

S U O

Vol. 31

1980, N:o 4

25. 11. 1980

Julkaisija — Publisher:
SUOSEURA — FINNISH PEATLAND SOCIETY
Toimituskunta — Editorial board:
Kimmo Tolonen (puh.joht. — chairman), Kimmo
Kolari, Ilkka Koivisto, Eino Lappalainen,
Jukka Laine (päätoimittaja — editor)

Toimitus—Office:
Unionink. 40 B
00170 Helsinki 17
Finland

Tilaushinta, 35 mk
Subscription price
35 Finnish marks

Kirjoituksia lainattaessa pyydetään mainitsemaan lehden nimi

Tuulikki Koski & Inkeri Yliruokanen

Suo 31, 1980 (4): 73—78

TUTKIMUKSIA TURPEEN SOVELTUVUUDESTA VEDEN METALLIPITOISUUKSIEN SEURANTAAN

USABILITY OF PEAT FOR MONITORING OF METAL CONTENTS IN WATER

JOHDANTO

Turpeella on hyvä ioninvaihtokyky, joka perustuu lähinnä turvehiukkasten ulkopinnoilla olevien karboksyyliryhmien ja fenolisten hydroksyyliiryhmien dissosioituvien vetyionien korvautumiseen muilla kationeilla (Puustjärvi 1956). Kationinvaihtoon vaikuttavia tekijöitä on tutkittu runsaasti eri menetelmillä; mm. turvetyyppi, maatumisaste sekä sitoutuva metalli vaikuttavat vaihtumisen määrään.

Tummuvuori ja Aho (1980) ovat äskettäin todenneet kahden arvoisten metallien adsorptiota turpeeseen käsittelevässä tutkimuksessaan, että kemiallisten sidosten muodostuminen turpeen komponenttien ja metalli-ionien välillä hallitsee ionien adsorptiota, josta johtuen vaihtokapasiteetin arvo riippuu suuresti myös pH:sta (Tummuvuori & Aho 1980).

Turve sisältää myös alunperin jonkin verran metalleja, jotka turpeen ioninvaihto-ominaisuuksia tutkittaessa on syytä poistaa jollakin sopivalla esikäsittelemismenetelmällä. Happopesussa turve käsitellään esim. laimealla suolahapolla ja pestään tis-

latulla vedellä kloridittomaksi. Näin saadulla H⁺-muotoisella turpeella on todettu olevan käsittelemätöntä turvetta parempi kationinvaihtokyky (Thorpe 1973). Vastavia tuloksia on saatu käytettäessä pesuun rikkihappoa (Smith et al. 1977).

Esikäsitteilynä on käytetty myös turpeen hiiltoa, jonka avulla saadulla materiaalilla on joissakin tapauksissa todettu olevan käsittelemätöntä turvetta parempi vaihtokyky. Parhaat vaihtokyvyn arvot saatiin turpeelle, joka oli poltettu typpi-atmosfäärissä 330°C:n lämpötilassa (Therien et al. 1977).

Turpeen on myös todettu absorboivan liuenneita metalli-ioneja merivedestä. 3 kg turvetta sisältävän pylvään läpi pumpattiin merivettä 50 päivän ajan n. 2000 l päivässä. Turve absorboi vedestä runsaasti natriumia, kalsiumia ja magnesiumia sekä jonkin verran rautaa, sinkkiä, mangaania ja kuparia (Rashid 1974).

Sammalta ja turvetta on viime aikoina käytetty myös ilman laadun seurantaan. Sammal- ja turvepallomenetelmässä on erilaisen sammalmateriaalin lisäksi todettu mm. heikosti maatuneen rakkasammalturpeen soveltuvan ilmaansaastemittauksiin. Menetelmällä voidaan verrattain taloudellisesti tutkia saasteiden levintää sellaisilla alueilla, missä muiden mittausten menetelmien

Kirjoittajien osoite — *Authors' address:*

Helsingin Teknillinen korkeakoulu, Kemian osasto,
Epäorgaanisen ja analyttisen kemian laboratorio,
Kemistintie 1, SF-02150 Espoo 15

tai biologisten indikaattorien käyttö on rajoitettua tai vaatisi kalliita keruulaitteita. Erittäin saastuneilla alueilla voidaan sammalpallomenetelmällä tutkia jopa viikon pituisia jaksoja ja saada nopea kuva saasteiden levinnästä (Mäkinen 1977).

