

УДК 543.51550.42

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТОРФА НЕКОТОРЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ

© 2020 г. С. А. Сыпалов^{1,*}, А. Ю. Кожевников^{1,**}, Н. Л. Иванченко^{1,***}, Ю. А. Попова^{1,****},
Н. А. Соболев^{1,*****}

¹ Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002 Архангельск, Россия

*e-mail: sypych.one@yandex.ru

**e-mail: akozhevnikov@mail.ru

***e-mail: ivanchenkonl@mail.ru

****e-mail: yulia.popova01@mail.ru

*****e-mail: n.sobolev@narfu.ru

Поступила в редакцию 09.04.2019 г.

После доработки 11.04.2019 г.

Принята к публикации 04.10.2019 г.

Проведено исследование торфа с целью оценки содержания в нем тяжелых металлов в зависимости от глубины залегания. Проанализированы генетически однородные слои торфа с глубиной залегания 0–5, 5–35, 35–85, 85–140, 140–220, 220–375 см на содержание Ag, Hg, Pb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, As. Определение содержания металлов выполнено на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP MS Aurora Elite (Bruker, Германия) с применением внутреннего стандарта, содержащего элементы Bi, In, Li, Sc, Tb, и Y. Условия определения подобраны с помощью сертифицированного стандарта почвы. Наибольшие концентрации исследуемых металлов наблюдаются в верхнем слое торфа, и по мере увеличения глубины залегания торфа наблюдается тенденция уменьшения концентрации металлов. Некоторая зависимость наблюдается только для элементов Mn, Tl, Co, Ni, Pb, остальные металлы распределены в слоях торфа равномерно и не имеют зависимости.

Ключевые слова: торф, тяжелые металлы, ИСП-МС

DOI: 10.31857/S0023117720010107

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуально определение металлов в почвах, в том числе в торфяных, которые в результате металлургических и других антропогенных процессов, сопровождающихся выбросом загрязнений в атмосферу (металлической пыли и газов), попадая в окружающую среду, переносятся в почву с атмосферными осадками [1–3].

Территория Архангельской области в значительной степени представлена торфяными болотами. Крупное Иласское болото находится недалеко от Архангельска и, являясь типичным представителем верховых болот, получает питательные и загрязняющие вещества исключительно из атмосферы. На грядово-озерковом комплексе круглогодично функционирует экологическая мониторинговая станция “Брусовица”.

Торф — сложная субстанция, содержит большое количество частиц с большой удельной поверхностью и органических веществ с активными функциональными группами, поэтому представляет собой натуральный эффективный адсорбент для ионов тяжелых металлов и других загрязнителей.

Торф образуется в результате частичного разложения биологических материалов, таких, как трава, кустарники, деревья в заболоченной местности [4].

Торфяные профили верховых болот могут служить в качестве архивов для исследований изменений окружающей среды, показывая историческое накопление элементов в профилях торфа в зависимости от интенсивности антропогенного загрязнения. Способность торфа накапливать основные микроэлементы зависит от активности ионов металлов, функциональных групп в структуре торфа, значений pH, наличия кислорода, комплексообразующих соединений, неорганических ионов и многих других факторов [5].

Нередко в природе возникают возгорания торфа, в том числе подземные. Торф зачастую используют как твердое топливо для получения тепловой энергии путем его сжигания. При горении торфа помимо загрязняющих веществ и различных газов, образующихся при окислении органических веществ торфа, в атмосферный воздух могут выделяться накопленные ранее загрязнители и тяжелые металлы.

Из широкого количества веществ, образующихся при горении торфа, в выбросах присутствуют водяной пар, летучие органические соединения, углеводороды, твердые частицы (сажа), NH_3 , N_2O , CH_4 , NO_x , SO_x и другие следовые газы [6, 7]. Дым от горящей биомассы состоит из серы, калия, полициклических ароматических углеводородов [7], Na, Mn, Ca, Si, F, Cl, Ti, Fe, Zn и Pb, которые обычно абсорбируются на поверхности твердых частиц [8]. Эти опасные загрязнители при попадании в атмосферу значительно изменяют ее химический состав [9]. Исследование состава продуктов, образующихся при горении торфа, показывает, что выбросы от сжигания торфа могут значительно загрязнять атмосферный воздух тяжелыми металлами, например Cu, Pb, Ni, Cd, Cr, и Zn [10].

Загрязнители, высвобождающиеся и образующиеся при горении торфа, при попадании в атмосферу могут переноситься на большие расстояния, приводя к трансграничному загрязнению воздуха в других регионах [11]. Таким образом, содержание в торфе тяжелых металлов может привести к загрязнению атмосферы при его горении.

Данное исследование проводилось с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для анализа торфяных почв на содержание металлов в слоях различной глубины залегания торфа. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволяет оценивать даже следовое содержание (мкг/кг) тяжелых металлов в сложной субстанции торфа, содержащей большое количество органического вещества.

Определение содержания металлов в торфе представляет определенный интерес и имеет значение для точной оценки возможного загрязнения атмосферного воздуха при использовании торфа в качестве топлива или при природных по-

жарах. С помощью полученных данных можно оценить загрязнение атмосферы в данном регионе и предположить картину возможного трансграничного переноса. Изучение содержания тяжелых металлов в глубинных слоях торфа можно использовать для оценки загрязнения природной среды в различные исторические периоды.

