



CHEMINĖS EKSTRAKCIJOS METODO TAIKYMAS NIKELIU UŽTERŠTAM DIRVOŽEMIUI VALYTI

Mindaugas MOTIEJŪNAS¹, Dainius PALIULIS²

VGTU Aplinkos apsaugos katedra

El. paštas: ¹mindaugas.motiejunas@systemair.lt; ²dainius.paliulis@vgtu.lt

Anotacija. Daugelis atliktų studijų atskleidžia, jog cheminė sunkiųjų metalų ekstrakcija iš užteršto dirvožemio yra vienas efektyviausių valymo būdų ir naudojama tik stipriai užterštomis teritorijoms valyti. Metodas taikomas *ex-situ* principu, todėl jo kaina santykinai yra didesnė, lyginant su *in-situ* (didžiąją kainos dalį sudaro ne cheminiai reagentai, bet grunto nukasimo, pervežimo ir sandėliavimo darbai). Nepaisant didesnės kainos, šis dirvožemio valymo būdas yra efektyvus ir greitas. >80 % išvalymo efektyvumą galima pasiekti per kelias valandas. Nepaisant aukšto efektyvumo, šis dirvožemio valymo metodas Lietuvoje iki šiol nebuvo taikytas. Straipsnyje nagrinėjamas cheminės ekstrakcijos metodo, naudojant organines rūgštis, taikymas nikelio (toliau – Ni) užterštam dirvožemiui valyti. Gilinamasi į cheminės ekstrakcijos efektyvumo priklausomybę nuo kintamųjų parametrų – organinės rūgšties tipo, koncentracijos bei temperatūros. Optimalūs ekstrakcijos parametrai nustatomi sąnaudų–naudos analize ir didžiausiu pasiektu metalo pašalinimo efektyvumu.

Reikšminiai žodžiai: sunkieji metalai, užteršto dirvožemio valymas, cheminė ekstrakcija, *ex-situ* dirvožemio valymas, organinės rūgštys.

Įvadas

Dirvožemių tarša sunkiaisiais metalais ir jų junginiais kelia susirūpinimą ir pavojų dėl metalų ilgaamžiškumo, kaupimosi fiziniame aplinkoje bei patvarumo gyvuosiuose organizmuose. Prie dirvožemių taršos sunkiaisiais metalais labiausiai prisideda pramonės įmonės, transportas, atliekų deginimo ir kietojo kuro jėgainės, žemės ūkis bei tolimosios oro pernašos. Nusėdę sunkieji metalai linkę kauptis dirvožemyje, todėl šis geologinis darinys yra geras taršos sunkiaisiais metalais indikatorius. Atliekant užterštų teritorijų dirvožemio tyrimus dažnai nustatomos ribines vertes viršijančios sunkiųjų metalų koncentracijos – tarša kelia riziką visiems ekosistemų komponentams, taip pat ir žmonėms (įkvėpus ar tiesioginio kontakto su dirvožemiu metu, per užterštą maistą ar vandenį sunkieji metalai gali patekti į organizmą) (Wang *et al.* 2011; Yohannes *et al.* 2013; Maceda-Veiga *et al.* 2013).

Daugelyje Europos valstybių sunkiaisiais metalais užterštos teritorijos, kurių dirvožemyje nustatytos sunkiųjų metalų koncentracijos viršija leistinas ribines vertes, privalo būti valomos. Dirvožemio valymas gali būti atliekamas taikant du principus: *in-situ* (valymas atliekamas vietoje, kuri užteršta) bei *ex-situ* (dirvožemis nukasamas ir pervežamas į specialias valymo aikštes).

Cheminė metalų ekstrakcija taikoma *ex-situ* principu, todėl jos kaina yra didesnė negu *in-situ* (didžiąją kainos dalį sudaro ne cheminiai reagentai, bet grunto nukasimo, pervežimo ir sandėliavimo darbai).

Nepaisant didesnės kainos, šis dirvožemio valymo būdas yra ne tik efektyvus, bet ir greitas – atlikti sunkiųjų metalų ekstrakcijos tyrimai atskleidė, jog >80 % išvalymo efektyvumą galima pasiekti per kelias valandas.

