikio SM kaupimosi organizme gali sulėtėti raumenų ir neurologinių degeneraciniai procesai, kas lemia lėtinių, pavyzdžiui, Parkinsono ir Alzheimerio ligų, progresavimą (Kim et al. 2019). Ankstesnių tyrimų metu apskaičiuota, kad keli milijonai žmonių pasaulyje yra nuolat veikiami arseno, ypatingai tokiose šalyse kaip Indija, Čilė, Urugvajus, Meksika, kur gruntinis vanduo užterštas didele arseno koncentracija (Tchounwou et al., 2012). Lėtinis toksinis apsinuodijimas arsenu (arsenikozė) gali sukelti negrįžtamus gyvybiškai svarbių organų pokyčius ir galbūt sukelti mirtį. Be to, lėtinis arseno poveikis gali paskatinti daugelio vėžinių susirgimų vystymąsi, įskaitant odos, šlapimo pūslės, plaučių, kepenų, storosios žarnos bei inkstų vėžį (Rai et al., 2019). Pastaruoju metu Jungtinėse Amerikos Valstijose leistina arseno koncentracija geriamajame vandenyje yra 50 µg/l, tačiau šiuo metu susirūpinta dėl šios standartinės arseno poveikio gyventojams dozės sumažinimo, nes manoma, kad dabartinė dozė didina vėžio riziką (Tchounwou et al., 2012; Zhao, 2021). Detalesnė ir susisteminta informacija apie sunkiųjų metalų poveikį žmogui pateikiama 1.2 lentelėje.

1.2 lentelė. Sunkiųjų metalų poveikis žmonių sveikatai (Li et al., 2019; Rai et al., 2019)

Sunkieji metalai	Poveikis žmonių sveikatai
Cd	Inkstų pažeidimai, limfocitozė, lytinių hormonų (progesterono, estradiolio) slopinimas, endokrininės sistemos sutrikimas, plaučių ir prostatos bei krūties vėžys
As	Daugelio organų funkcijos sutrikimas, smegenų pažeidimai, kaulų čiulpų slopinimas, periferinių kraujagyslių liga, plaučių, inkstų ir odos vėžys
Pb	Encefalopatija, virškinimo sutrikimai, CNS veiklos, kraujagyslių sistemos sutrikimai, anemija, nefropatija, Alzheimerio ligos rizikos veiksnys, sumažėjęs vaisingumas
Cr	Inkstų ir (arba) inkstų funkcijos sutrikimas ir (arba) nepakankamumas, kvėpavimo, virškinimo trakto sistemų disfunkcija, plaučių vėžys ir plaučių fibrozė, toksinis poveikis reprodukcijai, odos ląstelių pažeidimai
Hg	Dėmesio sutrikimai, vaisingumo sumažėjimas, virškinimo trakto sutrikimai, dantenų uždegimas, inkstų pažeidimai, sklerozė
Cu	Inkstų, kepenų ir medžiagų apykaitos funkcijų sutrikimai
Ni	Inkstų veiklos ir inkstų fermentų funkcionalumo sutrikimai, širdies ir kraujagyslių ligos, dermatitas, plaučių vėžys
Zn	Kvėpavimo sistemos sutrikimai, virškinimo trakto dirginimas, inkstų ir kepenų nepakankamumas, prostatos vėžys, mieguistumas

Ankstesnių tyrimų duomenimis nustatyta, jog didelė SM koncentracija kelia riziką ir gyvūnų sveikatai bei elgsenai. Metalų poveikio laukiniams gyvūnams tyrimai buvo atlikti tik keli, tačiau žinoma, jog naminiams gyvūnams, kurie auga ir gyvena žmonių aplinkoje, teršalų poveikis taip pat labai stiprus. Sunkieji metalai, tokie kaip Hg ir lengvieji, tokie kaip Al, kasdien nuodija pasaulio gyvūnus, kurie šiuos sunkiuosius metalus gauna kartu su augaliniu maistu. Atliktuose tyrimuose nustatyta didelė Pb ir Cd koncentracija trijų rūšių naminių gyvūnų (karvių, kiaulių ir vištų dedeklių) kraujyje, kai buvo šeriami augalais, kuriuose buvo nustatyta minėtų SM didelė koncentracija, tačiau reikšmingas poveikis gyvūnams nepastebėtas. Taip pat atlikti ir gyvulių elgsenos tyrimai, kurie parodė, jog SM daro įtaką gyvūnų sveikatai – pasireiškia viduriavimu, seilėtekio, fotofobija ir smegenų veiklos sutrikimais (Pandey et al., 2014). Taip pat vis daugiau literatūros šaltinių nurodo, kad dauguma SM gali sukelti oksidacinį stresą įvairioms gyvūnų rūšims ir turi įtakos oksidacinio streso koeficientui. Laisvųjų radikalų perprodukcija ir oksidacinis stresas ne tik veikia imunitetą, bet ir sukelia biologinius sutrikimus, lemiančius daugelį ligų, pažeisdami ląsteles,

pavyzdžiui, neuronus. Oksidacinis stresas taip pat daro didelę įtaką ūkinių gyvūnų produkcijai ir reprodukciniams rodikliams, o tai gali lemti didelius ekonominius nuostolius (Gupta et al., 2021).

1.1.4. Sunkiųjų metalų bioakumuliacija augaluose ir daroma įtaką augalų biologiniams procesams

Visame pasaulyje pusę Žemės paviršiaus užima ūkio naudmenos paskirties žemė – dirbama žemė, ganyklos ir daugiamečiai pasėliai. Intensyvėjantis žemės naudojimas daro įtaką sunkiųjų metalų migracijai, kaupimuisi dirvožemyje ir augaluose. Didžiausia SM koncentracija augaluose vyrauja jų šaknyse, tačiau pasiskirstant vandeniui vandens indais, SM nusėda ir kitose augalo dalyse.

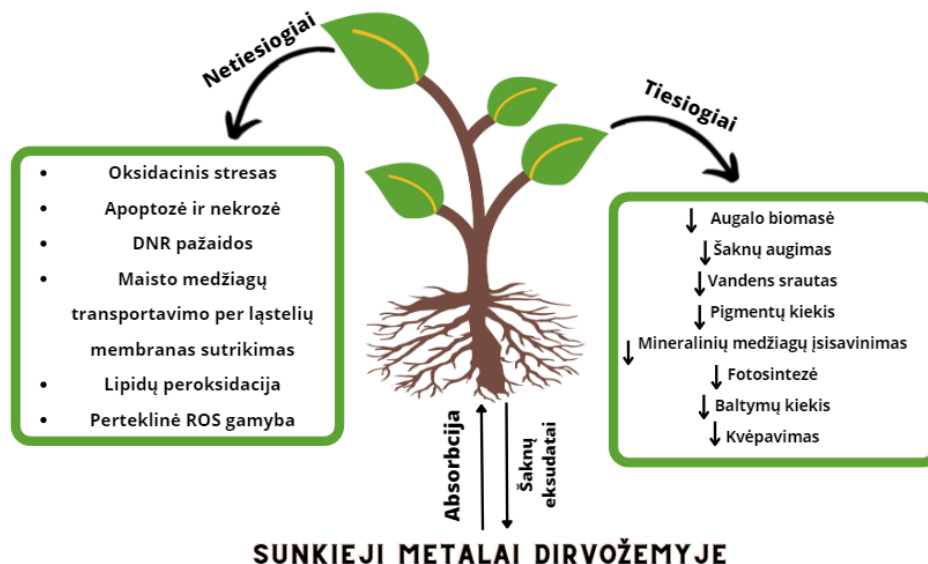
SM pasisavinimą apima keli procesai – pasyvus (nemetabolinis – jonų transportavimas į kitas augalo ląsteles nenaudojant papildomai energijos) ir aktyvus (metabolinis – adsorbcijos procesas, kuriam augalas panaudoja energijos resursus, kad užtikrinti jonų transportavimą prieš elektrocheminio potencialo gradientą). SM kaupimąsi augaluose lemia šie procesai: SM mobilizacija, įsisavinimas per šaknis, ksilemos apkrova, pernešimas iš šaknų į ūglį, ląstelių kompartmentacija (erdvėskyra) ir sekvestracija (augalo negyvos dalies susidarymas). Dirvožemyje SM dažniausiai būna netirpios formos ir neprieinamas augalams, tačiau pasikeitus dirvožemio fizikinėms ir cheminėms savybėms (pH, organinės medžiagos kiekiui) ir augalams išskyrus eksudatus (medžiagas būtinas mikroorganizmų funkcijai ir gyvybei palaikyti) SM tampa mobilūs ir tirpūs.

Biologiškai prieinamas metalas sorbuojamas šaknies paviršiuje ir per ląstelių membraną patenka į šaknies ląsteles. Sunkiųjų metalų pasisavinimas į šaknis daugiausia vyksta dviem keliais: apoplastiniu keliu (pasyvioji difuzija) ir simplastiniu keliu (aktyvus pernešimas prieš elektrocheminio potencialo gradientus ir koncentraciją per plazminę membraną). Bendras sunkiųjų metalų pasisavinimas simplastiniu keliu yra nuo energijos priklausomas procesas, kuriam tarpininkauja metalo jonų nešikliai arba kompleksuojančios medžiagos. Patekę į šaknų ląsteles, sunkiųjų metalų jonai gali sudaryti kompleksus su įvairiais chelatoriais, pavyzdžiui, organinėmis rūgštimis, o ksilemos viduje tokie metalai kaip Pb ir Cd gali jungtis su aminorūgštimis ir sudaryti kompleksus (Shahid et al., 2015). Šie susiformavę kompleksai, įskaitant karbonato, sulfato ir fosfato nuosėdas, vėliau imobilizuojami ekstraląstelinėje erdvėje (apoplastinėse ląstelių sienelėse) arba intraląstelinėje erdvėje (simplastiniuose skyriuose, pavyzdžiui, vakuolėse). Per apoplastą arba simplastą jie pernešami ir pasiskirsto lapuose, kur jonai sekvestruojami ekstraląstelinuose skyriuose (ląstelių sienelėse) arba augalų vakuolėse, taip užkertant kelią laisvųjų metalų jonų kaupimuisi citozolyje (Yan et al., 2020).

Augalams sunkieji metalai gali sukelti įvairius morfologinius, fiziologinius ir biocheminius sutrikimus, kurie savo ruožtu lemia augalų produktyvumo mažėjimą. Vis dėlto visi šie sunkiųjų metalų sukelti toksiniai poveikiai priklauso nuo poveikio trukmės, augalo vystymosi stadijos, streso intensyvumo, tiriamo augalo rūšies, dirvožemio pH, dirvožemio sudėties bei metalo koncentracijos dirvožemyje. Pernelyg didelis sunkiųjų metalų kaupimasis augalų audiniuose tiesiogiai arba netiesiogiai sutrikdo fitometabolizmą ir sukelia keletą neigiamų padarinių, dėl kurių sumažėja pasėlių produktyvumas (1.4 pav.).

Augalai labai lengvai pasisavina Pb ir jis kaupiasi įvairiuose augalo organuose. Švinas gali slopinti sėklų dygimą ir daigų augimą, pažeisti antioksidacines fermentų ir membranų sistemas, sukelti chromosomines aberacijas, o sunkiais atvejais – sukelti augalų žūtį (Feng et al., 2021). Švinas taip pat sukelia fermentų veiklos slopinimą, vandens pasisavinimo disbalansą ir sutrikdo mineralų pasisavinimą augaluose. Cu atlieka labai svarbų vaidmenį citochromo oksidazės, askorbo rūgšties oksidazės, polifenolio oksidazės ir poliamino oksidazės sintezėje, tačiau per didelis Cu kiekis kenkia augalams, įskaitant augalų augimo sulėtėjimą ir lapų chlorozę. Dėl šios priežasties mažėja augalų biomasė, slopinama chlorofilų

biosintezė. Fitotoksinis Cu poveikis augalams yra didesnis nei daugumos sunkiųjų metalų. Nustatyta, kad sunkiųjų metalų toksinis poveikis kviečių augimui pasireiškė tokia tvarka: $Cd > Cu > Ni > Zn > Pb > Cr$. Dėl vario toksiškumo sukulto streso augalai reikšmingai indukuoja baltymus ir fermentus, o tai padidina genų raiškos indukcijas (Liu et al., 2015).



1.4 pav. Sunkiųjų metalų įsisavinimas augalų šaknyse ir galimas tiesioginis ir netiesioginis toksinis poveikis augalo vegetacijos procesams (↓ mažėjimo rodmeniu)

Dėl sunkiųjų metalų poveikio inaktyvuojami arba denatūruojami įvairūs augaluose esantys fermentai ir kiti baltymai taip pat sutrinkdamos metalų jonų tarpląstelinės reakcijos. Šie sutrikimai pažeidžia membranų vientisumą, todėl pakinta pagrindinės augalų medžiagų apykaitos reakcijos, tokios kaip fotosintezė, kvėpavimas ir homeostazė (Ghori et al., 2019). Fotosintezę gali sutrikdyti Cd, kuris sukelia Fe (II) reduktazės inhibiciją šaknyse ir tuo pačiu sumažina Fe (II) pasisavinimą, kuris labai svarbus fotosintezės funkcionavimui. Esant sunkiųjų metalų (As, Cd) sukeltam stresui pakinta ir medžiagų apykaitos keliai – organinių rūgščių, aminorūgščių ir glikolitinė apykaita (Feng et al., 2021). Vienas iš dažniausių sunkiųjų metalų toksiškumo augalams padarinių yra perteklinė reaktyviųjų deguonies dalelių (ROS) gamyba, pavyzdžiui, kaip superoksido radikalo, hidroksilo radikalo (OH) ir vandenilio peroksido (Ghori et al., 2019). ROS gamybą išprovokuoja sunkiųjų metalų trukdžiai elektronų pernešimo metu, o tai yra pagrindinė sunkiųjų metalų toksiškumo augalams priežastis (Shahid et al., 2015).

1.1.5. Teisės aktai, reglamentuojantys sunkiųjų metalų ribines vertes dirvožemyje

Šiuo metu vis dar nėra Europos Sąjungos bendrųjų reglamentuojančių teisės aktų, kuriame būtų aiškiai nustatyta ir reglamentuota dirvožemio tarša. Šiuo metu Europoje yra 35 teisėkūros, politinės ir kitos priemonės, kurios gali būti siejamos su dirvožemio apsauga. Lietuvoje sunkiųjų metalų ribines vertes dirvožemyje reglamentuoja Lietuvos higienos norma HN 60:2015 Pavojingų cheminių medžiagų ribinės vertės dirvožemyje, kurios patvirtintos Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro 2004 m. kovo 8 d. įsakymu Nr. V-114 „Dėl Lietuvos higienos normos HN 60:2015 "Pavojingų cheminių medžiagų ribinės vertės dirvožemyje" patvirtinimo (toliau – HN 60:2015). Higienos norma nustato pavojingų cheminių medžiagų (tarp jų ir sunkiųjų metalų) ribines vertes dirvožemyje, kurios tiesiogiai ar netiesiogiai (per augalus, orą ar vandenį) nekenkia žmogaus ir jo ateinančių kartų sveikatai.

Pagrindinis dirvožemio užterštumo sunkiaisiais metalais nustatymo rodiklis yra ribinė vertė (RV), o jos pateikiamos 1.3 lentelėje.

1.3 lentelė. Sunkiųjų metalų ribinės vertės (HN 60:2015)

Sunkieji metalai	Sunkiojo metalo ribinė vertė (RV), mg/kg sausosios medžiagos
Arsenas (As)	20
Chromas (Cr)	80
Cinkas (Zn)	300
Gyvsidabris (Hg)	0,5
Kadmis (Cd)	1,5
Nikelis (Ni)	75
Švinas (Pb)	80
Varis (Cu)	75

Vadovaujantis HN 60:2015 11 punktu, dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais nustatomas pagal RV_p, kuri lygi:

$$RV_p = RV_x \frac{A + (B \times M(\%)) + (C \times OM(\%))}{A + (B \times 10) + (C \times 3)} \quad (1.1)$$

kur:

M (%) – tiriamo dirvožemio molio dalelių (mažesnių kaip 0,002 mm) kiekis (%). Tais atvejais, kai nustatytas dirvožemio molio dalelių kiekis yra daugiau kaip 50 % ar mažiau kaip 10 %, į formulę įrašomos vertės atitinkamai 50 % arba 10 %.

OM (%) – dirvožemio organinės medžiagos kiekis (%). Tais atvejais, kai nustatytas dirvožemio organinės medžiagos kiekis yra daugiau kaip 10 % ar mažiau kaip 3 %, į formulę įrašomos vertės atitinkamai 10 % arba 3 %.

A, B, C – koeficientai, kurių vertės priklauso nuo sunkiųjų metalų (1.4 lentelė).

1.4 lentelė. Patikslintos ribinės vertės (RV_p) sunkiesiems metalams nustatyti naudojami koeficientai (HN 60:2015)

Sunkieji metalai	A	B	C
Arsenas (As)	15	0,4	0,4
Chromas (Cr)	50	2,0	0,0
Cinkas (Zn)	50	3,0	2,5
Gyvsidabris (Hg)	0,2	0,0034	0,0017
Kadmis (Cd)	0,4	0,007	0,021
Nikelis (Ni)	10	1,1	0,0
Švinas (Pb)	50	1,0	1,0
Varis (Cu)	15	0,6	0,6

Vadovaujantis Lietuvos higienos norma HN 60:2004 Pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leidžiamos koncentracijos dirvožemyje patvirtintos Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro 2004 m. kovo 8 d. įsakymu Nr. V-114 „Dėl Lietuvos higienos normos HN 60:2004 "Pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leidžiamos koncentracijos dirvožemyje“ patvirtinimo“ (toliau – HN 60:2004) dirvožemio užterštumas vertinimas apskaičiuojant cheminio elemento koncentracijos koeficientą K_k, kuris apskaičiuojamas:

$$K_k = \frac{C}{C_f}, \quad (1.2)$$

kur:

C – nustatytas cheminio elemento kiekis tiriamame dirvožemio mėginyje (mg/kg).

Cf – foninis cheminio elemento kiekis tiriamame dirvožemio mėginyje (mg/kg) (UAB „DGE Baltic Soil and Environment“, 2020).

Jeigu dirvožemis yra užterštas ne viena chemine medžiaga arba cheminiu elementu (metalu), bet keliais, tuomet jo užterštumo laipsnis yra vertinamas pagal suminį užterštumo rodiklį Z_d , kuris lygus:

$$Z_d = \sum K_1 - (n - 1), \quad (1.3)$$

kur:

n – cheminių elementų kiekis.

Dirvožemio ekogeocheminis užterštumo laipsnis įvertinamas pagal suminį užterštumo rodiklį (1.5 lentelė).

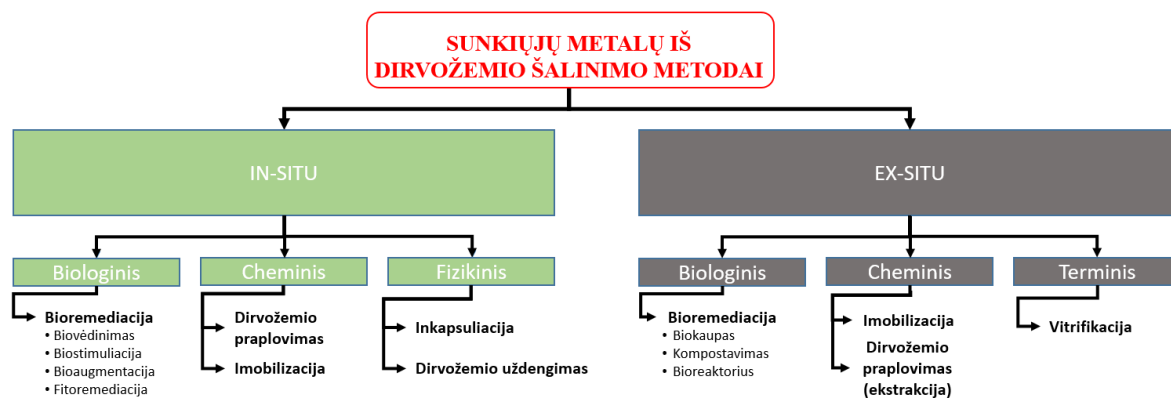
1.5 lentelė. Dirvožemio užterštumo laipsnio įvertinimas pagal suminį užterštumo rodiklį Z_d (HN 60:2004; UAB „DGE Baltic Soil and Environment“, 2020)

Dirvožemio užterštumo kategorija-laipsnis	Z_d	Gyventojų sveikatos rodiklių pasikeitimas dirvožemio užterštumo vietose
I. Leistinas	<16	Mažiausias vaikų sergamumas ir minimalus funkcinių nuokrypių dažnis
II. Vidutinio pavojingumo	16–32	Didėja bendras suaugusiųjų ir vaikų sergamumas
III. Pavojingas	32–128	Didėja bendras suaugusiųjų ir vaikų sergamumas, daugėja vaikų, sergančių chroniškėmis ligomis, turinčių širdies ir kraujagyslių funkcionavimo sutrikimų
IV. Ypač pavojingas	>128	Vaikų sergamumo didėjimas, moterų reprodukcinės funkcijos pažeidimai (nėštumo intoksikacija, priešlaikinių gimdymų, negyvų naujagimių, naujagimių hipotrofijos skaičiaus didėjimas)

Siekiant efektyvinti dirvožemio taršos valdymą, svarbu surinkti informaciją apie sunkiųjų metalų koncentracijos rodiklius dirvožemyje, ištirti jų erdvinį pasiskirstymą, įvertinti dirvožemio užterštumo lygį, naudojant geoakumuliacijos indeksą. Taip pat svarbu nustatyti sunkiųjų metalų užterštumo lygį ir jo keliamą riziką žmonių, gyvūnų sveikatai bei aplinkai. Taip pat svarbu nustatyti prioritetinius kontroliuojamus sunkiuosius metalus ir užterštas teritorijas ir užtikrinti tų teritorijų tvarų valdymą. Tačiau, vadovaujantis Lietuvos Geologijos Tarnybos duomenimis, šiuo metu duomenys apie SM foninę koncentraciją Lietuvos dirvožemyje nerenkami ir naujausia informacija nėra pasiekama viešai.

1.2. Sunkiaisiais metalais užteršto dirvožemio atstatymo metodų lyginamoji analizė

Pasaulyje yra daugiau kaip 5 mln. vietų, užimančių 20 mln. hektarų žemės, kurioje dirvožemis užterštas įvairiais sunkiaisiais metalais. Bėgant metams buvo sukurti įvairūs *in-situ* ir *ex-situ* atkūrimo metodai, skirti sunkiaisiais metalais užterštam dirvožemiui sulaikyti, išvalyti ar atkurti, pavyzdžiui, dirvožemio išplovimas (ekstrakcija), bioremediacija, elektrokinetinė ekstrakcija, kietinimas, vitrifikacija ir kt. (Liu et al., 2018). Kiti *in-situ* ir *ex-situ* dirvožemio valymo metodai nurodyti 1.4 pav.



1.5 pav. Bendrieji sunkiųjų metalų iš užteršto dirvožemio valymo būdai

Dirvožemio apdorojimas *in-situ* metodu veiksmingas ir ekologiškas būdas, tačiau šio metodo tyrimai yra palyginus menki su *ex-situ* metodu. *Ex-situ* dirvožemio valymas apima dirvožemio iškasmą iš užterštos teritorijos, užteršto dirvožemio transportavimą į apdorojimo įrenginį už teritorijos ribų ir apdoroto dirvožemio šalinimą leistinose vietose. Palyginti su *in-situ* valymu, *ex-situ* valymas reikalauja papildomų išlaidų dirvožemio iškasmui, transportavimui, šalinimui ir vietovės užpildymui, tačiau valymas gali būti kontroliuojamas ir pagreitintas, todėl per trumpesnę laiką pasiekiami geresnių rezultatų. *In-situ* ir (arba) *ex-situ* metodus apima:

- **Bioremediacija** – *ex-situ* ir *in-situ* dirvožemio valymo būdas, apima daugybę metodų, taikomų sunkiųjų metalų šalinimui arba skaidymui biologinio aktyvumo būdu. Šis biologinis apdorojimas gali apimti aerobinius (esant deguonies) arba anaerobinius (nesant deguonies) procesus ir gali būti naudojamas sunkiesiems metalams šalinti. Bioremediacija skirstoma į smulkesnius procesus, atsižvelgiant į *ex-situ* ir *in-situ* metodus:

- *In-situ*:

- **Biovėdinimas** (eng. *bioventing*) – mikrobiologinis dirvožemio valymo metodas, kurio metu įterpiami mikroorganizmai ir (arba) cheminės medžiagos, papildomai teikiamas oras ir maisto medžiagos, kad būtų pradėtas dirvožemio valymo biologinis aktyvumas ir būtų suskaidyti teršalai. Bioventiliacijai reikalingas ribotas oro srautas ir mažas deguonies kiekis, kad teršalai biologiškai skaidydami išsiskirtų į atmosferą (Sayqal et al., 2021). Šis metodas reikalauja specifinių sąlygų ir yra brangus.

- **Biostimuliacija** – bakterijų augimo skatinimas, siekiant pradėti biologinio atkūrimo procesą. Pirmiausia užterštas dirvožemis sumaišomas su praturtintomis maistinėmis ir gyvybiškai svarbiomis medžiagomis, kad būtų skatinamas mikrobų aktyvumas, ir teršalai ar toksiški cheminiai junginiai būtų greitai skaidomi į anglies šaltinį, arba azoto ir fosforo šaltinį. Mikroorganizmai atrenkami remiantis dviem pagrindiniais kriterijais – gebėjimu skaidyti tikslinius teršalus ir atsparumu bei gebėjimu išgyventi įvairiose aplinkose. Kai kurie mikroorganizmai, pavyzdžiui, bakterijos, grybai, mielės, aktinomicetai ir dumbliai, gali būti atsparūs ir išgyventi įvairiose aplinkose, įskaitant gebėjimą pašalinti sunkiuosius metalus iš užterštų teritorijų. Šis gebėjimas dažniausiai kyla iš mikroorganizmų ląstelių sienelių, sudarytų iš polisacharidų, lipidų ir baltymų, kurie atlieka esminį vaidmenį prijungiant metalų jonus su karboksilato, hidroksilo, amino ir fosfato grupėmis, dėl to susidaro netoksiški kompleksiniai junginiai (Kurniawan et al., 2022). Eksperimentinio tyrimo metu buvo nustatyta, jog palyginus su cheminėmis medžiagomis, bakterijos, pavyzdžiui, *Stenotrophomonas* sp., *Bacillus subtilis* ir *Escherichia coli*, pasižymi tokiais privalumais, kaip didelis lyginamasis plotas, greitas augimas, o dėl šios priežasties šio bakterijos gali adsorbuoti arba nusodinti sunkiuosius metalus dirvožemyje, nesuardydamos dirvožemio struktūros ir dirvožemio derlingumo (Wang et al., 2020). Taip pat žinoma, jog aplinkoje esantys sunkiųjų

metalų jonai gali sąveikauti ir su grybų ekstraląsteliniais fermentais (enzymais), kurie gali sukelti fiziologinį atsaką į sunkiuosius metalus ir dėl to grybai gali įsisavinti SM. Tyrimai parodė, jog *Aspergillus niger* gali pasisavinti Cd, kuris susijęs su greitu prisijungimu prie ląstelės sienelės (Dan et al., 2020).

- Bioaugmentacija – plačiai žinomas metodas, skirtas sunkiesiems metalams pašalinti iš užterštos aplinkos, pridedant vietinių ir specifinių mikroorganizmų, galinčių atsispirti sunkiesiems metalams ir sumažinti jų toksiškumą bei padidinti teršalų irimo greitį. Procesą apima metalų ir mikroorganizmų sąveiką, kurią apima: adsorbciją, kompleksaciją, nusodinimą, oksidaciją, redukciją, metilinimą. Nepaisant to, bioaugmentacijos sėkmę lemia keletas fizikinių ir cheminių dirvožemio parametrų – drėgmė, temperatūra, jonų mainų geba. Šie parametrai gali sumažinti mikrobiologinį aktyvumą arba apriboti teršalų masės perdavimą, taip pat lemia ir mikroorganizmų ekologija – energijos srautas, konkurentai, fermentų aktyvumas ir kiti faktoriai (Hassan et al., 2020).

- Fitoremediacija – veiksminga *in-situ* dirvožemio valymo technologija, tačiau moksliniuose tyrimuose dažniausiai išbandomas *ex-situ* metodas, kurios pagrindas – auginti augalus užterštame dirvožemyje, siekiant veiksmingai pašalinti sunkiuosius metalus, taikant fitoremediacijos mechanizmus – fitoekstrakciją, fitotransformaciją, fitomobilizaciją, fitostabilizaciją. Fitoremediacijos užduotis atlieka augalų rūšys, galinčios sukaupti didelius kiekius teršalų savo biomasėje, nesukeliant toksinio poveikio aplinkai (Shikha et al., 2021). Vietinių augalų naudojimas fitoremediacijai yra labai pageidautinas, nes jie maksimaliai prisitaiko prie vietinių aplinkos sąlygų ir pasižymi geromis augimo ir didesnėmis išlikimo galimybėmis. Dažnai naudojami hiperakumuliaciniai augalai, kurie gali įprastomis sąlygomis augti sunkiaisiais metalais užterštame dirvožemyje ir fitoremediacijos metu kaupti šiuos metalus augalo dalyse (lapuose, stiebuose ir kt.). Be hiperakumuliacinių augalų, kai kurie augalai, turintys didelę biomasę, gerai prisitaikantys ir greitai augantys, taip pat pasižymi geru sunkiųjų metalų remediacijos potencialu, pavyzdžiui, *Giantreed* ir *Pennisetum* sp. Fitoakumuliacijai tinka tiek sumedėję, pavyzdžiui, gluosnis žilvitis (*Salix viminalis* L.), pušis (*Pinus* sp.), tiek žoliniai augalai: didžioji dilgėlė (*Urtica dioica* L.), raudonasis eraičinasis (*Festuca rubra* L.), paprastoji kiaulpienė (*Taraxacum officinale* F. H. Wigg.), kukurūzas (*Zea mays* L.), valgomoji bulvė (*Solanum tuberosum* L.) ir daug kitų augalų.

Kita vertus, fitoremediacijos procese dėl žemo dirvožemio pH didelis metalų toksiškumas gali trukdyti augalams augti (Xu et al., 2019), o tai apsunkina ir prailgina dirvožemio atsistatymo procesus. Taip pat fitoremediaciją *in-situ* ribojama dėl sunkiųjų metalų esančių žemiau šaknų zonos, dėl šios priežasties augalų šaknys negali efektyviai sunkiųjų metalų įsisavinti iš dirvožemio. Be to, sunkieji metalai stipriai adsorbuoti dirvožemio dalelėse. Augalams, kurie auginami dirvožemyje, užterštame sunkiaisiais metalais, reikalingas didelis vandens kiekis bei trąšos, todėl yra tikimybė, jog sunkieji metalai bus transportuojami į gruntinius vandenį (Shmaefsky, 2020).

- *Ex-situ*:

- Biokaupas – biologinio skaidymo metodas, naudojamas iškasto grunto, užteršto naftos produktais, valymui. Ši technologija apima užteršto dirvožemio kaupimą į krūvas ir mikroorganizmų veiklos skatinimą aerobiniu būdu arba pridedant maistinių medžiagų, mineralų ar drėgmės. Įprastas biokaupų aukštis yra nuo trijų iki dešimties pėdų. Biokaupai tam tikra prasme panašūs į sąvartynus, nes šioje technologijoje taip pat naudojamas deguonis kaip bakterijų augimo skatinimo būdas. Biokaupai aeruojami priverčiant orą judėti, įpurškiant jį per perforuotus vamzdynus, kurie įterpti visame biokaupo plote (Kulshreshtha et al., 2014).

- Kompostavimas – taikant šį metodą, iškastas gruntas supilamas į krūvas ir statomas valymo zonoje, kurią sudaro filtrato surinkimo ir aeracijos sistemos. Užterštas dirvožemis maišomas su nepavojingomis organinėmis žemės ūkio atliekomis, kad padidėjus temperatūrai (40-65 °C) būtų palaikomas mikroorganizmų kiekio augimas ir gautų optimalų

oro, vandens kiekį. Mechanškai maišomas kompostavimas apima užteršto dirvožemio patalpinimą į apdorojimo indus, kuriuose jis maišomas, kad būtų pasiekta aeracija. Metodas taikomas iškasto dirvožemio ir bioskaidžių atliekų (medžio drožlių, gyvūninių ir augalinių atliekų), užterštų organinėmis medžiagomis mišiniui (Sayqal et al., 2021). Įprastas dirvožemio ir komposto santykis yra 75 % užteršto dirvožemio ir 25 % komposto. Šį santykį galima keisti priklausomai nuo dirvožemio tipo, teršalų kiekio ir savybių.

- **Bioreaktorius** – indas, naudojamas tam tikru būdu optimizavus išorinę aplinką, kuriame vyksta biocheminė reakcija. Biologinis teršalų skaidymas vyksta aerobinių procesų metu, nors galimi ir anaerobiniai procesai. Proceso metu susidariusi biomasė gali būti skaidrinama ir grąžinama į sistemą arba kaupiama kaip šalintinas dumblas. Bioreaktorių sistemų naudojimas kaip regeneravimo technologijos yra patraukli galimybė skaidyti teršalus, nes bioremediacijos proceso optimizavimas tampa lengvas, nes galima lengvai kontroliuoti proceso parametrus. Reaktoriai taip pat gali būti suprojektuoti ir pagaminti pagal numatytą paskirtį, kad būtų pasiektas laukiamas rezultatas. Nepaisant reaktorių sistemų privalumų, nustatyta, kad užterštą aplinką (pvz., dirvožemį), prieš apdorojant bioreaktoriuje, reikia iš dirvožemio ištraukti teršalus ekstrakcijos būdu (Sayqal et al., 2021; Srivastava et al., 2022). Bioremediaciją gali apriboti tai, kad tam tikra bakterijų padermė negali veikti sėkmingai skirtingose vietose dėl tam tikrų su vietoje susijusių veiksnių (Vishwakarma et al., 2020). Aplinkos veiksniai, tokie kaip temperatūra, pH, mažos molekulinės masės organinės rūgštys ir huminės rūgštys, gali keisti sunkiųjų metalų transformaciją, transportavimą, valentinę būseną ir jų biologinį prieinamumą mikroorganizmams bei grybams (Medfu Tarekegn et al., 2020). Taip pat šis procesas yra labai selektyvus.

- **Dirvožemio plovimas** (eng. *soil flushing*) – tai teršalų pašalinimas iš dirvožemio *in-situ* metodu, per dirvožemį praleidžiant ekstrahavimo skystį. Ekstraktinis skystis surenkamas ir atitinkamais kanalais išpumpuojamas į gruntą, pakartotinai panaudojamas, o galiausiai apdorojamas ir pašalinamas sąvartynuose. Apdorotam tirpalui surinkti projektuojamas tinkamas ištraukimo gręžinys, kad skystį būtų galima visiškai ištraukti (Vieira dos Santos et al., 2016). Nuotekos apdorojamos atskirai nuo sunkiųjų metalų ir pakartotinai panaudojamos. Šis metodas taikomas homogeniškame, stambios tekstūros dirvožemyje, pasižyminčiame dideliu pralaidumu.

Dirvožemio praplovimas techniškai paprastas, tačiau gali būti sudėtinga ir brangu įrengti tirpalų surinkimo šulinius arba požeminius drenažus. Jei gruntinis vanduo nėra giliai, išgaunamas požeminis vanduo, kad būtų galima išgauti praplovimo tirpalą. Metalų ekstrakcijos efektyvumas būna mažas dirvožemiuose, kuriuose yra didelė katijonų mainų geba (CEC), didelė buferinė talpa bei molio kiekis (Liu et al., 2018).

- **Imobilizacija** – *in-situ* ir *ex-situ* metodas, kuris atliekamas maišant užterštą dirvožemį su tinkamomis rišamosiomis medžiagomis, galinčiomis sumažinti sunkiųjų metalų išplovimą kontroliuojant pH, kad sumažėtų jų tirpumas, arba skatinant teršalų adsorbciją, jonų mainus ir nusodinimą. Pagrindiniai sunkiųjų metalų imobilizacijos mechanizmai yra adsorbcija, katijonų mainai, nusodinimas, paviršiaus kompleksacija ir okliuzija (dujų sugėrimas į kietojo kūno tūrį), o šiems mechanizms turi įtakos dirvožemio kintantis pH. Dirvožemio pH padidėjimas lemia metalų karbonatų, oksidų ir hidroksidų, sunkiųjų metalų aktyvių, judriųjų junginių, nusodinimą. Mobilizacijos proceso metu dažniausiai yra naudojami įvairūs cheminiai junginiai, pavyzdžiui, kalkinės medžiagos, fosfatų junginiai, bioanglis ir metalų oksidai, siekiant imobilizuoti sunkiuosius metalus dirvožemyje ir sumažinti sunkiųjų metalų pasisavinimą augaluose (Wang et al., 2021). Kadangi šio metodo efektyvumas labai priklauso nuo pH, todėl *in-situ* šio valymo technologija nėra labai efektyvi dėl dirvožemio skirtingų erdvių pH pokyčių ir jo pasiskirstymo grunto erdvėje.

- **Inkapsuliacija (hermetizacija)** – vadinama „barjerine sienele“ arba „atskyrimo sienele“, taikant šį metodą užterštas dirvožemis imobilizuojamas tam tikroje barjerų sistemoje, taršos vietoje, kurią sudaro mažo pralaidumo dangčiai, uždari požeminiai barjerai.

Užterštos vietos izoliuojamos, o teršalai uždaromi, taip panaikinant teršalų sklaidą už teritorijos ribų ir biologinį teršalų poveikį vienoje vietoje. Taip pat šie barjerai neleidžia teršalams migruoti į požeminį vandenį ir mažina paviršinio vandens infiltraciją. Pagrindinė hermetizacijos problema – sukurti galias nelaidžias vertikalias sienas taršos vietose. Jo kaina skiriasi priklausomai nuo teršalų išplitimo ir vietovės geologijos, tačiau ji yra didesnė nei dirvožemio uždengimo (Khan et al., 2021). Taip pat šis metodas tinka teritorijoms, kuriose yra aukštas sezoninis gruntinio vandens lygis, kai vertikalios barjerinės sienos statomos žemiau gruntinio vandens lygio, kad būtų užkirstas kelias tolesnei gruntinio vandens taršai (Liu et al., 2018).