Koska sammal- ja turvepallomenetelmä on osoittautunut verraten hyväksi menetelmäksi ilman laatua tutkittaessa ja koska turpeella tunnetusti on hyvä ioninvaihtokyky, pyrittiin tässä työssä tutkimaan vastaavan menetelmän soveltuvuutta veden laadun indikaattoriksi (Koski 1980). Tarkoituksena oli ennen kaikkea selvittää, missä määrin turpeen avulla käytännössä voidaan seurata veden metallipitoisuuksien vaihtelua.

Tutkimuskohteiksi valittiin Helsingin kaupungin jätevedenpuhdistamoista kolme, nimittäin Talin, Laajasalon ja Viikin puhdistamot, ja näissä tarkemmin puhdistamoiden poistokanavat, koska kiinnostuksen kohteena oli puhdistamolta poistuvan veden laatu. Kokeet suoritettiin kesällä 1978.

KOEMATERIAALI JA KOKEIDEN SUORITUS

Koemateriaalina käytettiin Satoturve Oy:n Eurajoelta toimittamaa heikosti maatunutta rahkaturvetta, joka pestiin 0,5 mol/l suolahapolla turpeen sisältämien metallien poistamiseksi. Happoa käytettiin turpeen painoon nähden n. 50-kertainen määrä. Turve pestiin tämän jälkeen tislattulla vedellä kunnes pesuvesi oli kloriditonta ja kuivatettiin. Tässä yhteydessä määritettiin käytetyn turpeen ioninvaihtokyky Thorpen esittämällä menetelmällä (Thorpe 1973). Vaihtokyvyn arvoksi saatiin 95 mekv/100 g kuivaa turvetta.

Turvepalloja varten punnittiin kuivaa turvetta n. 25 g ja pantiin nygonsukasta leikattuun pussiin. Pussi sidottiin molemmilta puolilta muovinaruilla ja toiselle puolelle kiinnitettiin painoksi kivi, jonka tarkoituksena oli pitää turvepallo veden alla kokeen ajan. Näytteet pidettiin lisäksi tislattussa vedessä yön yli, jolloin turve imi itseensä vettä ja painui koepaikalla heti veden alle. Tässä yhteydessä näytteistä huuhtoutui pois kaikkein hienojakoisin turve.

Näytesarjat asetettiin poistokanaviin yhtäaikaaisesti ja ne poistettiin vedestä yksi näyte kerrallaan muutaman päivän väliajoin. Metallipitoisuuksien kasvua näytteissä seurattiin röntgenfluoresenssin avulla ajamalla spektri jokaisesta näytteestä vedestä noston jälkeen. Koetta jatkettiin kunnes pitoisuudet eivät enää kasvaneet.