Sunkiųjų metalų šaltiniai gali būti gamtinės arba antropogeninės kilmės. Natūraliomis sąlygomis dirvožemis sunkiaisiais metalais papildomas vykstant uolienuų dūlėjimo ir sedimentacijos procesams. Gamtinėje aplinkoje veikiant aplinkos sąlygų kompleksui (drėgmė, temperatūros pokyčiai, erozija ir kt.) uolienuų dūlėjimas ir dirvožemio formavimosi procesai užtrunka šimtmečius, o sunkieji metalai tokiu atveju nebūna lokaliai koncentruoti, taigi dirvožemyje esančios metalų koncentracijos išlieka nedidelės. Žymiai „efektyviau“ dirvožemiai sunkiaisiais metalais papildomi dėl žmogaus veiklos: metalurgijos, galvanizavimo pramonės, kasybos, transporto, atliekų deginimo, trąšų ir pesticidų naudojimo žemės ūkyje. Antropogeninė tarša sunkiaisiais metalais pasižymi tuo, jog teršiama didelėmis sunkiųjų metalų koncentracijomis dažniausiai lokaliai

arba regioniniu mastu. Prie tokių staigių aplinkos taršos pokyčių dažnai nespėja prisiderinti įvairūs gyvosios aplinkos komponentai – stebima ekosistemų degradacija. Dirvožemio tarša sunkiaisiais metalais yra aktuali problema, kadangi pasikeitus fizinėms ar cheminėms dirvožemio savybėms (esant intensyvesniam drėkinimui, sumažėjus pH) sunkieji metalai geba migruoti aplinkoje – užteršti gruntinius vandenius bei patekti į augalus ir gyvus organizmus ir juose kauptis (Abrahams 2002; Rodrigues *et al.* 2013).

Šio darbo tikslas – optimizuoti Ni metalu užteršto dirvožemio valymo procesą naudojant cheminės ekstrakcijos metodą.

Metodika

Tyrime remtasi kinų mokslininko X. Vango pasiūlyta metodika (Wang *et al.* 2015), kuris metalų ekstrakcijos tyrimuose taikė geriausio varianto būdą. Metodas pagrįstas tuo, kad optimalus parametras nustatomas sunaudojant mažiau išteklių – netiriami visi galimi variantai, nes dalis jų atkrenta pradinėje tyrimo stadijoje, pavyzdžiui, jeigu tirama ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo vieno kintamojo parametro (rūgšties koncentracijos), atlikus tyrimus su keliais skirtingais kintamaisiais (skirtingomis rūgšties koncentracijomis), kitame žingsnyje naudojamas tik tas parametras, su kuriuo pirmojoje stadijoje buvo pasiektas didžiausias metalų pašalinimo efektyvumas.

Vykdamas ekstrakcijos tyrimus iširta 3 kintamųjų įtaka jos efektyvumui. Pagrindinis kintamasis – ekstrahentas (organinė rūgštis), šalutiniai kintamieji – rūgšties koncentracija [M] ir temperatūra [°C].

Ekstrakcijoje naudojamos trys organinės rūgštys: vyno, acto bei citrinos. Atsižvelgiant į užsienio mokslininkų atliktus tyrimus, naudotos tokios rūgščių koncentracijos: 0,05, 0,1, 0,2, 0,35 ir 0,5 M (Kuan *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2013; Wang *et al.* 2015). Siekiant nustatyti optimalias ekstrakcijos sąlygas ir parametrus, iširti 63 dirvožemio mėginiai.

Dirvožemio mėginių surinkimas. Tyrimui pasirinktas priemolio tipo dirvožemis, kuris yra paplitęs Lietuvos teritorijoje ir yra tarpinis variantas tarp molio bei smėlio dirvožemių pagal grūdelių dydį ir organinės medžiagos kiekį. Dirvožemio mėginiai imti iš neurbanizuotos, natūralios teritorijos – pievoje šalia spygliuočių miško Ukmergės priemiesčio teritorijoje. Artimiausia pramonės ar energetikos įmonė nuo mėginių ėmimo vietos nutolusi daugiau kaip 2 km atstumu. Pasirinkta teritorija yra šalia Bugenių kaimo (koordinatės – X-546828, Y-612062). Ėminių vietos parinktos tinklelio būdu kas 20 metrų (120 metrų atstumu



1 pav. Dirvožemio ėminių ėmimo vietos

nuo kelio bei 100 m atstumu nuo artimiausio pastato) (žr. 1 pav.).

Ėminiai imami plieniniu kastuvėliu 10 cm gilyje, iš kiekvieno taško paimama apie 650 g dirvožemio. Surinkti mėginiai dedami į tą pačią talpą suformuojant kompleksinį mėginį. Iš viso surinkta 10 kg dirvožemio.