- **Dirvožemio uždengimas** – metodas naudojamas siekiant sumažinti sunkiųjų metalų tirpumą, judrumą ir pernašos greitį nuosėdose. Tai paprasčiausias užterštos vietos padengimas vandeniu atsparios medžiagos sluoksniu, kad būtų suformuotas stabilus, apsauginis paviršius. Šis izoliavimu grindžiamas metodas nėra tikrasis dirvožemio "atkūrimo" metodas, nes nesistengiama pašalinti sunkiųjų metalų arba bent jau sumažinti jų reaktyvumą dirvožemyje. Nepaisant to, šis metodas veiksmingai pašalina užteršto dirvožemio sąlyčio su žmonių oda ar atsitiktinio prarijimo riziką (Arora, 2021; Liu et al., 2018).

- **Vitrifikacija (stiklinimas)** – tai terminis regeneravimo metodas, kurio metu dirvožemis kaitinamas aukštoje temperatūroje, vėliau greitai atšaldomas. Šio metodo metu dirvožemis paverčiamas į stiklo pavidalo kietąsias medžiagas. Atliekant vitrifikaciją, užterštas dirvožemis perkeliamas į ugniai atsparią medžiagą išklotą, besisukančią krosnį (Qayyum et al., 2020). Esant 1100 °C temperatūrai apdorotas gruntas susilieja į išlydytą šlaką ir išteka iš krosnies dugno angos. Atšalus šlakui – susidaro stikliška kieta medžiaga. Visos dujinės nuotekos iš krosnies surenkamos ir toliau apdorojamos. *In-situ* dirvožemio valymo metodui naudojamas plazminis procesas – nukreipiant degiklius į užterštą dirvožemį, o plazmos temperatūra siekia 4000 – 7000 °C. Tai greitas, nebrangus ir veiksmingas būdas.

Vitrifikacija yra destruktivi, o apdorotas dirvožemis nebegali būti naudojamas žemės ūkyje, nes jame nelieta organinės medžiagos bei pakinta granulimetrinė sudėtis. Nors šis metodas taikomas ir *in-situ*, ir *ex-situ*, tačiau dažniausiai praktikoje taikomas tik *in-situ* metodu, pavyzdžiui, elektrinis ir plazminis vitrifikavimo metodas. *Ex-situ* vitrifikaciją yra lengviau kontroliuoti, tačiau kenksmingas dulkių ir kitų neorganizuotai išmetamų teršalų poveikis didelis, ypač kai teršalai yra radioaktyvūs (Trifunović, 2021).

- **Dirvožemio praplovimas** (eng. *soil washing*) (**ekstrakcija**) – vienas iš perspektyviausių ir efektyviausių *ex-situ* dirvožemio atstatymo metodų, naudojant įvairias chelazines medžiagas arba rūgšties tirpalus, taip pat koncentruojant teršalus mažame dirvožemio tūryje. Iš įvairių dirvožemio regeneravimo procesų metodų dirvožemio plovimo metodas sulaukė didelio dėmesio, daugiausia dėl jo gebėjimo visam laikui pašalinti sunkiuosius metalus iš užteršto dirvožemio, trumpalaikės procedūros trukmės ir didelio ekonominio efektyvumo, palyginti su kitais metodais. Siekiant optimaliai ir efektyviai pašalinti sunkiuosius metalus iš dirvožemio naudojami įvairūs plovikliai, pavyzdžiui, vanduo, saponinas, organinės rūgštys, chelatavimo medžiagos, paviršinio aktyvumo medžiagos, kurios veiksmingai skatina teršalų desorbciją dirvožemyje. Tačiau daugelis chelatavimo medžiagų pasižymi žemu biologinio skaidumo laipsniu ir gali remobilizuoti sunkiuosius metalus, todėl šios medžiagos taip pat gali kelti didelį ekologinį pavojų, jei jos nebus pakartotinai panaudotos arba suardytos plovimo procedūrų metu. Todėl būtina nustatyti plovimo sprendimą, kuris ne tik veiksmingai pašalintų sunkiuosius metalus, bet ir kuo mažiau pakenktų dirvožemiui (Liu et al., 2022; Satyro et al., 2016).

Kiekvienas dirvožemio atstatymo būdas pasižymi skirtingais dirvožemio „korekcijos“ metodais ir kiekvienas turi tam tikrų privalumų ir trūkumų, kurie susiję su pritaikomumu, sąnaudų konkurencingumu, įgyvendinimo trukme ir vietovės (dirvožemio) pažeidimais. Metodų privalumai, trūkumai ir taikymas apibendrinti 1.6 lentelėje.

1.6 lentelė. Užteršto dirvožemio valymo metodų privalumai, trūkumai bei pritaikomumas

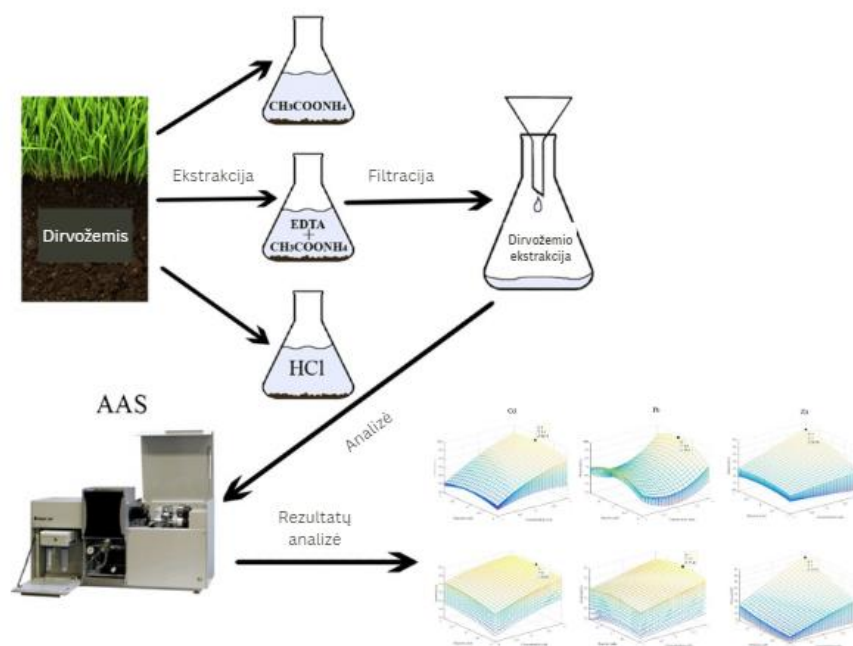
Dirvožemio valymo metodas	Taikymas / veikimo mechanizmas	Privalumai	Trūkumai	Pritaikomumas
Bioremediacija (biovėdinimas, biostimuliacija, bioaugmentacija, fitoremediacija)	<i>In-situ</i> / teršalų transformacija	• mažos sąnaudos; • minimalūs dirvožemio pažeidimai.	• ilgai užtrunkantis regeneravimo procesas; • mažas veiksmingumas, tinkamas tik mažo ar vidutinio lygio užterštumo mažinimui.	Dažniausiai netaikomas dirvožemio atstatymui dėl SM taršos
Praplovimas	<i>In-situ</i> / teršalų šalinimas cheminiais junginiais	• minimalus dirvožemio pažeidimas; • paprastas įrengimas.	• galima gruntinio vandens tarša; • tinkamas tik stambios struktūros dirvožemiui.	Pritaikomumas nežinomas
Inkapsuliacija	<i>In-situ</i> / teršalų imobilizavimas barjerų sistemoje	• saugus, greitai įrengiamas.	• tinkamas nedidelėms teritorijoms; • didelės sąnaudos; • prarandama žemės ūkio paskirties funkcija.	Dažniausiai šiuo metodu šalinami radionuklidai ir mišrūs teršalai iš dirvožemio
Imobilizacija	<i>In-situ</i> / teršalų inaktyvavimas fizikinės ir cheminės transformacijos būdu	• lengvai įgyvendinamas, pigus; • akivaizdus poveikis iškart.	• laikinas veiksmingumas; • teršalai nėra pašalinami iš dirvožemio.	Laikinas valymas, kuris oficialiai nepatvirtintas ir nenaudojamas
Uždengimas	<i>In-situ</i> / fizinis izoliavimas	• lengvai įrengimas; • maža kaina, saugus.	• tinkamas mažoms teritorijoms; • teršalai nėra pašalinami.	Nepatvirtintas
Vitrifikacija	<i>Ex-situ</i> / terminis apdorojimas	• didelis efektyvumas.	• brangus; • ribotas kiekis; • prarandamas dirvožemis.	Reguliariai ir dažnai taikomas
Ekstrakcija	<i>Ex-situ</i> / teršalų šalinimas mechaniniu būdu ir chemine ekstrakcija	• didelis efektyvumas; • greitas poveikis.	• naudojant biologiškai skaidžius cheminius reagentus poveikis dirvožemiui nepastebimas ir (arba) nežymus	Reguliariai taikomas

Dirvožemio valymo metodas	Taikymas / veikimo mechanizmas	Privalumai	Trūkumai	Pritaikomumas
Bioremediacija (biokaupas, kompostavimas, bioreaktorius)	<i>Ex-situ</i> / teršalų šalinimas mechaniniu ir biologiniu būdu	- tinkamas įvairiems teršalams šalinti ir įvairiems dirvožemiams; - Galima kontroliuoti ir stebėti valymo procesą; - Valymas trunka 3–6 mėnesius.	- nepralaidų dirvožemį reikia papildomai apdoroti; - ribojamas apdorojamo dirvožemio kiekis.	Dažnai taikomas

Dirvožemio regeneravimo metodų pritaikomumas priklauso nuo konkretaus projekto ir priklauso nuo daugelio veiksnių, įskaitant vietos ir užterštumo charakteristikas, regeneravimo tikslus, regeneravimo efektyvumą, ekonomiškumą ir laiką. Tenka pripažinti, jog Lietuvoje šiuo metu dirvožemio valymo technologiniai procesai neišvystyti, ypač dirvožemio užteršto sunkiaisiais metalais atžvilgiu, ir tai atlieka tik viena įmonė – UAB „Grunto valymo technologijos“, kuri šiuo metu efektyviai ir nuolat gerina dirvožemio biologinio valymo technologijas, bendradarbiaudama su daugeliu Lietuvos ir Europos Sąjungos mokslininkų bei kuria biologinius preparatus, kurie skirti nafta užteršto dirvožemio valymui. Dėl šios priežasties tenka pripažinti, jog kiti dirvožemio atstatymo metodai nėra populiarūs ES ir nėra plėtojami Lietuvoje.

1.3. Chelatinių junginių taikymas sunkiųjų metalų iš dirvožemio ekstrakcijoje

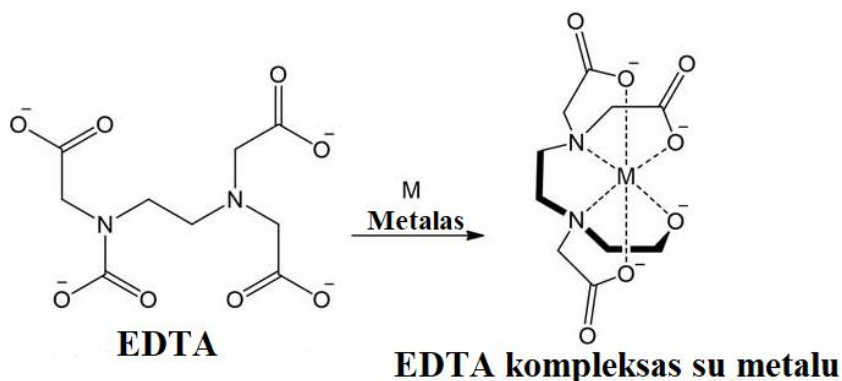
Cheminė ekstrakcija – tai procesas, kurio metu, naudojant tirpiklį (ekstrahentą), iš mišinio selektyviai pašalinamas junginys, medžiaga. Ekstrakcija plačiai naudojama preliminariai analitinei mikroelementų, esančių vandens ir dirvožemio mėginiuose, selektyviam išskyrimui (1.6 pav.).



1.6 pav. Sunkiųjų metalų iš dirvožemio ekstrakcijos metodo pavyzdys (Minkina et. al., 2018)

Chelatorius – tai cheminis junginys, dėl savo struktūrinių savybių galintis dviem ar daugiau donorinių grupių prisijungti metalą ir sudaryti koordinacinį stabilų žiedo pavidalo kompleksą (Baldari et al., 2020). Vienai molekulei sudarant kelis koordinacinius ryšius, susidaro vienas ar daugiau heterociklinių žiedų. Šis procesas vadinamas chelatavimu. Svarbi chelatinų medžiagų funkcija – jungtis su metalo jonais ir sudaryti stabilius kompleksus, kurie palengvina šių jonų išskyrimą, pašalinimą ir pernešimą. Metalų ir chelatinio junginio kompleksas priklauso nuo chelatavimo metu susidariusio žiedo dydžio, žiedų skaičiaus, chelatuojančios medžiagos kiekio, baziškumo, metalo donoro pobūdžio ir centrinio metalo jono (Almubarak et al., 2022). Chelatuojančias medžiagas galima suskirstyti į dvi kategorijas: aminopolikarboksirūgštys ir mažos molekulinės masės organinės rūgštys (Song et al., 2016).

Pavyzdžiui, EDTA, yra aminopolikarboksirūgštis, chelatas su centriniu metalo atomu, kuris jungiasi per šešias donorines grupes. Ligandai, kurie gali sudaryti koordinacinius ryšius su daugiau nei viena grupe vadinami polidentiniais. EDTA komplekso su metalu geometrija tampa oktaedrinė, o hidribinės orbitalės yra (sp^3d^2), nes susidaro šeši donoriniai ryšiai. Ryšiai susidaro per azoto ir deguonies molekules, kurie yra pagrindiniai donoriniai atomai, turintys nesidalijamą elektronų porą. EDTA ir metalų komplekso struktūros pavyzdys pateikiamas 1.7 paveiksle. Taip pat elgiasi ir organinės kilmės chelatiniai junginiai, pavyzdžiui, oksalo ir citrinos rūgštys. Jų donoriniai atomai yra deguonies, turintys nepasidalytą elektronų porą, kuri gali koordinuoti metalo joną. Citrinos rūgštis sudaryta iš trijų donorinių atomų, turinčių nesidalijančią elektronų porą, kuri gali koordinuoti metalo joną. Todėl citrinos rūgštis laikoma tridentiniu ligandu. Oksalo rūgštis buvo priskirta bidentatiniam ligandui, nes jos sudėtyje yra donoro atomų (Al-Qahtani, 2017).



1.7 pav. EDTA ir metalo komplekso struktūros susidarymas

Chelatinės medžiagos (organinės ar neorganinės rūgštys) gali veiksmingai pašalinti sunkiuosius metalus iki leistinų ribinių verčių, nustatytų teisės aktuose ar higienų normose. Skirtingos plovimo medžiagos pasižymi skirtingomis cheminėmis savybėmis ir regeneravimo mechanizmais, kurie daro įtaką dirvožemio plovimo efektyvumui. Anaiptol, dirvožemio plovimui turi įtakos ir dirvožemio cheminės ir fizikinės savybės, jame esančių teršalų cheminės savybės, ekstrahavimo tirpalo surišimo ir (ar) chelatinio junginio geba prisijungti SM. Dėl šios priežasties labai svarbu pasirinkti tinkamus, biologiškai skaidžius ploviklius, jog nepakistų dirvožemio cheminės ir fizikinės savybės ir jis neprarastų biologinės paskirties.

Per pastaruosius 20 metų mokslinių tyrimų srityje vyko nuolatiniai pokyčiai (Liu et al., 2022), dar net 2019 m., remiantis Pasaulio metinių publikacijų skaičiumi, cheminė SM ekstrakcija iš dirvožemio plačiai nebuvo plačiai naudojama ir pritaikoma. 2020 m. dauguma mokslininkų tyrimų ataskaitose teigė, jog dirvožemio valymo metodas, taikant chelatinis junginius, vis dar naujas, praktikoje retai taikomas ir iki galo neištirtas. Dėl šios priežasties šiuo metu iš įvairių teršalų valymo iš dirvožemio metodų daug dėmesio sulaukė dirvožemio plovimo metodas (ekstrakcija), visų pirma dėl to, kad palyginti su kitais metodais, jis leidžia

visam laikui pašalinti sunkiuosius metalus iš užteršto dirvožemio per trumpą plovimo laiką. Kitas privalumas – galimybė išgauti perdirbamas medžiagas ar net iš gautų atliekų gaminti energiją (Liu et al., 2022; Nurchi et al., 2020). Ankstesniuose tyrimuose nustatyta, jog taikant pažangius oksidacinius procesus ir nusodinimo metodus, galima pašalinti EDTA ir SM kompleksus iš tirpiklio. Toks kombinuotas metodas buvo įrodytas kaip veiksmingas, valant dirvožemio plovimo nuotekas (Cheng et al., 2020).

1.3.1. Cheminė sunkiųjų metalų iš dirvožemio ekstrakcija naudojant neorganinius chelatininius junginius

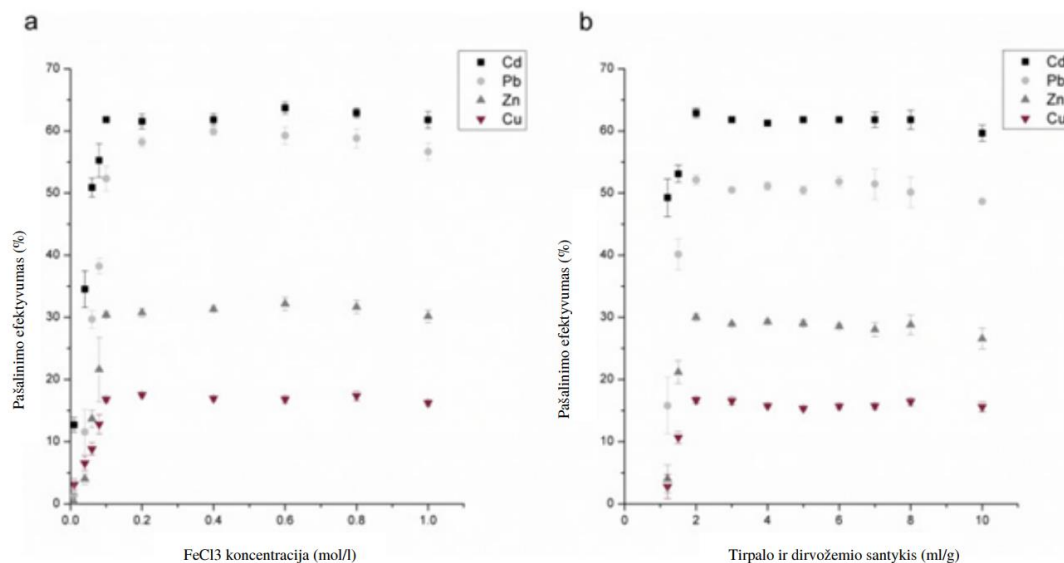
Neorganinės rūgštys, druskos ir šarmai dažniausiai buvo naudojami kaip dirvožemio plovimo ekstrahentai. Neorganinės medžiagos yra nebrangios, veiksmingos ir pasiekiamas greitas efektyvus valymo rezultatas. Įprasti neorganiniai chelatiniai junginiai panaudoti naujausiuose tyrimuose pateikiami 1.7 lentelėje. Įprastos neorganinės druskos yra CaCl_2 , NaCl ir FeCl_3 .

1.7 lentelė. Neorganiniai chelatiniai junginiai, kurie buvo naudojami cheminės ekstrakcijos eksperimentiniams tyrimams (modifikuota Liu et al., 2022)

Chelatiniai junginiai, (koncentracija)	Pagrindiniai sunkieji metalai ir jų pašalinimo efektyvumas (%)						Autorius
	As	Zn	Hg	Cd	Pb	Cu	
H_3PO_4 (0,1 M-5 M)	90			45		25	Zhan et al., 2021; Wang et al., 2017
H_2SO_4 (0,1 M)					17	34	Yoo et al., 2017
KCl			74				Effendi et al., 2020
KI			84				Effendi et al., 2020
HCl (0,1 M)					54	49	Yoo et al., 2018
NH_3 (0,1 M)					52	50	Yoo et al., 2018
NaOH (0,1-5 M)	90						Wang et al., 2017
Na_2CO_3 (0,1-5 M)	42						Beiyuan et al., 2018
FeCl_3 (0-1 M)		30		62,9	52,1	16,7	Zhai et al., 2018

Pastaruoju metu FeCl_3 buvo plačiai naudojamas dirvožemio plovimo tyrimuose. Geležies chloridas gali pašalinti metalus keliais būdais – H^+ ir Fe^{3+} jonams konkuruojant dėl adsorbcijos vietų ir Cl^- jonui sudarant tirpius kompleksus. Be to, Fe ir Cl yra svarbios dirvožemio sudedamosios dalys. Geležies chlorido poveikis dirvožemiui gali būti palyginti nedidelis. Atlikti eksperimentiniai tyrimai parodė, kad 6 – 20% sunkiųjų metalų, Cd, Pb, Cu, Zn, esančių viršutiniame dirvožemio sluoksnyje, gali būti pašalinti plaunant FeCl_3 lauko eksperimentinių tyrimų metu, tačiau rūgštūs lietūs gali turėti įtakos likusių metalų biologiniam prieinamumui. Minėtų sunkiųjų metalų šalinimo efektyvumo pakitimai pastebėti, kai chelatinio junginio koncentracija svyravo nuo 0,01 iki 0,1 M, o didinant chelatinio junginio koncentraciją nuo 0,1 iki 1 M, sunkiųjų metalų (Cd, Pb, Cu, Zn) vertės išliko pastovios. Gauti rezultatai pateikti 1.8 paveiksle.

SM pašalinimo efektyvumą galėjo lemti kelios priežastys – Fe^{3+} galėjo pakeisti su dirvožemio adsorbcijos vietomis susijungusius metalų jonus arba FeCl_3 galėjo paskatinti dirvožemio organinių junginių tirpumą, dėl to išsiskyrė su organinėmis medžiagomis susijungę metalų jonai. Eksperimento metu buvo pasiektas Cd (62,9 %), Pb (52,1 %), Cu (16,7 %) ir Zn (30,0 %) ekstrakcijos efektyvumas po dirvožemio plovimo proceso. Šio tyrimo rezultatai atskleidė, kad dirvožemio pH turi didelę įtaką Cd^{2+} adsorbcijai – Cd^{2+} adsorbcijos gebėjimas dirvožemyje didėja, didėjant dirvožemio pH.

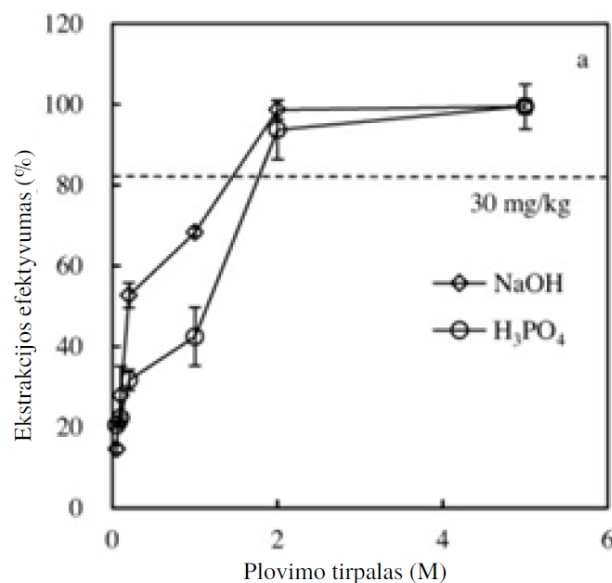


1.8 pav. Kadmio (Cd), švino (Pb), vario (Cu) ir cinko (Zn) šalinimo geležies chloridu (FeCl_3) greitis, esant skirtingoms: a) FeCl_3 koncentracijos rodikliams; b) skysčio ir dirvožemio santykiams (Zhai et al., 2018)

Panašūs rezultatai gauti eksperimentinių tyrimų metu, siekiant pašalinti sunkiuosius metalus (Pb, Cu, Zn) iš užteršto dirvožemio, taikant cheminės ekstrakcijos metodą. Tyrimai buvo atliekami panaudojant netoli apleistos kasyklos auginamus ryžių laukus. Atliekant stendinius dirvožemio atstatymo eksperimentus buvo naudojami FeCl_3 plovimo tirpalai, kurių koncentracijos rodikliai svyravo nuo 0,1 iki 1 M. Palyginimo tikslu šiame tyrime taip pat panaudota HCl. Atlikus plovimo procesą, sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje buvo išmatuota pagal Pietų Korėjos dirvožemio aplinkos standarte pateiktus (KST) metodus, o rezultatai palyginti su Pietų Korėjos teisės aktuose nustatytais SM ribinėmis vertėmis (Pb = 200 mg/kg, Cu = 150 mg/kg, Zn = 300 mg/kg). Šio tyrimo rezultatai parodė, kad sunkiųjų metalų koncentracija mažėjo, proporcingai didėjant FeCl_3 koncentracijai. Be to, mažiausia sunkiųjų metalų koncentracijos rodikliai buvo gauti naudojant 1 M FeCl_3 plovimo tirpalą. Cu ir Zn kiekis SM užterštame tiriamajame dirvožemyje naudojant FeCl_3 plovimo tirpalus sumažėjo gana nedaug. Nuosekliosios ekstrakcijos rezultatai parodė, kad plaunant FeCl_3 gerokai sumažėjo SM mainų reakcijos ir silpnai rūgštyje tirpių Pb frakcijų kiekiai (Moon et al., 2021).

Šiuo metu labiausiai naudojamos neorganinės plovimo priemonės – HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 . Esant žemam pH, dauguma metalų jonų tirpale yra katijoninės būsenos. Šioje būsenoje H^+ ir metalų jonai gali užimti adsorbcijos vietas dirvožemyje. Dėl kelių mechanizmų taip pat vyksta teršalų ekstrakcija, t. y. jonų mainai, metalų junginių acidolizė ir užteršto dirvožemio mineralų tirpimas. Yra keletas neorganinių šarmų, kurie naudojami kaip plovikliai. Cheminės ekstrakcijos eksperimentinių tyrimų metu buvo panaudoti natrio hidroksido bei fosforo rūgšties tirpalai. Naudojant NaOH ir H_3PO_4 derinį, pavyko veiksmingai išplauti arseną iš užteršto dirvožemio. Siekiant nustatyti optimalias arseno šalinimui ekstrahentų koncentraciją, iš pradžių buvo naudojami įvairūs NaOH (0,1–5 M), H_3PO_4 (0,1 M–5 M) chelatinių druskų junginiai. Gauti rezultatai parodė, jog arseno ekstrakcijos efektyvumas didėjo, didėjant plovimo tirpalų koncentracijai. Norint pasiekti 30 mg/kg išvalymo lygį, iš dirvožemio mėginių reikėjo pašalinti apie 82 % arseno. Šiam rezultatui pasiekti buvo panaudoti 2 M H_3PO_4 , 2 M NaOH tirpalai, kurie veikė efektyviai, ekstrahuojant arseną iš užteršto dirvožemio, o jo pašalinimo lygis siekė maždaug 90 %. Rezultatai pateikti 1.9 pav.

Eksperimentinio tyrimo metu buvo išmėginta naudoti didesnius plovimo tirpalų koncentracijos parametrus. Šio tyrimo rezultatai parodė, jog pašalinto arseno koncentracija padidėjo nežymiai. H_3PO_4 gali būti specialiai naudojamas arsenui iš dirvožemio išskirti dėl PO_4^{3-} ir AsO_4^{3-} struktūrinio panašumo. Natrio hidroksido gebėjimas išgauti arseną daugiausia siejamas su hidroksilo jonų ligando išstūmimo reakcija su arseno formomis (Wang et al., 2017).



1.9 pav. NaOH ir H_3PO_4 efektyvumas šalinant arseną iš dirvožemio (Wang et al., 2017)

Plovimas mažos koncentracijos neorganinėmis medžiagomis negali efektyviai pašalinti metalų iš užteršto dirvožemio dėl dirvožemio buferinės gebos ir dirvožemio mineralų. Kita vertus, didesnė rūgščių koncentracija gali sukelti dirvožemio rūgštėjimą ir suardyti dirvožemio mikroagregatų struktūrą, o tai turi įtakos dirvožemio fizikinėms, cheminėms savybėms ir biologinėms sistemoms. Ankstesniuose tyrimuose pabrėžta, kad dėl protonų sustiprinto plovimo gaunami nepageidaujami Al, Fe, Mg, Mn ir ištirpusios organinės medžiagos (DOM) nuostoliai, nepaisant patenkinamo Cu (78,8 %) ir Zn (73,3 %) pašalinimo efektyvumo po plovimo su 0,5 M HCl procedūros (Yoo et al., 2018). Be to, po šio dirvožemio valymo susidaro daug nuotekų, kurios turi būti saugiai pašalinamos ir perdirbamos. Išplautą dirvožemį reikia apdoroti po valymo, kurio metu gali atsirasti antrinė tarša ir didėti jo atkūrimo sąnaudos. Dėl šios priežasties šiuo metu mokslininkai bando įvairiausių kitus, pavyzdžiui, biologiškai skaidžius, organinius arba kombinuotus (kompleksiškus) chelatininius junginius, siekiant sumažinti dirvožemio biologines pažaidas. Taip pat dėl brangstančių cheminių reagentų bei dėl didelio dėmesio tvarumui, nėra aktyviai tęsiami eksperimentiniai tyrimai su neorganinėmis chelatinėmis rūgštimis.

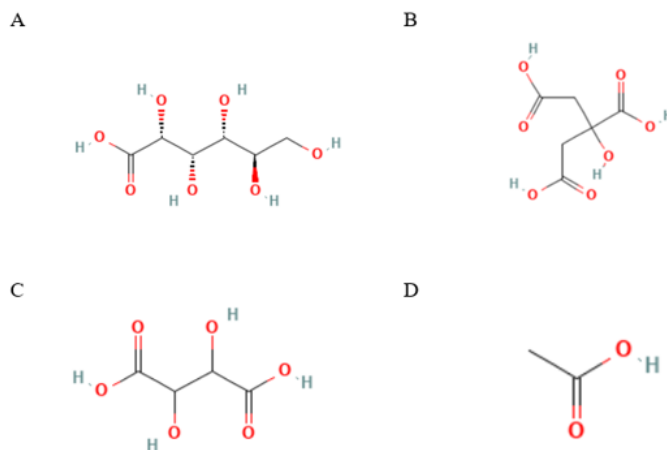
1.3.2. Cheminė sunkiųjų metalų ekstrakcija naudojant organinius chelatininius junginius

Šiuo metu mokslininkai atlikdami eksperimentinius ekstrakcijos tyrimus, šalinant sunkiuosius metalus iš dirvožemio, palaipsniui pradėjo naudoti sintetines ir natūralias chelatinines medžiagas. Šių chelatuojančių medžiagų dažnas panaudojimas lemia tai, jog šios medžiagos biologiškai skaidomos, dėl kurių galimai nepakinta dirvožemio struktūra (granulimetrinė sudėtis), mažiausiai paveikiamos dirvožemio cheminės savybės, kurios labai svarbios dėl dirvožemio gyvybingumo išsaugojimo ir grąžinimo į jo natūralią vietą. Natūralios ir sintetinės kilmės chelatiniai junginiai pateikti 1.8 lentelėje.

1.8 lentelė. Natūralios ir sintetinės kilmės pagrindiniai chelatiniai junginiai naudojami sunkiųjų metalų iš dirvožemio ekstrakcijos metu ir ekstrakcijos efektyvumas metalų pašalinimo atžvilgiu

Chelatiniai junginiai	Pagrindiniai sunkieji metalai ir jų pašalinimo efektyvumas (%)					Autorius
	Zn	Cd	Ni	Pb	Cu	
Natūralūs junginiai						
Citrinos rūgštis	14	89		27	42	Ke et al., 2020
Vyno rūgštis	89			56		Alman-Abad et al., 2020, Wang et al., 2022
Acto rūgštis	22	73		20	21	Guo et al., 2018
Oksalo rūgštis			70		51	Cheng et al., 2020
Sintetiniai junginiai						
EDTA	67		63		66	Cheng et al., 2020
GLDA	30	48		54		Wang et al., 2018
ISA	25	24		37		Wang et al., 2018
PASP	17	13		10		Wang et al., 2018
GCA	5	8		3		Wang et al., 2018
PAA	42	85		79		Feng et al., 2020
EDTMP	51	93		96		Feng et al., 2020
NTA	24	84		22		Naghipour et al., 2016

Natūralios kilmės organiniai chelatiniai junginiai – polisacharidai ir polinukleorūgštys yra efektyviausi ligandai daugeliui metalų jonų. Organiniai junginiai tokie kaip malatas, polipeptidai, fitoceliatas, taip pat veikia kaip chelatai. SM ekstrakcijoje dažniausiai naudojami organiniai chelatiniai junginiai – glutamo, citrinos, vyno, acto rūgštys ir kitos (1.10 pav.).



1.10 pav. Gliukono (A), citrinos (B), vyno (C) ir acto (D) rūgščių cheminė struktūra (National Center for Biotechnology Information, 2022; Yang et al., 2018)

Neseniai atlikti tyrimai parodė, kad acto, oksalo, citrinos ir vyno rūgštys yra perspektyvios plovimo medžiagos, pasižyminčios nedideliu toksiškumu ir dideliu skaidomumu (Li et al., 2019). Citrinos rūgštis ($C_6H_8O_7$) yra silpna organinė rūgštis, kuri puiki chelatavimo ir metalus surišanti medžiaga, naudojama sunkiesiems metalams šalinti. Atliekant SM ekstrakciją iš dirvožemio, panaudojant citrinos rūgštį, kaip chelatą, nustatyta, jog Cd, Pb, Cu ir Zn šalinimo efektyvumas didėjo, proporcingai didinant citrinos rūgšties koncentracijai nuo 0,05 M iki 0,1 M. Kuo didesnė chelatavimo medžiagos koncentracija, tuo daugiau sunkiųjų metalų jonų citrinos rūgštis gali prisijungti, o tai tiesiogiai paskatino metalo

jonų chelatavimo reakciją, kurios metu susidarė chelatiniai kompleksai su sunkiaisiais metalais. Didžiausias keturių sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumas buvo atitinkamai 89,1 % (Cd), 26,8 % (Pb), 41,7 % (Cu), 14,2 % (Zn), kai citrinos rūgšties koncentracija buvo 0,1 M. Patekusi į dirvožemį citrinos rūgštis per tokias funkcinės grupes, kaip karboksilo ir hidroksilo, sudarė tirpų organinį junginį su Cu, kuris slopina sunkiųjų metalų adsorbciją ant dirvožemio dalelių paviršiaus. Cd ir Cu šalinimo efektyvumas buvo didesnis nei Pb ir Zn dėl šių priežasčių: 1) sunkiųjų metalų desorbcija ir adsorbcija dirvožemyje skyrėsi; 2) pradinė sunkiųjų metalų jonų koncentracija dirvožemyje taip pat buvo vienas iš svarbių veiksnių, darančių įtaką sunkiųjų metalų jonų desorbcijai ir migracijai (Ke et al., 2020).

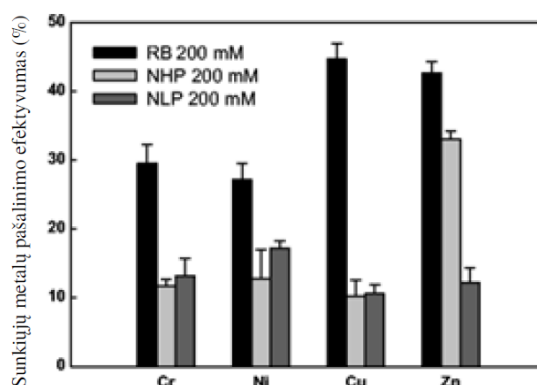
Sintetinės kilmės organiniai chelatiniai junginiai – etilendiamintetraacto rūgštis (EDTA), etilendiamino tetra (metileno fosfoninė rūgštis) (EDTMP), poliakrilo rūgštis (PAA), [S,S]-etilendiamino-digintarinė rūgštis (EDDS), nitilotriacto rūgštis (NTA) ir kt. Sintetiniai chelatiniai junginiai yra labai veiksminga dirvožemio taršos optimizavimo priemonė, galinti sudaryti stabilus kompleksus su sunkiaisiais metalais esant įvairiam pH, kurie ne tik netirpina sunkiųjų metalų junginių, bet ir desorbuoja dirvožemyje adsorbuotus sunkiuosius metalus. Į dirvožemį įterpus kompleksonų, sunkiųjų metalų tirpumas padidėja dėl vandenyje tirpių metalų kompleksų susidarymo su kompleksonu. Metalai išgaunami arba desorbuojami iš skirtingų dirvožemio komponentų arba iš šių komponentų paviršių.

Sintetiniai kompleksonai, tokie kaip EDTA, yra plačiausiai ištirti dirvožemio ir nuosėdų ekstraktoriai. Nenuostabu, kad EDTA buvo naudojama apsinuodijimui švinu gydyti. EDTA yra kietas ir stiprus chelatorius, jis neselektyviai suriša ne tik sunkiuosius metalus, bet ir kietųjų metalų jonus. Manoma, kad ekstrahavimas EDTA taip pat veiksmingas išstumiant organiškai surištus metalus, esančius dirvožemyje. Be to, dažnai jis yra pageidaujamas cheminis reagentas, nes neišskiria metalų, tvirtai surišų kristalinėse gardelėse. Be to, mažai tikėtina, kad metalai, kurių nesuriša EDTA, gali imobilizuotis natūralių procesų metu, todėl gali turėti mažai įtakos aplinkai (Dhaliwal et al., 2020). Tačiau mokslininkai, atlikę tyrimus su EDTA, įvairiapusiskai pateikia nuomonę apie šio chelatinio junginio poveikį aplinkai. Senesniuose straipsniuose pateikiami subjektyvūs tyrimai, jog EDTA biologiškai nesuyra ir išlieka aplinkoje. Priešingai nei ankstesni tyrimai, kelių mokslininkų tyrimų rezultatai paneigė EDTA neigiamą poveikį aplinkai ir įrodė, jog EDTA poveikis SM ekstrakcijos metu gali būti efektyvesnis bei saugesnis nei biologiškai skaidžių chelatorių. Šis prieštaravimas rodo, kad chelatorius reikia vertinti realiomis eksploatavimo sąlygomis.