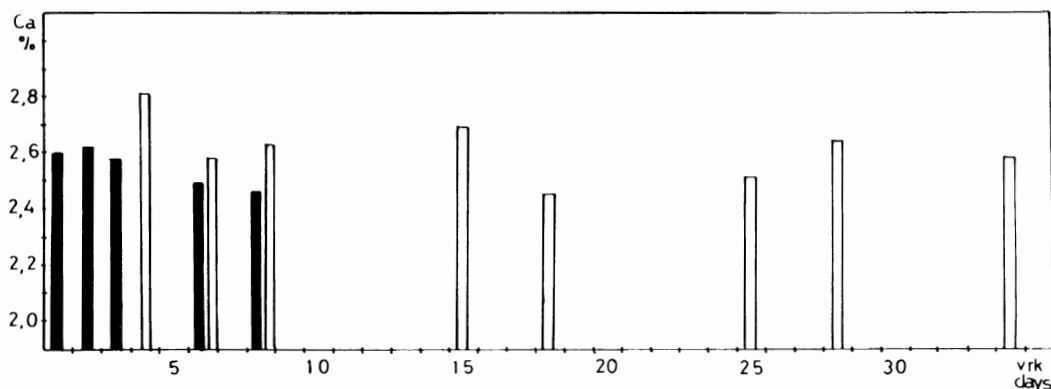
NÄYTTEIDEN ANALYSOINTI

Vedestä nostamisen jälkeen turvenäytteet kuivattiin 100 °C:ssa ja jauhettiin kuulamylyllä näytteen homogenisoimiseksi. Osa näytteestä poltettiin 550 °C:ssa tuhkaprosentin määrittämiseksi sekä tuhkasta suoritettavia atomiabsorptiomäärittäyksiä varten. Taulukossa I on esitetty saadut tuhkaprosentit. Näytteen polttamattomasta osasta suoritettiin metallipitoisuuksien määrittäminen Philipsin puoliautomaattisella röntgenspektrometrillä PW 1220. Röntgenputkessa oli W-anodi, jännite oli 50 kV, virta 20 mA ja analysoivana kiteenä joko LiF 200 tai ADP. Määritettävän aineen antamien pulsien lukumäärä laskettiin tietyllä heijastuskulman arvolla ja verrattiin tunnetun pitoisten vertailunäytteiden antamiin pulsseihin. Vertailunäytteinä käytettiin laboratoriossamme valmistettuja jäkälä- ja kasvi-standardia. Mittauksista saadut tulokset käsiteltiin tietokoneohjelman avulla, joka ottaa huomioon piikin intensiteetin lisäksi pohjan intensiteetin ja näin vähentää matriisivaikutusta, jolloin tulosten tarkkuus paranee (Minkkinen 1978).

Tuhkan sisältämät metallit määritettiin Perkin-Elmer 303-atomiabsorptiospektrofotometrillä. Näytteet valmistettiin liuottamalla 100 mg tuhkaa 1:1 suolahappoon ja laimennettiin tislattulla vedellä. Laitteen ohjekirjan mukaan valmistettiin vertailusarjat kiinnostavalle pitoisuusalueelle kustakin määritettävästä alkuaineesta.