Dirvožemio užteršimas Ni ir sorbcinė geba. Prieš atliekant ekstrakcijos tyrimus buvo iškelta sąlyga – užterštame dirvožemyje viršyti Ni ribinę vertę (pagal HN 60: 2015) ≥ 2 kartus. Tokia didelė metalo koncentracija pasirinkta todėl, jog metodo efektyvumas nesiektų maksimalios reikšmės ir būtų galima stebėti rezultatų išsibarstymą (esant labai mažoms metalo koncentracijoms dirvožemyje naudojant rūgštis įmanoma išplauti visus metalus, tokiu atveju būtų sunku palyginti skirtingus ekstrakcijos parametrus, nes efektyvumas visose tyrimo stadijose būtų artimas 100 %).

Dirvožemio užteršimui naudojama Ni metalo druskos tirpalas. Iš viso užteršta 2,4 kg dirvožemio. Metalo koncentracija dirvožemyje nustatoma naudojant rentgeno fluorescencinį spektrometrą (toliau – RFS).

RFS yra analitinis metodas, kurį taikant tiriamieji mėginiai veikiami rentgeno spinduliais. Nuo tam tikrų elementų pirminis spindulių pluoštas atsispindi tam tikru intensyvumu. Atgal sklindantis bangų pluoštas vadinamas antrinėmis bangomis – pagal jas galima įvertinti mėginyje esančių cheminių elementų koncentracijas. Metodas remiasi antrinių spindulių pluošto bangų ilgiu ir intensyvumu matavimu. Pagal išmatuotą metalų koncentraciją užterštame dirvožemyje ir įvertinus įterptą metalo kiekį apskaičiuojama, kokį kiekį metalo dirvožemis absorbavo.

Efektyvumo rezultatų vertinimas. Tyrime rūgščių efektyvumas vertintas pagal du kriterijus. Pirmasis kriterijus – maksimalus Ni pašalinimo efektyvumas – rezultatas, gautas išmatavus dirvožemyje po ekstrakcijos likusią Ni vertę. Kuo mažesnė Ni vertė, tuo aukštesnis pašalinimo efektyvumas. Antrasis kriterijus – parametro vieneto efek-

tyvumas. Parametro (pH, koncentracijos) vieneto efektyvumo skaičiavimas parodo, kokį efektyvumą galima pasiekti su tam tikro parametro dalimi. Tokiu atveju apskaičiuotas efektyvumas dalijamas iš tam tikro parametro. Padalijus gautą didžiausią skaičių prilyginame 100 %, o kiti skaičiai skaičiuojami proporcingumo principu. Atliekamas skaičiavimas leidžia palyginti visiškai skirtingus parametrus žinant jų vertes. Taip pat šis vieneto efektyvumas leidžia atsakyti į klausimą, kokį geriausią rezultatą galima pasiekti mažiausiomis sąnaudomis (koncentracijos, pH ar kt.).

Tyrimo rezultatai

Dirvožemio sorbcinė geba. Užteršto dirvožemio absorbcinės gebos rezultatai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Tiriamojo dirvožemio sunkiųjų metalų absorbcijos geba ir kiti parametrai

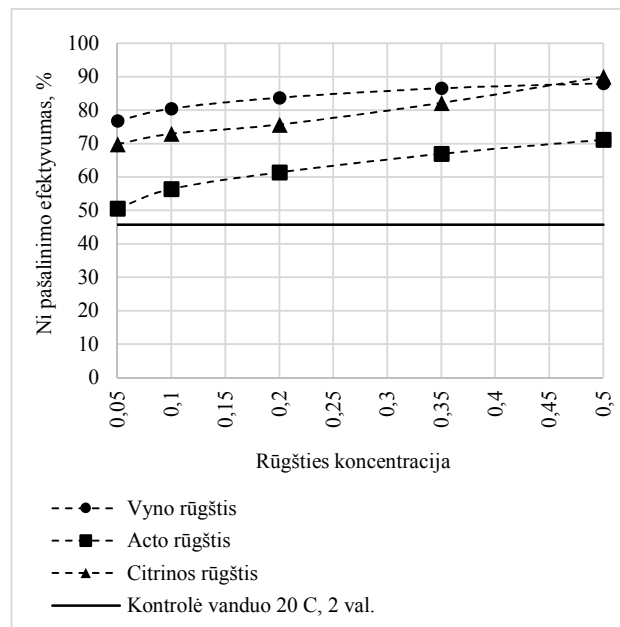
Metalo druska	Ni(NO ₃) ₂ x 6H ₂ O
Įterpiamos metalo druskos kiekis, g	3,7
Metalo koncentracija dirvožemyje, mg/kg	488,00
Ribinė vertė pagal HN 60:2015	75
Ni absorbcijos efektyvumas, %	19,59
Ribinės vertės viršijimas, kartais	6,51