Naujausiuose tyrimuose, kurių metu buvo panaudotas dirvožemis, kaip augalų auginimo terpė. Dirvožemis buvo paveiktas EDTA, GLDA, EDDS ir IDS. Eksperimentinio tyrimo metu buvo matuojamas Pb, Zn ir Cd pasisavinimas grikiuose (*Fagopyrum esculentum*) ir kininiuose kopūstuose. Eksperimentinių tyrimų metu (10 savaitių) buvo stebima potencialiai toksiškų elementų koncentracija ir jų migracija skirtinguose dirvožemio sluoksniuose. Tyrimų metu taip pat įvertinta augalų biomasė, augalų streso fermentų aktyvumas, dirvožemio fizikinės, cheminės ir biologinės savybės. Tyrimo metu buvo nustatyta, jog po cheminės ekstrakcijos, panaudojant EDTA bei bioskaidžius chelatorius (GLDA, EDDS, IDS) buvo išsaugotos dirvožemio natūralaus substrato savybės, išlaikė cheminę ir fizikinę dirvožemio kokybę bei funkcionalumą, nesukėlė oksidacinio streso tiriamiems augalams, nepakito augalų augimas ir buvo sumažino toksiškų metalų pasisavinimas. Eksperimentinio tyrimų metu buvo padaryta išvada, jog po plovimo likęs EDTA dirvožemyje netrukdo augalų biologiniams procesams bei vegetaciniams procesams, EDTA išplauti dirvožemiai ir jų cheminės, fizikinės savybės pasižymėjo šiek tiek geresniais rezultatais, palyginus su kitais tyrimų metu panaudotais dirvožemiais (Kaurin et al., 2020).

NTA – tetradentatinis chelatinis ligandas, turintis keturis donorinius atomus, t. y. tris deguonies ir vieną azoto, ir po deprotonavimo NTA gali sudaryti 1:1 ir 1:2 kompleksus su daugeliu metalų jonų. Be to, NTA yra biologiškai suyanti ir nekelia jokių šalinimo problemų, kurios galėtų būti dar vienas aplinkos taršos šaltinis. NTA po dviejų savaičių biologiškai suyra į CO₂ ir NH₃ (Naghipour et al., 2016). Taip pat nustatyta, jog NTA, nepriklausomai nuo panaudotos dozės suyra per 57 dienas (Wang et al., 2022). NTA chelatuojančios savybės buvo apibrėžtos panaudojant NTA kartu su kitais biologiškai skaidžiais chelatiniais junginiais, pavyzdžiui, EDDS, GLDA. Po atlikto lyginamojo atskirų biologiškai skaidžių chelatavimo medžiagų plovimo bandymo paaiškėjo, jog naudojant GLDA ir NTA derinį Cu, Zn ir Pb pašalinimo efektyvumas siekė atitinkamai 38,2 %, 71,4 % ir 19,5 % dirvožemyje (organinės medžiagos kiekis dirvožemyje siekė 6,4 %), kai mišraus chelatoriaus koncentracija buvo 3 mmol/l (GLDA) ir 2 mmol/l (NTA), pH 6 ir 4 h plovimo trukmė. Taip pat rezultatai parodė, jog kombinuota chelatavimo medžiaga mažiau priklauso nuo pH, todėl ją galima taikyti platesniam spektrui.

Glutamo rūgštis (N,N-Bis(karboksimetil)–l–glutamo rūgštis) – viena iš naujausių ir inovatyviausių chelatinių medžiagų, kuri gali būti panaudojama pakeičiant neskaidžius junginius, tokius kaip EDTA arba EDDS. GLDA – natūrali aminorūgštis, mononatrio l-glutamato druska, kuri gaminama biochemiškai perdurbant augalines medžiagas, pavyzdžiui, cukrinių runkelių atliekas. GLDA gerai tirpsta plačiame pH diapazone ir yra bioskaidesnis (> 80 %) nei EDTA ir EDDS. Dėl šios priežasties GLDA gali būti efektyviai naudojamas stipriai užterštam dirvožemiui valyti (Wang et al., 2016; Gusiatin et al., 2020). Buvo įrodyta, jog naudojant skirtingų tipo γ -PGA, įskaitant RB (molekulinė masė apie 300 000 Da), NHP (druskos forma, sujungta su natriu, molekulinė masė apie 1 000 000 Da) ir NLP (druskos forma, sujungta su natriu, molekulinė masė apie 300 000 Da), naudojant RB tipo glutamo rūgštį Cr, Ni, Cu ir Zn buvo pašalinti 29, 27, 45 ir 42 % atitinkamai. Naudojant NHP efektyvumas sumažėjo atitinkamai iki 12, 13, 10 ir 33 %, o naudojant NLP Cr, Ni, Cu ir Zn pašalinimo efektyvumas sumažėjo atitinkamai iki 13, 17, 10 ir 12 %. Rezultatai rodo, kad H tipo PGA (RB) pasiekė didesnę sunkiųjų metalų šalinimo efektyvumą nei PGA (NHP ir NLP). Kadangi H⁺ turi didesnę elektroneigiamą giminingumą nei Na⁺, H⁺ turėtų didesnę potencialą pakeisti sunkiųjų metalų rūšis nuo dirvožemio paviršiaus, todėl dėl sunkiųjų metalų ir γ -PGA chelatavimo padidėtų sunkiųjų metalų šalinimo efektyvumas (1.11 pav.).



1.11 pav. Sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumas naudojant skirtingas γ -PGA formas (RB, NHP ir NLP) (medžiagos koncentracija = 200 mM, kontakto laikas = 30 min, L/S = 10/1) (Yang et al., 2018)

Siekiant gauti optimalų sunkiųjų metalų ekstrakcijos efektyvumą, buvo tiriamas reakcijos laiko poveikis sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumui. Rezultatai parodė, kad reikšmingas pašalinimo efektyvumas buvo pasiektas pirmuoju ekstrakcijos etapu (nuo 0 iki 30 min.). Per likusį veikimo laikotarpį (nuo 30 iki 240 min.) pastebėtas tik nedidelis sunkiųjų metalų kiekių mažėjimas. Šiame tyrime dirvožemio plovimo proceso su RB pusiausvyros

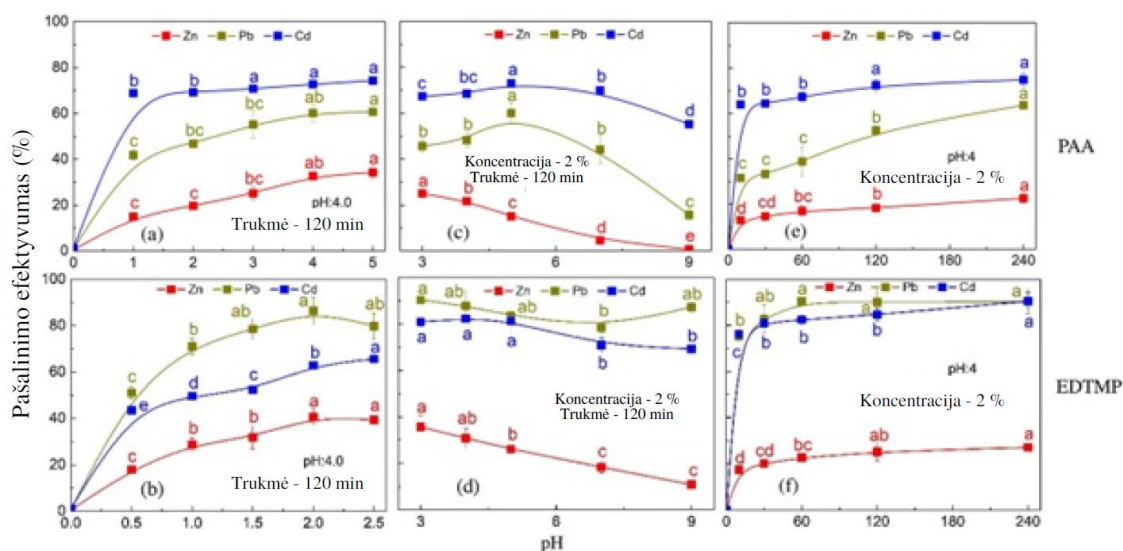
laikas buvo 30 min, todėl ir tolesniems eksperimentams pasirinkta 30 min ekstrahavimo trukmė. Nors ilgesnio pusiausvyros laiko (30 min) atveju buvo pastebėtas šiek tiek didesnis sunkiųjų metalų ekstrakcijos efektyvumas, tačiau pasirinktas 30 minučių veikimo laikotarpis, nes dėl ilgesnio plovimo laiko pailgėtų eksploatavimo laikas ir padidėtų regeneravimo sąnaudos.

Keičiantis dirvožemio fizikinėms ir cheminėms sąlygoms, keičiasi ir ekstrakcijos efektyvumas. Naudojant γ -PGA RB formą tyrimo metu buvo nustatyta, jog keičiant pH keičiasi ir sunkiųjų metalų elektroneigiamumas. Įrodyta, kad rūgštingumas buvo vienas iš svarbių veiksnių, turinčių įtakos Ni ir Cu pašalinimui. Kadangi Ni (1,91) ir Cu (1,90) elektroneigiamumas buvo didesnis nei Cr (1,66) ir Zn (1,65), Ni^{2+} ir Cu^{2+} lengviau adsorbavo nitrato anijonas plovimo tirpale, todėl rūgštinėmis sąlygomis buvo pasiektas didesnis pašalinimo efektyvumas (Yang et al., 2018).

Etilendiamino tetra (metileno fosfoninė rūgštis) (EDTMP) ir poliakrilo rūgštis (PAA) yra plačiai naudojamos kaip vandens valymo inhibitoriai ir gali pašalinti sunkiuosius metalus iš dirvožemio. EDTMP vandeniniame tirpale gali disocijuoti į keturias fosfino karboksilo grupes, o tai reiškia, kad EDTMP junginys gali chelatuotis su keliais metalų jonais (Feng et al., 2020; Han et al., 2019). PAA molekulė, kurioje yra daug karboksilo grupių, taip pat gali sudaryti stabilus junginius su metalų jonais. PAA yra nuotekų sudėtyje, tam kad nuotekų medžiagas modifikuotų ir šalintų sunkiuosius metalus. Tačiau EDTMP ir PAA retai nagrinėti dirvožemio plovimui. PAA yra polimeras su karboksi rūgšties funkcinėmis grupėmis, o EDTMP yra organinė fosfoninė rūgštis, kurioje dominuoja fosfoninės rūgšties grupės. Jos priklauso skirtingoms chelatavimo medžiagų klasėms. Buvo atliktas tyrimas, kurio metu EDTMP buvo ruošiamas 0,5, 1, 1,5, 2 arba 2,5 % druskos kiekis tirpale, o PAA – 1, 2, 3, 4 arba 5 %. Kitos sąlygos išliko pastovios (pH = 4,00, trukmė = 120 min). Atliekant ekstrakcijos efektyvumo priklausomybės nuo pH eksperimentus, pH buvo nustatytas 3,00, 4,00, 5,00, 7,00 arba 9,00. Chelato tirpalo pH buvo koreguojamas pridėdant praskiesto HNO_3 ir (arba) NaOH tirpalo, esant pastovioms kitiems veiksniams (EDTMP ir PAA koncentracija = 2 %, trukmė = 120 min).

Daugiausia įtakos EDTMP ir PAA plovimo efektyvumui įtakos turėjo koncentracija ir pH. EDTMP atveju pasireiškė dviejų iš trijų veiksnių sąveikos poveikis, o PAA atveju pH galėjo reikšmingai apriboti kitus du veiksnius. Optimalus Cd, Pb ir Zn pašalinimo efektyvumas buvo atitinkamai 92,74 %, 96,14 % ir 50,76 % EDTMP atveju ir 84,62 %, 79,24 % ir 41,66 % PAA atveju (1.12 a pav.) (Feng et al., 2020).

Didžiausias Cd ir Pb ekstrakcijos su PAA efektyvumas buvo atitinkamai 72,96 % (esant pH 5,00) ir 60,03 % (esant pH 5,00) (1.12 c pav.). Pašalinimo efektyvumas augo didėjant pH nuo 3,00 iki 5,00 ($P < 0,05$) ir mažėjo esant didesniai pH (nuo 5,00 iki 9,00; $P < 0,05$). Tai reiškia, kad Cd ir Pb plovimo gebėjimai PAA mažėja, esant stiprioms rūgštims ir šarmams. Tikėtina, kad stipri rūgštinė aplinka slopina elektrostatinio lauko stiprumą aplink PAA polijonus, todėl sumažėja elektrostatinė adsorbcija, taigi sumažėja ir plovimo efektyvumas, nors ir skatina sunkiųjų metalų jonų aktyvaciją. Tuo tarpu šarminė aplinka mažina metalų šalinimo efektyvumą, nes slopina sunkiųjų metalų jonų desorbciją ir mažina PAA funkcinių grupių chelatavimo efektyvumą. Chelatinio junginio veikimo trukmė yra dar vienas svarbus šalinimo veiksmingumą lemiantis veiksnys. Šiame tyrime Cd, Pb ir Zn šalinimo efektyvumas didėjo dviem etapais, kai veikimo trukmė ilgėjo (1.12 e ir f pav.).



1.12 pav. PAA (a, c, e), EDTMP (b, d, f) koncentracijos pokyčių, pH verčių ir pašalinimo laiko poveikis Cd, Pb ir Zn pašalinimo efektyvumui (Feng et al., 2020)

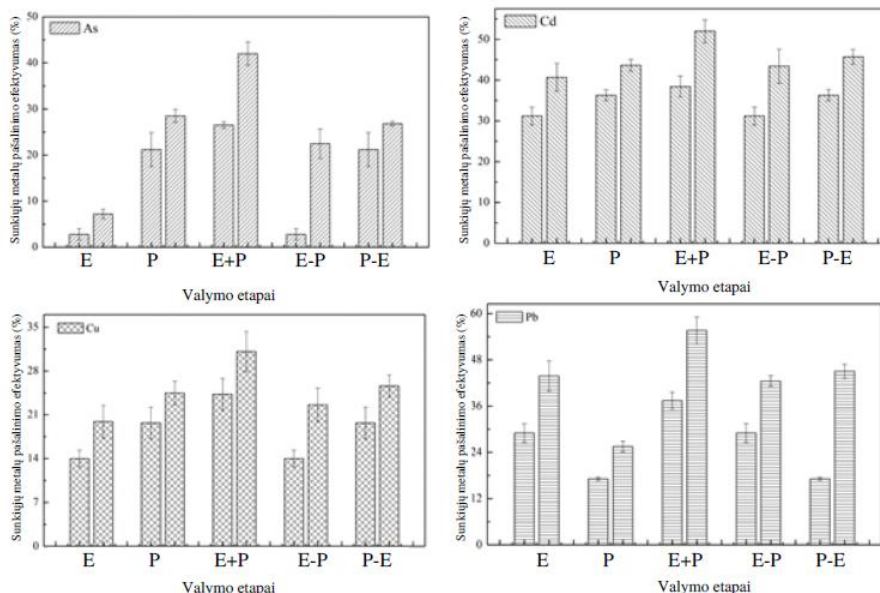
Po to, kai nuo 0 iki 10 min. pašalinimo efektyvumas gerokai padidėjo, jis sulėtėjo ir stabilizavosi, kai veikimo trukmė pailgėjo iki 240 min. EDTMP ir PAA daugiausia surinko lengvai ekstrahuojamas metalų frakcijas, pavyzdžiui, mainų ir karbonatinių jungčių frakcijas. Pašalinus metalų dalį, esančių šiose lengvai ekstrahuojamose frakcijose, pavojus aplinkai gerokai sumažėjo. Be to, po EDTMP ir PAA plovimo dirvožemio cheminė sudėtis iš esmės nepakito. Taigi, EDTMP ir PAA yra perspektyvios alternatyvos įprastai naudojamam EDTA šalinant metalus iš stipriai užteršto dirvožemio.

1.3.3. Kombinuota cheminė sunkiųjų metalų ekstrakcija naudojant organinius ir neorganinius chelatinus junginius ir jų mišinius

Pastaruosius kelerius metus moksliniuose tyrimuose daug dėmesio skiriama kombinuotam kelių dirvožemio plovimo reagentų naudojimui. Kai kurie tyrimai parodė, kad didesnis sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumas užterštame dirvožemyje visada buvo pasiekiamas, nors nuoseklios ekstrakcijos buvo atliekamos naudojant skirtingus plovimo ekstrahentus. Atlikti kombinuoti organinių sintetinių rūgščių ir neorganinių rūgščių chelatinų junginių tyrimai parodė, kad nuoseklūs ir kombinuoti plovimai rūgštimis gali padidinti sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio efektyvumą. Kombinuotame tyrime buvo panaudoti Na_2EDTA ir fosforo rūgštis (H_3PO_4), siekiant pašalinti arseną, kadmį, varį ir šviną dirvožemio, kuris buvo iškastas netoli metalo lydymo gamyklos. Kombinuotos ekstrakcijos tyrimų rezultatai pateikti 1.13 pav. Kombinuotas chelatinų junginių naudojimas lėmė Na_2EDTA dozės sumažėjimą, o tai lėmė ir mažesnes pasekmes po valymo, kai sintetiniai organiniai junginiai (EDTA) nėra biologiškai skaidūs ir po valymo išlieka dirvožemyje (Zhai et al., 2018).

Tyrimų rezultatai parodė, jog atliekant kelis ekstrakcijos procesus, naudojant kombinuotus chelatinus junginius, gavo didesnę vario pašalinimo veiksmingumą, kuris svyravo 22,6–25,6 % ribose, nei šalinant varį tik Na_2EDTA (< 20 %) ar fosforo rūgštimi. Taip pat fosforo rūgštis silpnai šalina šviną iš dirvožemio mėginių, net ir plaunant kelis kartus fosforo rūgštimi (25,5 %). Be to, tiek po pirmojo, tiek po antrojo plovimo metu nustatyta, jog fosforo rūgštis turi mažai įtakos švino pašalinimo efektyvumui. Tačiau kombinuotas plovimas reikšmingai padidino švino pašalinimo veiksmingumą, o švino pašalinimo veiksmingumo skirtumas tarp pirmojo etapo kombinuoto plovimo, antrinio etapo vienkartinio Na_2EDTA ir dviejų nuoseklių plovimų buvo nepastebimas. Lyginant su pavieniais plovimais, kombinuotu

plovimu buvo pasiektas didelis sinergijos efektas ir vienu metu padidintas arseno katijoninių metalų šalinimo efektyvumas, rūgščių tirpinimo, adsorbcijos–desorbcijos pusiausvyros ir chelatavimo efekto atžvilgiu. Santykinai aukštas sunkiųjų metalų šalinimo efektyvumas buvo pasiektas antriniame kombinuoto plovimo etape: arseno, kadmio, vario ir švino šalinimo vertės atitinkamai buvo 42,0 %, 52,0 %, 31,1 % ir 55,6 %. Kuo didesnė sunkiųjų metalų daroma įtaka dirvožemio mineralams, tuo didesnis pasiektas metalų pašalinimo iš dirvožemio efektyvumas (Wei et al., 2021).



1.13 pav. Arseno, kadmio, vario ir švino pašalinimo efektyvumas plaunant dirvožemį Na_2EDTA ir fosforo rūgštimi (E – plovimas naudojant Na_2EDTA ; P – plovimas fosforo rūgštimi; E+P – plovimas Na_2EDTA ir fosforo rūgštimi; E–P – Na_2EDTA plovimas ir plovimas fosforo rūgštimi; P–E – plovimas fosforo rūgštimi ir plovimas Na_2EDTA) (Wei et al., 2021)

Ankstesniame tyrime daugiausia dėmesio mažam kiekiui SM iš dirvožemio šalinimui. Skiriant daugiau dėmesio ir laiko resursų aiškinantis dirvožemio valymo metodų efektyvumą, naujausi tyrimai parodė, jog naudojant EDTA ir tris organines rūgštis – citrinos, oksalo ir vyno, galima kompensuoti dirvožemio plovimo technologijos trūkumus. Be to, buvo tirti sunkiųjų metalų toksiškumo, judrumo, stabilumo ir rūšinės sudėties pokyčiai bei toksiškumo išplovimui pokyčiai. Reagentai eksperimentinėms grupėms buvo pagaminti sumaišant vienodus kiekius citrinų rūgšties, oksalo rūgšties ir vyno rūgšties pagal koncentracijos gradientą (0,01, 0,05, 0,1, 0,2 ir 0,4 M) ir EDTA (0,005, 0,01, 0,05, 0,1 ir 0,2 M). Sumaišytų reagentų tirpalų pH buvo sureguliuotas iki 3,0. Galiausiai buvo atsižvelgta į skirtingą dirvožemio plovimo trukmę (0,5, 1, 2, 6 ir 12 val.), pradines mišrių plovimo reagentų pH vertes (3,0, 4,0, 5,0, 6,0 ir 7,0).

Sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumas apskaičiuotas taip:

$$r = \frac{c}{tQ} 100\% \quad (1.4)$$

kur:

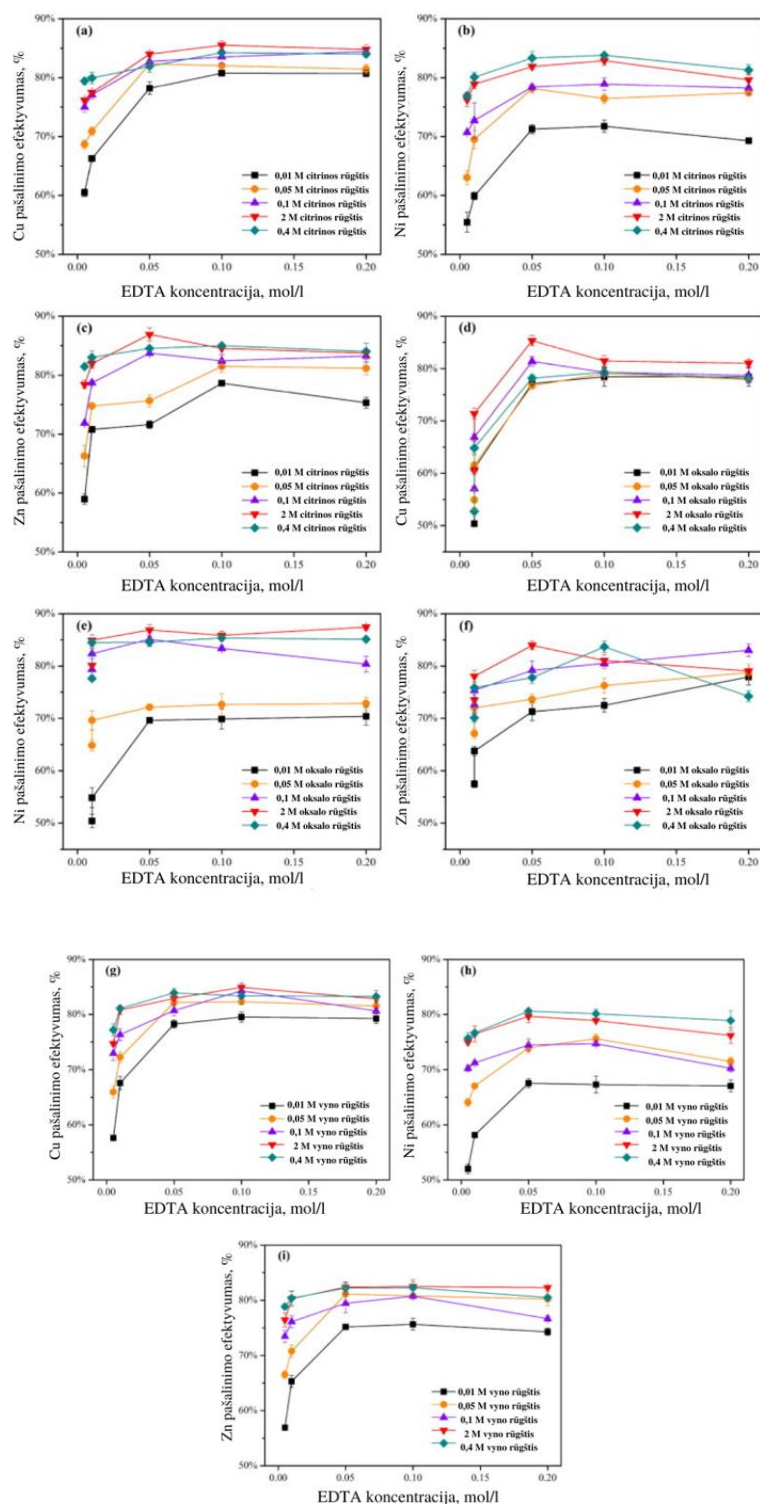
r – pasirinkto sunkaus metalo pašalinimo koeficientas;

c – sunkiojo metalo koncentracija praploviklyje;

t – kietojo ir skystojo skysčio santykis;

Q – bendras sunkiojo metalo kiekis dirvožemio mėginyje.

Naudojant kiekvieną chelatinį junginį buvo nustatyta, jog proporcingai didinant EDTA koncentraciją nuo 0 iki 0,05 M, pašalinimo efektyvumas siekė 66,1% Cu, 62,5% Ni ir 67,3% Zn (1.14 pav.).



1.14 pav. Cu, Ni ir Zn pašalinimo greičiai naudojant mišrius cheminius reagentus: vienodus kiekius EDTA (0,005/0,01/0,05/0,1/0,2 M) ir citrinos rūgšties (a-c), oksalo rūgšties (d-f) ir vyno rūgšties (g-i) (0,01/0,05/0,1/0,2/0,4 M), esant pradiniam pH 3,0, kietojo kūno ir skystojo santykiui 1:10 ir plovimo trukmei 6 val. (Cheng et al., 2020)

Pastebėta, jog didėjant plovimo reagentų koncentracijai sunkiųjų metalų pašalinimo procesas išliko tolygus. Cu, Ni ir Zn šalinimo tendencijos naudojant kitus plovimo reagentus su pasirinktu koncentracijos gradientu buvo panašios. Verta pažymėti, kad oksalo rūgštis iš šių plovimo reagentų geriausiai pašalina Ni (70,4 %), tačiau blogiausiai pašalina Cu (51,1 %), todėl naudojant kiekvieną atskirai chelatą buvo sunku pašalinti Cu, Zn ir Ni. Sintetinis chelatinis reagentas (EDTA) buvo sumaišytas su natūraliais chelatiniais reagentais (organinėmis rūgštimis), siekiant kompensuoti atskirų plovimo reagentų trūkumus kompleksiskai šalinant sunkiuosius metalus iš dirvožemio. Naudojant chelatinį junginį, 0,05 M EDTA ir 0,2 M oksalo rūgštis, kombinaciją gauti rezultatai buvo reikšmingi – buvo pašalinti Cu (85,3 %), Ni (86,9 %) ir Zn (84,0 %), pasiektas didesnis sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumas nei naudojant vieną oksalo rūgštį (1.14 pav. d-f). Be to, lyginant su vienos organinės rūgšties sistemomis, reikšmingas pagerėjimas taip pat pastebėtas EDTA ir citrinos rūgšties (1.14 pav. a-c) bei EDTA ir vyno rūgšties sistemose (1.14 pav. g-i).

Tuo tarpu taip pat nustatyta, kad Cu, Zn ir Ni pašalinimo efektyvumas naudojant EDTA ir organines rūgštis buvo didesnis nei naudojant tik EDTA. Organinių rūgščių teikiami vandenilio jonai gali skatinti karbonatinių mineralų, oksidų ir hidroksidų tirpimą. Tuo remiantis, pridėjus EDTA padidėja ir mišrių reagentų chelatavimo gebėjimas sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumo didinimo atžvilgiu. Be to, mišrūs plovimo reagentai galėtų pasiekti didelį sunkiųjų metalų šalinimo efektyvumą esant mažesnei koncentracijai, taip sumažinant išlaidas ir antrinę aplinkos taršą (Cheng et al., 2020). Po plovimo EDTA ir organinėmis rūgštimis nustatyta, jog Cu, Ni ir Zn likučiai dirvožemyje buvo stabilesnės būsenos, taip pat eksperimento metu pavyko pašalinti tik sunkiuosius metalus. Padaryta prielaida, jog dėl padidėjusio organinių komponentų kiekio dirvožemyje plaunant EDTA bei organinėmis rūgštimis galėjo būti sudarytos sąlygos daugiau sunkiųjų metalų absorbuoti į dirvožemį ir sunkiųjų metalų judėjimas buvo apribotas. Rezultatai dar kartą patvirtino, jog naudojant EDTA ir organinių rūgščių kombinuotą valymą galima sumažinti toksiškumą dirvožemiui ir ekologinę riziką.

1.4. Cheminės ekstrakcijos, naudojant chelatinis junginius, modeliavimas

Matematiniai modeliai, kuriais galima imituoti procesą, gali padėti numatyti dirvožemio atkūrimo efektyvumą ir padėti priimti sprendimus dėl proceso optimizavimo, rezultatus ekstrapoliuoti, numatyti įvykių scenarijus. Būtina pritaikyti matematinį modelį pagal tiriamų kintamųjų lygius, siekiant aprašyti SM elgsenos atsaką.

Empirinis kinetinis modeliavimas. Šio tipo modeliavimas buvo panaudotas Cd ekstrakcijai iš dirvožemio, naudojant EDTA chelatinį junginį. Nuo laiko priklausantys kinetiniai modeliai gali būti naudinga priemonė prognozuoti metalų ekstrakcijos efektyvumą ir metalų koncentracijos mažėjimo pokyčius, dirvožemio plovimo proceso metu. Šalinant Cd iš užteršto dirvožemio ir panaudojant EDTA ekstrakcijai, proceso efektyvumą galima modeliuoti taikant tipinį pirmos eilės kinetinį modelį, kai naudojamas vienas etapas (tipinis ir plačiai naudojamas kinetinis modelis) arba du etapai, kurie apibūrinami taip:

$$E_{\text{metalas}}(t) = E \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (1.5)$$

$$E_{\text{metalas}}(t) = E_1 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) + E_2 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t}) \quad (1.6)$$

kur:

E_m – ekstrahuotas Cd procentinis kiekis visuose dirvožemio mėginiuose;

t – poveikio laikas;

E – maksimalus ekstrahuotas Cd procentinis kiekis dirvožemio mėginiuose;

k – pirmosios eilės greičio konstanta;

E_1 ir E_2 – atitinkamai greitųjų ir lėtųjų procesų metu pasiektas maksimalus ekstrahuotas Cd procentinis kiekis;

k_1 ir k_2 – atitinkamos pirmosios eilės greičio konstantos.

Atsižvelgiant į Cd kiekį dirvožemyje, galutinę ekstrakcijos procesą galima susieti su metalo plovimo parametrais vienu metu:

$$E_m(t) = \frac{\sum_{i=1}^3 E_i \cdot C_{i0}}{C_i} \quad (1.7)$$

(1 = EXCH + CARB; 2 = FeMnOX; 3 = OM + RESD)

$$E_i(t) = E_{i1} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \cdot E_{i2} \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t}) \quad (1.8)$$

kur:

E_i – kiekvienos frakcijos ekstrahuotas procentinis kiekis;

C_0 ir C_{i0} – atitinkamai bendras (mmol/Kg) ir pradinis atitinkamų frakcijų kiekis (mmol/Kg);

E_{i1} ir E_{i2} – maksimalus ekstrahuotas Cd procentinis kiekis;

k_1 ir k_2 – atitinkamos pirmosios eilės greičio konstantos.

Naudojant Origin 10.1 kinetinio modelio parametrai buvo gauti minimizuojant normalizuotą vidutinę kvadratinę paklaidą tarp modeliujamų ir eksperimentinių duomenų. Siūlomo modelio gebėjimui įvertinti buvo naudojami suderinamumo indeksas ir modeliavimo efektyvumas.

Dviejų pakopų daugiafunkcinio pirmosios eilės kinetinio modeliavimo metu nustatyta, jog šių dviejų modelių rezultatai buvo skirtingi. Nustatyta, jog patikimesnis pirmosios eilės dviejų pakopų kinetinis modelis, kuriame apibrėžtas ryšys tarp chelato kiekio (kaip chelato ir tikslinių metalų molingumo santykio) ir metalo ekstrakcijos efektyvumo (1.7, 1.8 formulės), taip pat greito tiesioginio EDTA komplekso ir netiesioginio EDTA skatinamo tirpinimo neatitikimas. Be to, buvo atsižvelgta į dirvožemio ir teršalų savybes (įskaitant būdingas dirvožemio savybes ir vietovei, iš kur buvo paimti dirvožemio mėginiai, būdingus teršalų ypatumus), nes dirvožemyje yra skirtingų metalų frakcijų (Wei et al., 2018).

Taip pat kitų sunkiųjų metalų desorbcijai užterštame dirvožemyje naudojami kiti kinetiniai modeliai – vidinės dalelių difuzijos modelis, Elovicho modelis.

Dalelių vidinės difuzijos modelis – įtraukiamos dalinės išvestinės laiko ir radialinės koordinatės atžvilgiu, tačiau, nagrinėjama metalų desorbcija iš nuosėdų. Modelis apibūdinamas tokia formule:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = K_d \cdot \sqrt{t} \quad (1.9)$$

kur:

Q_t – metalo kiekis, ekstrahuotas per laiką t , (mg/kg);

Q_∞ – metalo kiekis, ekstrahuotas per begalinį laiką (mg/kg);

K_d – vidinės difuzijos greičio konstanta ($\text{h}^{-1/2}$);

t – ekstrakcijos laikas (h).

Elovicho modelis – naudojamas dujų adsorbcijos kinetikai kietuosiuose kūnuose aprašymui, tačiau jis taip pat tinka ir teršalų desorbcijai iš dirvožemio aprašyti. Pagal Elovicho lygtį daroma prielaida, kad kietojo kūno paviršiaus aktyviosios vietos yra heterogeniškos prigimties, todėl pasižymi skirtingomis aktyvavimo energijomis. Modelyje daroma prielaida, kad tirpiklio adsorbcijos greitis mažėja eksponentiškai, didėjant adsorbuoto tirpiklio kiekiui. Modelis pagrįstas antrosios eilės heterogenine reakcija, kuri taikoma metalų ekstrakcijai. Reakcija išreiškiama taip (Rosa et al., 2019):

$$\frac{dQ}{dt} = a \cdot e^{-b \cdot Q} \quad (1.10)$$

Integravus ir pritaikius sąlygas $Q = 0$, kai $t = 0$, ir $Q = Q_t$, kai $t = t$, (1.10) lygtis tampa:

$$Q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \cdot \ln(1 + a \cdot b \cdot t) \quad (1.11)$$

kur:

Q_t – ekstrahuoto metalo kiekis per laiką t (mg/kg);

a – pradinis desorbcijos greitis (mg/kg^{-h});

b – kinetinis koeficientas, susijęs su padengtu paviršiumi ir desorbcijos aktyvavimo energija (kg/mg);

t – ekstrakcijos laikas (h).

Tyrimo metu, atliekant sunkiųjų metalų šalinimo iš dirvožemio eksperimentinius tyrimus, eksperimentinių ir apskaičiuotų duomenų atitikimas buvo įvertintas apskaičiuojant vidinę santykinę paklaidą, kuri išreiškiama taip:

$$ARE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_{exp} - Q_{cal}}{Q_{exp}} \right| \quad (1.12)$$

Ir determinacijos koeficientas (R^2):

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad (1.13)$$

kur:

n – duomenų taškų skaičius;

Q_{exp} – eksperimentinės vertės;

Q_{cal} – vertės, gautos taikant kinetinius modelius;

SS_{res} – likutinė kvadratų suma;

SS_{tot} – bendra kvadratų suma.

Likučių kvadratų suma, dar vadinama liekanų kvadratų suma, apibūdinama lygtimi:

$$SS_{res} = \sum_{i=1}^n (y_i - f_i)^2 \quad (1.14)$$

kur:

n - duomenų taškų skaičius;

y_i - eksperimentiniai duomenys;

f_i - pagal modelį prognozuojamos vertės.

Empirinius modelius gali naudoti lengvai ir paprastai, nes teorija yra paprasta ir yra mažiau įvesties parametrų. Nors šiuose modeliuose atsižvelgiama į modeliujamo ir stebimo sunkiųjų metalų migracijos kiekio atitikimą, tačiau juose neatsižvelgiama į sunkiųjų metalų migracijos, nuotėkio bei nuosėdų judėjimo ryšius. Šie modeliai gali būti neapibrėžti, kai modeliams kurti naudojami skirtingi stebėjimo duomenys.

Kvadratinio prisotinimo D optimizavimo planas (QSDD). Tradiciniai eksperimentiniai projektai (pilnas faktorinis dizainas, dalinis faktorinis dizainas ir atsako paviršiaus dizainas) yra tinkami tiesiniams modeliams kalibruoti eksperimentinėje aplinkoje, kai veiksniai yra santykinai neribojami dominančioje srityje. Tačiau kai kuriais atvejais modeliai būtinai yra netiesiniai. Kitais atvejais tam tikros procedūros (veiksnių lygių deriniai) gali būti brangios arba neįmanomos išmatuoti. D-optimalūs projektai – tai konkrečioms modeliams būdingi projektai, kuriais sprendžiami šie tradicinių projektų apribojimai. Šis projektavimo metodas naudojamas rezultatų prognozavimui ir optimizavimo analizei (Silvestrini, 2015).

Šis modeliavimo metodas buvo panaudojamas PAA ir EDTMP chelatinių junginių panaudojimo sunkiųjų metalų iš dirvožemio pašalinimui. Plovimo veiksniai buvo optimizuoti taikant trijų veiksnių kvadratinio prisotinimo D optimalaus projektavimo schemą. Siekiant

sumažinti eksperimentinių paklaidų įtaką, eksperimentai trimis egzemplioriais buvo atliekami atsitiktine tvarka. Siekiant numatyti optimalią vertę ir išsiaiškinti pagrindinį poveikį, veiksnių sąveika nurodytame intervale aprašoma šia kvadratine lygtimi:

$$E(y) = \beta_0 + \sum_{j=1}^P \beta_j X_j + \sum_{j=1}^P \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j \quad (1.15)$$

kur:

$E(y)$ – teorinė reikšmė;

β_0 – lygties konstanta;

β_j , β_{jj} ir β_{ij} – atitinkamai tiesinis, kvadratinis ir interaktyvusis modelio koeficientai;

P – kintamųjų skaičius;

X_i ir X_j – užkoduoti nepriklausomi kintamieji.