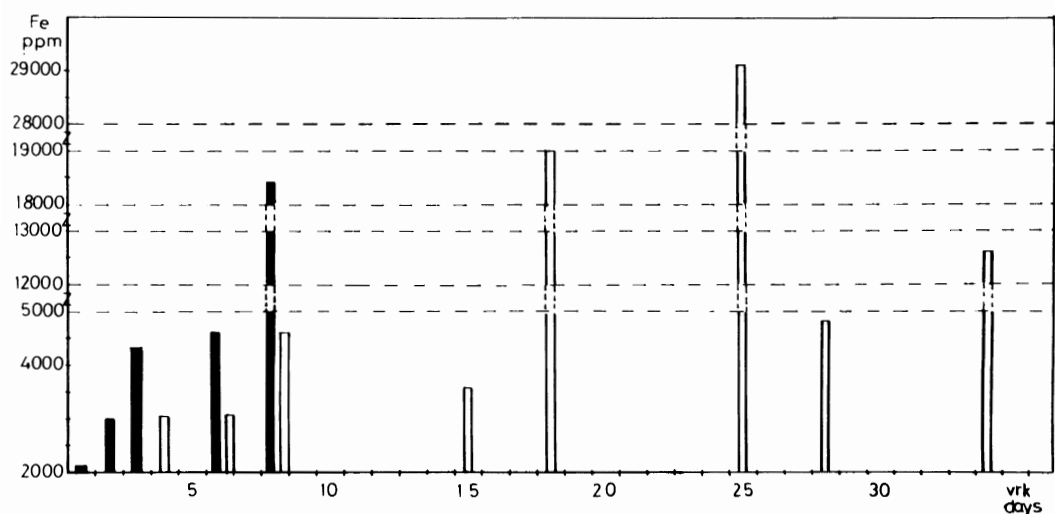
TULOKSET

Talin puhdistamolla suoritettiin kaksi koesarjaa. Ensimmäisessä sarjassa oli 8 näytettä, jotka nostettiin ylös 4, 6, 8, 15, 18, 25, 28 ja 34 vrk:n vedessä olon jälkeen. Tätä koesarjaa on seuraavassa merkitty symboleilla T 1/1 . . . 8 ja kuvissa valkoisilla pylväillä. Kun tämän sarjan ensimmäisistä näytteistä havaittiin useimpien metallipitoisuuksien nousseen jo 4 vrk:ssa lähes korkeimmalle tasolle, vietiin puhdistamolle toinen sarja. Tässä sarjassa oli viisi näytettä, joita pidettiin vedessä 1, 2, 3, 6 ja 8 vrk. Sarjaa on merkitty seuraavassa symboleilla T II/1 . . . 5 ja kuvissa mustilla pylväillä. Kuvat 1 . . . 4 esittävät eri metallien pitoisuuksien muutoksia ajan funktiona Talin puhdistamolla suoritetuissa kokeissa. Mg, Cu ja Cr on määritetty tuhkasta AAS:lla ja muut metallit turpeesta röntgenfluoresenssilla. Turpeen ennen koetta sisäl-



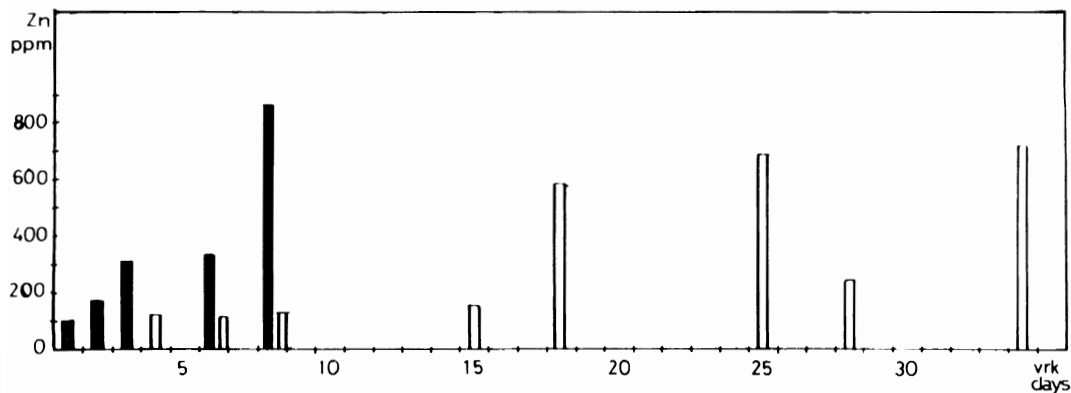
Kuva 1. Turpeen Ca-pitoisuuden kasvu vedessäoloajan funktiona (Tali). Valkeat pylväät: ensimmäinen koesarja, mustat pylväät: toinen koesarja.

Fig. 1. The increase of Ca content in peat (Tali). White columns: the first experiment, black columns: the second experiment.



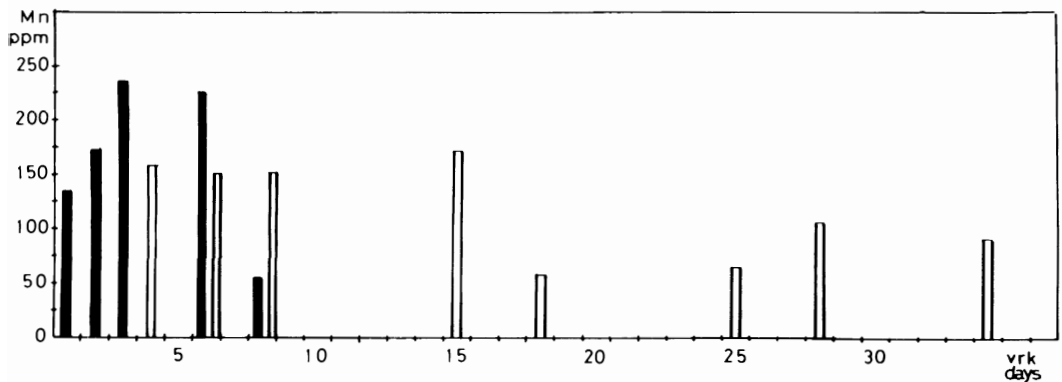
Kuva 2. Turpeen Fe-pitoisuuden kasvu (Tali). Valkeat pylväät: ensimmäinen koesarja, mustat pylväät: toinen koesarja.

Fig. 2. The increase of Fe content in peat (Tali). White columns: the first experiment, black columns: the second experiment.