Pagrindinė dirvožemio užteršimo sąlyga buvo pasiekta – ribinė Ni vertė (pagal HN 60:2015) viršyta daugiau nei 2 kartus (žr. 1 lentelę). Dirvožemyje po užteršimo nikelio liko tik 19,59 % pradinio įterpto kiekio. Vidutinė rezultatų sklaida aplink išmatuotą vidutinę Ni vertę užterštame dirvožemyje siekia iki 5,7 %, tad galima teigti, jog Ni užterštas dirvožemis yra homogeniškas. Tolygus metalo pasiskirstymas dirvožemyje yra svarbus ekstrakcijos tyrimams, kadangi lemia mažesnes tyrimų rezultatų paklaidas.

Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo rūgšties tipo ir koncentracijos. Ekstrakcijos priklausomybei nuo rūgšties tipo bei koncentracijos nustatyti panaudoti 45 vienetai 10 g svorio užteršto dirvožemio mėginių. Ekstrakcijos laikas ir temperatūra pastovūs (2 val., 20±2 °C). Ekstrakcija atlikta naudojant tris rūgštis (vyno, acto, citrinos), penkias skirtingas kiekvienos rūgšties koncentracijas (0,05 M; 0,1 M; 0,2 M; 0,35 M; 0,5 M) ir dejonizuotą vandenį (kontrolė). Gauti duomenys apie dirvožemio mėginiuose po išplovimo likusias Ni koncentracijas pateikti 2 paveiksle.

Mažos koncentracijos (0,05 M) vyno rūgštis iš užteršto dirvožemio nikelį išplovė efektyviausiai, lyginant su

kitomis rūgštimis ir dejonizuotu vandeniu. Nikelio pašalinimo efektyvumas didėjant vyno rūgšties koncentracijai kito nuo 76,8 % iki 88 %. Citrinos rūgštis efektyvi šalinant nikelį, kai rūgšties koncentracija 0,5 M – metalo pašalinimo efektyvumas siekė net 90 %.



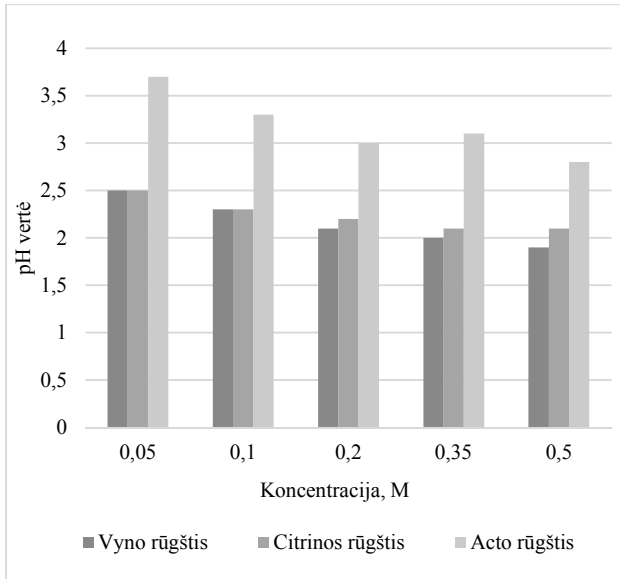
2 pav. Ni pašalinimo efektyvumas (%) keičiant rūgščių koncentracijas

Acto rūgštis išplaunant nikelį buvo mažiausiai efektyvi iš trijų tirtų rūgščių. Su acto rūgštimi metalo išplovimo efektyvumas didėjant rūgšties koncentracijai kito nuo 59 % iki 78 %.

Ekstrakciją vykdant su dejonizuotu vandeniu pasiektas aukštas Ni išplovimo efektyvumas (45,72 %). Nedidelė dejonizuoto vandens pH vertė (pH = 5,6) buvo pakankama iš užteršto dirvožemio išplauti beveik pusę jame esančio nikelio kiekio. Nikelis silpnai surišamas su dirvožemio dalelėmis ir lengvai išsiplauna, todėl ypatingai svarbu, jog nikelio užteršta teritorija būtų valoma greitai, kol tarša nespėjo pasklisti į gruntinius vandenis.

Nepaisant mažesnio nei su rūgštimis pasiekto ekstrakcijos efektyvumo, dejonizuotas vanduo gali būti naudojamas kaip alternatyva rūgštims iš užteršto dirvožemio išplauti Ni. Praplovimas dejonizuotu vandeniu taip pat gali būti naudojamas pradiniam nikelio užteršto dirvožemio apdorojimui.