Šiame tyrime įtaką darantys veiksniai buvo ploviklio koncentracija, naudojimo laikas ir pH. Visi kodai buvo apskaičiuoti pagal (1.16) lygtį.

$$Z_{jy} = X_z \times \Delta_j + Z_{0j} \quad (1.16)$$

Įterpus rezultatus į (1.16) lygtį, gaunama (1.15) lygtis, kurioje X_1 , X_2 ir X_3 atitinkamai reiškia ploviklio koncentraciją, trukmę ir pH. Ši lygtis naudojama rezultatams prognozuoti ir optimizavimo analizei atlikti. Galiausiai teorinės vertės ($\hat{y}$), prognozuojamos pagal lygtį (1.16), pateikiamos SI lentelėje.

1.6 lygtyje nurodytų dalinės regresijos koeficientų absoliučiosios reikšmės analizėje apibrėžia pirminius ir antrinius veiksnus, o jų ženklai (teigiami arba neigiami) atspindi veiksnių lygių orientacijas. Cd ir Pb išplovimo EDTMP atveju dalinės regresijos koeficientų absoliutinės vertės buvo didesnės koncentracijos (atitinkamai 12,20 ir 6,17) nei kitų dviejų veiksnių. Tai reiškia, kad koncentracija buvo pagrindinis EDTMP plovimo procesą veikiantis veiksnys. Tačiau plaunant Zn EDTMP, pH dominavo keičiant tris veiksnus. Skirtingai nuo EDTMP, Pb ir Zn išplovimui, panaudojant PAA, reikšmingą įtaką darė ir koncentracijos pokyčiai ir pH. tuo tarpu Cd išplovimui, panaudojant PAA – koncentracijos pokyčiai, o pH sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio efektyvumui įtakos turėjo nedaug. Šios sąlygos gali atspindėti skirtingas abiejų medžiagų reakcijas išplovimo procese ir skirtingus sunkiųjų metalų prisijungimo prie dirvožemio būdus.

Esant prisotintam optimaliam planui, regresijos laisvės laipsniai buvo visi laisvės laipsniai. Kadangi nebuvo likutinio laisvės laipsnio, paklaida negalėjo būti įvertinta. Tuomet tyrimo rezultatų tikslumą patikrino apskaičiuojant išmatuotų ir įvertintų verčių koreliacijos koeficientą R . Cd, Pb ir Zn šalinimo efektyvumo R reikšmės abiem agentams viršijo 0,998, o tai parodė, kad y ir $\hat{y}$ sutampa labai svarbiu lygmeniu. Šis rezultatas taip pat patvirtina regresijos pagal QSDD efektyvumą.

Be to, QSDD galima kiekybiškai įvertinti pagrindinį veiksnio poveikį pagal intervalą (K). Nustačius bet kuriuos du 3 lygties veiksnus lygius nuliui, gaunami specialūs bendrosios lygties atvejai. Pašalinimo efektyvumas skirtingiems veiksnių lygiams buvo gautas pakeitus keturių rūšių koduotas vertes į X_1 , X_2 ir X_3 . Apskritai pagrindinis koncentracijos pokyčių ir pH poveikis buvo stipresnis už laiko poveikį, o tai reiškia, kad šie veiksniai daugiausia veikia EDTMP ir PAA plovimo efektyvumą. Nustatė, jog koncentracija ir trukmė teigiamai koreliuoja su abiejų medžiagų pašalinimo efektyvumu. Toks pat rezultatas gautas ir atliekant eksperimentą su vienu veiksniumi. Šie rezultatai rodo didelį QSDD patikimumą optimizuojant sunkiųjų metalų šalinimą (Feng et al., 2020).

1.5. Sunkiųjų metalų ekstrakcijos iš dirvožemio modeliavimo programos

Matematinis modeliavimas pastaraisiais metais intensyviai naudojamas daugelyje mokslinių sričių. Modeliai gali būti naudojami siekiant pagerinti eksperimentinių tyrimų tvarumą, susijusį su aplinkos ir gamtos sistemų veikimu, mažinant išlaidas, projektų įgyvendinimo laiką, taip pat pateikti atsakymus apie teršalų bioakumuliaciją aplinkoje ir už jo ribų. Šie modeliai taikomi atliekant tiesioginius skaičiavimus su žinomomis pusiausvyros konstantomis ir atvirkštinius skaičiavimus nežinomoms konstantoms nustatyti naudojant eksperimentinius duomenis. Matematiniai modeliai taip pat buvo naudojami imituojant sudėtingus aplinkos procesus, pavyzdžiui, dirvožemio biologinį valymą. Statistiniai modeliai naudojami tik sudėtingiems procesams ir naudojant sudėtingas priemones, galinčias suteikti daugiau informacijos apie sudėtingus procesus aplinkoje, tačiau modeliai negali veikti be minimalių eksperimentinių tyrimų (Cârdei et al., 2021). Per pastaruosius kelis dešimtmečius buvo sukurta nemažai įvairaus masto ir geografinės aprėpties kompiuterinių programų – MINEQ+, MATHCAD, MAPLE, MATLAB, VISUAL MINTEQ, ECOSAT, ORCHESTRA ir kita. Nors yra įvairių modeliavimo kompiuterinių programų pagrindinis skaitmeninis algoritmas (*tableau* metodas) yra panašus (Xie et al., 2016).

SIGMAPLOT – statistinės analizės programinė įranga, skirta aukštos kokybės grafikams kurti. Tai moderniausia grafikų kūrimo programa, siekianti padėti dokumentuoti ir publikuoti grafinius rezultatus (Sridhar et al., 2019). Joje galima vizualizuoti duomenis, pritaikyti 2D ar 3D efektus bei piešti duomenis panaudojant įvairius grafikos šablonus. Tai palengvina duomenų vizualizavimą naudojant „Office“ tipo sąsają ir siūlo daugiau nei 100 2D ir 3D techninių grafikų tipų, įskaitant 2D sklaidos diagramas. Programinė įranga apima pagrindinius įrankius, reikalingus duomenims analizuoti, įskaitant bazinę statistiką ir išplėstinius skaičiavimus, t-testus, tiesinę ir nelinijinę regresiją ir ANOVA analizę.

MATHCAD – programinės įrangos paketas, vaizduojantis inžinerinius matematinius skaičiavimus, sujungiantis įvairius matematinius, aprašomosios statistikos duomenis. „MathCad“ funkcijos apima – daugelio skaitinių duomenų analizę, vaizdų ir signalų apdorojimą, integruotą lygčių, pavyzdžiui, ODE ir PDE, sistemą. Taip pat ši programa pasižymi parametriniu 2D ir 3D, diskrečių duomenų braižymu. Pasižymi integracija su tokiais programomis kaip CAD, FEM, BIM ir modeliavimo įrankiais, padedančiais projektuoti gaminius. Atliekant matematinę analizę ir norint tai atlikti efektyviai ir sklandžiai, tai priklauso nuo kompiuterinio ir matematinio naudotojo raštingumo lygio. Taip pat naudotojas turi labai gerai suprasti uždavinių fizinę ir geometrinę prasmę (Adomavičius, 2009). Nors „Mathcad“ daugiausia orientuota į ne programuotojus, ji taip pat naudojama sudėtingesniuose projektuose matematinio modeliavimo rezultatams vizualizuoti, naudojant paskirstytąsias skaičiavimo sistemas ir susiejant su programomis, parašytomis naudojant tradiciškesnes kalbas, pavyzdžiui, C++.

Visual MINTEQ – tai nemokamas cheminės pusiausvyros modelis, kuris gali būti naudojamas metalų rūšinei sudėčiai, tirpumo pusiausvyrai, adsorbcijai ir toksikologijai skaičiuoti vandens šaltiniuose. Programoje suderinti naujausi adsorbcijos ir kompleksacijos reakcijų aprašymai su duomenų importavimo ir eksportavimo į Excel parinktimis. „Visual MINTEQ“ buvo naudojama siekiant įvertinti metalų rūšinę sudėtį lauko mėginiuose, surinktuose iš kasybos zonos. Metalų rūšinė sudėtis (tirpi arba netirpi) buvo nustatyta nustačius bendrąją metalų koncentraciją, pH ir joninę jėgą dirvožemio tirpalo mėginiuose (Kalebaila et al., 2018). Naudojant „Mineql“ pradedama nuo komponentų, kurie apibrėžia sistemą, pasirinkimo galimybes. Komponentai – tai pagrindinės sudedamosios dalys, iš kurių sudaromos visos rūšys. Sistemos cheminė sudėtis organizuojama naudojant *tableau* metodą. *Tableau* yra stochiometrinų koeficientų lentelė. Kiekvienas stulpelis reiškia atskirą komponentą, o kiekviena eilutė – atskirą rūšį. Pavyzdžiui, 0,001 M CaCO₃ tirpalas uždaroje sistemoje. Pagrindiniai keli privalumai naudojant „Visual Minteq“: 1) programa gali apžvelgti

į maišymo ir skiedimo poveikį, tai į tirpalą įpilama tam tikros sudėties skiediklio; 2) skirtingiems paviršiams gali naudoti skirtingus paviršiaus kompleksacijos modelius; 3) programa gali atsižvelgti į priešingų jonų kaupimąsi įkrautų paviršių difuziniame sluoksnyje; 4) jonų mainų skaičiavimams gali apibrėžti fiksuoto krūvio vietas, skirtas nuolat įkrautiems paviršiams.

ECOSAT (angl. *Equilibrium Calculation Of Speciation And Transport*) – kompiuterinė programa, kuria galima apskaičiuoti dirvožemio ir vandens sistemų cheminę pusiausvyros sudėtį, priklausomai nuo rūšinės sudėties ir pernašos. Šios programinės įrangos specifikacija – visų komponentų bendro kiekio pasiskirstymas sistemoje, visose galimose fazėse ir formose, įskaitant dirvožemio kompleksus, dujines fazes, mineralus, organinius skysčius (organinius junginius arba ((D)NAPL) ir adsorbuotus komponentus. Be konkretaus rūšinės sudėties nustatymo, iš programinės įrangos gali apskaičiuoti vienmatį ir pusiau dvimatį arba trimatį stacionarų vandens ir dujų srautą (kelių komponentų pernašą) (EVISA 2002, Riemsdijk, 2009). Atliekant sunkiųjų metalų biologinį prieinamumo ir pasiskirstymo tarp dirvožemio ir vandens tyrimą buvo apskaičiuoti atitinkami neorganinių jonų kompleksai naudojant šios programos duomenų bazėje esančias reakcijų konstantas. Be to, skaičiuojant Cu, Cd, Ni, Zn ir Pb kompleksaciją su NTA, mainų konstantos ($\log K$ reikšmės) parenkamose pagal ECOSAT duomenų bazę (Temminghoff et al., 2008). Programoje modeliuojant adsorbciją reikalingi šie duomenys: a) tam tikras sorbento kiekis (kg/l); b) adsorbcijos modelis, aprašantis adsorbciją ant dalelių paviršių, įskaitant modelio parametrus; c) tam tikras paviršiaus komponentų, esančių ant dalelės paviršiaus, kiekis (mol/kg); d) prisirišę prie paviršiaus komponentai (adsorbuojamos medžiagos) (Riemsdijk, 2009).

I SKYRIAUS IŠVADOS

1. Sunkiųjų metalų (Cd, As, Pb, Cr, Hg, Cu, Ni, Zn) kaupimąsi dirvožemyje lemia gamtinės ir antropogeninės priežastys, kurios sukelia sunkiųjų metalų taškinę (vietinę) arba pasklidusiąją taršą. Sunkiųjų metalų elgseną dirvožemyje lemia įvairios dirvožemio fizikinės ir cheminės savybės – granulimetrinė sudėtis, pH, oksidacijos – redukcijos potencialas, organinės medžiagos kiekis. Metalai skirstomi pagal geochemines savybes, kurios lemia jų biologinį prieinamumą augalams, judrumą bei tirpumą dirvožemyje. Dėl pasikeitusių dirvožemio geocheminių savybių sunkieji metalai gali daryti negrįžtamąjį poveikį žmonių, gyvūnų sveikatai bei augalų vegetacijos procesams. Sunkiųjų metalų mobilumas ir pasisavinimas augaluose, jų vaisiuose ir kitose dalyse, neatsiejama su maistinės grandinės sistema, todėl pasisavinti sunkieji metalai augaluose ir jų dalyse, kelia pavojų žmonių ir gyvūnų sveikatai. Dėl šios priežasties, labai svarbu visapusiškai atlikti naudojamų agrocheminių produktų bei pramonės veiklų kontrolę pasauliniu, valstybiniu lygiu, siekiant apsaugoti aplinką bei žmonių ir gyvūnų sveikatą. Sunkiųjų metalų ribines vertes dirvožemyje reglamentuoja Lietuvos higienos norma HN 60:2015, kurioje nustatytos pagrindinių sunkiųjų metalų ribinės vertės bei dirvožemio užterštumo pavojingumo kriterijai, siekiant nustatyti prioritetinius kontroliuojamus sunkiuosius metalus ir užterštas teritorijas, užtikrinant jų valdymą ir kontrolę.

2. Užteršto dirvožemio sunkiaisiais metalais atstatymo procesams naudojami *in-situ* (bioremediacija, dirvožemio praplovimas, imobilizacija, inkapsuliacija ir dirvožemio uždengimas) ir *ex-situ* (bioremediacija, imobilizacija, dirvožemio ekstrakcija ir vitrifikacija) metodai. Kiekvienas atstatymo būdas (biologinis, fizinis, cheminis) turi savų trūkumų ir privalumų, kurie susiję su metodo efektyvumu, sąnaudomis, konkurencingumu ir įgyvendinimo trukme bei vietovės charakteristika. Regeneravimo procesai ir jų pritaikomumas labai priklauso nuo daugelio veiksnių – ekonomiško, laiko, užterštumo lygio. Siekiant dirvožemio nepažeisti ir grąžinti jį į jo natūralią vietovę, tobulinami dirvožemio atstatymo procesai, ieškoma inovatyvių technologijų ir ekonomiškai perspektyvių metodų.

3. Išnagrinėjus chelatuojančių junginių taikymo sunkiųjų metalų ekstrakcijai iš dirvožemio eksperimentinius tyrimus pastebėta, šiuo metu nėra plačiai taikomi organiniai chelatiniai junginiai. Tam galėjo padaryti įtaką brangstantys cheminiai reagentai, žaliosios chemijos ir žiedinės ekonomikos principų diegimas Europoje. Šiuo laikotarpiu aktyviai yra tiriamas biologiškai skaidžių organinių chelatinų junginių (EDTA, EDDS, EDTMP, acto rūgšties ir kt.) efektyvumas, šalinant sunkiuosius metalus, dažniausiai Cu, Cd, Pb, Zn, ekstrakcijos būdu bei šių junginių poveikis dirvožemio sudėčiai bei cheminėms, fizikinėms savybėms. Naudojant chelatinus junginius ekstrakcijos metu nustatyta, jog efektyviausiai Zn ir Cu šalina EDTA, Cd ir Pb – EDTMP, Ni – oksalo rūgštis. Nepaisant šių tyrimų rezultatų kiekvienas mokslininkas pateikia labai skirtingas nuomones apie sintetinės kilmės organinius chelatinus junginius, nes šių junginių biologinis skaidumas po valymo vis dar lieka nežinomas. Atliktuose tyrimuose panaudojant augalus ir tiriant jų vegetacinius procesus, nustatyta, jog EDTA nesuardė dirvožemio cheminės struktūros bei nesumažino organinės medžiagos kiekio dirvožemyje. Naujausių tyrimų rezultatai parodė, jog naudojant kombinuotus chelatinų junginių ekstrahentus (naudojant natūralios kilmės ir sintetinės kilmės chelatinus junginius) sunkiųjų metalų ekstrakcijai iš dirvožemio, efektyvumas išlieka aukštas, palyginant su tyrimais, kurių metu naudojami tik vienos rūšies cheminiai junginiai. Taip pat panaudojant kombinuotus chelatinus junginius galima išsaugoti biologinės dirvožemio savybės, ir tai leidžia grąžinti dirvožemį net į žemės ūkio paskirties plotus.

4. Išnagrinėjus modeliavimo programas, skirtas modeliuoti chelatinių junginių panaudojimą užterštam sunkiaisiais metalais dirvožemio valymui nustatyta, jog labiausiai tinkamos „MathCad“, „MathLab“, „Maple“, „SigmaPlot“, „Ecosat“ programos.

2. DARBO METODIKA

Sunkiųjų metalų iš dirvožemio cheminės ekstrakcijos metu naudota viena natūralios kilmės organinė vyno rūgštis ($C_4H_6O_6$) ir kelios sintetinės kilmės EDTMP (metileno fosfoninė rūgštis, $C_6H_2ON_2O_{12}P_4$) ir NTA (nitrilotriacto rūgštis, $C_6H_9NO_6$) rūgštys. Vadovaujantis ankščiau atliktais mokslininkų eksperimentiniais tyrimais, buvo paruošti maišant EDTMP, NTA ir vyno rūgščių skirtingos koncentracijos ekstrakcijos tirpalai (Cheng et al., 2020). Metileno fosfoninė rūgštis (EDTMP) ir NTA pasižymi skirtingomis O, P ir N grupėmis, kurios yra pagrindinės adsorbcinės vietos, adsorbuoti įvairius sunkiuosius metalus, pavyzdžiui, šviną, cinką ar varį (Mo et al., 2023).

Cheminės ekstrakcijos metu, panaudojant kombinuotų chelatinių rūgščių tirpalą buvo siekiama pašalinti Pb, Cu, Zn, kurių koncentracija du kartus viršijo leistinas ribines vertes, nustatytas Lietuvos higienos normoje HN 60:2015, tiriamajame dirvožemyje. Sunkieji metalai pasirinkti atsižvelgiant į žemės ūkio paskirties plotuose dažniausiai pasitaikančią konkrečių (Pb, Cu, Zn) sunkiųjų metalų taršą, kuri dažniausiai pasireiškia dėl nesaikingo tręšiamųjų produktų, augalų apsaugos produktų panaudojimo.

Eksperimentiniam tyrimui pasirinktas smėlio tipo dirvožemis. Dažniausia smėlio sudedamoji dalis yra silicio dioksidas (SiO_2), dažniausiai kvarco pavidalo. Smėlyje ir nuosėdose taip pat vyrauja kiti mineralai, pavyzdžiui, feldšpatas, molis ir karbonatiniai mineralai, taip pat natūraliai randama ir sunkiųjų metalų. Smėlis pasižymi mažesne vandens sulaikymo geba bei organinės medžiagos kiekiu, todėl SM iš smėlingų dirvožemių yra lengviau pašalinti. Šis dirvožemio tipas, pagal granulimetrinę sudėtį, labiausiai paplitęs Lietuvoje.

2.1. Prietaisai

Tyrimė naudoti prietaisai ir priemonės:

- 1) sietai (akučių dydis 2,0 mm, 0,9 mm, 0,63 mm, 0,2 mm);
- 2) rentgeno fluorescencinis analizatorius (*SciAps X-200*);
- 3) džiovavimo spinta;
- 4) Vibracinis sijotuvus (*Retsch AS 200*);
- 5) porcelianinės lėkštelės;
- 6) grūstuvus;
- 7) magnetinė maišyklė (*Heidolph MR 1000*);
- 8) pH-metras (*Mettler Toledo*);
- 9) analitinės svarstyklės (*Kern PCB M Memory*, padalos vertė 0,01 g);
- 10) mufelinė krosnis;
- 11) stiklinis grūstuvus;
- 12) kastuvus;
- 13) piltuvus;
- 14) semtuvus;
- 15) vakuuminė sistema;
- 16) plastikinis kibiras su dangčiu;
- 17) matavimo kolbos, stiklinės (50 ml, 100 ml, 200 ml);
- 18) pipetės (10 ml);
- 19) 0,45 μm membraniniai filtrai;
- 20) cilindrinis mėgintuvėlis (100 ml);
- 21) plokščiadugnės kolbos (10 ml, 100 ml);
- 22) matavimo kolbos (50 ml, 100 ml);
- 23) užsukami stikliniai buteliai (100, 500 ml).

2.2. Reagentai

Tyrime naudoti cheminiai reagentai ir tirpalai:

- 1) Vyno rūgštis (0,1, 0,2, 0,5 M);
- 2) EDTMP (0,1, 0,2, 0,5 M);
- 3) NTA (0,1, 0,2, 0,5 M);
- 4) Pb, Zn, Cu (2 % HNO₃) standartiniai druskų tirpalai;
- 5) 100 ml 0,1 N HNO₃;
- 6) 100 ml 0,1 N NaOH;
- 7) 1 M KCl;
- 8) dejonizuotas vanduo, atitinkantis LST EN ISO 3696:1996 standarto kokybės reikalavimus.

2.3. Dirvožemio mėginių ėmimas, transportavimas ir laikymas

Dirvožemio mėginių paėmimas reglamentuojamas LST ISO 10381-3:2003 standarte. Dirvožemio mėginiai imami sistemingai – tinklelio principu, plastikiniu kastuvu. Mėginiai paimti iš paviršinio dirvožemio 0–10 cm gylio ir 10–20 cm gylio sluoksnio, nes sunkieji metalai dėl tirpumo ir judrumo gali migruoti į gilesnius dirvožemio sluoksnius. Iš dirvožemio mėginių pašalinami stambesni dariniai – akmenys, augalų dalys ir kitos priemaišos. Norint pasiekti dirvožemio mėginių homogenizaciją, mėginiai iš pradžių beriami į bendrąją talpą – plastmasinę talpą. Talpos dydis – 15 l. Dirvožemio mėginiai nedelsiant transportuojami į laboratoriją, kad neįvyktų žymūs biologiniai pokyčiai ir laikomi vėsioje aplinkoje (5–10 °C temperatūroje), laboratorijoje.



2.1 pav. Dirvožemio mėginių paėmimo vieta

Dirvožemio mėginiai paimti 2022 metų rugsėjo 24 d. iš žemės ūkio paskirties vietos (šalia, 20 metrų spinduliu, vykdoma gyvulininkystės ir augalininkystės veikla), Gėlučių vs. 1, Kelmės raj. (koordinatės 55.74477, 22.98341) (2.1 pav.). Dirvožemio mėginiai paimti iš skirtingų 15 vietų, po 718 g dirvožemio, maždaug kas 10 metrų. Bendras dirvožemio mėginio svoris siekė 10,8 kg.

Dirvožemis buvo patalpintas į plastikinį sandarų kibirą, kuris buvo nugabentas į laboratoriją 2022 metų rugsėjo 27 dieną. Nedelsiant, bet ne vėliau kaip per 2 dienas, buvo

pradėti dirvožemio fizikinių ir cheminių savybių tyrimai. Dirvožemio mėginiai laboratorijoje buvo išdžiovinami vėdinamojoje patalpoje ir džiovintame krosnyje, neviršijant 38 °C temperatūros, kad neįvyktų stiprūs fizikiniai ir cheminiai dirvožemio mėginio pokyčiai (2.2 pav.).



2.2 pav. Dirvožemio džiovinimas džiovintame krosnyje

Po dirvožemio džiovintame spintoje, atliktas jo sijosimas per 3 sietus – 2,0 mm, 0,9 mm ir 0,2 mm. 0,9 mm dirvožemio agregatai buvo naudojami dirvožemio tankio ir struktūros identifikavimui, o mažesni nei 0,2 mm dirvožemio agregatai – XRF metodui, nustatyti SM koncentraciją dirvožemyje.

2.4. Dirvožemio parametrų nustatymas

Po džiovintame dirvožemis buvo išsijotas per 0,9 mm sieta ir homogenizuotas. Ištirti šie dirvožemio parametrai:

1. pH;
2. piltnis dirvožemio tankis, mg/m^3 ;
3. organinės medžiagos kiekis, %;
4. organinės anglies kiekis, %;
5. dirvožemio tipas ir granulometrinės sudėtis (smėlis, dulkės, molis), %.

Dirvožemio pH nustatymas. Dirvožemiai gali būti rūgštūs, neutralūs arba šarminiai. Dirvožemio ekstrakcijos metodo metu kinta dirvožemio pH, o tai turi įtakos dirvožemio cheminės ekstrakcijos efektyvumui. Tam tikros pH vertės turi įtakos sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumui, nes keičiasi jonų koncentraciją skystoje fazėje ir adsorbcijos bei desorbcijos ypatumai, jonų mainų procesai ir pakartotinės adsorbcijos mechanizmai, susiję su naujais susidariusiais chelatiniais kompleksais. Mažesnis pH prisideda prie geresnio dirvožemio plovimo efektyvumo, nes H^+ jonų kiekis skatina metalų jonų disociaciją. Redukcijos-oksidacijos potencialas taip pat daro įtaką metalų judrumui, darydamas įtaką SM judrumui ir cheminėms formoms. Kai potencialas mažas, dauguma sunkiųjų metalų, pavyzdžiui, Pb ir Cu, egzistuoja labai judrioje formoje, kai potencialas didelis – judrumas menkas. Dirvožemio pH nustatymas atliekamas naudojant pH-metrą.

Dirvožemio pH matavimas atliktas vadovaujantis Lietuvos standarte „Dirvožemis, apdorotos biologinės atliekos ir dumblas. pH nustatymas“ nustatytais metodais (LST EN ISO 10390:2021). Vadovaujantis LST EN ISO 10390:2021 standartu pH matavimas atliktas 1:5 santykiu (dirvožemio kiekis – 1 M KCl suspensijoje). Dirvožemio mėginiai paruošiami juos

išsijojus per 0,9 mm dydžio sietą. Dirvožemio 5 g mėginiai ir 25 ml 1 M KCl supilami į stiklinius užsukamus 50 ml butelius. Užsukami buteliai įstatomi į mėginių kratytuvą ir maišomi 30 min. ± 5 min. Po nusistovėjimo, per 0,45 µm filtrą, atskiriamas tirpalas nuo dirvožemio grūdelių. pH-metru išmatuojamos suspensijos pH vertės.

Prieš atliekant pH matavimus – būtinas pH-metro kalibravimas. Kalibravimui pasirenkami skirtingi buferiniai tirpalai su skirtingomis pH vertėmis – 4,0 ir 7,0. Kalibravimas atliekamas tol, kol pH-metro rodmenys sutaps su pasirinktų buferinių tirpalų pH reikšmėmis, leistinių paklaidų ribose.

Dirvožemio tankio nustatymas. Dirvožemio tankio nustatymui naudojamas tūrinio cilindro metodas, kuris pagrįstas LST EN ISO 14688-1:2017. Bendras dirvožemio tūris apskaičiuojamas kaip vidinis cilindro tūris. Dirvožemio mėginiai džiovinami 105 °C temperatūroje, 2 dienas, išsijojami per 2 mm sietą ir beriami į 100 ml cilindrinį mėgintuvėlį pilnai, iki 100 ml ribos. Dirvožemio paviršius mėgintuvėlyje sulyginamas ir vėliau išmatuojama sauso dirvožemio mėginio masė ir apskaičiuojamas dirvožemio tankis, pagal formulę (AL-SHAMMARY et al., 2018):

$$\rho_b(g/ml) = \frac{M_s}{V_s} \quad (2.1)$$

kur:

ρ_b – dirvožemio tankis, g/ml;

M_s – sausos medžiagos masė, g;

V_s – sauso dirvožemio mėginio tūris, l.

Dirvožemio tipo ir granulometrinės sudėties nustatymas. Dirvožemio tekstūrą lemia jame esančių mineralinių dalelių dydis. Labai šiurkštus ir šiurkštus mineralinis dirvožemis identifikuojamas pagal dalelių dydžio frakcijas. Smulkus dirvožemis identifikuojamas pagal dirvožemio plastiškumą, nepaisant to, kad šiems dirvožemiams taip pat nustatyti dalelių dydžiai. Smėlis, dumblas ir molis – dirvožemio mineralinės dalelės susidaro iš uolienu, kurias per tūkstančius metų suskaldė klimato ir aplinkos sąlygos (lietus, ledynai, vėjas, upės, gyvūnai ir kt.). Yra šeši pagrindiniai dirvožemio tipai – molis, smėlis, dulkės, durpės, kreida, priemolis. Dirvožemio tipas nustatomas remiantis Lietuvoje galiojančius LST EN ISO 14688-1:2017 bei LST EN ISO 17892-4:2017 standartais. 2.1 lentelėje pateikiami atitinkamų dalelių diapazonai.

2.1 lentelė. Dirvožemio frakcijų dalelių dydžiai (LST EN ISO 14688-1:2017)

Grunto grupės	Frakcijų dydžiai	Dalelių dydžiai, mm
Labai rūpus gruntas	Didieji rieduliai	> 630
	Rieduliai	> 200 iki ≤ 630
	Smulkieji rieduliai	> 63 iki ≤ 200
Rūpusis gruntas	Žvyras	> 2,0 iki ≤ 63
	Rūpusis žvyras	> 20 iki ≤ 63
	Vidutinio rūpumo žvyras	> 6,3 iki ≤ 20
	Smulkusis žvyras	> 2,0 iki ≤ 6,3
	Smėlis	> 0,063 iki ≤ 2,0
	Rūpusis smėlis	> 0,63 iki ≤ 2,0
	Vidutinio rūpumo smėlis	> 0,20 iki ≤ 0,63
	Smulkusis smėlis	> 0,063 iki ≤ 0,20
	Dulkės	> 0,002 iki ≤ 0,063
Smulkusis gruntas	Rūpios dulkės	> 0,02 iki ≤ 0,063
	Vidutinio rūpumo dulkės	> 0,0063 iki ≤ 0,02
	Smulkio dulkės	> 0,002 iki ≤ 0,0063
	Molis	≤ 0,002

Dirvožemio tipas nustatomas sijoavimo metodu. Sijoavimo metodas taikomas, kai dirvožemio dalelės yra stambesnės nei 63 µm dydžio. Naudojamo dirvožemio mėginio masė nustatoma 0,1 g arba 0,1 % masės tikslumu, atsižvelgiant į tai, kuri vertė didesnė. Dirvožemio mėginiai turi būti atskirti nuo stambaus žvyro, akmenų bei kitų priemaišų, kad būtų išvengta sieto perkrovos. Šiam pradiniam atskyrimui rekomenduojamas 20 mm ar mažesnis sietas, nes tai yra riba tarp vidutinio ir stambaus žvyro. Didžiausias dirvožemio dalelių skersmuo, neįskaitant bet kokių atskirų stambesnių dirvožemio dalelių, lemia sijoavimo mėginio kiekį. Rekomenduojama mažiausia sijoavimo masė pateikiama 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Rekomenduojama dirvožemio mėginio masė pagal dirvožemio dalelių dydį (LST EN ISO 14688-1:2017)

Dirvožemio dalelių diametras, mm	Rekomenduojama dirvožemio mėginio masė, g
<2,0	100
2,0	100
6,3	300
10	500
20	2 000
37,5	14 000
63	40 000

Išdžiovintas dirvožemio mėginys sijoamas per 2,0 mm ir 0,063 mm sietų rinkinį, panaudojant vibracinį sijotuvą. Dirvožemio mėginio masė – 100 g. Dirvožemio masės pasirinkimą lėmė dirvožemio dalelių dydis – nustatyta, jog jos buvo lygios arba mažesnės nei 2 mm dydžio. Sijoavimo trukmė – 10 min. Po sijoavimo per skirtingus sietus, skirtingos dirvožemio dalelės pasveriamos. Dirvožemio dalelių masė negali viršyti leistinos dirvožemio masės, nustatytos LST EN ISO 14688-1:2017 (2.3 lentelė).

2.3 lentelė. Didžiausia liekamoji dirvožemio dalelių masė ant sietų (LST EN ISO 14688-1:2017)

Sietų akučių dydis, mm	Didžiausia dirvožemio mėginio masė ant sieto, g (sieto diametras 200 mm)
0,063	40
0,2	70
0,63	125
2	220

Išsijotų dalelių kiekis procentine dalimi, skaičiuojamas pagal 2.2 formulę:

$$f_n = 100 \% - \left(\frac{m_1+m_2}{m} \times 100 \% \right), \% \quad (2.2)$$

čia:

m₁ – per 0,063 mm sietą prasijotų dalelių masė, g;

m₂ – per 2 mm sietą prasijotų dalelių masė, g;

m – sausojo dirvožemio mėginio visa masė, g.

Organinės medžiagos kiekio nustatymas. Dirvožemio organinė medžiaga (SOM) teikia daug naudingų dirvožemio ekosistemai funkcijų, tačiau dauguma sunkiųjų metalų surišami organinės medžiagos. Organinės medžiagos, humuso, kiekybinis nustatymas yra reikšmingas organinės anglies nustatymo atžvilgiu. Organinės medžiagos kiekis nustatomas naudojant EN ISO 15935 standartą. Dirvožemio mėginiai iš pradžių džiovunami iki pastovios tiriamojo dirvožemio masės, nustatoma dirvožemio masė po džiovinimo. Atlikus dirvožemio mėginio džiovinimą ir identifikavus jo masę, mėginiai kaitinami mufelinėje krosnyje 2 val., 550 °C temperatūroje. Po kaitinamojo etapo dirvožemio mėginys pasveriamas, o organinės

medžiagos kiekis apskaičiuojamas pagal masės skirtumą. Organinės medžiagos kiekis, po deginimo etapo apskaičiuojamas pagal 2.3 formulę:

$$SOM = \frac{m_2}{m} \cdot 100, \% \quad (2.3)$$

kur:

m – dirvožemio pirminė masė, g;

m₂ – dirvožemio masės pokytis po deginimo 550± 25 °C temperatūroje, g;

SOM – organinės medžiagos kiekis, %.

Organinės anglies nustatymas. Bendroji anglis dirvožemyje yra kelių formų – organinė, elementinė ir neorganinė (karbonatų ir bikarbonatų). Apie 58 % organinės medžiagos sudaro organinė anglis.

Organinės anglies kiekis dirvožemyje nustatomas naudojant ISO 10694:1995 standartą (išskyrus p. 7a, 7.2, 8.2) pateiktą sauso deginimo metodą. Pasveriamas išdžiovinto dirvožemio kiekis (apie 500 g) suberiamas į keramikinį tiglą, įpilama druskos rūgštis (HCl 4 M) ir sumaišoma. Druskos rūgštis kiekis priklauso nuo pasvertos tiriamosios dirvožemio dalies ir karbonatų kiekio dirvožemyje. Visais atvejais druskos rūgštis įpilama daugiau nei apskaičiuota, darant prielaidą, jog tiriamojo dirvožemio mėginyje yra 100 % karbonatų. Dirvožemio ir rūgštis suspensija paliekama 4 h, vėliau dirvožemio mėginys džiovinamas 60 – 70 °C temperatūroje. Sauso deginimo metode naudojami analizatoriai. Organinės anglies kiekis dirvožemyje nustatomas deginimo metu išsiskyrus CO₂, sudeginus deguonies srovėje mėginį.

2.5. Rentgeno fluorescencinės spektrometrijos metodas (XRF)

Rentgeno fluorescencinės spektrometrijos metodas (XRF) – tai nedestruktyvus analizės metodas, naudojamas medžiagų elementinei sudėčiai nustatyti. XRF analizatoriai nustato mėginio cheminę sudėtį matuodami fluorescencinius (arba antrinius) rentgeno spindulius, kuriuos skleidžia mėginys, sužadintas pirminio rentgeno spindulių šaltinio. RFS skleidžia pirminius spindulius tam tikru intensyvu. Kiekvienas mėginyje esantis cheminis elementas skleidžia fluorescencinių rentgeno spindulių rinkinį ("pirštų antspaudą", antrinius spindulius), kuris yra unikalus tam konkrečiam cheminiam elementui. Antrinė spinduliuotė, pagal kurią galima identifikuoti cheminį elementą, atsiranda, kai pirminiai rentgeno spinduliai viršija cheminio elemento elektronų energijos adsorbcijos ribą. Tokiu atveju cheminis elementas išspinduliuoja vieną ar kelis elektronus. Be to, fluorescencinių rentgeno spindulių intensyvumas yra proporcingas cheminių elementų koncentracijai mėginyje, remiantis intensyvumu galima atlikti kiekybinę analizę (Choi et al., 2023).

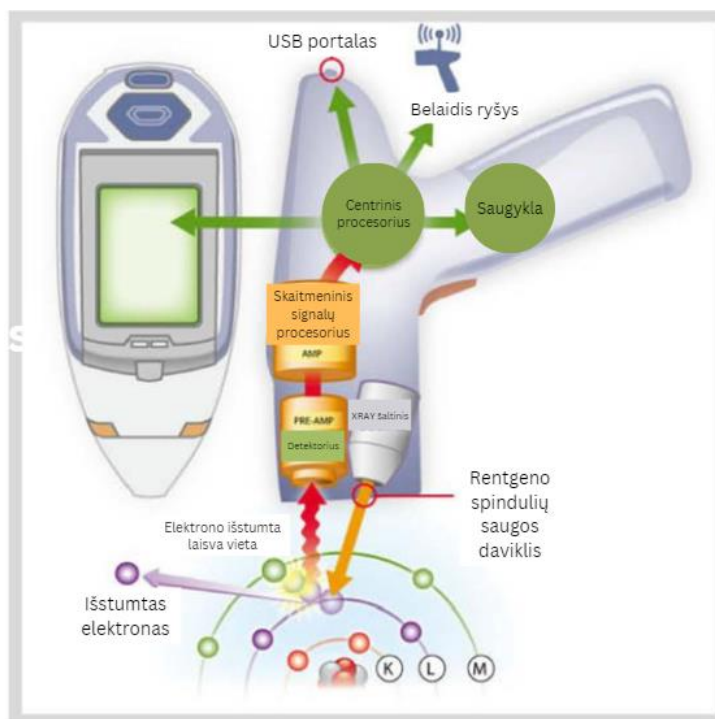
Nešiojamoji rentgeno spindulių fluorescencinė spektrometrija leidžia identifikuoti ir kiekybiškai nustatyti periodinės elementų lentelės elementus nuo Mg iki U. Veikimo principas pagrįstas mėginio atomų sužadinimu didelės energijos rentgeno spinduliais, o po to – spinduliavimu. Taip pat pagrįstas tam tikros energijos charakteringų fotonų, gerai koreliuojančių tarpusavyje, spinduliavimu, su kiekvieno cheminio elemento atominiu skaičiumi (Streli et al., 2017). Fluorescencinė energija yra lygi energijos skirtumui tarp dviejų elektrinių apvalkalų. Todėl šios spinduliuotės energija yra būdinga atomui ir parodo, koks atomas yra analizuojamame mėginyje.