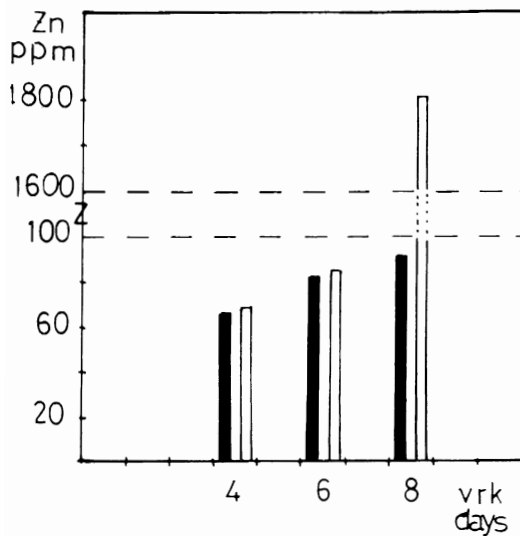
Kuva 3. Turpeen Zn-pitoisuuden kasvu (Tali). Valkeat pylväät: ensimmäinen koesarja, mustat pylväät: toinen koesarja.

Fig. 3. The increase of Zn content in peat (Tali). White columns: the first experiment, black columns: the second experiment.



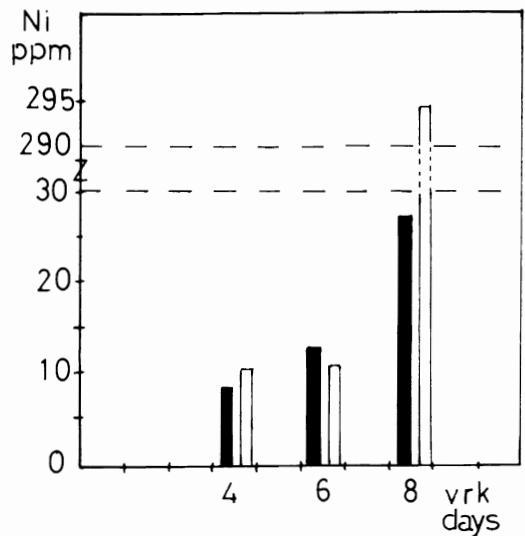
Kuva 4. Turpeen Mn-pitoisuuden kasvu (Tali). Valkeat pylväät: ensimmäinen koesarja, mustat pylväät: toinen koesarja.

Fig. 4. The increase of Mn content in peat (Tali). White columns: the first experiment, black columns: the second experiment.



Kuva 5. Turpeen Zn-pitoisuuden kasvu (Laajasalo). Valkeat pylväät: ensimmäinen koesarja, mustat pylväät: toinen koesarja.

Fig. 5. The increase of Zn content in peat (Laajasalo). White columns: the first experiment, black columns: the second experiment.



Kuva 6. Turpeen Ni-pitoisuuden kasvu (Laajasalo). Valkeat pylväät: ensimmäinen koesarja, mustat pylväät: toinen koesarja.

Fig. 6. The increase of Ni content in peat (Laajasalo). White columns: the first experiment, black columns: the second experiment.

tämä metallipitoisuus on vähennetty ennen kuvaajan piirtämistä.

Kalsiumin pitoisuudet olivat kokeissa kasvaneet eniten. Alkuperäisestä, < 10 ppm:n pitoisuudesta, nousi Ca:n määrä jo 1 vrk:ssa 2,5 %:n tienoille. Tämän jälkeen tapahtui Ca-pitoisuudessa vain pieniä muutoksia (kuva 1).

Rautapitoisuuksien kasvu oli yleensä muutamien tuhansien ppm:ien luokkaa alkuperäisten Fe-pitoisuuksien oltua 230 . . . 260 ppm. Kuitenkin näytteessä T I/6 todet-

tiin olevan rautaa lähes 3 %. Kokeen ollessa tässä vaiheessa on puhdistamalla käytettävää puhdistuskemikaalia, ferrosulfaattia, lisätty veteen. Myöskin edellinen näyte T I/5 sisälsi suhteellisen paljon (n. 1,9 %) rautaa (kuva 2).