Atliekant tyrimą taip pat išsiaiškinta, kokią įtaką rūgšties koncentracija turi tirpalo pH vertei (3 pav.). Nustatyta, kad didėjant organinių rūgščių koncentracijai, tirpalo pH vertė mažėja. Mažiausios pH reikšmės nustatytos vyno ir citrinos rūgšties tirpaluose, didžiausios – acto rūgšties tirpale.



3 pav. Skirtingų rūgščių tirpalų pH vertės (dirvožemio pH – 4,2)

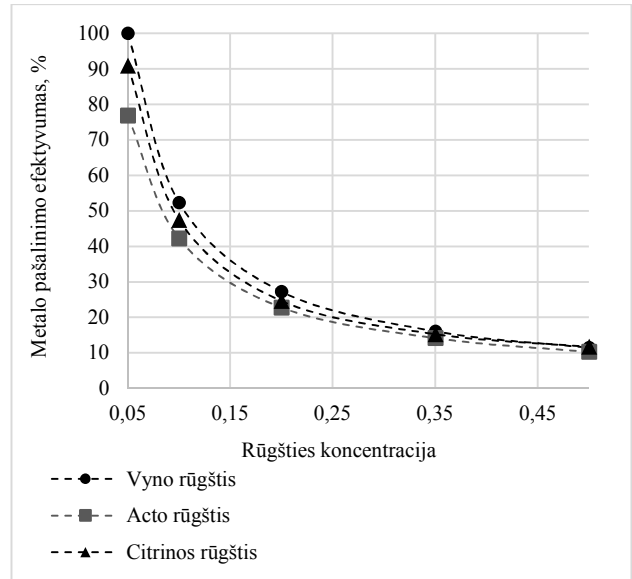
Šie rezultatai atspindi ir ekstrakcijos efektyvumo skaičiavimuose. Vyno ir citrinos rūgštys su mažesne pH verte ekstrakcijoje buvo efektyvesnės už acto rūgštį.

Tyrimė apskaičiuoti koreliaciniai ryšiai tarp tirpalų pH verčių bei metalo išplovimo efektyvumo. Koreliacijos koeficientas tarp nikelio pašalinimo efektyvumo ir tirpalo pH vertės – vyno rūgščiai – 0,98, acto rūgščiai – 0,88, citrinos rūgščiai – 0,92. Koreliacijos koeficientas parodo, jog su vyno rūgštimi pasiektas aukštas efektyvumas greičiausiai priklauso tik nuo pH reikšmės (keičiantis vienam parametru proporcingai keičiasi ir kitas). Mažesnė pH įtaka stebima citrinos ir acto rūgščių efektyvumui. Galima daryti prielaidą, jog šių rūgščių efektyvumą lemia ir kiti faktoriai, o pH vertė turi mažesnę įtaką ekstrakcijos efektyvumui.

Su skirtingomis rūgštimis pasiekti efektyvumo rezultatai vertinami pagal du kriterijus – maksimalų aukščiausią efektyvumą ir parametro vieneto efektyvumą. Vertinant pagal rūgšties koncentracijos vieneto efektyvumą (4 pav.) efektyviausia rūgštis Ni išplovimui iš užteršto dirvožemio yra 0,05 M vyno rūgštis, mažiausiai efektyvi – acto rūgštis. Acto rūgštis 0,05 M koncentracijos rūgštis net 24 % mažiau efektyvi lyginant su vyno ir 14 % mažiau efektyvi nei citrinos rūgštis.

Pagal bendrą aukščiausią efektyvumą tolesnėje tyrimo stadijoje (tiriant temperatūros įtaką ekstrakcijos efektyvumui) pasirinkta naudoti 0,5 M citrinos rūgštį (Ni pašalinimo efektyvumas siekia 90 %), o įvertinus koncentracijos vieneto efektyvumą – 0,05 M vyno rūgštį (Ni pašalinimo efektyvumas siekia 76,8 %).