Pirminiai rentgeno spinduliai krinta į mėginį, todėl atomas sugeria krintantį rentgeno fotoną, jei jo energija yra didesnė už apvalkalo elektrono surišimo energiją. Dėl krintančių fotonų sugerties išsiskiria apvalkalo elektronas (dar vadinamas fotoelektronu) ir atomas yra sužadintoje būsenoje. Šiuolaikiniuose nešiojamuosiuose prietaisuose pirminė rentgeno spinduliuotė generuojama vakuuminiame vamzdyje, kuriame yra katodas (2.3 pav.). Aukšta

20–60 kV įtampa pagreitina elektronus judančius link metalinio (pavyzdžiui, Ag, Rh, Ta, Au, W ir kt.) taikinio anodo. Elektronams susidūrus su metaliniu taikiniu, susidaro rentgeno spinduliai, atitinkantys taikinio atomų K ir L linijų fluorescenciją ir mažesnio intensyvumo vientisumą (López-Núñez, 2022).

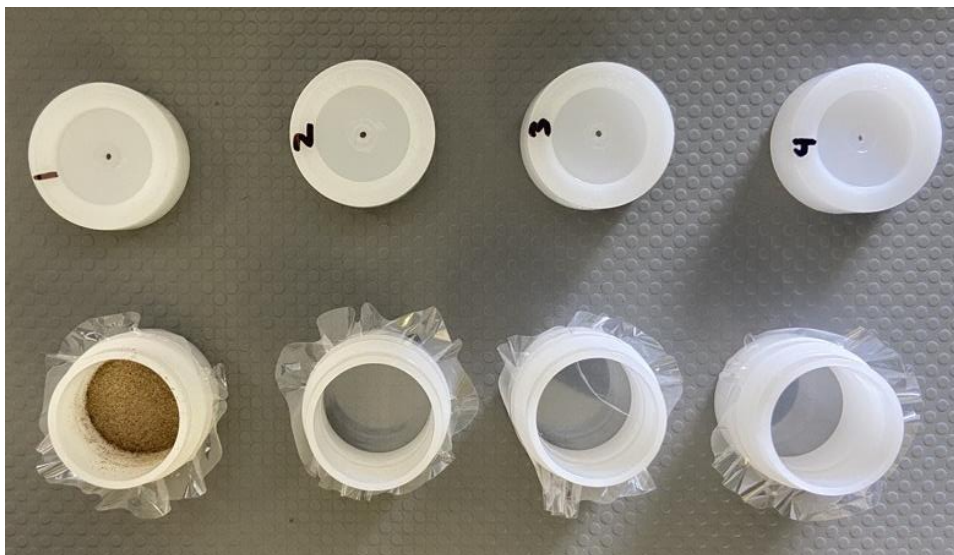
Kadangi mėginyje yra daug atomų, jis skleidžia skirtingos energijos rentgeno spindulius. Energijos dispersinio XRF prietaisuose fluorescencinę spinduliuotę surenka puslaidininkinis detektorius. Rentgeno spinduliai detektoriuje sukuria signalus, kurie priklauso nuo įeinančios spinduliuotės energijos. Signalai surenkami daugiakanaliame analizatoriuje. Šis procesas apdoroja kiekvieną rentgeno spinduliuotę po vieną labai greitai. Šiuolaikinio XRF prietaiso detektorius gali apdoroti 1 milijoną skaičiavimų per sekundę, todėl tai yra beveik vienalaikis matavimas. Net ir per trumpą matavimo laiką spektras gali suteikti pakankamai informacijos, kad būtų galima apskaičiuoti intensyvumą, kuris gali būti naudojamas tiriamo mėginio sudėčiai nustatyti. Naudojant ilgesnį matavimo laiką, galima tiksliau nustatyti tiriamuosius cheminius elementus, padidėja tikslumas ir pagerėja smailės ir fono santykis, todėl pagerėja aptikimo ribos (ThermoFisher, 2020). Metodo jautrumas arba apatinė aptikimo riba priklauso nuo kelių veiksnių: naudojamo detektoriaus tipo, sužadinimo šaltinio tipo, sužadinimo šaltinio stiprumo, skaičiavimo laiko, naudojamo mėginio apšvitinti, fizinio matricos poveikio, cheminio matricos poveikio, tarpelementinių spektrinių trukdžių (López-Núñez, 2022).

Mėginiai XRF (*SciAps X-200*) tiriami 30–600 sekundžių laiko intervale, kurio metu gaunamos tikslūs sunkiųjų metalų kiekiai dirvožemyje. Kuo ilgesnis tyrimo laikas, tuo tiksliau nustatomos sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje. Šių tyrimų tikslumui įtakos turi mėginio paruošimo kokybė, dirvožemio dalelių dydis, drėgmės kiekis, organinės medžiagos kiekis mėginyje ir kiti parametrai. Siekiant gauti tikslią sunkiųjų metalų koncentraciją, svarbu griežtai laikytis XRF nustatytos mėginio tyrimo metodikos. Rengeno fluorescensinis spektrometras nustato foninę sunkiųjų metalų koncentraciją, esančią dirvožemio mėginyje, todėl siekiant nustatyti adsorbuotus metalus prie dalelių, dirvožemio mėginys turi būti sumaišomas su dejonizuotu vandeniu, kad būtų pašalinti judriosios formos metalai, esantys mėginyje.



2.3 pav. Nešiojamojo XRF prietaiso funkcinė schema (López-Núñez, 2022)

Prieš atliekant sunkiųjų metalų kiekio (mg/kg) dirvožemyje matavimus, dirvožemio mėginiai turi būti homogenizuoti, ir išsijoti – dalelės turi būti ne didesnės kaip 0,25 mm. Išdžiovinti dirvožemio mėginiai, 0,2 mm dydžio, talpinami į plastikines kapsules po 4 g, kurie uždengiami pakankamai plona apsaugine plastikine plėvele (2.4 pav). Sunkiųjų metalų koncentracijų rodiklių nustatymo matavimai atliekami tris kartus, panaudojant 3 skirtingus dirvožemio mėginius, paimtus iš bendrojo dirvožemio mėginio, išvalyto skirtingomis chelatinio junginio koncentracijoms bei taikant skirtingus ekstrakcijos laikus.



2.4 pav. Mėginių paruošimas sunkiųjų metalų koncentracijos rodiklių nustatymui dirvožemyje, XRF metodu

Plona plėvelė tarp mėginio ir rentgeno spindulių detektoriaus gali silpninti arba išsklaidyti fluorescencijos signalus. Plonos plėvelės šiek tiek susilpnina mažos energijos fluorescencijos signalus iš lengvų elementų, pavyzdžiui, Al, tačiau sunkesniems elementams daro nežymų susilpninimo poveikį. Storesnių apsauginių barjerų, pavyzdžiui, plastikinių maišelių, naudojimas gali turėti didelį poveikį lengvesnių elementų matavimams (López-Núñez, 2022).

Matavimas atliekamas tiesiai ant prietaiso daviklio nosies. Spektrometras mėginiuose nustato bendrąją sunkiųjų metalų koncentraciją, todėl siekiant nustatyti tik prie dirvožemio frakcijos prisijungusius metalus, mėginys turi būti praplaunamas dejonizuotu vandeniu (pašalinami judrios formos sunkieji metalai). Nustatomas optimalus tyrimo laikas – 60 s. Laikantis nustatytų XRF metodinių nurodymų galima gauti tikslią sunkiųjų metalų koncentraciją.

2.6. Dirvožemio mėginių paruošimas sunkiųjų metalų nustatymui

Dirvožemio mėginiai laboratorijoje sumaišomi su 5 l dejonizuoto vandens. Maišymas vyksta skiedinio maišykle 30 min, siekiant homogenizuoti mėginį, kad sunkieji metalai tolygiai pasiskirstytų visame dirvožemio mėginio tūryje. Išmaišytas dirvožemis filtruojamas per 0,45 µm filtrą, siekiant atskirti dirvožemio dalį nuo susidariusio tirpalo. Dirvožemio pH nustatomas pH-metru. Išfiltruotas dirvožemio mėginys džiovinamas džiovinimo spintoje, 4 valandas, 38 °C temperatūroje. Smulkiausia frakcija, 0,2 mm naudojama XRF metodui, siekiant nustatyti foninę sunkiųjų metalų koncentraciją dirvožemio mėginyje.

2.7. Dirvožemio užteršimas sunkiaisiais metalais

Dirvožemio mėginiai užteršiami identifikuotu (žinoma SM druskos koncentracija tirpale) sunkiųjų metalų druskos tirpalu, kad koncentracija dirvožemio mėginyje bent 2 kartus viršytų ribines vertes, nustatytas HN 60:2015, atsižvelgiant į jau nustatytą pradinę foninę koncentraciją.

Dirvožemio 300 g svorio mėginiai suberiami į 8 stiklinius (2.5 pav.) butelius ir užteršiami SM druskų tirpalais, kurie buvo paruošti ištirpinus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ druskas dejonizuotame vandenyje. Druskų tirpalo kiekis, 300 g dirvožemio užteršimui, siekė 0,5 l. Bendras užteršiamo dirvožemio kiekis – 2,4 kg.



2.5 pav. Dirvožemio mėginių paruošimas sunkiųjų metalų įterpimui

SM įterpiamas kiekis priklauso nuo SM ir SM druskos molinės masės. Įterpiamo metalo minimalus kiekis, apskaičiuojamas pagal 2.4 formulę:

$$M = \frac{D \times 0,001 \times A \times G}{B} \quad (2.4)$$

kur:

M – įterpiamo metalo druskos kiekis, g;

D – įterpiamo metalo ribinė vertė, g;

G – sunkiojo metalo viršijančio ribinę vertę kartai;

B – įterpiamo metalo molinė masė, g/mol;

A – metalo druskos molinė masė, g/mol.

Įterpiamos druskos kiekis buvo parinktas pagal metalo bei metalo druskos molinių masių santykį ir įvertinus siekiamą SM koncentraciją dirvožemio mėginiuose po užteršimo. Metalų druskos ir jų metalų molinės koncentracijos pateikiamos 2.3. lentelėje.

2.3 lentelė. Metalų druskos ir jų metalų molinė koncentracija

	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Pb	Zn	Cu
Molinė masė	331,21 g/mol	297,409 g/mol	241,546 g/mol	207,2 g/mol	65,409 g/mol	63,546 g/mol

Kad dirvožemyje teoriškai 2 kartus sunkieji metalai viršytų nustatytas ribines vertes, apskaičiuoti sunkiųjų metalų druskų kiekiai (1000 g), įterpiami į dirvožemio mėginius:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 1,4 g;
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,64 g;

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 11,4 g.

Teoriniai SM druskų įterpimo kiekiai apskaičiuoti 1 kg (jeigu metalai išlieka dirvožemyje ir neišsiplauna), kad dirvožemyje įterpti SM viršytų 2 kartus ribines vertes, nustatytas HN 60:2015. Įterpus į dirvožemio mėginį žinomos SM koncentracijos tirpalą, dirvožemio mėginiai maišomi 15 minučių, kad SM jonai tolygiai pasiskirstytų dirvožemio mėginyje. Po maišymo dirvožemio mėginiai filtruojami per 0,45 μm filtrą (2.6 pav.). Dirvožemio mėginiai sumaišomi bendroje talpoje. Dirvožemio atskyrimas nuo druskų tirpalo atliekamas tam, kad būtų pašalinti judriosios formos sunkieji metalai. Ekstrakcijos metu siekiama pašalinti nejudrios formos (mobilizuotus dirvožemio agregatuose ir neišplaunamus natūraliomis sąlygomis) pasirinktus sunkiuosius metalus iš dirvožemio.

Išfiltruoto dirvožemio mėginiai džiovinami džiovinimo spintoje 50 °C temperatūroje, 12 valandų. Po dirvožemio užteršimo svarbu, jog likutinis metalų kiekis sausame dirvožemyje ribines vertes viršytų bent 2 kartus.



2.6 pav. Dirvožemio kelių mėginių atskyrimas nuo tirpalo filtruojant

Numatomas dirvožemio užteršimo SM kiekis dirvožemio mėginiuose pateiktas 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė. HN 60:2015 sunkiųjų metalų nustatytos ribinės vertės ir siekiama SM koncentracija 300 g dirvožemio mėginyje bei įterpiama druskų koncentracija

Sunkusis metalas	Ribinė vertė, mg/kg sausosios medžiagos, vadovaujantis HN 60:2015	Siekiama SM koncentracija 1 kg dirvožemio mėginyje, mg/kg	Įterpiamas metalo druskos kiekis, g	Maksimali (teorinė) galima koncentracija 300 g dirvožemio mėginyje, mg/kg
Cinkas (Zn)	300	1500	11,4	5000
Varis (Cu)	75	375	2,4	1250
Švinas (Pb)	80	400	0,64	1333

Iš skirtingų dirvožemio vietų paimami 5 dirvožemio mėginiai, po 30 g, kurie džiovinami ir ruošiami SM koncentracijų rodiklių nustatymui, XRF metodu. Jei nustatytos po užteršimo sunkiųjų metalų koncentracija 5 mėginiuose sutampa (95 % patikimumu), dirvožemio mėginiai bendroje talpoje džiovinami džiovinimo spintoje 38 °C temperatūroje 10 val., vėliau laikomi kambario temperatūroje. Apskaičiuojama dirvožemio adsorbcinė geba

kiekvienam metalui – kiek metalo buvo įterpta ir koks metalo kiekis liko dirvožemyje, pagal 2.5 formulę:

$$Q_e = \frac{C_2 - C_1}{m \cdot V} \quad (2.5)$$

kur:

Q_e – adsorbcijos talpa, mg/kg;

C_1 – pradinė metalo koncentracija dirvožemyje;

C_2 – metalo koncentracija po užteršimo, mg/kg;

m – dirvožemio masė, g;

V – tirpalo tūris, l.

Vėliau dirvožemio mėginiai paruošiami XRF metodui, siekiant nustatyti tikslią SM koncentraciją dirvožemyje.

2.8. Cheminės ekstrakcijos metodas

Ekstrakcijos metu iš užteršto dirvožemio siekiama pašalinti nejudrios formos sunkiuosius metalus, nes metalai susijungę su dirvožemio dalelėmis yra nejudrios formos, sunkiai pašalinami iš dirvožemio, kol terpė nėra rūgštinė. Užterštų vietų dirvožemiai gali būti paveikti kelių sunkiųjų metalų, kurių koncentracijos rodikliai viršija leistinas ribines vertes, todėl vieno chelatinio junginio panaudojimas negali būti veiksmingas kelių sunkiųjų metalų taršos atžvilgiu. Vis dėlto dėl vis didėjančių aplinkosaugos problemų, esant didelei SM koncentracijai ir dėl sudėtingų dirvožemyje esančių komponentų, pavyzdžiui, katijoninių (Cu, Pb ir Zn) ir anijoninių metalų (As ir Cr) koegzistencijos, būtini neatidėliotini sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio sprendimai. Šiuo atžvilgiu pastaruoju metu vis daugiau dėmesio skiriama sudėtiniais / kompleksiniams sunkiųjų metalų ekstrakcijos metodams.

Tyrimė remtasi D. Yano tyrimų metodika taikant kombinuotus chelatininius junginius (sintetinės kilmės organinė rūgštis ir natūralios kilmės organinė rūgštis) sunkiųjų metalų iš dirvožemio ekstrakcijai (Yan et al., 2021). Tai pat atliekama SM ekstrakcija iš dirvožemio nemaissant skirtingų chelatininių junginių, siekiant nustatyti ir palyginti ekstrakcijos efektyvumą, naudojant kombinuotus ir nekombinuotus organinės kilmės chelatininius junginius. Tyrimų metu palaikant pastovią kambario temperatūrą ($20,5 \pm 3$ °C) nustatomos tinkamiausios ekstrakcijos sąlygos, atsižvelgiant į chelatinio junginio tipą, koncentraciją ir ekstrakcijos laiką (lentelė 2.5).

2.5 lentelė. Ekstrakcijos tyrimo eiga, naudojant chelatininius junginius cheminei ekstrakcijai

Chelatinis junginys	Koncentracija, mol/l	pH	Temperatūra	Ekstrakcijos laikas, min
NTA	0,1, 0,2, 0,5	3	20,5 ± 2 °C	10, 30, 60
EDTMP				
NTA ir vyno rūgštis	0,1:0,1, 0,1:0,2; 0,2:0,2, 0,2:0,5, 0,5:0,5			
EDTMP ir vyno rūgštis				

Įvertinama sunkiųjų metalų ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo chelatinio junginio tipo, koncentracijos ir ekstrakcijos laiko. Pasirinkta pastovi pH 3 reikšmė. Pagal prieš tai atliktus mokslinius tyrimus pasirinkus pH 3, nustatyta, jog organinės rūgšties funkcinėmis grupėmis, pavyzdžiui, –COOH ir vienos jungties –OH, gali lengvai surišti sunkiuosius metalus ir pasiekti didelį ekstrakcijos efektyvumą (Cheng et al., 2020).

Ekstrakcijos laikai (10, 30 ir 60 min) pasirinkti vadovaujantis Yano eksperimentinių tyrimų pateiktomis rekomendacijos ir išvados. Nustatyta, jog atliekant ilgesnę nei 60 min ekstrakciją, panaudojant chelatinis junginius, sunkieji metalų kiekiai išlieka pastovūs ir ekstrakcijos efektyvumas nekinta. Ekstrakcijos procesas pakartojamas kelis kartus (Yan, 2021).

Po sunkiųjų metalų šalinimo iš dirvožemio ekstrakcijos, sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje nustatytos naudojant rengenų fluorescencinį spektrometrą (SciAps X-200).

Sunkiųjų metalų ekstrakcijai iš dirvožemio naudojami skirtingų chelatinis junginių koncentracijos rodiklių tirpalai. Ekstrakcijai paruošiami dirvožemio mėginiai, kurių svoris – 15 g. Dirvožemio mėginio ir ekstrahento santykis 1:2 (15 g dirvožemio mėginio ir 30 ml tirpalo). pH reikšmės mėginyje koreguojamas 0,1 N NaOH arba 0,1 N HNO₃ tirpalais. Dirvožemio mėginiai (15 g) įberiami į užsukamus 100 ml buteliukus bei pilama koncentruotos rūgšties tirpalas / suspensija (30 ml). Eksperimentui panaudoti rūgščių tirpalai ir jų koncentracijos rodikliai pateiktos 2.6 lentelėje.

Šiame tyrime svarbu cheminio junginio tipas, koncentracija ir ekstrakcijos laikas, todėl kiti parametrai (pH ir maišymo intensyvumas) išlieka tokie patys. Temperatūra lieka pastovi. Parenkamas vienodas maišymo intensyvumas (700 apsisukimų per minutę), maišymo (ekstrakcijos) laikai – 10, 30 ir 60 min. Po maišymo tirpalas atskiriamas nuo dirvožemio filtruojant per 0,45 µm filtrą, panaudojant vakuuminę sistemą. Dirvožemis, likęs ant filtro, paliekamas išdžiūti, kambario temperatūroje, 14 valandų. Vėliau išdžiovintas iki sausos masės dirvožemio mėginys susmulkinamas, išsijojamas per 0,2 mm sietą ir tiriamas XRF metodu.

2.6 lentelė. Ekstrakcijos metodui naudojamų chelatinis junginių kiekiai ruošiant chelatinis junginių tirpalus

Kiekiai	Rūgščių kiekiai, g	
	NTA	EDTMP
100 ml 0,1 M	1,9	4,3
100 ml 0,2 M	3,8	8,7
100 ml 0,5 M	9,5	21,8
Santykis	NTA : vyno rūgštis	EDTMP : vyno rūgštis
100 ml 0,1 M : 0,1 M	1,9 : 1,5	4,3 : 1,5
100 ml 0,1 M : 0,2 M	1,9 : 3	4,3 : 3
100 ml 0,2 M : 0,2 M	3,8 : 3	8,7 : 3
100 ml 0,2 M : 0,5 M	3,8 : 7,5	8,7 : 7,5
100 ml 0,5 M : 0,5 M	9,5 : 7,5	21,8 : 7,5
Reagento kiekis, g		
NTA (Mr = 191,14 g/mol)	36,1	
EDTMP (Mr = 436,13 g/mol)	82,6	
Vyno rūgštis (Mr = 150,087 g/mol)	45	

Gauti tyrimų rezultatai analizuojami, nustatomi dirvožemio mėginiuose esančių sunkiųjų metalų koncentracijos rodiklių pokyčiai, apskaičiuojamas ekstrakcijos efektyvumas, atsižvelgiant į cheminių reagentų tipą, koncentraciją ir ekstrakcijos laiką. Eksperimentiniame tyrime didžiausias dėmesys skiriamas ekstrakcijos efektyvumo rodikliams, pasiektiems naudojant kombinuotus chelatinis junginius. Ekstrakcijos efektyvumo rodikliai, kurie pasiekti panaudojant vieną sintetinės kilmės chelatinį junginį, naudojami palyginamajai analizei su kombinuotų chelatinis junginių panaudojimu ir gautais rezultatais.

2.9. Statistinis duomenų apdorojimo vertinimas

Atlikus kombinuotos ekstrakcijos efektyvumo skaičiavimus, atliekama kombinuoto ekstrakcijos parametro priklausomybė nuo rezultatų. Vertinama kaip cheminei ekstrakcijai, panaudojant kombinuotus chelatininius junginius, paveikė numatyti parametrai – chelatinio junginio tipas ir koncentracija, ekstrakcijos laikas. Įvertinamas ekstrakcijos efektyvumas priklausomai nuo parametrų. Ekstrakcijos efektyvumas pagal sunkiųjų metalų koncentraciją prieš ekstrakciją ir po jos, apskaičiuojamas naudojant 2.6 formulę:

$$E_{\text{efek.}} = \left(1 - \frac{SM_2}{SM_1}\right) \times 100\% \quad 2.6$$

kur:

$E_{\text{efek.}}$ – ekstrakcijos efektyvumas, %;

SM_1 – sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemio mėginyje prieš ekstrakciją (mg/kg);

SM_2 – sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemio mėginyje po ekstrakcijos (mg/kg).

Gauti, apdoroti duomenys ir rezultatų vidurkiai, standartiniai nuokrypiai apskaičiuojami su *Excel 2016* programa. Grafikų formavimui panaudota *SigmaPlot 15.0* programa.

Taip pat matematinio modeliavimo rezultatams gauti naudojama vienfaktorė dispersinė analizė (ANOVA), kuria skirtingi gauti duomenys sugrupuojami ir išreiškiamas gautų duomenų reikšmingumas. T kriterijus ($p < 0,05$) pritaikytas norint identifikuoti skirtumų tarp gautų rezultatų statistinį reikšmingumą.

II SKYRIAUS IŠVADOS

1. Dirvožemio mėginiai paimti 2022 m. rugsėjo 24 d. iš žemės ūkio paskirties vietos, vadovaujantis LST ISO 10381-3:2003 standarte nustatytais reikalavimais. Dirvožemio mėginiai imti iš skirtingų 15 vietų, mėginio svoris siekė – 10,8 kg. Dirvožemio mėginiai transportuoti į laboratoriją, išdžiovinti ir paruošti tolimesniems tyrimo etapams. Nustatyti dirvožemio pH, piltinio tankio, organinės medžiagos kiekio, organinės anglies kiekio ir granulimetrinės sudėties parametrai, vadovaujantis atitinkamuose standartuose nustatytais reikalavimais.

2. XRF metodu nustatyta dirvožemyje, kuris išdžiovintas 38 °C temperatūroje ir išsijotas iki 0,9 mm dalelių dydžio, esančių sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) pirminė foninė koncentracija, pagal kurią atliekamas dirbtinis dirvožemio užteršimas didesne sunkiųjų metalų koncentracija. Siekiama, jog sunkiųjų metalų koncentracija viršytų bent 2 kartus ribines vertes, kurios nustatytos HN 60:2015.

3. Ekstrakcijos metodas pasirinktas remiantis D. Yan metodika, naudojant chelatinių junginių kombinacijas cheminei sunkiųjų metalų ekstrakcijai iš dirvožemio. Panaudoti skirtingų koncentracijos parametrų (0,1 M, 0,2 M, 0,5 M) biologiškai skaidžios organinės kilmės chelatų (vyno rūgštis) ir neorganinės kilmės chelatų (EDTMP ir NTA) tirpalai ir jų mišiniai. Ekstrakcijos efektyvumas nustatytas atsižvelgiant į chelatinių junginių tipą, koncentraciją ir ekstrakcijos laiką. Ekstrakcijos metu parametrai, temperatūra (25 °C) ir pH (3 pH), išlieka pastovūs. Sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje po ekstrakcijos metodo nustatoma XRF metodu.

4. Statistiniam duomenų apdorojimui panaudojama ekstrakcijos parametrų priklausomybė nuo gautų rezultatų. Taip pat matematiniam modeliavimui panaudojama ANOVA analizė, T kriterijus ($p < 0,05$) pritaikytas norint identifikuoti skirtumų tarp gautų rezultatų statistinį reikšmingumą.

3. CHELATINIŲ JUNGINIŲ TAIKymo SUNKIŲJŲ METALŲ EKSTRAKCIJAI IŠ DIRVOŽEMIO TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

3.1. Dirvožemio parametrų nustatymas

Dirvožemio piltinis tankis. Išmatavus dirvožemio piltinį tankį bei svorį nustatyta, jog 100 ml dirvožemio tūrio sveria 120,7 g, o dirvožemio tankis $D = 1,207 \text{ g/cm}^3$.

Dirvožemio granulimetrinės sudėties nustatymas, pagal struktūrą. Vadovaujantis nustatyta metodika ir standartais, nustatytas tiriamojo dirvožemio tipas. Nustatytos dirvožemio sudėties savybės pateikiamos 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Dirvožemio granulimetrinės sudėties rezultatai

Mineralinės dalelės	Skersmuo	%
Smėlis	2 – 0,063 mm	87
Dulkės	< 0,063 mm	12,4
Gargždas	> 2 mm	0,6

Dirvožemio organinės medžiagos kiekio nustatymas. Organinės medžiagos kiekis dirvožemyje buvo nustatytas vadovaujantis 2.4 skyriuje pateikta metodika.

Po deginimo muferinėje krosnyje buvo apskaičiuotas organinės medžiagos kiekis. Gauti duomenys pateikiami 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Dirvožemio mėginyje organinės medžiagos kiekis

Duomenys apie dirvožemio mėginį	Vertė
dirvožemio masė prieš deginimą, g	53
dirvožemio masė po deginimo 550 °C, 2 h, g	51
likęs dirvožemio kiekis, %	96,5
organinės medžiagos kiekis, %	3,5

Dirvožemio pH. Nustatytos pH vertės paėmus dirvožemio mėginius, po užteršimo sunkiaisiais metalais ir po ekstrakcijos pateiktos 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. Nustatytos dirvožemio pH vertės

Chelatinis junginys	Koncentracija, M	pH
NTA	0,1	2,4
	0,2	2,2
	0,5	1,9
EDTMP	0,1	3,4
	0,2	2,2
	0,5	2,1
NTA ir vyno rūgštis	0,1 M : 0,1 M	1,8
	0,1 M : 0,2 M	1,8
	0,2 M : 0,2 M	1,7
	0,2 M : 0,5 M	1,7
	0,5 M : 0,5 M	1,6
EDTMP ir vyno rūgštis	0,1 M : 0,1 M	1,6

Chelatinis junginys	Koncentracija, M	pH
	0,1 M : 0,2 M	1,6
	0,2 M : 0,2 M	1,5
	0,2 M : 0,5 M	1,3
	0,5 M : 0,5 M	1,3
Dirvožemis prieš užteršimą	-	5,5
Dirvožemis po užteršimo	-	4,9

Nustatyta, jog tiriamajame dirvožemyje sieros kiekis siekia 822,6 mg/kg, o dėl didelio kiekio sulfidų dirvožemyje, dirvožemio pH yra žemas. Nustatyta, jog elementinės sieros įmaišymas į dirvožemį yra vienas iš veiksmingų būdų sumažinti dirvožemio pH. Elementinę sierą sumaišius su dirvožemiu, natūraliai esančios dirvožemio bakterijos ją paverčia sieros rūgštimi. Sieros rūgštis dirvožemio tirpalą papildo vandenilio jonais, todėl sumažėja dirvožemio pH (Souri et al., 2021).

Dirvožemio pH tolygiai mažėjo, didėjant chelatinių junginių koncentracijai, nepriklausomai nuo ekstrakcijos laiko. Mažiausios dirvožemio pH vertės nustatytos, panaudojant didžiausią NTA ir vyno rūgšties koncentraciją.

Organinės anglies nustatymas. Organinė anglis nustatyta Lietuvos agrarinių ir miškų mokslo centro instituto agrocheminių tyrimų laboratorijos analitiniame skyriuje, vadovaujantis 2.4 skyriuje nustatyta metodika. Nustatyta, jog organinės anglies kiekis dirvožemyje yra 0,73 %. Organinės anglies kiekis svarbus tolimesniuose tyrimų etapuose, nes esant dideliame organinės anglies kiekiui dirvožemyje, didėja dirvožemio sunkiųjų metalų adsorbcinė geba.

3.2. Sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje nustatymas

Tiriamajame dirvožemyje sunkiųjų metalų Cu, Zn ir Pb koncentracija buvo nustatyta naudojant rentgeno fluorescensinį spektrofotometrą (SciAps X-200). Sunkiųjų metalų vertės dirvožemyje matuotos prieš užteršimą SM ir po jo bei atlikus ekstrakciją su rūgštimis. Nustatytos sunkiųjų metalų foninės koncentracijos rodikliai lyginami su HN 60:2015 ribinėmis (RV) ir patikslintomis (RV_p) koncentracijų rodiklių vertėmis, vadovaujantis HN 60:2015 nustatyta skaičiavimo metodika. Foninė SM koncentracija dirvožemyje ir patikrintos reikšmės pateiktos 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. Sunkiųjų metalų natūrali foninė koncentracija dirvožemyje prieš užteršimą ir po jos palyginimas su HN 60:2015 pateiktomis ribinėmis vertėmis

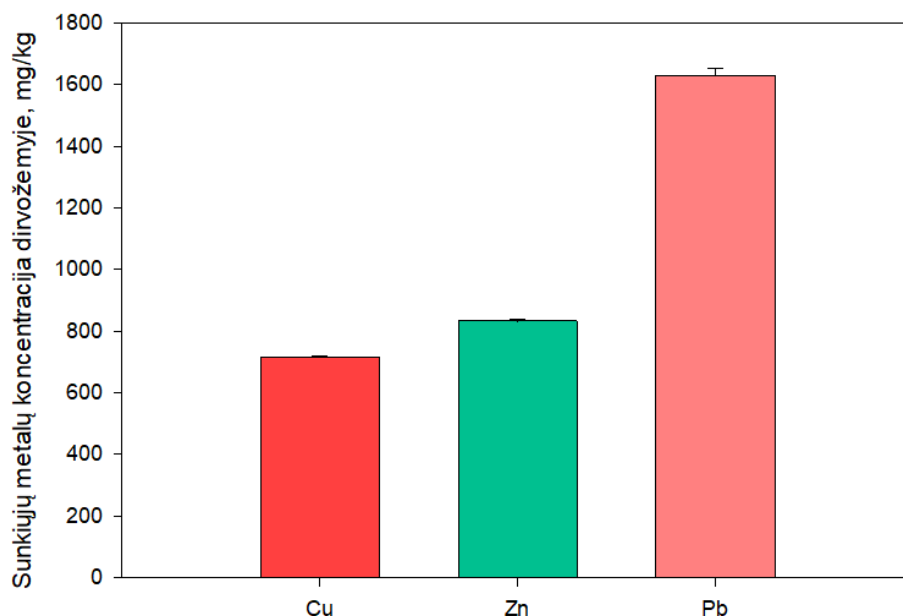
Sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje (mg/kg)	Cu	Zn	Pb
Foninė koncentracija	27,9	12,3	13,1
HN 60:2015 (RV)	75	300	80
HN 60:2015 (RV _p)	56	201,2	69

Patikslintos SM ribinės vertės (RV_p) gautos yra mažesnės už ribines vertes (RV) dėl mažo organinės medžiagos kiekio (3,48 %) tiriamajame dirvožemyje. Pagal nustatytą sunkiųjų metalų koncentraciją po užteršimo apskaičiuota ir dirvožemio sunkiųjų metalų adsorbcinė geba, pagal 2.5 formulę. Gauti rezultatai pateikiami 3.5 lentelėje.

3.5 lentelė. Dirvožemio sunkiųjų metalų adsorbcinė geba

Sunkiųjų metalų druskos	Įterpiamos metalų druskos kiekis, g	Metalo adsorbcinė geba, mg/kg	Nustatytos sunkiojo metalo vertės, viršijančios nustatytas HN 60:2015 vertes, kartais
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,4	4,5	9,5
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,64	10,7	20,3
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11,4	5,4	2,8

Sunkieji metalai (Cu, Zn, Pb) Lietuvos higienos normose HN60:2015 nurodytą ribinę vertę užterštame dirvožemyje viršijo > 2 kartus. Dirvožemio mėginiuose nustatytos sunkiųjų metalų vertės ir standartiniai nuokrypiai pateikiami 3.1 paveiksle.



3.1 pav. Nustatytas sunkiųjų metalų kiekis tiriamajame dirvožemyje

Pagal gautus rezultatus nustatyta, jog dirvožemis efektyviausiai absorbavo šviną, kurio adsorbcinė geba buvo didžiausia – 10,7 mg/kg, o mažiausiai – varį (adsorbcinė geba – 4,5 mg/kg). Tokius rezultatus lėmė dirvožemio cheminės savybės. Vario adsorbciją galimai lėmė tai, jog Cu pasižymi geru tirpumu, kai dirvožemio pH yra žemesnis nei 5,5 ir jo geriausias adsorbentas yra organinės medžiagos kiekis. Efektyviausią švino adsorbciją lėmė tai, jog švinas dažniausiai jungiasi su kitais elementais ir sudaro netirpius junginius, ypač kai dirvožemyje yra mažai organinės medžiagos (Wan et al., 2018). Pagal atliktus dirvožemio skirtingų vietų tyrimus galima teigti, jog dirvožemis yra homogeninis, nes SM sklaida skirtinguose dirvožemio mėginiuose siekė atitinkamai Cu – 2,3 %, Zn – 2,6 %, o Pb – 1,9 %.

3.3. Ekstrakcijos priklausomybė nuo rūgšties tipo, koncentracijos ir ekstrakcijos laiko, panaudojant NTA ir EDTMP rūgštis

Atlikus sunkiųjų metalų ekstrakciją iš užteršto dirvožemio su keliomis sintetinės kilmės EDTMP (metileno fosfoninė rūgštis, $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$) ir NTA (nitrilotriacto rūgštis, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$) rūgštimis, esant skirtingai koncentracijai (0,1 M, 0,2 M, 0,5 M) bei taikant skirtingą ekstrakcijos laiką (10, 30 ir 60 min), gauti sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb), likusių dirvožemyje po išplovimo, koncentracijų rodikliai. Rezultatai pateikiami 3.2–3.4 paveiksluose.

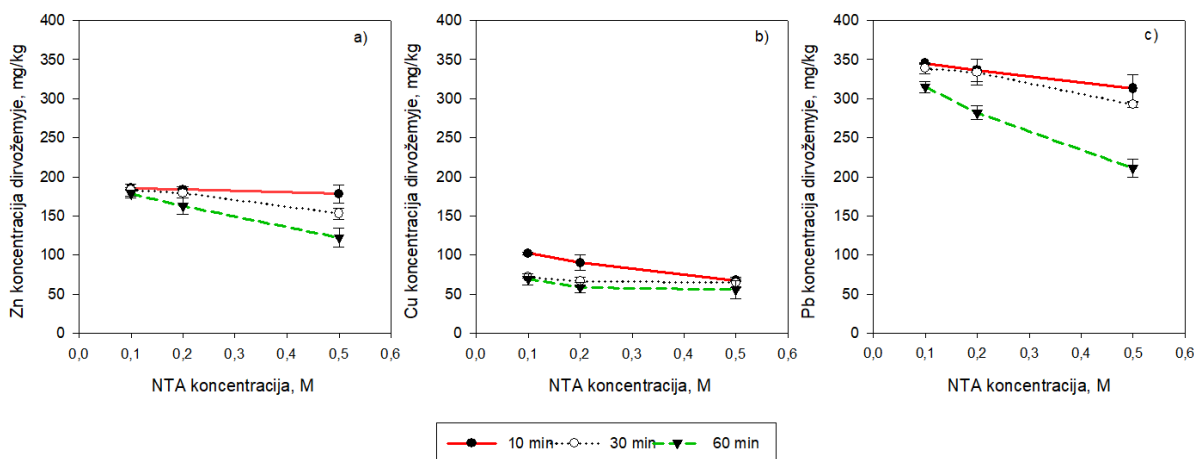
Atsižvelgiant į gautus sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumo rezultatus nustatyta, jog panaudojant skirtingas NTA koncentracijas ir taikant skirtingus ekstrakcijos laikus, sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) koncentracijų rodikliai dirvožemyje svyravo nuo 102 mg/kg iki 55,5

mg/kg, šalinant Cu iš dirvožemio (3.2 pav. b)), šalinant Zn – nuo 185 mg/kg iki 122 mg/kg (3.2 pav. a)). ir šalinant Pb – nuo 345 mg/kg iki 211 mg/kg (3.2 pav. c)).

Apskaičiavus ekstrakcijos efektyvumą, atsižvelgiant į sunkiųjų metalų koncentracijos rodiklius išvalytame dirvožemyje, nustatyta, jog efektyviausiai sunkieji metalai buvo pašalinti iš dirvožemio, kai ekstrakcijai buvo panaudota NTA 0,5 M koncentracija, o ekstrakcijos laikas – 60 min. Šiomis sąlygomis efektyviausiai iš visų tiriamųjų metalų buvo pašalintas varis – iki 55,5 mg/kg (efektyvumas siekė 92,2 %) (3.2 pav. b)), Zn – iki 122 mg/kg (ekstrakcijos efektyvumas – 85,3 %) (3.2 pav. a)) ir Pb – iki 211 mg/kg (ekstrakcijos efektyvumas – 87,1 %) (3.2 pav. c)). Taikant skirtingą NTA koncentraciją, pasiekta mažiausia Cu koncentracija dirvožemyje ir didžiausias ekstrakcijos efektyvumas, o tai lemia nitrilotriacto rūgšties cheminės savybės. Ši rūgštis sudaro stipriausius koordinacinius ryšius su metalų jonais, pavyzdžiui, Ca^{2+} , Cu^{2+} arba Fe^{3+} (Flora et al., 2010). Taigi, taikant NTA cheminei ekstrakcijai, pašalinant sunkiuosius metalus iš dirvožemio, sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumas mažėjo tokia tvarka: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$.