Sinkkiä kertyi turvenäytteisiin melko tasaisesti; yhtä poikkeusta lukuunottamatta pitoisuudet kasvoivat koko kokeen ajan. Alkuperäiset Zn-pitoisuudet olivat < 10 ppm. (kuva 3). Mangaanin kertyminen ei noudattanut mitään säännönmukaista lin-

jaa, muutokset olivat suhteellisen pieniä. Mangaania oli näytteissä ennen koetta 1 . . . 3 ppm (kuva 4).

Mg-pitoisuudet olivat ennen koetta 100 . . . 130 ppm. Kokeen jälkeen pitoisuudet olivat kohonneet lähes kaikissa näytteissä 2000 . . . 3000 ppm:n välille. Erityisen selviä huippukohtia tai matalia pitoisuuksia ei havaittu. Kuparimäärät näytteissä ovat kasvaneet parhaimmillaan n. 140 ppm, tämä 25 vrk vedessä olleessa näytteessä. Alunperin näytteissä oli 42 . . . 56 ppm kuparia. Muiden alkuaineiden (Si, Ti, Ni, Pb ja Cr) pitoisuuksien muutokset on esitetty taulukossa 1. Näitä metalleja kertyi kokeen aikana hyvin vähän.

Verrattaessa Talin puhdistamolla saatuja koetuloksia Viikissä ja Laajasalossa suoritettujen kokeiden tuloksiin todettiin puhdistamoilta lähtevän veden olevan jokseenkin samanlaatuista kaikissa kolmessa paikassa.

Laajasalossa, jossa puhdistetaan pelkkää asumajätevettä, todettiin Ti- ja Zn-pitoisuuksien jääneen hiukan pienemmiksi ja Mn-pitoisuudet taas ovat kauttaaltaan hiukan suurempia kuin Talissa ja Viikissä.

Mielenkiintoinen yksityiskohta Laajasalon kokeen tuloksissa on Zn-, Cu- ja Ni-pitoisuuksien erittäin voimakas kasvu 2 vrk:n aikana. Sinkin määrä näytteessä kohosi n. 20-kertaiseksi, Cu-määrä n. 15-kertaiseksi ja Ni-määrä n. 10-kertaiseksi tässä

ajassa. Syynä tähän lienee puhdistamalla kokeen aikana käynnissä ollut korjaustyö, jonka yhteydessä veteen on mahdollisesti joutunut jotain materiaalia, joka on aiheuttanut näin voimakkaan pitoisuuksien kasvun. Kuvat 5 ja 6 esittävät Zn:n ja Ni:n pitoisuuksien muutosta Laajasalon kokeessa. Alunperin oli näytteiden sinkkipitoisuus < 10 ppm ja nikkelpitoisuus < 2 ppm. Kuvien mustatut pylväät esittävät pitoisuuksia puhdistamon poistokanavassa olleissa näytteissä ja valkeat pylväät puhdistamolalta mereen johtavassa ojassa olleissa näytteissä.

Viikin teollisuusalueella sijaitsevalla puhdistamolla suoritetussa kokeessa havaittiin hiukan muita korkeampia Ti-, Ni- ja Cu-pitoisuuksia. Muilta osin saadut tulokset vastasivat Talin puhdistamolla saatuja tuloksia.

TULOSTEN TARKASTELU

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, missä määrin turpeen avulla käytännössä voidaan seurata veden metallipitoisuuksien vaihteluja. Turpeen tuhkasäilytö nousi kokeen aikana 7 . . . 14 %:iin. Lisäksi voitiin havaita turpeen reagoivan hyvin nopeasti suurille pitoisuuksien muutoksille, pienem-

Taulukko 1. Turpeen tuhkapitoisuus ja muutamien metallien pitoisuuksien kasvu (ppm kuivassa turpeessa) Talin jätevedenpuhdistamolla.

Table 1. The ash content of peat and increase of some metal contents peat (ppm in dry peat) at the Tali sewage treatment plant.