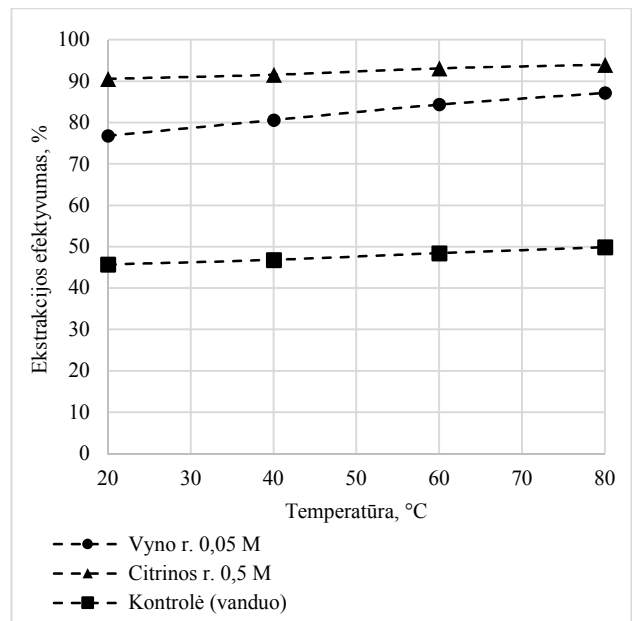
Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo tirpalo temperatūros. Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybei nuo temperatūros nustatyti ištirta 18 vienetų 10 g svorio



4 pav. Rūgščių koncentracijos vieneto efektyvumas (%) šalinant Ni iš užteršto dirvožemio

nikeliu užteršto dirvožemio mėginių. Tiriant ekstrakcijos efektyvumo priklausomybę nuo temperatūros naudojamos efektyviausios pirmojoje stadijoje nustatytos rūgštys ir jų koncentracijos – vyno 0,05 M bei citrinos 0,5 M.

Su abiejomis rūgštimis ekstrakcija atliekama skirtingose temperatūrose – 40 °C, 60 °C ir 80 °C. Po ekstrakcijos dirvožemio mėginiai džiovunami ir tiriama RFS metodu, nustatomos nikelio koncentracijos ir apskaičiuojamas ekstrakcijos efektyvumas (5 pav.).



5 pav. Ni pašalinimo iš dirvožemio efektyvumas, % keičiant ekstrakcijos temperatūrą

Pakėlus temperatūrą nuo 20 ± 2 °C iki 80 ± 2 °C nikelio pašalinimo iš dirvožemio efektyvumas naudojant 0,05 M vyno rūgštį išaugo 11 %. Didžiausias nikelio pašalinimo efektyvumas su šia rūgštimi siekė 87,2 %, kai temperatūra 80 ± 2 °C.

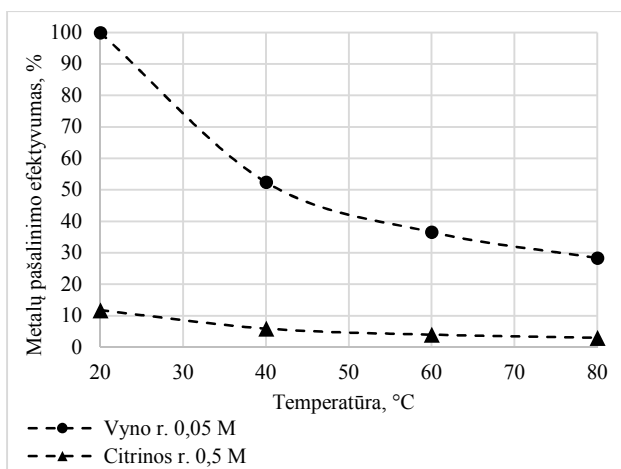
Naudojant 0,5 M citrinos rūgštį keliant temperatūrą stebėtas mažesnis nikelio pašalinimo efektyvumo augimas – vos 4 %. Maksimalus nikelio pašalinimo efektyvumas naudojant citrinos rūgštį pasiektas esant 80 ± 2 °C temperatūrai ir siekė 94 %.

Kontroliniame mėginyje su dejonizuotu vandeniu, nikelio pašalinimo iš dirvožemio efektyvumas didinant ekstrakcijos reakcijos temperatūrą taip pat kito mažai – nuo 45 % iki 49 %.

Temperatūra didelės įtakos rezultatams neturėjo. Padidinus temperatūrą 4 kartus stebėtas metalo pašalinimo efektyvumas vidutiniškai išaugo tik 4–11 %.

Vertinant aukščiausią pasiektą efektyvumą šioje tyrimo stadijoje – efektyviausia ekstrakcijai naudoti citrinos 0,5 M rūgštį ir ekstrakciją vykdyti esant 80 ± 2 °C temperatūrai (Ni pašalinimo efektyvumas siekė 94 %). Su 0,05 M vyno rūgštimi (reikia nepamiršti, jog šios rūgšties koncentracija net 10 kartų mažesnė už citrinos rūgšties) pasiekti gana panašūs (aukšti) metalo pašalinimo efektyvumo rezultatai (Ni pašalinimo efektyvumas siekė net 76,8 %).