Gauti ekstrakcijos efektyvumo rezultatai palyginti su kitų mokslininkų atliktais eksperimentiniais tyrimais, kurių metu buvo siekiama pašalinti sunkiuosius metalus iš tiriamojo dirvožemio, panaudojant NTA. Dariush Naghipouras (Naghipour et al., 2016) pasiekė 8,3 % ekstrakcijos efektyvumą šalinant šviną ir 14,87 % – cinką, panaudojant NTA 0,1 M koncentraciją ir taikant ekstrakcijos laiką – 8,6 ir 9,7 val. Taip pat mokslininkas Kai Wangas (Wang et al., 2019), pasiekė tik 25,3 % ekstrakcijos efektyvumą šalinant varį, panaudojant NTA 0,5 M (ekstrakcijos laikas 16 val.).

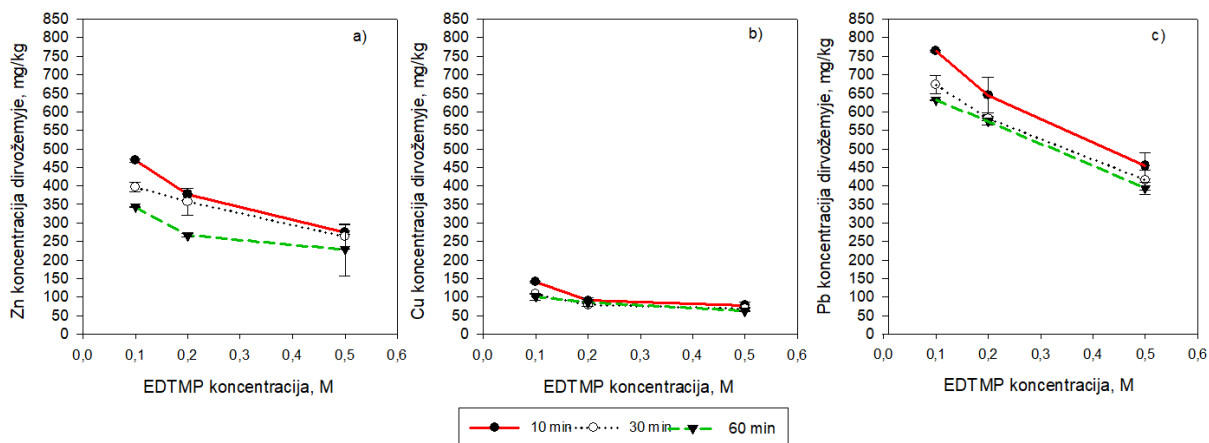
Šių tyrimų metu per trumpesnę ekstrakcijos laiką ir panaudojant tą pačią chelatinio junginio koncentraciją pavyko pasiekti didesnę sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumą ir efektyviau pašalinti sunkiuosius metalus iš tiriamojo dirvožemio. Tai galimai galėjo lemti tai, jog prieš tai minėti mokslininkai taikė ilgus ekstrakcijos laikus, nuo 8-16 valandų, o chelatiniai junginiai, NTA ir EDTMP, yra riboto veikimo ir greitai biologiškai suskaidomi. Ši rūgštis jungia divalenčių metalų jonus moliniu santykiu 1:1 ir gali būti lengvai skaidoma bakterijų tiek aerobinėmis, tiek anaerobinėmis sąlygomis (Freitas et al., 2017).



3.2 pav. Sunkiųjų metalų, Zn a), Cu b), Pb c), koncentracijos rodiklių pokyčiai tiriamajame dirvožemyje, panaudojant skirtingą NTA (0,1 M, 0,2 M, 0,5 M) koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min)

Atsižvelgiant į gautus sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumo rezultatus nustatyta, jog panaudojant skirtingus EDTMP kiekius (0,1 M, 0,2 M, 0,5 M) ir taikant skirtingus ekstrakcijos proceso laikus (10, 30, 60 min), sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje svyravo nuo 141,5 mg/kg iki 63 mg/kg šalinant Cu iš dirvožemio (3.3 pav. b)), šalinant Zn – nuo 469 mg/kg iki 227,5 mg/kg (3.3 pav. a)) ir Pb – 764 mg/kg iki 393,5 mg/kg (3.3 pav. c)). Ekstrakcijos metu efektyviausiai sunkieji metalai buvo pašalinti iš tiriamojo dirvožemio, kai

tyrimų metu buvo panaudota 0,5 M EDTMP ir buvo taikytas 60 min ekstrakcijos laikas. Apskaičiavus ekstrakcijos efektyvumą, taikant EDTMP 0,5 M ir 60 min ekstrakcijos laiką Cu koncentracija tiriamajame dirvožemyje buvo sumažinta nuo 716 mg/kg iki 63 mg/kg (ekstrakcijos efektyvumas – 91,2 %) (3.3 pav. b)), Zn – nuo 832 mg/kg iki 227,5 % (pašalinimo efektyvumas siekė 72,7 %) (3.3 pav. a)) ir Pb – nuo 1630 mg/kg iki 393,5 mg/kg (efektyvumas – 73,8 %) (3.3 pav. c)). Taip pat atsižvelgiant į Cu pašalinimo iš dirvožemio gautus rezultatus, tikėtina, jog taikant trumpesnę ekstrakcijos laiką Cu gali būti pašalinamas efektyviau nei taikant ilgesnį laiką, bei tuo pačiu būtų galima sumažinti ekonominius nuostolius.



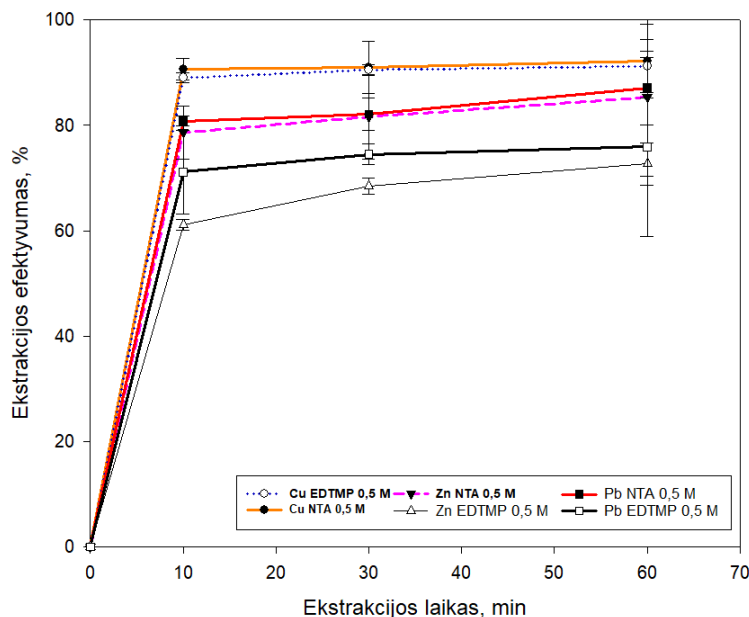
3.3 pav. Sunkiųjų metalų, Zn a), Cu b), Pb c), koncentracijos rodiklių pokyčiai tiriamajame dirvožemyje, panaudojant skirtingą EDTMP (0,1 M, 0,2 M, 0,5 M) koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min)

Gauti ekstrakcijos efektyvumo, panaudojant skirtingas EDTMP koncentracijas, rezultatai palyginti su kitų mokslininkų atliktuose tyrimuose pateiktais rezultatais. Mokslininkas Weijin Fengas naudodamas 0,5 %, 1 %, 1,5 %, 2 % ar 2.5 % EDTMP koncentracijas, pasiekė Pb 96,14% ir Zn 50,76% optimalų sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio efektyvumą, taikant 2 % EDTMP koncentraciją. Mokslininkas Qinmei Zhongas siekė pašalinti Pb iš tiriamojo dirvožemio, panaudojant 0,01, 0,05, 0,2, 0,5, 0,8, 1 ir 2 M EDTMP. Eksperimentinio tyrimo metu Pb pašalinimo efektyvumas siekė 65 %, kai EDTMP koncentracija siekė 0,2 mol. Išnagrinėjus mokslinius tyrimus ir gautus rezultatus pastebėta, jog iki šiol nėra bandyta pašalinti Cu iš dirvožemio, taikant cheminės ekstrakcijos metodą. Taip pat šių tyrimų metu gauti didesni sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumo rodikliai, atsižvelgiant į tai, jog eksperimentinių tyrimų metu buvo taikyta tokia pati EDTMP koncentracija.

Lyginant gautus sunkiųjų metalų šalinimo rezultatus panaudojant EDTMP 0,5 M ir NTA 0,5 M bei skirtingus ekstrakcijos laikus, nustatyta, jog didžiausias Cu, Zn ir Pb pašalinimo efektyvumas buvo pasiektas panaudojant NTA 0,5 M, 92,2 %, 85,3 %, 87,1 % atitinkamai (3.4 pav.). Skirtingi abiejų medžiagų plovimo rezultatai gali atspindėti skirtingus jų plovimo mechanizmus ir (arba) skirtingą gebėjimą prisijungti sunkiųjų metalų. NTA chelatinio junginio žiedinėje struktūroje esančios azoto ir anglies funkcinės grupės geba jungtis su potencialiai toksiškų metalų jonais (pvz., Cu (II) ir Pb (II)) per kompleksaciją arba elektrostatinę sąveiką, esant įvairiam aplinkos pH (Adewuyi et al., 2016). Taip pat NTA sudarius ryšius su metalu yra stabilesnė nei EDTMP.

Taikant tik vieną sintetinės kilmės organinį chelatinį junginį, pavyko pašalinti Cu, ir Zn iki Lietuvos Respublikos higienos normoje HN 60:2015 nustatytų SM ribinių verčių panaudojant EDTMP 0,5 M, kai ekstrakcijos laikas buvo 30 ar 60 min. Nustatyta Cu koncentracija tiriamajame dirvožemyje buvo 68 mg/kg ir 63 mg/kg atitinkamai. Taip pat taikant EDTMP 0,5 M ir ekstrakcijos laikus 10, 30 ir 60 min, buvo sumažintas ir cinko kiekis

dirvožemyje, kuris buvo mažesnis nei HN 60:2015 – 274 mg/kg, 262,5 mg/kg, 227,5 mg/kg atitinkamai. Panaudojant NTA – Cu ir Zn koncentracija dirvožemyje buvo sumažinta iki leistinų ribinių verčių, panaudojant mažesnę NTA koncentraciją, pavyzdžiui, panaudojant NTA 0,1 M – Cu koncentracija siekė 71,5 mg/kg (ekstrakcijos laikas – 30 min), Zn – 185 mg/kg (ekstrakcijos laikas – 10 min). Pastebėta, jog taikant mažiausius NTA koncentracijos rodiklius ir mažiausią ekstrakcijos laiką, efektyviai galima pašalinti Zn iš užteršto dirvožemio. Tokio efektyvumo, taikant tik EDTMP, siekiant pašalinti Zn iš užteršto dirvožemio nepastebėta. Didesnis efektyvumas nustatytas tik tuomet, kai buvo taikyta didesnė EDTMP koncentracija ir ilgesnis ekstrakcijos laikai.



3.4 pav. Sunkiųjų metalų koncentracijos rodiklių pokyčiai tiriamajame dirvožemyje, panaudojant skirtingą EDTMP 0,5 M ir NTA 0,5 M koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min)

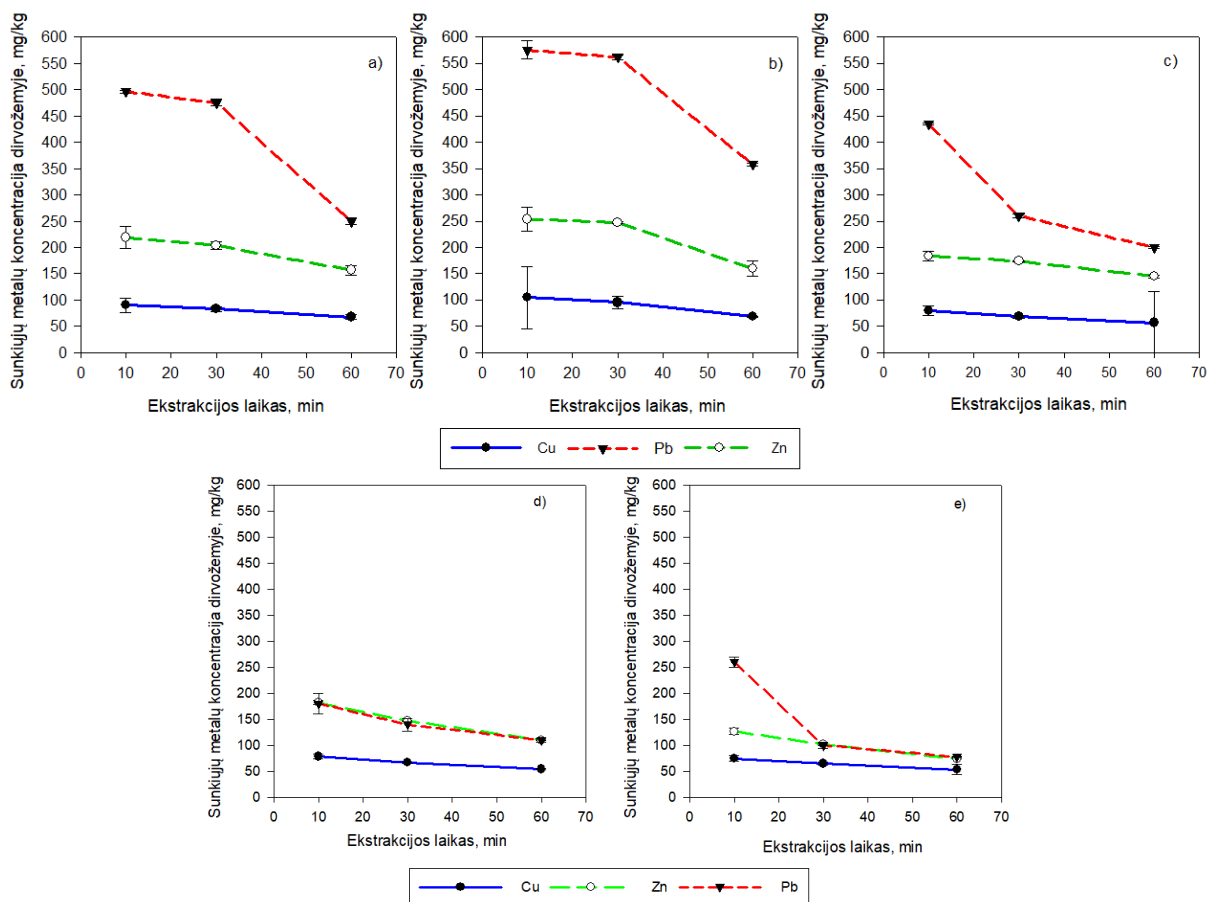
Eksperimentiniai tyrimai parodė, jog didėjant chelatininių junginių (NTA ir EDTMP) koncentracijai ir ekstrakcijos laikui, sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje tolygiai mažėja, o ekstrakcijos efektyvumas didėja. Pastebėta, jog dvi chelatavimo medžiagos pasižymėjo geru Cu ekstrakcijos efektyvumu esant didesnei chelatinio junginio koncentracijai, tačiau Zn ir Pb ekstrakcijos efektyvumas buvo žemesnis nei Cu. Kita vertus, žemės ūkio paskirties dirvožemyje Pb, Cu ir Zn dažniausiai yra redukuotos arba liekamosios būsenos, kurias sunku aktyvuoti. Nustatyta, jog NTA, vadovaujantis gautais rezultatais, turi geresnes taikymo perspektyvas šalinant potencialiai toksiškus metalus iš žemės ūkio paskirties dirvožemių.

3.4. Ekstrakcijos priklausomybė nuo rūgšties tipo, koncentracijos ir ekstrakcijos laiko, panaudojant kombinuotus chelatininius junginius

Atlikus ekstrakciją su kombinuotais chelatiniais junginiais, EDTMP (metileno fosfoninė rūgštis, $C_6H_{12}N_2O_{12}P_4$) ir vyno rūgštis ($C_4H_6O_6$) bei NTA (nitrilotriacto rūgštis, $C_6H_9NO_6$) ir vyno rūgštis ($C_4H_6O_6$), skirtinga koncentracija (0,1 : 0,1 M, 0,1 : 0,2 M, 0,2 : 0,2 M, 0,2 : 0,5 M, 0,5 : 0,5 M) bei taikant skirtingą ekstrakcijos laiką (10, 30 ir 60 min), gauti sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb), likusių dirvožemyje po išplovimo, koncentracijų rodiklių duomenys. Rezultatai pateikiami 3.5 ir 3.6 paveiksluose.

Eksperimentiniai tyrimai parodė, jog naudojant skirtingas kombinuotų chelatininių junginių (NTA ir vyno rūgšties) koncentracijas ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30 ir 60

min) sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) koncentracijų rodikliai dirvožemyje svyravo nuo 105 mg/kg iki 48 mg/kg, šalinant Cu iš dirvožemio, šalinant Zn – nuo 253 mg/kg iki 74 mg/kg ir šalinant Pb – nuo 575 mg/kg iki 78 mg/kg. Remiantis 3.5 paveikslu duomenimis matyti, kad efektyviausiai buvo pašalinti Pb – 78 mg/kg (efektyvumas – 95,2 %) ir Cu – nuo iki 48 mg/kg (efektyvumas – 93,3 %), kai NTA ir vyno rūgšties koncentracijos buvo 0,5 M, o ekstrakcijos laikas – 60 min (3.5 pav. e)). Lyginant ekstrakcijos efektyvumus panaudojant NTA ir vyno rūgšties 0,2 M : 0,5 M su NTA ir vyno rūgšties 0,5 M koncentracija, kai ekstrakcijos laikas buvo 60 minučių – efektyvumas skiriasi nežymiai. Galima teigti, jog panaudojant mažesnę sintetinės kilmės kombinuotų chelatinių junginių koncentraciją, sunkiųjų metalų efektyvumas buvo panašus – panaudojant NTA 0,2 M ir vyno rūgšties 0,5 M sunkiųjų metalų (Cu, Zn ir Pb) pašalinimo efektyvumas siekė 92,4 %, 86,8 ir 93,3 % atitinkamai, o padidinus NTA koncentraciją iki 0,5 M – 93,3 %, 91,1 %, 95,2 % atitinkamai.

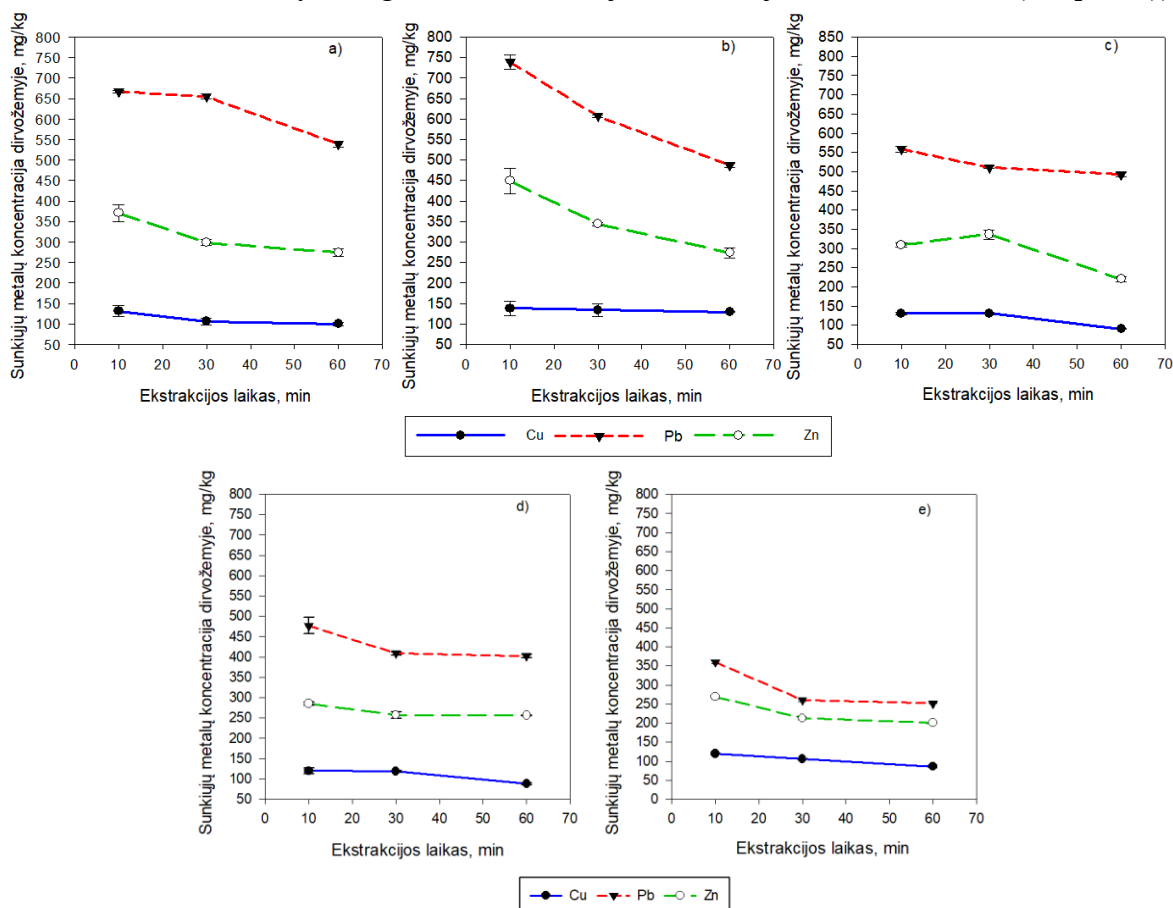


3.5 pav. Sunkiųjų metalų, (Zn, Cu, Pb) koncentracijos rodiklių pokyčiai tiriamajame dirvožemyje, panaudojant skirtingą kombinuotų chelatinių junginių NTA : vyno rūgšties: a) 0,1 M : 0,2 M; b) 0,1 M : 0,1 M; c) 0,2 M : 0,2 M; d) 0,2 : 0,5 M; e) 0,5 : 0,5 M koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min)

Galima teigti, jog naudojant kombinuotų chelatinių junginių mažesnę koncentraciją (sintetinių chelatinių junginių) galima gauti tokius pačius ekstrakcijos efektyvumo rezultatus kaip ir naudojant didesnę rūgščių kiekį, nes didelio efektyvumo pokyčio tarp NTA didesnės ir mažesnės koncentracijos nepastebima. Vis dėlto didėjant NTA ir vyno rūgšties koncentracijai ir ilgėjant ekstrakcijos procesui, efektyviausiai buvo sumažintas Pb kiekis tiriamajame dirvožemyje. Panaudojant skirtingus NTA ir vyno rūgšties kiekius, ir taikant 60 min ekstrakcijos laiką, švino koncentracijos buvo pašalintos efektyviai – efektyvumas siekė nuo 64,7% iki 95,2 %. Taip pat verta pažymėti, jog naudojant NTA 0,2 M ir vyno rūgšties 0,5 M

efektyvumas siekė virš 91 %. Tai parodo, jog galima pasiekti efektyvius sunkiųjų metalų pašalinimo rezultatus, taikant mažesnius sintetinės kilmės chelatinių junginių kiekius.

Panaudojant EDTMP ir vyno rūgšties skirtingą koncentraciją, šalinant sunkiuosius metalus iš dirvožemio, ekstrakcijos efektyvumas nustatytas mažesnis, nei taikant NTA su vyno rūgštimi. Eksperimentiniai tyrimai su EDTMP ir vyno rūgštimi parodė, jog ekstrakcijos efektyvumas, taikant skirtingą EDTMP koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus, ekstrakcijos efektyvumas svyravo nuo 46,0 % iki 87,9 %. Šalinant konkrečius sunkiuosius metalus iš užteršto dirvožemio ekstrakcijos didžiausias efektyvumas siekė 87,9 % šalinant Cu, Zn – 75,9 % ir Pb – 84,5 %. Cu buvo pašalintas nuo 716 mg/kg iki 86,4 %, Zn – nuo 832 mg/kg iki 200,5 %, Pb – nuo 1630 mg/kg iki 252 mg/kg, kai ekstrakcijai buvo panaudota didžiausia EDTMP ir vyno rūgšties koncentracija, ekstrakcijos laikas – 60 min (3.5 pav. e)).



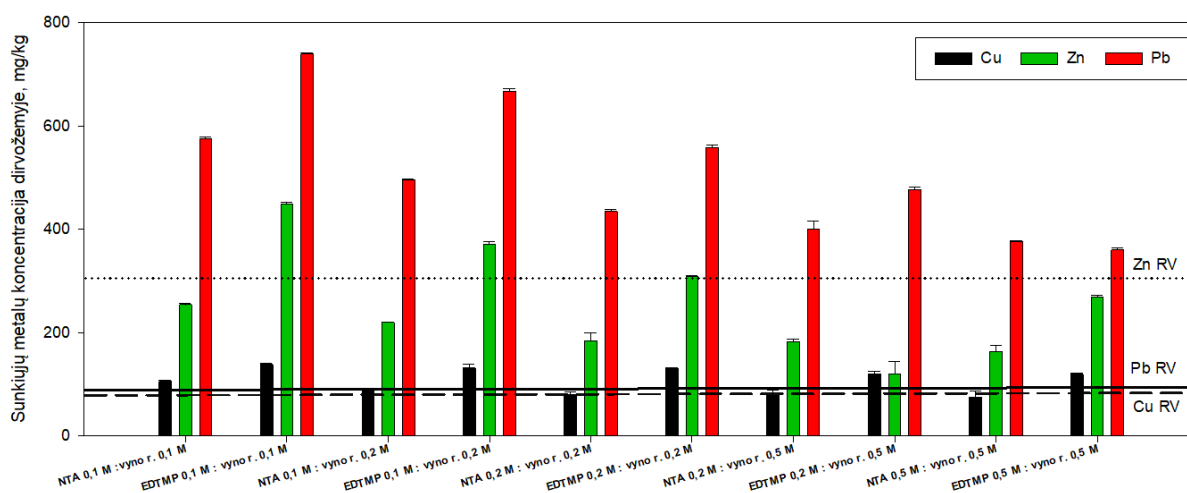
3.6 pav. Sunkiųjų metalų, (Zn, Cu, Pb) koncentracijos rodiklių pokyčiai tiriamajame dirvožemyje, panaudojant skirtingą kombinuotų chelatinių junginių EDTMP : vyno rūgšties: a) 0,1 M : 0,2 M; b) 0,1 M : 0,1 M; c) 0,2 M : 0,2 M; d) 0,2 : 0,5 M; e) 0,5 : 0,5 M koncentraciją ir skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min)

Vertinant pagal ekstrakcijos efektyvumo gautus duomenis, šalinant sunkiuosius metalus iš dirvožemio, panaudojant EDTMP ir vyno rūgštį, prasčiausiai buvo pašalintas Zn, o efektyviausiai – Cu. Atsižvelgiant į panaudojamą didesnę kombinuotų chelatinių junginių koncentraciją (NTA : vyno rūgštis 0,2 M:0,5 M ir 0,5 M:0,5 M) sunkiųjų metalų koncentracija ir ekstrakcijos efektyvumas skyrėsi nežymiai, tačiau taikant mažiausią chelatinių junginių koncentraciją, ekstrakcijos efektyvumas buvo žymiai mažesnis nei panaudojant didesnę NTA ir vyno rūgšties koncentraciją. Pavyzdžiui, šalinant Zn iš užteršto dirvožemio, ekstrakcijos efektyvumas svyravo nuo 46% iki 75,9 %, o tai galėjo lemti skirtingų chelatinių junginių gebėjimas stipriai prisijungti sunkiuosius metalus ir juos išplauti. Reikėtų pažymėti, jog panaudojant EDTMP su vyno rūgštimi, siekiant pašalinti Cu iš

dirvožemio, ekstrakcijos efektyvumas panaudojant mažiausią koncentraciją, pirmoje stadijoje ekstrakcijos efektyvumas jau siekė daugiau nei 80%, o sekančiuose etapuose efektyvumas pakilo nežymiai (3.5 pav. a), e)). Iki šiol vis dar nėra pateikta duomenų, kaip efektyviai šalina tam tikrus sunkiuosius metalus iš dirvožemio kombinuoti chelatiniai junginiai, tokie kaip EDTMP su vyno rūgštimi ir NTA su vyno rūgštimi. Šių ekstrakcijos proceso rezultatų, panaudojant kombinuotas rūgštis, palyginamieji duomenys pateikiami 3.6 ir 3.7 paveiksluose.

Eksperimentinių tyrimų metu, panaudojant skirtingus kombinuotus chelatininius junginius, sunkiųjų metalų kiekis dirvožemyje buvo sumažinti iki leistinų ribinių verčių, nustatytų Lietuvos Respublikos higienos normoje (HN 60:2015). Leistinos sunkiųjų metalų normos sumažintos, kai eksperimentinių tyrimų metu buvo panaudotos skirtingos NTA ir vyno rūgšties koncentracijos, kai buvo taikyti skirtingi ekstrakcijos laikai.

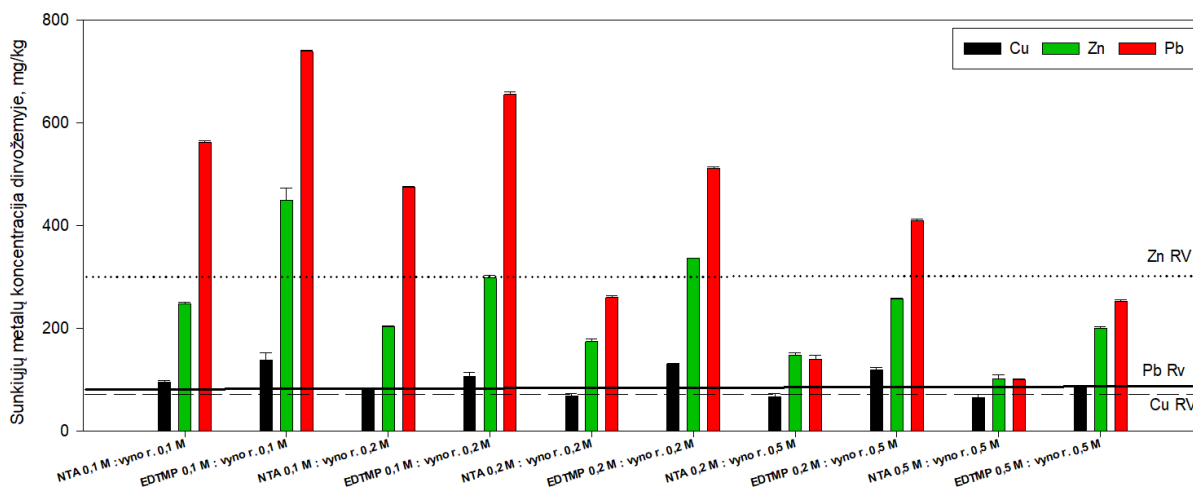
Pirmame etape, taikant ekstrakcijos laiką 10 min, efektyviausiai, iki leistinų ribinių verčių, pašalintas varis, taikant 0,5 M NTA ir vyno rūgšties koncentraciją (vario koncentracija buvo sumažinta nuo 716 mg/kg iki 75 mg/kg). Taip pat efektyviai buvo pašalintas cinkas, kai NTA ir vyno rūgšties koncentracija siekė 0,2 M (cinko koncentracija dirvožemyje buvo sumažinta nuo 832 mg/kg iki 127 mg/kg) (3.6 pav.). Pastebėta, jog taikant net mažiausią NTA ir vyno koncentraciją, pavyzdžiui, 0,1 M, cinko kiekis dirvožemyje buvo sumažintas iki leistinų ribinių verčių, taikant trumpiausią ekstrakcijos laiką. Taikant EDTMP ir vyno rūgšties kombinuotus chelatininius junginius, Zn koncentracija dirvožemyje iki leistinų verčių buvo sumažinta panaudojus didesnę chelatinių junginių koncentraciją – 0,2 M ir 0,5 M (Zn koncentracija buvo sumažinta nuo 832 mg/kg iki 286 mg/kg). Švino koncentracija tolygiai mažėjo, didėjant chelatinių junginių koncentracijai.



3.7 pav. Sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) koncentracijos rodiklių pokyčiai dirvožemyje, pasiekti panaudojant skirtingą kombinuotų chelatinių junginių koncentraciją, kai ekstrakcijos laikas – 10 min

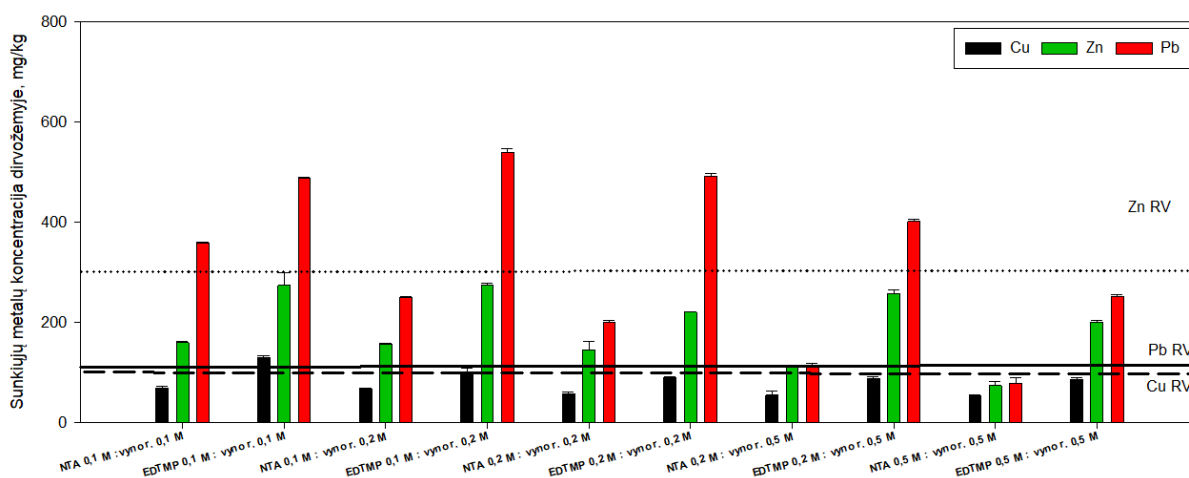
Antrame eksperimentinių tyrimų etape, siekiant pašalinti sunkiuosius metalus iš dirvožemio, kai ekstrakcijos laikas siekė 30 min, Cu ir Zn buvo efektyviai pašalinti, kai cheminei ekstrakcijai buvo pasirinkta NTA ir vyno rūgšties 0,1M ir 0,2 M koncentracija (3.7 pav.) ir šių metalų kiekiai, didėjant kombinuotų chelatinių junginių koncentracijai, tolygiai mažėjo. Šio tyrimo etape buvo efektyviai pašalintas ir švinas – iki 100 mg/kg, kai užterštame dirvožemyje Pb pradinė koncentracija dirvožemyje buvo nustatyta 1630 mg/kg. Panaudojant EDTMP ir vyno rūgšties kombinuotą chelatinį junginių koncentraciją 0,1 M ir 0,2 M efektyviai buvo pašalintas Zn, tačiau padidinus vieno iš sintetinio chelatinio junginio koncentraciją (EDTMP ir vyno rūgšties 0,2 M), sunkiųjų metalų kiekiai tolygiai nemažėjo. Galima daryti prielaidą, jog nustatyti sunkiųjų metalų koncentracijos svyravimai dėl skirtingų chelatinių junginių galimybių prisijungti tam tikrus sunkiuosius metalus bei dėl EDTMP

tirpumo vandenyje ribotų galimybių. Taip pat tai galėjo lemti ir EDTMP ir vyno rūgšties sąveika – konkuravimas dėl sunkiųjų metalų pritraukimo prie koordinacinių jungčių.



3.8 pav. Sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) koncentracijų rodiklių pokyčiai dirvožemyje, pasiekti panaudojant skirtingą kombinuotų chelatininių junginių koncentraciją, kai ekstrakcijos laikas – 30 min

Didžiausias sunkiųjų metalų pašalinimo, iš tiriamojo dirvožemio, efektyvumas buvo pasiektas trečiame eksperimentinių tyrimų metu, kuomet buvo taikytas 60 min ekstrakcijos laikas. Efektyviai, taikant mažiausią NTA ir vyno rūgšties koncentraciją (0,1 M) buvo pašalintas Cu iki 68 mg/kg ir Zn – 159,5 mg/kg (3.8 pav.).