Näyte	Aika vrk.	Tuhkaprosentti		Si	Ti	Ni	Pb	Cr
Sample	Time days	alussa	lopussa	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
		Ash percentage						
		beginning	end					
TI/1	4	0.62	7.20	140	20	15	< 1	< 5
TI/2	6	0.59	7.29	140	18	17	< 1	< 5
TI/3	8	0.60	7.30	140	20	21	15	< 5
TI/4	15	0.57	7.64	140	15	28	4	< 5
TI/5	18	0.74	11.90	180	140	33	35	18
TI/6	25	0.76	14.02	200	150	37	43	35
TI/7	28	0.76	7.53	150	40	28	10	8
TI/8	34	0.75	12.79	160	150	35	32	13
III/1	1	0.70	6.73	130	18	9	3	< 5
III/2	2	0.71	7.33	140	20	17	6	< 5
III/3	3	0.63	7.85	150	30	30	2	< 5
III/4	6	0.62	8.58	140	40	35	8	15
III/5	8	0.59	11.82	180	130	27	30	25

mät muutokset taas oli vaikeampi havaita kalsiumin voimakkaan kertymisen vuoksi. Kalsiumia kertyi kaikilla puhdistamoilla moninkertaisesti muihin tutkittuihin metalleihin verrattuna jo hyvin lyhyessä ajassa.

Tulokset kaikilla kolmella puhdistamolla osoittautuivat samanlaisiksi. Kuitenkin yhdessä tapauksessa Zn-, Ni- ja Cu-määrät turpeessa nousivat hyvin nopeasti osoittaen

veden metallipitoisuuden äkillistä nousua. Tämän perusteella näyttäisi siltä, että menetelmästä voisi kehittää edullisen indikaattorin käytettäväksi esim. teollisuuslaitoksen jätevesien laadun ajoittaiseen tarkkailuun.

Esitämme parhaat kiitoksemme dos. Kimmo Toloselle, jonka ehdotuksesta tähän tutkimukseen ryhdyttiin.

KIRJALLISUUS

- Koski, T., 1980. Tutkimuksia turpeen soveltuvuudesta veden metallipitoisuuksien seurantaan. — Diplomityö, TKK Otaniemi.
- Minkkinen, P.O., 1978. Background-ratio method in analysis of plant material for trace elements by X-ray fluorescence spectrometry. — 3rd European Conference on Analytical Chemistry, Dublin 1978, s. 33.
- Mäkinen, A., 1977. Rahkasammal- ja turvepalloilman saastemittareina. — Suo 28 (4–5): 79–88.
- Puustjärvi, V., 1956. Turvelajien vaihtokapasiteeteista. — Suo 7 (6): 53–62.
- Rashid, M. A., 1974. Absorption of metals on sedimentary and peat humic acids. — Chem. Geol. 13: 115–123.
- Smith, E. F., MacCarthy, P., Yu, T. C. & Mark, H. B. Jr., 1977. Sulfuric acid treatment of peat for cation exchange. — J. Water Pollut. Control Fed. 49: 633–638.
- Therien, N., Boucher, J. M. & Beerli, M., 1977. Peat moss carbonization for elimination of metallic ions in aqueous solution. — Can. J. Chem. Eng. 55:192–196.
- Thorpe, V. A., 1973. Collaborative study of the cation exchange capacity of peat material. — J. Ass. Off. Anal. Chem. 56:154–157.
- Tummavuori, J. & Aho, M. 1980. On the ion-exchange properties of peat. Part 1: On the adsorption of some divalent metal ions (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+}) on the peat. — Suo 31 (2–3): 45–51.

SUMMARY:

USABILITY OF PEAT FOR MONITORING OF METAL CONTENTS IN WATER

The feasibility of peat for indicating metal contents of water has been studied at three sewage treatment plants. *Sphagnum* peat was washed with dilute hydrochloric acid to remove the metals present. Several peat samples were put in effluent water simultaneously for period of one to 34 days. The peat samples were thereafter analysed for Ca, Fe, Zn, Mn, Si, Ti, Ni and Pb by X-ray fluorescence and for Mg, Cu and Cr by atomic absorption spectroscopy.

Ash content of the peat increased to 7...14 %. The Ca content increased up to 2,5 % in one or two days. Fe content

increased also up to 1–3 %, but the time was longer. Usually all the other elements were at the level of at most some hundred ppm.

There was no great difference in the quality of effluent water from the three sewage treatment plants. However, in one case Zn, Ni and Cu contents increased very rapidly pointing to a sudden change in the metal content of the water. According to this it seems that the method could be used as a cheap indicator for sudden changes in metal contents of effluent industrial waste water.