Vertinant vieneto efektyvumą pagal rūgšties koncentraciją ir pagal ekstrakcijos temperatūrą, rezultatai gana stipriai išsiskiria, kadangi vyno rūgšties koncentracija yra 10 kartų mažesnė (mažesni kaštai) o gautas efektyvumas vykdant ekstrakciją esant 20 ± 2 °C temperatūrai nėra žymiai mažesnis, lyginant su pasiektu naudojant 0,5 M citrinos rūgštį ir vykdant ekstrakciją esant 80 °C temperatūrai. Vieneto efektyvumo rezultatai pateikti 6 pav.



6 pav. Rūgšties koncentracijos ir temperatūros vieneto efektyvumas

Pagal vieneto efektyvumą didžiausias racionalus nikelio pašalinimo efektyvumas pasiekiamas su 0,05 M vyno rūgštimi esant mažiausiai 20 °C temperatūrai (didesni kaštai neatperka gaunamos metalų pašalinimo efektyvumo naudos, o ir iš anksčiau pateiktų rezultatų buvo matyti, jog temperatūra neturi didelės įtakos Ni pašalinimo efektyvumui).

Gauti tyrimo rezultatai yra dviprasmiški ir turi būti vertinami priklausomai nuo pritaikymo tikslų:

1 sąlyga – vertinama atsižvelgiant tik į aukščiausią metalo pašalinimo efektyvumą – tokiu atveju geriausia naudoti 0,5 M citrinos rūgštį ir ekstrakciją vykdyti esant 80 °C temperatūrai.

2 sąlyga – vertinama atsižvelgiant į praktines pritaikymo galimybes (vertinant temperatūros vieneto bei koncentracijos vieneto efektyvumą) – tokiu atveju geriausia naudoti 0,05 M vyno rūgštį ir ekstrakciją vykdyti esant 20 ± 2 °C temperatūrai.

Išvados

1. Išanalizavus mokslinę–techninę literatūrą nustatyta, jog sunkiaisiais metalais dirvožemis teršiamas dėl antropogeninės veiklos – pramonės įmonių, transporto, žemės ūkio ir netinkamo atliekų perdėbimo. Sunkieji metalai yra žalingi ekosistemos komponentams ir žmogui, todėl užterštos teritorijos privalo būti valomos.

2. Tyrime analizuojamas dirvožemio valymo metodas – cheminė ekstrakcija. Tyrimui reikalinga dirvožemio mėginių imtis surinkta iš Ukmergės priemiesčio teritorijos. Suformuotas kompleksinis 10 kg svorio priemiesčio dirvožemio mėginys, kuris laboratorijoje užterštas nikelio metalo druska, tenkinant sąlygą, jog metalo koncentracija dirvožemyje 2 kartus viršytų ribines vertes, nurodytas HN 60:2015. Sunkiųjų metalų koncentracijos mėginiuose išmatuotos naudojant rentgeno fluorescencinį spektrometrą. Apskaičiuota dirvožemio sorbcinė geba – 19,59 %.

3. Pirmojoje ekstrakcijos tyrimo stadijoje atlikti tyrimai su skirtingomis rūgštimis (vyno, acto ir citrinos) ir skirtinga šių rūgščių koncentracija (0,05 M, 0,1 M, 0,2 M, 0,35 M ir 0,5 M) išlaikant pastovius kitus parametrus (reakcijos temperatūra, ekstrakcijos laikas, maišymo intensyvumas). Ištirti 45 dirvožemio mėginiai. Nustatyta, jog 0,05 M vyno (pagal vieneto efektyvumą) ir 0,5 M citrinos (pagal bendrą aukščiausią efektyvumą) rūgštys iš užteršto dirvožemio Ni pašalino geriausiai (efektyvumas atitinkamai siekė 76–90 %), prasčiausi rezultatai pasiekti su acto rūgštimi – 71 % (ji atmetama ir kitoje stadijoje nebenaudojama). Metalų išplovimo iš dirvožemio efektyvumas tiesiogiai priklauso nuo rūgščių pH verčių, tai parodė

apskaičiuoti koreliacijos koeficientai tarp ekstrakcijos efektyvumo ir rūgščių pH verčių (vyno rūgščiai siekė 0,98, acto rūgščiai – 0,88, citrinos rūgščiai – 0,92).