3.9 pav. Sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) koncentracijų rodiklių pokyčiai dirvožemyje, pasiekti panaudojant skirtingą kombinuotų chelatininių junginių koncentraciją, kai ekstrakcijos laikas – 60 min

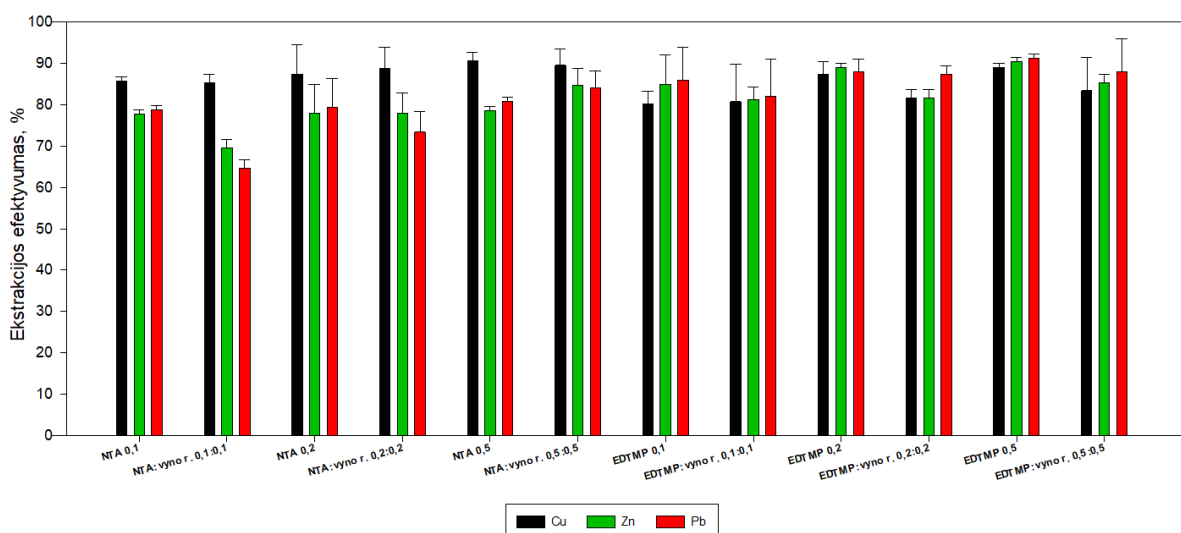
Efektyviai iki leistinų ribinių verčių buvo pašalintas Zn iki 273,5 mg/kg, panaudojant mažiausią EDTMP ir vyno rūgšties koncentraciją. Šiame eksperimentinių tyrimų etape, panaudojant didžiausią NTA ir vyno rūgšties koncentraciją (0,5 M) efektyviai buvo pašalintas švinas – iki 78 mg/kg, bet šio rezultato pasiekti nepavyko, kai cheminei ekstrakcijai buvo taikoma EDTMP ir vyno rūgšties koncentracija. Tai galima sieti su tuo, jog lengvuosiuose dirvožemiuose (smėlyje), kurių sudėtyje yra mažai organinės medžiagos, švinas yra vienas iš labiausiai nejudrių sunkiųjų metalų (Pikuła et al., 2021). Taip pat sulfatų redukcija (didelis kiekis sieros ir jos junginių) gali labiau mobilizuoti šviną dirvožemyje, o tai apsunkina dirvožemio valymo procesą.

Atlikus sunkiųjų metalų ekstrakcijos iš užteršto dirvožemio, taikant kombinuotus chelatininius junginius, eksperimentinius tyrimus nustatyta, jog siekiant sumažinti visų tiriamųjų sunkiųjų metalų (Cu, Zn ir Pb) kiekius dirvožemyje iki nustatytų Lietuvos Respublikos higienos normoje (HN 60:2015) ribinių verčių, labiausiai tinkami NTA ir vyno rūgšties kombinuoti chelatininiai junginiai, kai ekstrakcijos laikas – 60 min. Taikant tokius parametrus, vario ir cinko koncentracijos buvo sumažintos panaudojant net mažiausią kompleksinių chelatinių junginių koncentraciją (0,1 M), o Pb – taikant 0,5 M NTA ir vyno rūgšties koncentraciją.

3.5. Ekstrakcijos efektyvumo, panaudojant kombinuotus chelatininius junginius (EDTMP ir vyno rūgšties, NTA ir vyno rūgšties) ir sintetinės kilmės organinius chelatininius junginius (NTA ir EDTMP), palyginamoji analizė

Palyginti sunkiųjų metalų šalinimo efektyvumo rezultatai, panaudojant kombinuotus ir sintetinės kilmės organinius chelatininius junginius. Gauti duomenys pateikiami 3.10–3.12 paveiksluose.

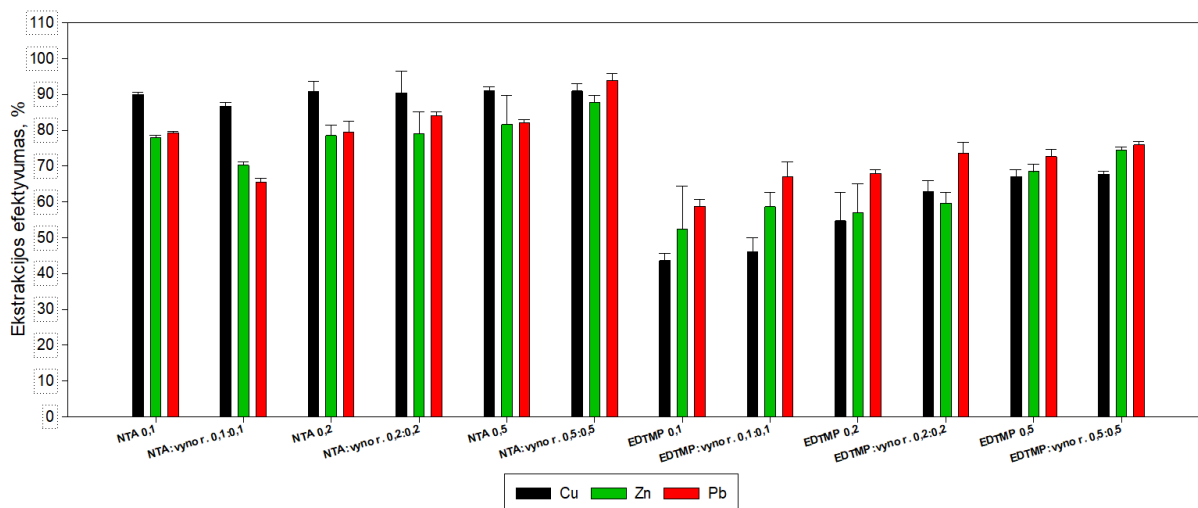
Lyginant skirtingus ekstrakcijos laikus ir skirtingus chelatinių junginių tipus ir jų koncentraciją, pastebėta, jog taikant 10 minučių ekstrakcijos laiką, sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumas, taikant kombinuotus ir tik sintetinės kilmės organinius chelatininius junginius svyravo nežymiai. Pavyzdžiui, naudojant tik NTA bei kombinuotus NTA ir vyno rūgšties chelatininius junginius, Cu pašalinimo efektyvumas buvo panašus – nuo 70,3 % iki 91,1 %. Vis dėl to, Cu buvo efektyviau pašalintas naudojant kombinuotus chelatininius junginius, nei tik NTA (3.10 pav.). Taikant EDTMP ir vyno rūgšties kombinuotus chelatininius junginius, sunkieji metalai nebuvo taip efektyviai pašalinti taikant tik EDTMP. Kaip ir buvo minėta aukščiau, EDTMP yra riboto tirpumo vandenyje chelatinis junginys, kurio chelatavimo savybės yra jautrios pH vertėms ir paviršinio prisijungimo mechanizmom. Galima teigti, jog įterpus papildomai vyno rūgšties, tirpalo pH mažėja ir dėl šios priežasties tolygiai mažėja ir EDTMP rūgšties efektyvumas. Taip pat tai galėjo lemti ir dirvožemio cheminės savybės – didelis sulfatų kiekis.



3.10 pav. Ekstrakcijos efektyvumas, pasiektas panaudojant kombinuotus ir sintetinės organinės kilmės chelatininius junginius, kai ekstrakcijos laikas – 10 min

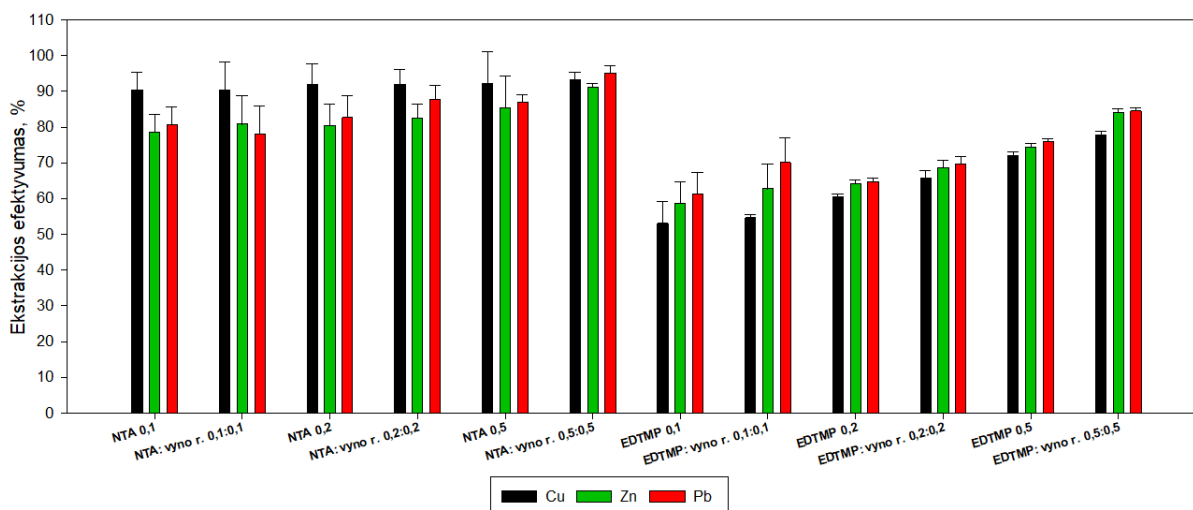
Didinant ekstrakcijos laiką iki 30 minučių pastebima, jog kombinuotų NTA ir vyno rūgšties chelatinių junginių taikymas efektyviau pašalina sunkiuosius metalus iš dirvožemio nei naudojant tik NTA rūgštį. Sunkiųjų metalų (Cu, Zn ir Pb) efektyvumas proporcingai kilo iki 90,9 %, 87,7 % ir 93 % atitinkamai (3.11 pav.).

Nepaisant to, ekstrakcijos efektyvumas ženkliai buvo žemesnis panaudojant EDTMP ir vyno rūgštį. Verta pažymėti, jog šalinant varį iš užteršto dirvožemio, viena EDTMP rūgštis (koncentracija – 0,5 M) efektyviau šalino varį iš dirvožemio nei taikant kombinuotus chelatininius junginius (koncentracija – 0,5 M:0,5 M), kai ekstrakcijos laikas – 60 min. Taikant tik EDTMP 0,5 M šalinant Cu, efektyvumas siekė – 91,2 %, o taikant kombinuotus chelatininius junginius – 87,9 %. Taip pat taikant įvairias EDTMP ir vyno rūgšties koncentraciją ir taikant skirtingus valymo laikus, vario pašalinimo efektyvumas buvo panašus.



3.11 pav. Ekstrakcijos efektyvumas, pasiektas panaudojant kombinuotus ir sintetinės organinės kilmės chelatininius junginius, kai ekstrakcijos laikas – 30 min

Palyginus ekstrakcijos efektyvumo rezultatus, gautus panaudojant kombinuotus ir sintetinės kilmės organinius chelatininius junginius, pastebima, jog efektyviau sunkieji metalai buvo pašalinti panaudojant NTA ir vyno rūgšties junginius nei taikant tik NTA.



3.12 pav. Ekstrakcijos efektyvumas, pasiektas panaudojant kombinuotus ir sintetinės organinės kilmės chelatininius junginius, kai ekstrakcijos laikas – 60 min

Siekiant pašalinti varį iš užteršto dirvožemio ekstrakcijos efektyvumas buvo šiek tiek didesnis, taikant NTA 0,5 M ir vyno rūgštį 0,5 M – 93,3 %, nei naudojant tik NTA – 92,2 % (ekstrakcijos laikas – 60 min) (3.9 pav.). Taip pat tokiomis pačiomis sąlygomis efektyviai iš dirvožemio pašalintas ir Pb. Taikant NTA 0,5 M ir vyno rūgštį 0,5 M, kai ekstrakcijos 60 minučių laiką, ekstrakcijos efektyvumas pasiektas iki 95,2 %, kai taikant tik NTA 0,5 M ir tokį patį ekstrakcijos laiką, ekstrakcijos efektyvumas buvo žemesnis – 87,1 % (3.12 pav.).

Taip pat pastebima, jog taikant EDTMP ir kombinuotus EDTMP chelatininius junginius, šio chelatinio junginio efektyvumas, didėjant ekstrakcijos laikui, mažėja. Taikant 10 min ekstrakcijos laiką, EDTMP efektyviau prisijungė sunkiuosius metalus nei taikant ilgesnį ekstrakcijos laiką. Tai buvo pastebėta ir anksčiau atliktuose moksliniuose tyrimuose. Taikant skirtingus kombinuotus chelatininius junginius, ekstrakcijos efektyvumo kitimas pateikiamas eilute: NTA ir vyno rūgštis (0,5 M:0,5 M) $Pb > Cu > Zn$, o taikant EDTMP ir vyno rūgštį (0,5 M:0,5 M) $Cu > Pb > Zn$. Taikant tik sintetinės kilmės chelatininius junginius, NTA $Cu > Zn > Pb$, EDTMP $Cu > Pb > Zn$.

III SKYRIAUS IŠVADOS

1. Atlikus dirvožemio fizikinių ir cheminių savybių tyrimus, nustatyta, jog dirvožemio granulimetrinėje sudėtyje vyrauja smėlis (87 %) ir dulkės (12,4 %). Tiriamojo dirvožemio piltinis tankis yra $1,207 \text{ mg/cm}^3$, dirvožemio pH prieš užteršimą sunkiaisiais metalais – 5,5, organinės medžiagos kiekis – 3,48 %, o organinės anglies kiekis tiriamajame dirvožemyje siekia 0,73 %.

2. Užteršus dirvožemį sunkiųjų metalų druskomis ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) nustatyta, jog sunkieji metalai užterštame dirvožemyje daugiau nei 2 kartus viršijo Lietuvos higienos normoje nustatytas ribines vertes. Cu viršijo 9, kartus, Pb – 20,3, o Zn – 2,8 karto. Dirvožemis efektyviausiai absorbavo cinką, kurio adsorbcinė geba buvo didžiausia – $10,7 \text{ mg/kg}$. Nustatyta, jog dirvožemis yra homogeninis, nes sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) sklaida skirtinguose dirvožemio mėginiuose siekė 2,3 %, 2,6 %, 1,9 %, atitinkamai.

3. Taikant skirtingą EDTMP ir NTA chelatininių junginių koncentraciją (0,1 M, 0,2 M, 0,5 M) ir skirtingus ekstrakcijos laukus (10, 30 ir 60 min) nustatyta, kad sunkiųjų metalų (Cu, Zn) koncentracijos rodikliai atitinkamai mažėjo ir buvo sumažinti iki HN 60:2015 leistinų ribinių verčių. Efektyviausiai sunkiųjų metalų koncentracija buvo sumažinta, panaudojant NTA 0,5 M koncentraciją, kai ekstrakcijos laikas – 60 min. Tiriamajame dirvožemyje Cu koncentracija sumažinta nuo 716 mg/kg iki $55,5 \text{ mg/kg}$ (efektyvumas siekė 92,2 %), Zn – nuo 832 mg/kg iki 122 mg/kg (ekstrakcijos efektyvumas – 85,3 %) ir Pb – nuo 1630 mg/kg iki 211 mg/kg (ekstrakcijos efektyvumas – 87 %). Panaudojant EDTMP 0,5 M, kai ekstrakcijos laikas 60 min, Cu, Zn ir Pb buvo pašalinti 91,2 %, 72,7 %, 75,9% efektyvumu atitinkamai. Taikant NTA ir EDTMP chelatininius junginius, nustatytas sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio efektyvumas $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$ mažėjančia tvarka. Gauti ekstrakcijos eksperimentinių tyrimų metu rezultatai buvo palyginti su užsienio mokslininkų anksčiau atliktais moksliniais tyrimais ir pastebėta, jog taikant trumpesnę ekstrakcijos laiką, iki 60 min, sunkiųjų metalų pašalinimo iš užteršto dirvožemio efektyvumas žymiai aukštesnis (92 – 78 %) nei taikant ilgesnius laikus, pavyzdžiui, 8 – 11 valandų.

4. Atlikus ekstrakciją su kombinuotais chelatiniais junginiais, EDTMP (metileno fosfoninė rūgštis, $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$) su vyno rūgštimi ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) ir NTA (nitrilotriacto rūgštis, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$) su vyno rūgštimi ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), panaudojant skirtingą chelatininių junginių koncentraciją (0,1 : 0,1 M, 0,1 : 0,2 M, 0,2 : 0,2 M, 0,2 : 0,5 M, 0,5 : 0,5 M) bei taikant skirtingą ekstrakcijos laiką (10, 30 ir 60 min) nustatyta, kad siekiant sumažinti visų tiriamųjų sunkiųjų metalų (Cu, Zn ir Pb) kiekius dirvožemyje iki nustatytų Lietuvos Respublikos higienos normoje (HN 60:2015) ribinių verčių, labiausiai tinkami NTA ir vyno rūgšties kombinuoti chelatiniai junginiai, kai ekstrakcijos laikas – 60 min. Vario ir cinko koncentracija buvo sumažinta iki leistinų ribinių verčių panaudojant net mažiausią NTA ir vyno koncentraciją (0,1 M), o taikant 0,5 M ir 60 min ekstrakcijos laiką buvo pasiektos vario, cinko nei švino mažiausi kiekiai dirvožemyje – 48 mg/kg ir 74 mg/kg , 78 mg/kg atitinkamai ir pasiektas didžiausias ekstrakcijos efektyvumas 93,3 %, 91,1 % ir 95,2 % atitinkamai.

5. Atlikus ekstrakcijos efektyvumo palyginamąją analizę, panaudojant kombinuotus ir sintetinės kilmės organinius chelatininius junginius nustatyta, jog EDTMP efektyviau šalina sunkiuosius metalus nei kombinuojant su vyno rūgštimi, esant įvairiems ekstrakcijos laikams, dėl skirtingo EDTMP sunkiųjų metalų chelataavimo mechanizmų ir dirvožemio cheminių, fizikinių savybių. Taikant NTA ir vyno rūgšties kombinuotus chelatininius junginius, esant įvairiems ekstrakcijos proceso laikams, ekstrakcijos efektyvumas nustatytas didesnis, nei taikant tik NTA sintetinės kilmės organinį chelatinį junginį. Nustatytas, taikant EDTMP ir vyno rūgštį, sunkiųjų metalų efektyvumo kitimas $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$, o NTA – $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$.

4. MATEMATINIS MODELIAVIMAS IR GAUTŲ REZULTATŲ ANALIZĖ

Skirtumų tarp eksperimentiškai nustatytų proceso efektyvumo verčių ir verčių, apskaičiuotų taikant matematinį modelį, minimizavimą atspindi tiesinės regresijos analizės principas ir statistinių matematinių modelių projektavimo metodas. Regresinė analizė yra plačiai naudojamas statistinis metodas kintamųjų ryšiams modeliuoti. Iš statistinių metodų daugialypė regresinė analizė dažniausiai taikoma dirvožemio savybių ir kelių morfologinių požymių, kaip nepriklausomų prognozių, ryšiui įvertinti. Modelis pagrįstas laboratorinio bandymo rezultatais. Šiame tyrime, taikant daugianarės regresijos modelį, tiriami statistiniai ryšiai tarp Cu, Zn ir Pb pašalinimo iš užteršto dirvožemio, plaunant jį EDTMP, NTA ir kombinuotų su vyno rūgštimi chelatiniais junginiais, efektyvumo ir veiksmų, turinčių įtakos dirvožemio plovimo procesui. Tiesinės regresijos modelyje yra tiesinis komponentas ir dviejų, pavyzdžiui, koncentracijos ir laiko, turinčių įtakos Cu, Zn ir Pb pašalinimo iš dirvožemio efektyvumui plaunant dirvožemį tiriamuoju plovikliu, sąveikų komponentas. Tiesinė regresija taikoma ištirti, ar prognozuojamųjų kintamųjų taikomas rinkinys gerai prognozuota rezultato (priklausomąjį) kintamąjį ir kurie kintamieji yra reikšmingi rezultato kintamojo prognozuotojai, ar daro įtaką rezultato tinkamajam.

Tiesinis statistinio modeliavimo metodas taikomas dėl to, kad ekstrakcijos efektyvumas ir jos kintamieji (chelatinų junginių koncentracija, ekstrakcijos laikas) visose sistemose sąveikauja sudėtingai. Parametrinė tiesinė regresija modeliuoja priklausomą kintamąjį (dar vadinamą atsaku) kaip tiesinių parametrų ir vieno ar daugiau nepriklausomų kintamųjų (vadinamų prediktoriais) derinio funkciją. Modelis gali būti vienmatis (su vienu atsako kintamuoju) arba daugianaris (su keliais atsako kintamaisiais).

Daugianarės regresijos modelio forma pateikta lygtyje:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots \quad (4.1)$$

kur:

Y – SM pašalinimo iš dirvožemio efektyvumas (%);

X₁ – ekstrakcijos proceso laikas (min);

X₂ – chelatinio junginio koncentracija (M);

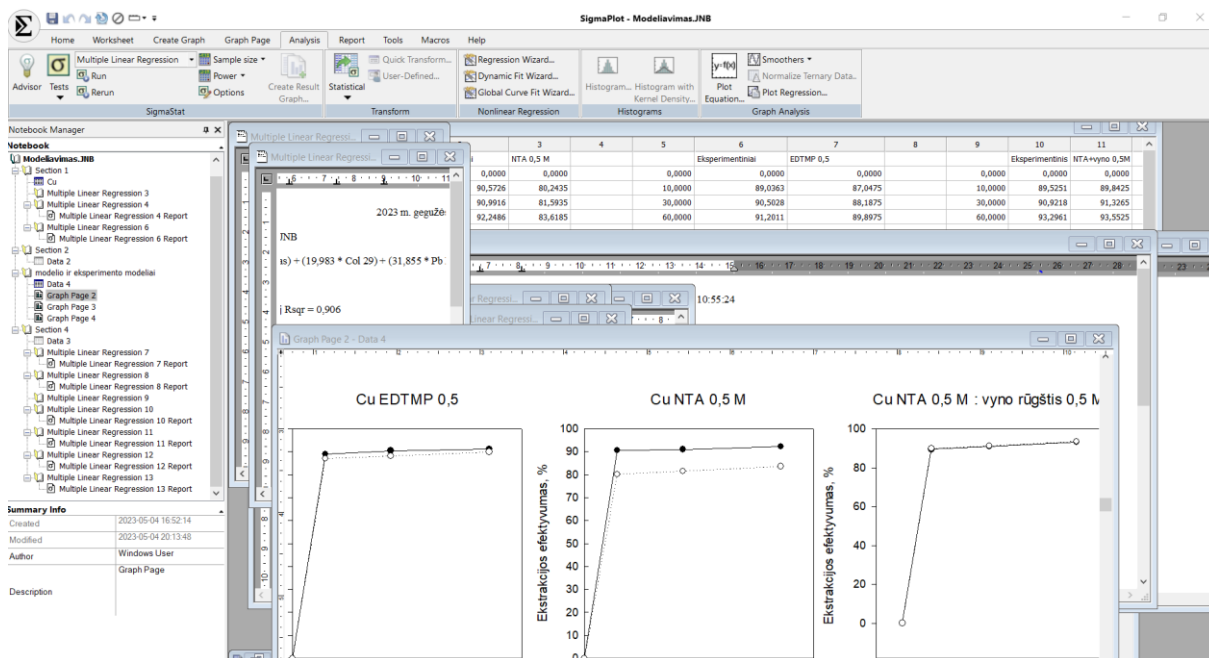
b₁ ir b₂ – matematinio modelio koeficientai.

Taikant šį metodą daroma prielaida, kad tarp dirvožemio ir nepriklausomų kintamųjų yra tiesinis ryšys, tačiau duomenų apdorojimo, modelio struktūros ir interpretavimo paprastumas paaiškina jo platų taikymą kelioms kiekybinėms dirvožemio savybėms prognozuoti. Daugianarės regresijos modeliui įvertinti nustatomas determinacijos koeficientas – kuo ši reikšmė arčiau vieno, tuo labiau eksperimentiniai duomenys sutampa su modeliu. Taip pat nustatomas determinacijos koeficientas, atliekama ANOVA ir paklaidų analizė.

Regresijos modelis taip pat gali būti naudojamas kaip priemonė optimizavimo uždaviniams spręsti. Dažniausiai regresijos optimizavimo uždaviniams spręsti atmetamos neigiamos koreliacijos reikšmės ir matematiname modelyje naudojamos tik teigiamos reikšmės. Šis modelis atsako į daugelį proceso optimizavimo klausimų, kokie parametrai yra tinkami siekiant, jog procesas įgautų mažiausias ar didžiausias reikšmes.

Taikomas modelis yra naudingas prognozuojant ir vertinant dirvožemio valymo proceso efektyvumą plaunant jį kombinuotais ir sintetinės kilmės organiniais chelatiniais junginiais. Siekiant nustatyti gauto matematinio modelio vientisumą ir atitiktį, taip pat reikėtų atlikti duomenų, apskaičiuotų taikant pasiūlytą matematinį modelį, ir eksperimentinių duomenų palyginimą.

Regresinio modelio sudarymui naudojama turimų eksperimentinių tyrimų rezultatų duomenų bazė. Visi duomenys suvedami į *SigmaPlot 15.0* programą. Duomenys sugrupuojami stulpeliais. Atliekama eksperimentinių tyrimų ANOVA analizė. Daugianarės regresijos modelio formulėms gauti naudojami eksperimentinių tyrimų rezultatai ir į regresijos formulę įstatomi nepriklausomieji kintamieji rodikliai (X).



4.1 pav. Daugianarė regresinė analizė Sigmaplot programoje

Pagal kiekvieną sunkųjų metalų ir jo didžiausią pašalinimo efektyvumą sudaroma duomenų lentelė ir pateikiamos regresinės formulės, modelio paklaidos ir determinacijos koeficientai (4.1 lentelė).

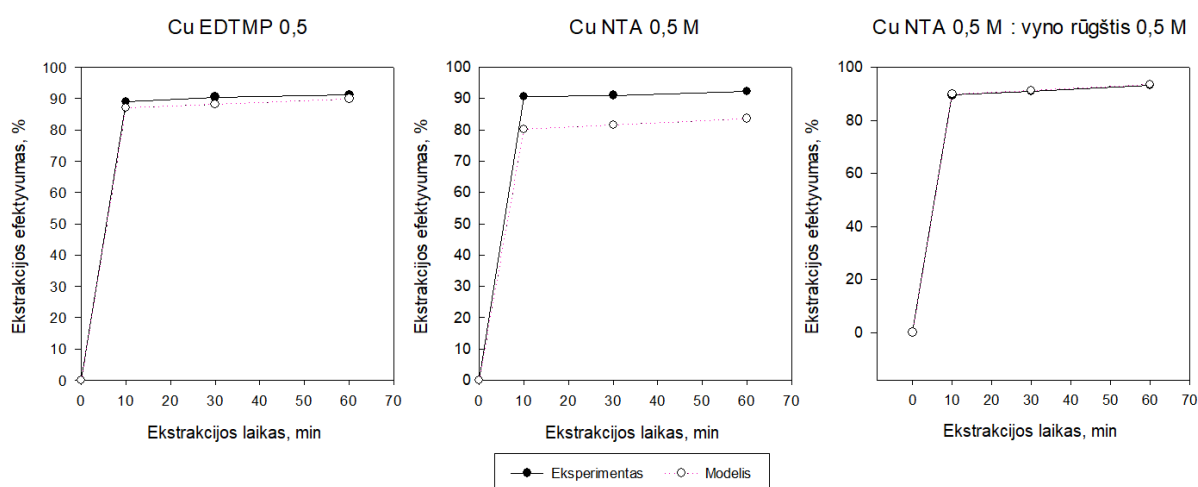
4.1 lentelė. Duomenys, naudojami regresinei analizei ir modelio lygtys

SM	NTA / EDTMP koncentracija (X_1)	Vyno rūgšties koncentracija (X_{11})	Laikas (X_2)	T kriterijus	R^2	Vidutinė modelio paklaida	Daugianarė regresinio modelio lygtis
Cu	NTA 0,5 M	-	10, 30, 60 min	0,007	0,812	1,2 %	$Y = 74,908 + (0,0675 \cdot X_2) + (9,321 \cdot X_1)$
	EDTMP 0,5 M	-	10, 30, 60 min	0,026	0,703	2,1 %	$Y = 81,817 + (0,0527 \cdot X_2) + (14,179 \cdot X_1)$
	NTA 0,5 M	0,5 M	10, 30, 60 min	< 0,001	0,857	0,9 %	$Y = 85,063 + (0,0742 \cdot X_2) + (5,020 \cdot X_{11}) + (3,055 \cdot X_1)$
Zn	NTA 0,5 M	-	10, 30, 60 min	0,007	0,812	1,2 %	$Y = 74,894 + (0,0675 \cdot X_2) + (9,384 \cdot X_1)$
	NTA 0,5 M	0,5 M	10, 30, 60 min	< 0,001	0,926	1,9 %	$Y = 66,475 + (0,156 \cdot X_2) + (14,146 \cdot X_{11}) + (18,928 \cdot X_1)$
Pb	NTA 0,5 M	-	10, 30, 60 min	0,003	0,861	1,1 %	$Y = 76,050 + (0,0785 \cdot X_2) + (9,281 \cdot X_1)$
	NTA 0,5 M	0,5 M	10, 30, 60 min	< 0,001	0,926	1,9 %	$Y = 66,475 + (0,156 \cdot X_2) + (14,146 \cdot X_{11}) + (18,928 \cdot X_1)$
	EDTMP 0,5 M	0,5 M	10, 30, 60 min	< 0,001	0,926	2,8 %	$Y = 51,639 + (0,151 \cdot X_2) + (19,983 \cdot X_{11}) + (31,855 \cdot X_1)$

Rodikliai, kurie lyginami, parenkami pagal gautus eksperimentinius tyrimų rezultatus. Parenkami tokie lyginamieji rodikliai, kurių dėka, efektyviausiai buvo pašalinti sunkieji metalai (Cu, Zn, Pb). Pasirenkami tokie ekstrakcijos rodikliai, kuriais eksperimentinio tyrimo metu ekstrakcijos efektyvumas buvo pasiektas daugiau kaip 90 % šalinant Cu, daugiau kaip 78 % šalinant Zn ir daugiau kaip 80 % šalinant Pb.

Pagal pateiktas regresines formules, paskaičiuotas teorinis sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Pb) pašalinimo iš dirvožemio ekstrakcijos efektyvumas ir gauti duomenys palyginti su eksperimentinio tyrimo metu gautais rezultatais. Gauti teoriniai ir eksperimentiniai duomenys pateikiami 4.1 – 4.2 paveiksluose.

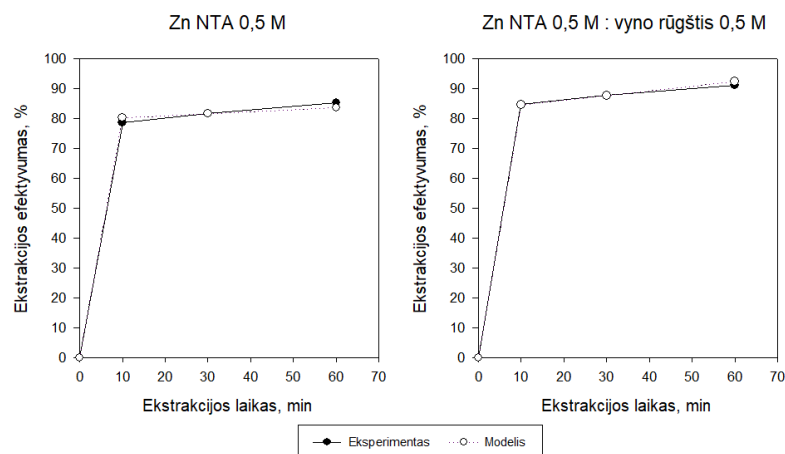
Atlikus modeliavimą nustatyta, jog ekstrakcijos efektyvumo vertės gautos modeliuojant sutampa su eksperimentinių tyrimų metu gautomis vertėmis (4.1, 4.2, 4.3 pav.). Taikant sintetinės kilmės NTA organinį chelatinį junginį siekiant pašalinti Cu iš tiriamojo dirvožemio, ekstrakcijos efektyvumas buvo pasiektas didesnis nei taikant daugianarės tiesinės regresijos modelį (4.1 pav).



4.2 pav. Vario pašalinimo efektyvumo, taikant skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min) ir panaudojant skirtingų chelatinių junginių koncentraciją (EDTMP 0,5 M, NTA 0,5 M, NTA 0,5 M : vyno rūgštis 0,5 M), eksperimentiniai ir regresinio modelio rodikliai

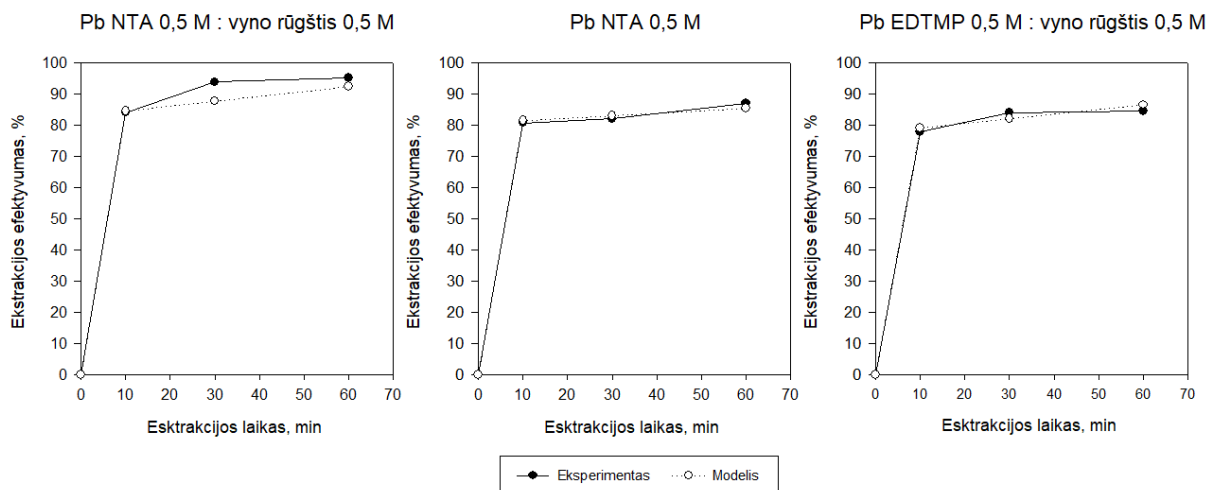
Eksperimentinio tyrimo metu efektyvumas siekė – nuo 90,6 % iki 92,2 %, kai modeliuojant – 80,2 % iki 83,6 % (4.1 pav.). Taip pat eksperimentinių tyrimų metu siekiant pašalinti Pb, panaudojant 0,5 M NTA ir 0,5 M vyno rūgštį, ekstrakcijos efektyvumo rodikliai buvo didesni (84 %, 93,9 %, 95,2 %) nei taikant matematinį modelį (4.3 pav.).

Eksperimentinių tyrimų metu, šalinant Zn iš užteršto dirvožemio ir taikant skirtingus kombinuotus ir sintetinės kilmės organinius chelatinčius junginius, gauti ekstrakcijos efektyvumo rodikliai labiausiai sutapo su modeliuojant gautais rodikliais. Modeliuojant gauti efektyvumo rodikliai buvo nežymiai aukštesni. Panaudojant NTA 0,5 M ir taikant skirtingus ekstrakcijos laikus – 10, 30 ir 60 min, eksperimentinio tyrimo metu nustatyti efektyvumo rodikliai – 84,8 %, 87,7 %, 92,4 % buvo nežymiai mažesni nei gauti modeliuojant (84,0 %, 93,9%, 95,2 %), tačiau taikant tik NTA 0,5 M nustatytais ekstrakcijos laikais – efektyvumas buvo nežymiai didesnis nei modelio pateikiamas efektyvumas (4.2 pav.).



4.3 pav. Cinko pašalinimo efektyvumo, taikant skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min) ir panaudojant skirtingų chelatinių junginių koncentraciją (NTA 0,5 M, NTA 0,5 M : vyno rūgštis 0,5 M), eksperimentiniai ir regresinio modelio rodikliai

Atlikus eksperimentinių tyrimų rezultatų vienfaktorę dispersinę (ANOVA) ir regresinio modelio matematinę analizę nustatyta, jog sudaryti modeliai tiksliai atspindi tyrime gautus rezultatus, o paklaidos siekia iki 2,8 %. Taip pat apskaičiuoti determinacijos koeficientai (4.1 lentelė), kurie buvo nustatyti arčiau vieneto, o tai patvirtina, jog eksperimentinio tyrimo metu gauti rezultatai sutampa su modeliavimo metu gautais rezultatais. Taip pat atlikus regresinę analizę nustatyta, jog visų tiriamųjų modelių duomenys yra statistiškai reikšmingi ($p < 0,05$). Šie daigianarės regresinės analizės skaičiavimai yra galutiniai, kadangi nesusiduriama su multikolinerumo ir reikšmingumo problemomis.



4.3 pav. Švino pašalinimo efektyvumo, taikant skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30, 60 min) ir panaudojant skirtingų chelatinių junginių koncentraciją (NTA 0,5 M, NTA 0,5 M : vyno rūgštis 0,5 M), eksperimentiniai ir regresinio modelio rodikliai

Lyginant pagal matematinę modelį ir eksperimentiškai nustatytas vertes, gauti rezultatai tarpusavyje sutampa, o tai rodo gautų matematinių ryšių vientisumą ir tikslumą, kuriuo galima apibūdinti realias eksperimentines sąlygas.

IV SKYRIAUS IŠVADOS

1. Atsižvelgiant į gautus eksperimentinius rezultatus atlikta daugianarė regresinė analizė, siekiant palyginti eksperimentinio tyrimo metu gautus rezultatus su modeliuojant gautais rezultatais. Daugianarė regresinė analizė pasirinkta, nes geriausiai apima daugiau nei vieną nepriklausomą kintamąjį ir kai kintamieji sąveikauja skirtingai. Daugianarė regresinė analizė atlikta panaudojant *SigmaPlot 15.0* programą. Daugianarei regresinei analizei pasirinkti duomenys, atsižvelgiant į gautus eksperimentinius tyrimus – pasirinkti tokie eksperimentiniai parametrai, kurių panaudojimas lėmė aukštą sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio efektyvumą. Pasirinkti duomenys, kai eksperimentinio tyrimo metu ekstrakcijos efektyvumas buvo pasiektas daugiau kaip 90 % šalinant Cu, daugiau kaip 78 % šalinant Zn ir daugiau kaip 80 % šalinant Pb.