4. Antroje tyrimų stadijoje nustatyta, kokią įtaką ekstrakcijos efektyvumui daro temperatūra (šioje stadijoje ekstrakcijos laikas, maišymo intensyvumas yra konstantos). Šioje stadijoje naudojamos efektyviausios pirmosios stadijos rūgštys – 0,05 M vyno ir 0,5 M citrinos. Keičiama reakcijos temperatūra – 20±2, 40±2, 60±2, 80±2 °C. Maksimalus ekstrakcijos efektyvumas – 94 % pasiekiamas su 0,5 M citrinos rūgštimi esant 80±2 °C temperatūrai. Pagal koncentracijos vieneto efektyvumą, geriausias rezultatas (76 %) pasiektas naudojant 0,05 M vyno rūgštį esant 20±2 °C temperatūrai.

5. Atlikus tyrimus nustatyta, jog sąnaudų požiūriu efektyviausia Ni užterštą dirvožemį valyti atliekant ekstrakciją su 0,05 M vyno rūgštimi. Optimalios ekstrakcijos sąlygos – 20 °C temperatūra, 2 valandų maišymo trukmė. Su šiais parametrais pasiekiamas didžiausias kaštų efektyvumas – sunaudojama mažiau sąnaudų išlaikant aukštą metalo pašalinimo iš dirvožemio efektyvumą (76 %).

6. Tyrimo metu gauti rezultatai gali skirtis nuo realiai gamtoje vykstančių dirvožemio užsiteršimo ir išsivalymo procesų. Atliekant tyrimą dirvožemio užteršimo ir valymo procesai buvo atliekami laboratorinėmis sąlygomis.

Literatūra

- Abrahams, P. W. 2002. Soils: their implications to human health, *Science of the Total Environment* 291: 1–32. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01102-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01102-0)
- Yohannes, Y. B.; Ikenaka, Y.; Nakayama, S. M. M.; Saengtienchai, A.; Watanabe, K.; Ishizuka, M. 2013. Organochlorine pesticides and heavy metals in fish from Lake Awassa, Ethiopia: Insights from stable isotope analysis, *Chemosphere* 91: 857–863. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.047>
- Kuan, Y. C.; Lee, I. H.; Chern, J. M. 2010. Heavy metal extraction from PCB wastewater treatment sludge by sulfuric acid, *Journal of Hazardous Materials* 177(1–3): 881–886. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.115>
- Lietuvos higienos norma HN 60:2015. Pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leistinos koncentracijos dirvožemyje. Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro 2004 m. kovo 8 d. įsakymas Nr. V-114 (Žin., 2004, Nr. 41-1357).

Maceda-Veiga, A.; Monroy, M.; Navarro, E.; Viscor, G.; de Sostoa, A. 2013. Metal concentrations and pathological responses of wild native fish exposed to sewage discharge in a Mediterranean river, *Science of the Total Environment* 449: 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.012>

Rodrigues, S. M.; Cruz, N.; Coelho, C. 2013. Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: chemical availability as the central concept, *Environmental Pollution* 183: 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.006>

Wang, L.; Wang, Y.; Xu, C.; An, Z.; Wang, S. 2011. Analysis and evaluation of the source of heavy metals in water of the River Changjiang, *Environmental Monitoring and Assessment* 173: 301–313. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1388-5>

Wang, X.; Chen, J.; Yan, X.; Wang, X.; Zhang, J.; Huang, J.; Zhao, J. 2015. Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 27: 368–372. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.016>

Zhang, T.; Liu, J. M.; Huang, X. F.; Xia, B.; Su, C. Y.; Luo, G. F.; Xu, Y. W.; Wu, Y. X.; Mao, Z. W.; Qiu, R. L. 2013. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils using new selective EDTA derivatives, *Journal of Hazardous Materials* 262: 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.069>

APPLICATION OF CHEMICAL EXTRACTION FOR THE TREATMENT OF SOIL CONTAMINATED WITH NICKEL

M. Motiejūnas, D. Paliulis

Summary

Numerous studies reveal that chemical extraction of heavy metals is one of the most effective soil treatment methods and it is often applied to clean severely polluted areas. Chemical extraction is used as the *ex-situ* approach, so the price is higher compared to the *in-situ* (most of the price consists of plowing, transporting and warehousing contaminated soil). Despite the higher costs, the chemical extraction method is not only effective but also time-saving – >80% of cleaning efficiency can be achieved in a few hours. Although the method is highly efficient, chemical extraction has not yet been applied for the treatment of soil contaminated with heavy metals in Lithuania. The article analyses the application of chemical extraction method using organic acids for the treatment of soil contaminated with nickel. The dependence of chemical extraction efficiency on variable parameters – organic acid type, concentration and temperature – are studied. The optimum extraction parameters are determined by cost-benefit analysis and according to the metal removal efficiency.

Keywords: heavy metals, chemical extraction, contaminated soil treatment, *ex-situ* soil treatment, organic acids.