2. Atlikus regresinį modeliavimą nustatyta, jog šalinant sunkiuosius metalus (Cu, Zn ir Pb) iš užteršto dirvožemio, panaudojant skirtingus kombinuotus ir sintetinės kilmės chelatinus junginius ekstrakcijai, eksperimentinių tyrimų rezultatai sutampa su modeliuojant gautais efektyvumo rezultatais. Rezultatų panašumai parodo, eksperimentinių ir modelio rezultatų tikslumą ir eksperimentinių sąlygų pritaikomumą realiomis sąlygomis, o modelio paklaidos siekia iki 2,8 %.

3. Taikant vienfaktorę dispersinę analizę ir daugianarės regresijos modelį gauti rezultatai parodė, jog eksperimentiniai duomenys ir duomenys, apskaičiuoti taikant matematinį modelį, sutampa ir yra statistiškai reikšmingi ($p < 0,05$) ir nesusiduriama su multikolinerumo ir reikšmingumo trūkumais.

IŠVADOS

1. Atlikus naujausių mokslinių tyrimų analizę nustatyta, jog sunkiųjų metalų kaupimasi dirvožemyje lemia gamtinės ir antropogeninės priežastys, kurios sukelia taškinę arba pasklidusią taršą, kuri gali daryti įtaką žmonių ir gyvūnų sveikatai bei paveikti augalų vegetacijos procesus. Dėl šios priežasties mokslininkai aktyviai tiria biologiškai skaidžių organinių chelatinų junginių (EDTA, EDDS, EDTMP, acto rūgšties ir kt.) efektyvumą šalinant sunkiuosius metalus iš dirvožemio. Vis dažniau naudojami kombinuoti chelatiniai junginiai (natūralios kilmės ir sintetinės kilmės), nes ekstrakcijos efektyvumas išlieka aukštas, palyginti su ekstrakcijos efektyvumu, kai naudojami tik vienos rūšies cheminiai junginiai. Dažnu atveju panaudojant kombinuotus chelatinus sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio efektyvumas nustatomas aukštesnis nei panaudojant tik sintetinės kilmės organinius junginius. Taip pat panaudojant biologiškai skaidžius chelatinus junginius nesuardomos dirvožemio biologinės savybės, nepakinta organinės medžiagos, organinės anglies kiekis, dirvožemis nepraranda biologinės paskirties ir gali būti grąžinamas į natūralią būveinę.

2. Taikant skirtingą EDTMP ir NTA chelatinų junginių koncentraciją (0,1 M, 0,2 M, 0,5 M) ir kombinuotą EDTMP, NTA ir vyno rūgšties koncentraciją (0,1 : 0,1 M, 0,1 : 0,2 M, 0,2 : 0,2 M, 0,2 : 0,5 M, 0,5 : 0,5 M) bei skirtingus ekstrakcijos laikus (10, 30 ir 60 min) nustatyta, kad didėjant chelatinų junginių koncentracijai ir ilgėjant ekstrakcijos laikui, sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumas tolygiai didėja. Nustatyta, jog sunkieji metalai (Cu, Zn ir Pb) eksperimentinio tyrimo metu efektyviausiai buvo pašalinti iš užteršto dirvožemio, iki 48 mg/kg, 74 mg/kg, 78 mg/kg verčių atitinkamai, kai ekstrakcijos proceso metu buvo pasirinkta NTA ir vyno rūgšties didžiausia kombinuotų chelatinų junginių koncentracija (NTA 0,5 M ir vyno rūgštis 0,5 M) ir ekstrakcijos laikas buvo ilgiausias – 60 min. Ekstrakcijos efektyvumas siekė 92,2 %, 91,1 % ir 95,2 % atitinkamai.

3. Atlikus ekstrakcijos efektyvumo lyginamąją analizę nustatyta, jog skirtingi sintetinės kilmės organiniai chelatiniai junginiai veikia skirtingai dėl skirtingų chelatavimo mechanizmų ir dirvožemio cheminių ir fizikinių savybių. Eksperimentinio tyrimo metu nustatyta, jog taikant EDTMP cheminei ekstrakcijai, siekiant pašalinti Cu, Zn ir Pb iš užteršto dirvožemio, sunkiųjų metalų pašalinimo efektyvumas buvo apie 10 % didesnis nei efektyvumas, gautas panaudojant cheminei ekstrakcijai kombinuotus EDTMP su vyno rūgštimi chelatinus junginius. Kombinuojant NTA ir vyno rūgštį – sunkiųjų metalų pašalinimo iš dirvožemio efektyvumas buvo apie 10 % didesnis nei taikant tik NTA cheminei ekstrakcijai.

4. Atlikus daugialypio regresinio modelio matematinę analizę nustatyta, jog sudaryti modeliai tiksliai atspindi tyrime gautus rezultatus ir modelis gali apibūdinti realias eksperimentines sąlygas.

5. Taikant sunkiųjų metalų (Cu, Zn ir Pb) cheminę ekstrakciją, panaudojant kombinuotus ir sintetinės kilmės bioskaidžius organinius chelatinus junginius, sunkiųjų metalų koncentracija tiriamajame dirvožemyje sumažėjo iki didžiausių leistinų ribinių verčių, nustatytų Lietuvos higienos normoje HN 60:2015.

REKOMENDACIJOS

1. Taikant cheminę ekstrakciją svarbu nustatyti ir atsižvelgti į dirvožemio fizikines ir chemines savybes – mikro ir makro elementų kiekį dirvožemyje, nustatyti dirvožemio pH, granulimetrinę sudėtį, organinės medžiagos ir organinės anglies kiekį. Šie parametrai būtini, nustatant sunkiųjų metalų koncentraciją ir adsorbcinę gebą, nustatant ekstrakcijos efektyvumo priklausomybę tarp nustatytų kintamųjų.

2. Panaudojant NTA ir EDTMP chelatinčius junginius ekstrakcijai, būtina atsižvelgti į šių chelatinių junginių chemines savybes, tirpumą ir stabilumą, siekiant nustatyti sunkiųjų metalų šalinimo efektyvumo priklausomybę nuo dirvožemio fizikinių ir cheminių savybių.

3. Ekstrakcijos tyrimų rezultatai parodė, jog naudojant kombinuotus chelatinčius junginius, ilgėjant ekstrakcijos laikui tolygiai mažėja sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje. Dėl šios priežasties cheminei ekstrakcijai atlikti gali būti naudojamos mažiausią kombinuotų ir sintetinės kilmės bioskaidžių chelatinių junginių koncentraciją, pritaikant 60 min ekstrakcijos laiką, siekiant kuo efektyviau sumažinti sunkiųjų metalų koncentraciją iš dirvožemio.

LITERATŪRA

1. Abd-Alla M.H., Morsy F.M., El-Enany A.-W.E., Ohyama T. (2012). Isolation and characterization of a heavy-metal-resistant isolate of *Rhizobium leguminosarum* bv. *viciae* potentially applicable for biosorption of Cd²⁺ and Co²⁺, *International Biodeterioration & Biodegradation* 67: 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.10.008>.
2. Adewuyi A., Pereira F.V. (2016). Nitrilotriacetic acid functionalized *Adansonia digitata* biosorbent: Preparation, characterization and sorption of Pb (II) and Cu (II) pollutants from aqueous solution, *Journal of Advanced Research* 7(6): 947–959. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2016.10.001>.
3. Adomavičius, J. (2009). *Adomavičius J., Dulinskienė T. Informatika 2, užduočių paruošimas sprendimui MATLAB ir MATHCAD aplinkose. Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 2009.*
4. Al-Makishah N.H., Taleb M.A., Barakat M.A. (2020). Arsenic bioaccumulation in arsenic-contaminated soil: a review, *Chemical Papers* 74(9): 2743–2757. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01122-4>.
5. Al-Qahtani, K. M. A. (2017). Extraction heavy metals from contaminated, water using chelating agents., *Oriental Journal of Chemistry* 33(4), 169. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/330414>.
6. AL-SHAMMARY, A.A.G., KOUZANI A.Z., KAYNAK A., KHOO S.Y., NORTON M., GATES W. (2018). Soil Bulk Density Estimation Methods: A Review, *Pedosphere* 28(4): 581–596. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60034-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60034-7).
7. Ali H., Khan E. (2018). What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’ – proposal of a comprehensive definition, *Toxicological & Environmental Chemistry* 100(1): 6–19. <https://doi.org/10.1080/02772248.2017.1413652>.
8. Alman-Abad, Z.S., Pirkharrati, H., Asadzadeh, F., Maleki-Kakelar, M. (2020). Application of response surface methodology for optimization of zinc elimination from a polluted soil using tartaric acid, *Adsorption Science & Technology* 38(3–4): 79–93. <https://doi.org/10.1177/0263617420916592>.
9. Almubarak, T., Ng J.H., Ramanathan, R., Nasr-El-Din, H.A. (2022). From initial treatment design to final disposal of chelating agents: a review of corrosion and degradation mechanisms, *RSC Advances* 12(3): 1813–1833. <https://doi.org/10.1039/D1RA07272B>.
10. Arora, V. (2021). Conventional and Contemporary Techniques for Removal of Heavy Metals from Soil. *Rijeka: IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.98569>.
11. Ashraf, A., Bibi, I., Niazi, N., Ok, Y.S., Murtaza, D.G., Shahid, M., Kunhikrishnan, A., Li, D., Mehmood T. (2016). Chromium(VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions, *International Journal of Phytoremediation* Just Accep. <https://doi.org/10.1080/15226514.2016.1256372>.
12. Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M.R., Sadeghi, M. (2021). Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Frontiers in Pharmacology*.
13. Baldari, S., Di Rocco, G., Toietta, G. (2020). Current Biomedical Use of Copper Chelation Therapy. *International Journal of Molecular Sciences*. <https://doi.org/10.3390/ijms21031069>.
14. Baran, A., Wieczorek, J., Mazurek, R., Urbański, K., Klimkowicz-Pawlas, A. (2018). Potential ecological risk assessment and predicting zinc accumulation in soils, *Environmental geochemistry and health* 40(1): 435–450. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9924-7>.
15. Beiyuan, J., Tsang, D. C. W., Valix M., Baek K., Ok Y.S., Zhang W., Bolan N.S.,

Rinklebe J., Li X.-D. (2018). Combined application of EDDS and EDTA for removal of potentially toxic elements under multiple soil washing schemes, *Chemosphere* 205: 178–187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.081>.

16. Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B., Scheckel K., (2014). Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?. *Journal of Hazardous Materials* 266: 141–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.018>.

17. Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon* 6(9): e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.

18. Cârdei P., et al. (2021). Mathematical Model to Simulate the Transfer of Heavy Metals from Soil to Plant, *Sustainability* 13(11). DOI: 10.3390/su13116157.

19. Chakraborty S., Bhar K., Saha S., Chakrabarti R., Pal A., Siddhanta A. (2014). Novel Arsenic Nanoparticles Are More Effective and Less Toxic than As (III) to Inhibit Extracellular and Intracellular Proliferation of *Leishmania donovani* B. Papadopoulou, sud., *Journal of Parasitology Research* 2014: 187640. DOI: 10.1155/2014/187640.

20. Charzyński P., Plak A., Hanaka A. (2017). Influence of the soil sealing on the geoaccumulation index of heavy metals and various pollution factors, *Environmental Science and Pollution Research* 24(5): 4801–4811. DOI: 10.1007/s11356-016-8209-5.

21. Cheng S., Lin Q., Wang Y., Luo H., Huang Z., Fu H., Chen H., Xiao R. (2020). The removal of Cu, Ni, and Zn in industrial soil by washing with EDTA-organic acids, *Arabian Journal of Chemistry* 13(4): 5160–5170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.02.015>.

22. Choi Y.-J., Sawada K. (2023). Physical Sensors: Fluorescence Sensors R. B. T.-E. of S. and B. First E. Narayan, sud., *Oxford: Elsevier*. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00095-9>.

23. Dan S., Sharma A. (2020). Microbial Bioremediation of Heavy Metals: Emerging Trends and Recent Advances, *Research journal of biotechnology* 15: 164–178.

24. Deng T., Zhang B., Li F., Jin L. (2017). Sediment washing by EDTA and its reclamation by sodium polyamidoamine-multi dithiocarbamate, *Chemosphere* 168: 450–456. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.152>.

25. Dhaliwal S.S., Singh J., Taneja P.K., Mandal A. (2020). Remediation techniques for removal of heavy metals from the soil contaminated through different sources: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 27(2): 1319–1333. DOI: 10.1007/s11356-019-06967-1.

26. Dotaniya M., Panwar N., Meena V., Dotaniya C.K., Regar K.L., Lata M., Saha J. (2018). Bioremediation of Metal Contaminated Soil for Sustainable Crop Production. DOI: 10.1007/978-981-10-8402-7_6.

27. Dutta A. (2021). Toxicity of Cadmium in Soil-Plant-Human Continuum and Its Bioremediation Techniques. *Rijeka: IntechOpen*. DOI: 10.5772/intechopen.94307.

28. Effendi A.J., Lestari V., Irsyad M. (2020). Optimizing soil washing remediation of mercury contaminated soil using various washing solutions and solid/liquid ratios, *E3S Web Conf*. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202014805004>.

29. El-Naggar A., Ahmed N., Mosa A., Niazi N.K., Yousaf B., Sharma A., Sarkar B., Cai Y., Chang S.X. (2021). Nickel in soil and water: Sources, biogeochemistry, and remediation using biochar. *Journal of Hazardous Materials* 419: 126421. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126421>.

30. EVISA (2002). ECOSAT: Chemical speciation and mass transport in soil-water systems.

31. Weijin Feng, Shirong Zhang, Qinmei Zhong, Guiyin Wang, Xiaomei Pan, Xiaoxun Xu, Wei Zhou, Ting Li, Ling Luo, Yanzong Zhang (2020). Soil washing remediation

of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: Properties, optimization, and risk assessment, *Journal of Hazardous Materials* 381: 120997. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120997>.

32. Feng Z., Ji S., Ping J., Cui D. (2021). Recent advances in metabolomics for studying heavy metal stress in plants, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 143: 116402. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116402>.

33. Flora S.J.S., Pachauri V. (2010). Chelation in Metal Intoxication, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 7(7): 2745–2788. DOI: 10.3390/ijerph7072745.

34. Freitas E.V., Nascimento C. (2017). Degradability of natural and synthetic chelating agents applied to a lead-contaminated soil, *Journal of Soils and Sediments* 17(5): 1272–1278. DOI: 10.1007/s11368-015-1350-9.

35. Gautam R.K., Sharma S.K., Mahiya S., Chattopadhyaya M.C. (2015). CHAPTER 1 Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety. The Royal Society of Chemistry*. DOI: 10.1039/9781782620174-00001.

36. Ghorri N.-H., Ghorri T., Hayat M.Q., Imadi S.R., Gul A., Altay V., Ozturk M. (2019). Heavy metal stress and responses in plants. *International Journal of Environmental Science and Technology* 16(3): 1807–1828. DOI: 10.1007/s13762-019-02215-8.

37. Gilli R.S., Karlen C., Weber M., Rüegg J., Barmettler K., Biester H., Boivin P., Kretzschmar R. (2018). Speciation and Mobility of Mercury in Soils Contaminated by Legacy Emissions from a Chemical Factory in the Rhône Valley in Canton of Valais, Switzerland, *Soil Systems* 2(3). DOI: 10.3390/soilsystems2030044.

38. Gluhar S., Kaurin A., Lestan D. (2020). Soil washing with biodegradable chelating agents and EDTA: Technological feasibility, remediation efficiency and environmental sustainability, *Chemosphere* 257:127226. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127226>.

39. Guo X., Zhao G., Zhang G., He Q., Wei Z., Zheng W., Qian T., Wu Q. (2018). Effect of mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid on bioavailability of residual heavy metals in soils and soil properties, *Chemosphere* 209: 776–782. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.144>.

40. Gupta A., Bandhyopadhyay S., Sultana F., Swarup D. (2021). Heavy metal poisoning and its impact on livestock health and production system, *INDIAN JOURNAL OF ANIMAL HEALTH* 60. DOI: 10.36062/ijah.2021.spl.00421.

41. Gusiati Z.M., Kulikowska D., Klik B. (2020). New-Generation Washing Agents in Remediation of Metal-Polluted Soils and Methods for Washing Effluent Treatment: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17(17). DOI: 10.3390/ijerph17176220.

42. Han Y., Zhang C., Zhu L., Gao Q., Wu L., Zhang Q., Zhao R. (2019). Effect of alternating electromagnetic field and ultrasonic on CaCO₃ scale inhibitive performance of EDTMPs, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 99: 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.03.008>.

43. Hassan A., Periathamby A., Ahmed A., Innocent O., Hamid F.S. (2020). Effective bioremediation of heavy metal-contaminated landfill soil through bioaugmentation using consortia of fungi, *Journal of Soils and Sediments* 20(1): 66–80. DOI: 10.1007/s11368-019-02394-4.

44. Januševičiūtė, D. (2015). *Cheminėmis medžiagomis užteršto grunto ir požeminio vandens valymo metodai*, Vilnius: Grotas.

45. Jin Y., Luan Y., Ning Y., Wang L. (2018). Effects and Mechanisms of Microbial Remediation of Heavy Metals in Soil: A Critical Review. *Applied Sciences* 8(8). DOI: 10.3390/app8081336.

46. Kalebaila K., Zawadi K. (2018). Towards the Use of Software Modelling for Determination of Heavy Metal Speciation in Soils in Zambia, *OALib* 05: 1–10. DOI: 10.4236/oalib.1104706.
47. Karim Z., Qureshi B.A., Mumtaz M., Qureshi S. (2014). Heavy metal content in urban soils as an indicator of anthropogenic and natural influences on landscape of Karachi—A multivariate spatio-temporal analysis, *Ecological Indicators* 42: 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.07.020>.
48. Kaurin A., Gluhar S., Tilikj N., Lestan D. (2020). Soil washing with biodegradable chelating agents and EDTA: Effect on soil properties and plant growth, *Chemosphere* 260: 127673. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127673>.
49. Ke X., Zhang F.J., Zhou Y., Zhang H.J., Guo G.L., Tian Y. (2020). Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching, *Chemosphere* 255: 126690. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126690>.
50. Khan S., Naushad M., Lima E.C., Zhang S., Shaheen S.M., Rinklebe J. (2021). Global soil pollution by toxic elements: Current status and future perspectives on the risk assessment and remediation strategies – A review, *Journal of Hazardous Materials* 417: 126039. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126039>.
51. Kim J.-J., Kim Y.-S., Kumar V. (2019). Heavy metal toxicity: An update of chelating therapeutic strategies, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 54: 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2019.05.003>.
52. Kubier A., Wilkin R.T., Pichler T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review, *Applied geochemistry: journal of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry* 108: 1–16. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104388.
53. Kulshreshtha A., Agrawal R., Barar M., Saxena S. (2014). A Review on Bioremediation of Heavy Metals in Contaminated Water, *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology* 8: 44–50. DOI: 10.9790/2402-08714450.
54. Kurniawan S.B., Ramli N.N., Said N.S.M., Alias J., Imron M.F., Abdullah S.R.S., Othman A.R., Purwanti I.F., Hasan H.A. (2022). Practical limitations of bioaugmentation in treating heavy metal contaminated soil and role of plant growth promoting bacteria in phytoremediation as a promising alternative approach, *Heliyon* 8(4): e08995. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e08995>.
55. Li C., Zhou K., Qin W., Tian C., Qi M., Yan X., Han W. (2019). A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 28(4): 380–394. DOI: 10.1080/15320383.2019.1592108.
56. Lietuvos higienos norma HN 60:2015 Pavojingų cheminių medžiagų ribinės vertės dirvo-žemyje, kurios patvirtintos Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro 2004 m. kovo 8 d. įsakymu Nr. V-114 „Dėl Lietuvos higienos normos HN 60:2015 "Pavojingų cheminių medžiagų ribinės vertės dirvožemyje" patvirtinimo.
57. Lietuvos standartas LST ISO 10381-3:2003. Dirvožemio kokybė. Ėminių ėmimas. 3 dalis. Saugos vadovas“.
58. Lietuvos standartas LST EN ISO 10390:2021. Dirvožemis, apdorotos biologinės atliekos ir dumblas. pH nustatymas.
59. Lietuvos standartas LST EN ISO 14688-1:2017. Geotechniniai tyrinėjimai ir bandymai. Gruntų atpažinimas ir klasifikavimas. 2 dalis. Klasifikavimo principai.
60. Lietuvos standartas LST EN ISO 17892-4:2017. Geotechniniai tyrinėjimai ir bandymai. Laboratoriniai grunto bandymai. 4 dalis. Granulimetrinės sudėties nustatymas.
61. Lietuvos standartas LST EN ISO 15935:2021. Dirvožemis, atliekos, apdorotos biologinės atliekos ir dumblas. Degimo nuostolių nustatymas.
62. Liu J., Zhao L., Liu Q., Li J., Qiao Z., Sun P., Yang Y. (2022). A critical review on soil washing during soil remediation for heavy metals and organic pollutants, *International*

Journal of Environmental Science and Technology 19(1): 601–624. DOI: 10.1007/s13762-021-03144-1.

63. Liu L., Li W., Song W., Guo M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability, *Science of The Total Environment* 633: 206–219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>.

64. Liu W., Zhang X., Liang L., Chen C., Wei S., Zhou Q. (2015). Phytochelatin and Oxidative Stress Under Heavy Metal Stress Tolerance in Plants. DOI: 10.1007/978-3-319-20421-58.

65. Liu X., Song Q., Tang Y., Li W., Xu J., Wu J., Wang F., Brookes P.C. (2013). Human health risk assessment of heavy metals in soil–vegetable system: A multi-medium analysis, *Science of The Total Environment* 463–464: 530–540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.064>.

66. López-Núñez R. (2022). Portable X-ray Fluorescence Analysis of Organic Amendments: A Review. *Applied Sciences* 12(14). DOI: 10.3390/app12146944.

67. Luo L., et al. (2021). Heavy Metal Contaminations in Herbal Medicines: Determination, Comprehensive Risk Assessments, and Solutions. *Frontiers in Pharmacology*. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fphar.2020.595335>.

68. Masindi V. (2018). Environmental Contamination by Heavy Metals. Rijeka: IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.76082.

69. Medfu Tarekegn M., Zewdu Salilih F., Ishetu A.I. (2020). Microbes used as a tool for bioremediation of heavy metal from the environment F. Yildiz, sud., *Cogent Food & Agriculture* 6(1): 1783174. DOI: 10.1080/23311932.2020.1783174.

70. Minkina, T. M., Mandzhieva, S. S., Burachevskaya, M. V., Bauer, T. V., & Sushkova S.N. (2018). Method of determining loosely bound compounds of heavy metals in the soil. *MethodsX* (5): 217–226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.02.007>.

71. Mo Z., Zhang H., Shahab A., Khan F.A., Chen J., Huang C. (2023). Functionalized metal-organic framework UIO-66 nanocomposites with ultra-high stability for efficient adsorption of heavy metals: Kinetics, thermodynamics, and isothermal adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 146: 104778. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104778>.

72. Moon D.H., Chang Y.-Y., Lee M., Koutsospyros A., Koh I.-H., Ji W.H., Park J.-H. 2021. Assessment of soil washing for heavy metal contaminated paddy soil using FeCl₃ washing solutions. *Environmental Geochemistry and Health* 43(9): 3343–3350. DOI: 10.1007/s10653-021-00815-3.

73. Mossa A.W., Gashu D., Broadley M., Dunham S., Mcgrath S., Bailey E., Young S. (2021). Zinc lability and solubility in soils of Ethiopia – an isotopic dilution study. DOI: 10.5194/soil-2020-81.

74. Muradoglu F., Gundogdu M., Ercisli S., Encu T., Balta F., Jaafar H.Z.E., Zia-Ul-Haq M. (2015). Cadmium toxicity affects chlorophyll a and b content, antioxidant enzyme activities and mineral nutrient accumulation in strawberry. *Biological Research* 48(1): 11. DOI: 10.1186/s40659-015-0001-3.

75. Naghipour D., Gharibi H., Taghavi K., Jaafari J. (2016). Influence of EDTA and NTA on heavy metal extraction from sandy-loam contaminated soils, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(3): 3512–3518. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.07.034>.

76. National Center for Biotechnology Information (2022). *National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 311, Citric acid*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Citric-acid>.

77. Noulas C., Tziouvalekas M., Karyotis T. (2018). Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 49: 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.02.009>.

78. Nurchi V.M., Cappai R., Crisponi G., Sanna G., Alberti G., Biesuz R., Gama S. (2020). Chelating Agents in Soil Remediation: A New Method for a Pragmatic Choice of the Right Chelator. *Frontiers in Chemistry*. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2020.597400>.
79. Nyiramigisha P., Komariah, Sajidan (2021). Harmful Impacts of Heavy Metal Contamination in the Soil and Crops Grown Around Dumpsites. *Reviews in Agricultural Science* 9: 271–282. DOI: 10.7831/ras.9.0_271.
80. Olobatoke R.Y., Mathuthu M. (2016). Heavy metal concentration in soil in the tailing dam vicinity of an old gold mine in Johannesburg, South Africa, *Canadian Journal of Soil Science* 96(3): 299–304. DOI: 10.1139/cjss-2015-0081.
81. Pandey G., Sharma M. (2014). Heavy metals causing toxicity in animals and fishes. 2: 17–23.
82. Pikuła D., Stępień W. (2021). Effect of the Degree of Soil Contamination with Heavy Metals on Their Mobility in the Soil Profile in a Microplot Experiment,. *Agronomy* 11(5). DOI: 10.3390/agronomy11050878.
83. Qayyum S., Khan I., Meng K., Zhao Y., Peng C., Cas Press C. (2020). A review on remediation technologies for heavy metals contaminated soil. 1: 21–29. DOI: 10.22034/CAJESTI.2020.01.03.
84. Qiao J., Sun H., Luo X., Zhang W., Mathews S., Yin X. (2017). EDTA-assisted leaching of Pb and Cd from contaminated soil. *Chemosphere* 167: 422–428. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.034>.
85. Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K.-H. (2019). Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management, *Environment International* 125: 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.067>.
86. Reale L., et al. (2016). Cyto-histological and morpho-physiological responses of common duckweed (*Lemna minor* L.) to chromium, *Chemosphere* 145: 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.047>.
87. Riemsdijk M.G.K.& W.H. van (2009). ECOSAT. A computer program for the calculation of Speciation and Transport in soil-water systems.
88. Rizvi A., Zaidi A., Ameen F., Ahmed B., AlKahtani M.D.F., Khan M.S. (2020). Heavy metal induced stress on wheat: phytotoxicity and microbiological management. *RSC Advances* 10(63): 38379–38403. DOI: 10.1039/D0RA05610C.
89. Romić M. (2014). Copper Accumulation in Vineyard Soils: Distribution, Fractionation and Bioavailability Assessment L. Matijević. *Rijeka: IntechOpen*. DOI: 10.5772/57266.
90. Rosa M.A., Egidio J.A., Márquez M.C. (2019). Empirical kinetic models for the electrochemical extraction of arsenic and heavy metals from clay containing tailings. *Applied Clay Science* 182: 105254. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105254>.
91. Santos-Francés F., Martínez-Graña A., Alonso Rojo P., García Sánchez A. (2017). Geochemical Background and Baseline Values Determination and Spatial Distribution of Heavy Metal Pollution in Soils of the Andes Mountain Range (Cajamarca-Huancavelica, Peru). *International journal of environmental research and public health* 14(8): 859. DOI: 10.3390/ijerph14080859.
92. Satyro S., Race M., Di Natale F., Erto A., Guida M., Marotta R. (2016). Simultaneous removal of heavy metals from field-polluted soils and treatment of soil washing effluents through combined adsorption and artificial sunlight-driven photocatalytic processes. *Chemical Engineering Journal* 283: 1484–1493. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.039>.
93. Sayqal A., Ahmed O.B. (2021). Advances in Heavy Metal Bioremediation: An Overview. *Applied bionics and biomechanics* 2021: 1609149. DOI: 10.1155/2021/1609149.
94. Shahid M., Khalid S., Abbas G., Shahid N., Nadeem M., Sabir M., Aslam M., Dumat C. 2015. Heavy metal stress and crop productivity.

95. Silvestrini R.T. (2015). Considerations for D-Optimal Sequential Design. *Quality and Reliability Engineering International* 31(3): 399–410. <https://doi.org/10.1002/qre.1600>.
96. Singh R., Gupta V., Mishra A., Gupta R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview, *Indian journal of pharmacology* 43: 246–253. DOI: 10.4103/0253-7613.81505.
97. Smiljanić S., Tomić N., Perusic M., Vasiljević L., Pelemis S. (2019). *THE MAIN SOURCES OF HEAVY METALS IN THE SOIL AND PATHWAYS INTAKE*. DOI: 10.7251/EEMEN1901453S.
98. Song Y., Ammami M.-T., Benamar A., Mezazigh S., Wang H. (2016). Effect of EDTA, EDDS, NTA and citric acid on electrokinetic remediation of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn contaminated dredged marine sediment. *Environmental Science and Pollution Research* 23(11): 10577–10586. DOI: 10.1007/s11356-015-5966-5.
99. Souri B., Sayadi Z. (2021). Efficiency of Sulfur-Bentonite Granules to Improve Uptake of Nutrient Elements by the Crop Plant Cultivated in Calcareous Soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 52(20): 2414–2430. DOI: 10.1080/00103624.2021.1928173.
100. Sridhar K., Charles A.L. (2019). In vitro antioxidant activity of Kyoho grape extracts in DPPH and ABTS assays: Estimation methods for EC50 using advanced statistical programs. *Food Chemistry* 275: 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.040>.
101. Srivastava A., Dutta S., Ahuja S., Sharma R.K. (2021). Chapter 15 - Green chemistry: key to reducing waste and improving water quality S. B. T.-H. of W. P. and Q. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821057-4.00010-0>.
102. Srivastava V., Puri M., Srivastava T., Nidheesh P. V., Kumar M.S. (2022). Integrated soil washing and bioreactor systems for the treatment of hexachlorocyclohexane contaminated soil: A review on enhanced degradation mechanisms, and factors affecting soil washing and bioreactor performances. *Environmental Research* 208: 112752. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112752>.
103. Standartas ISO 10694:1995. Soil quality Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
104. Streli C., Wobrauschek P., Kregsamer P. (2017). X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Applications J. C. Lindon, G. E. Tranter, & D. W. B. T.-E. of S. and S. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00315-0>.
105. Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Experientia supplementum* (2012) 101: 133–164. DOI: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
106. Temminghoff E.J.M., Kalis E. (2008). Chemical speciation and bioavailability of heavy metals in soil and surface water.
107. ThermoFisher (2020). What is XRF (X-ray Fluorescence) and How Does it Work?. Prieiga per internetą: <https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-xrf-x-ray-fluorescence-and-how-does-it-work/>.
108. Trifunović V. (2021). Vitriification as a method of soil remediation. *Zastita materijala* 62: 166–179. DOI: 10.5937/zasmat2103166T.
109. Tun A.Z., Wongsasuluk P., Siri Wong W. (2020). Heavy Metals in the Soils of Placer Small-Scale Gold Mining Sites in Myanmar, *Journal of health & pollution* 10(27): 200911. DOI: 10.5696/2156-9614-10.27.200911.
110. UAB „DGE Baltic Soil and Environment“ (2020). VILNIAUS M. SAV. DIRVOŽEMIO IR GRUNTO MONITORINGO REZULTATAI 2020 METAIS. ATASKAITA. Vilnius, 2021.
111. Varnagirytė-Kabašinskienė I., Žemaitis P., Armolaitis K., Stakėnas V., Urbaitis G. (2021). Soil Organic Carbon Stocks in Afforested Agricultural Land in Lithuanian Hemiboreal Forest Zone. *Forests* 12(11). DOI: 10.3390/f12111562.

112. Vieira dos Santos E., Souza F., Saez C., Cañizares P., Lanza M.R. V, Martinez-Huitle C.A., Rodrigo M.A. (2016). Application of electrokinetic soil flushing to four herbicides: A comparison. *Chemosphere* 153:205–211. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.047>.
113. Vishwakarma G.S., Bhattacharjee G., Gohil N., Singh V. (2020). Current status, challenges and future of bioremediation V. C. Pandey & V. B. T.-B. of P. Singh, sud. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819025-8.00020-X>.
114. Wan D., Zhang N., Chen W., Cai P., Zheng L., Huang Q. (2018). Organic matter facilitates the binding of Pb to iron oxides in a subtropical contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* 25(32): 32130–32139. DOI: 10.1007/s11356-018-3173-x.
115. Wang G., Zhang S., Zhong Q., Peijnenburg W.J.G.M., Vijver M.G. (2018). Feasibility of Chinese cabbage (*Brassica bara*) and lettuce (*Lactuca sativa*) cultivation in heavily metals-contaminated soil after washing with biodegradable chelators. *Journal of Cleaner Production* 197: 479–490. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.225>.
116. Wang G., Zhang S., Xu X., Zhong Q., Zhang C., Jia Y., Li T., Deng O., Li Y. (2016). Heavy metal removal by GLDA washing: Optimization, redistribution, recycling, and changes in soil fertility. *Science of The Total Environment* 569–570: 557–568. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.155>.
117. Wang G., et al. (2021). In-situ immobilization of cadmium-polluted upland soil: A ten-year field study. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 207: 111275. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111275>.
118. Wang K., Liu Y., Song Z., Khan Z.H., Qiu W. (2019). Effects of biodegradable chelator combination on potentially toxic metals leaching efficiency in agricultural soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 182: 109399. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109399>.
119. Wang X., Fernandes de Souza M., Li H., Qiu J., Ok Y.S., Meers E. (2022). Biodegradation and effects of EDDS and NTA on Zn in soil solutions during phytoextraction by alfalfa in soils with three Zn levels. *Chemosphere* 292: 133519. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133519>.
120. Wang Y., Ma F., Zhang Q., Peng C., Wu B., Li F., Gu Q. (2017). An evaluation of different soil washing solutions for remediating arsenic-contaminated soils. *Chemosphere* 173: 368–372. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.068>.
121. Wang Y., Luo Y., Zeng G., Wu X., Wu B., Li X., Xu H. (2020). Characteristics and in situ remediation effects of heavy metal immobilizing bacteria on cadmium and nickel co-contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 192: 110294. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110294>.
122. Wang Z., Li B., Sun Y., Yang W. (2022). Leaching Remediation of Dredged Marine Sediments Contaminated with Heavy Metals. *Journal of Marine Science and Engineering* 10(5). DOI: 10.3390/jmse10050636.
123. Wei H., Zhang W., Zhuang L., Wang S., Tsang D.C.W., Qiu R. (2018). Two-stage multi-fraction first-order kinetic modeling for soil Cd extraction by EDTA. *Chemosphere* 211: 1035–1042. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.088>.
124. Wei M., Chen J.-J., Xia C.-H. (2021). Remediation of arsenic-cationic metals from smelter contaminated soil by washings of Na₂EDTA and phosphoric acid: removal efficiencies and mineral transformation. *Environmental Technology* 42(14): 2211–2219. DOI: 10.1080/09593330.2019.1696413.
125. Weil R., Brady N. (2017). *The Nature and Properties of Soils. 15th edition*.
126. Wuana R.A., Okieimen F.E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation B. Montuelle & A. D. Steinman, sud. *ISRN Ecology* 2011: 402647. DOI: 10.5402/2011/402647.
127. Xie X., Giammar D.E., Wang Z. (2016). MINFIT: A Spreadsheet-Based Tool for

Parameter Estimation in an Equilibrium Speciation Software Program. *Environmental Science & Technology* 50(20): 11112–11120. DOI: 10.1021/acs.est.6b03399.

128. Yan A., Wang Y., Tan S.N., Mohd Yusof M.L., Ghosh S., Chen Z. (2020). Phytoremediation: A Promising Approach for Revegetation of Heavy Metal-Polluted Land. *Frontiers in Plant Science*. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fpls.2020.00359>.

129. Yan D., Guo Z., Xiao X., Peng C., He Y., Yang A., Wang X., Hu Y., Li Z. (2021). Cleanup of arsenic, cadmium, and lead in the soil from a smelting site using N,N-bis(carboxymethyl)-L-glutamic acid combined with ascorbic acid: A lab-scale experiment. *Journal of Environmental Management* 296: 113174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113174>.

130. Yang Z.-H., Dong C.-D., Chen C.-W., Sheu Y.-T., Kao C.-M. (2018). Using polyglutamic acid as soil-washing agent to remediate heavy metal-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research* 25(6): 5231–5242. DOI: 10.1007/s11356-017-9235-7.

131. Yang Z., Zhang X., Jiang Z., Li Q., Huang P., Zheng C., Liao Q., Yang W. (2021). Reductive materials for remediation of hexavalent chromium contaminated soil – A review. *Science of the Total Environment* 773: 145654. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145654.

132. Yoo J.-C., Park S.-M., Yoon G.-S., Tsang D.C.W., Baek K. (2017). Effects of lead mineralogy on soil washing enhanced by ferric salts as extracting and oxidizing agents. *Chemosphere* 185: 501–508. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.046>.

133. Yoo J., Jeon P., Tsang D.C.W., Kwon E.E., Baek K. (2018). Ferric-enhanced chemical remediation of dredged marine sediment contaminated by metals and petroleum hydrocarbons. *Environmental Pollution* 243: 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.044>.

134. Zhai X., Li Z., Huang B., Luo N., Huang M., Zhang Q., Zeng G. (2018). Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization. *Science of The Total Environment* 635: 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.119>.

135. Zhan L., Wang G., Zhao X., Li Y., Wang N. (2021). Effect of Low-Temperature Dyeing on Properties of Cashmere Fibers, *Journal of Natural Fibers*: 1–9. DOI: 10.1080/15440478.2020.1870617.

136. Zhao N.R.J.E.-M.K.N.E.-H. (2021). Heavy Metal Sources and Their Effects on Human Health. *Rijeka: IntechOpen*. DOI: 10.5772/intechopen.95370.

137. Zhou H., et al. (2016). Accumulation of Heavy Metals in Vegetable Species Planted in Contaminated Soils and the Health Risk Assessment. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 13(3). DOI: 10.3390/ijerph13030289.

PRIEDAI

Dalyvavimas konferencijoje:

- 2023-04-14 Jaunųjų mokslininkų 26-oji konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis. Darni aplinka“. Deimantė Pupšytė. Darbo vadovas doc. Dr. Dainius Paliulis, VILNIUS TECH Aplinkos apsaugos ir vandens inžinerijos katedra. Pristatymo tema – „Chelatuojančių agentų taikymo sunkiųjų metalų ekstrakcijai iš dirvožemio eksperimentiniai tyrimai“.