Различие в содержании гуминовых кислот, фульвокислот и др. компонентов в слоях торфа при увеличении глубины залегания может приводить к разным картинам распределения элементов. Также большое влияние могут оказывать атмосферные осадки и грунтовые воды, наличие факторов антропогенного загрязнения, климатические изменения. В некоторых случаях распределение металлов может поддаваться определенному закону или зависимости, а в других — является случайным или имеет сложные зависимости, которые невозможно описать [12–14].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были выбраны генетически однородные слои торфа грядово-озеркового комплекса Иласского болота глубиной залегания 0–5, 5–35, 35–85, 85–140, 140–220, 220–375 см, которое находится на расстоянии 20 км от Архангельска. Образцы торфа высушивали на воздухе, измельчали в шаровой мельнице и просеивали через сито 250 мкм. Прошедшую через сито фракцию торфа высушивали в сушильном шкафу до абсолютно сухого состояния. Для дальнейшего определения металлов пробы подвергались разложению смесью азотной кислоты и воды с добавлением раствора внутреннего стандарта (Bi, In, Li, Sc, Tb, и Y) в автоклавной микроволновой системе разложения проб при температуре 200°C в течение 45 мин. После остывания автоклавов содержимое тщательно перемешивали и

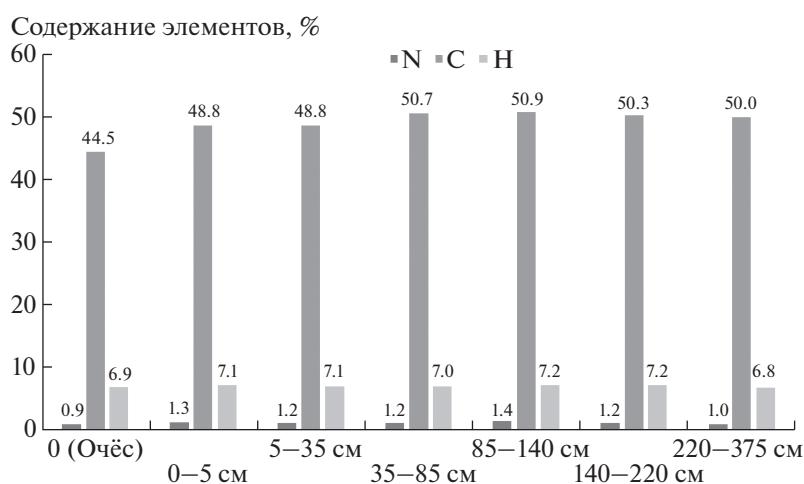


Рис. 1. Содержание азота, углерода и водорода в слоях торфа с различной глубиной залегания.

фильтровали через фильтр в градуированную пробирку на 50 мл, доводя до метки водой. В результате приготовлено не менее пяти параллельных образцов торфа различной глубины, которые проанализированы на содержание тяжелых металлов. Параллельно определен состав всех слоев торфа на содержание азота, углерода и водорода, результаты представлены на рис. 1. Анализ проводился на CHNS-анализаторе *Euro EA-3000* (*EuroVector*, Италия).

В качестве плазмообразующего газа был применен аргон высокой чистоты. Все образцы минерализованы с применением особо чистой 70% азотной кислоты марки 18-4, дополнительно перегнанной без кипения (НеваРеактив, Россия). Использовался образец почвы с сертифицированным содержанием элементов *CRM036-50G* (*SigmaAldrich*, Германия) и раствор элементов внутреннего стандарта *ICP-MS Internal Standards* (*Analytikjena*, Германия). Градуировочная зависимость построена по серии растворов мультиэлементного стандарта *ICP multi-element Standard Solution XXI for MS* (*Merck*, Германия). Определение содержания металлов определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой *ICP MS Aurora Elite* (*Bruker*, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальные параметры определения металлов в торфе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой подобраны вручную в результате анализа образца почвы с сертифицированным содержанием металлов, подготовленного к анализу в системе микроволнового разложения и с использованием раствора внутреннего стандарта. Настройки ионной оптики: первая экстракционная линза 1 В, вторая экстракционная линза 150 В, третья экстракционная линза 200 В, угловая линза 210 В, левая линза зеркала 38 В, правая линза зеркала 26 В, нижняя линза зеркала 32 В. Уровень двухзарядных ионов $^{138}\text{Ba}^{++}/^{138}\text{Ba}^{+}$ и уровень оксидных помех $^{40}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}$ меньше 3% при концентрации основных элементов 1 мкг/л. Плазмообразующий поток аргона 18 л/мин, поток вспомогательного газа 1.8 л/мин, дополнительный поток газа 0.15 л/мин, распыляющий газ 1.00 л/мин, мощность высокочастотного генератора 1.45 кВт, время стабилизации 15 с, глубина горелки 6.5 мм. При определении хрома использовался коллизионно-реакционный интерфейс фирмы *Bruker*. На рис. 2, а–в представлено измеренное содержание элементов слева и содержание элементов в сертифицированном образце (справа).

Параметры определения, подобранные для анализа образцов торфа, показывают хорошую повторяемость и точность. Точность определения в большей степени достигается использованием

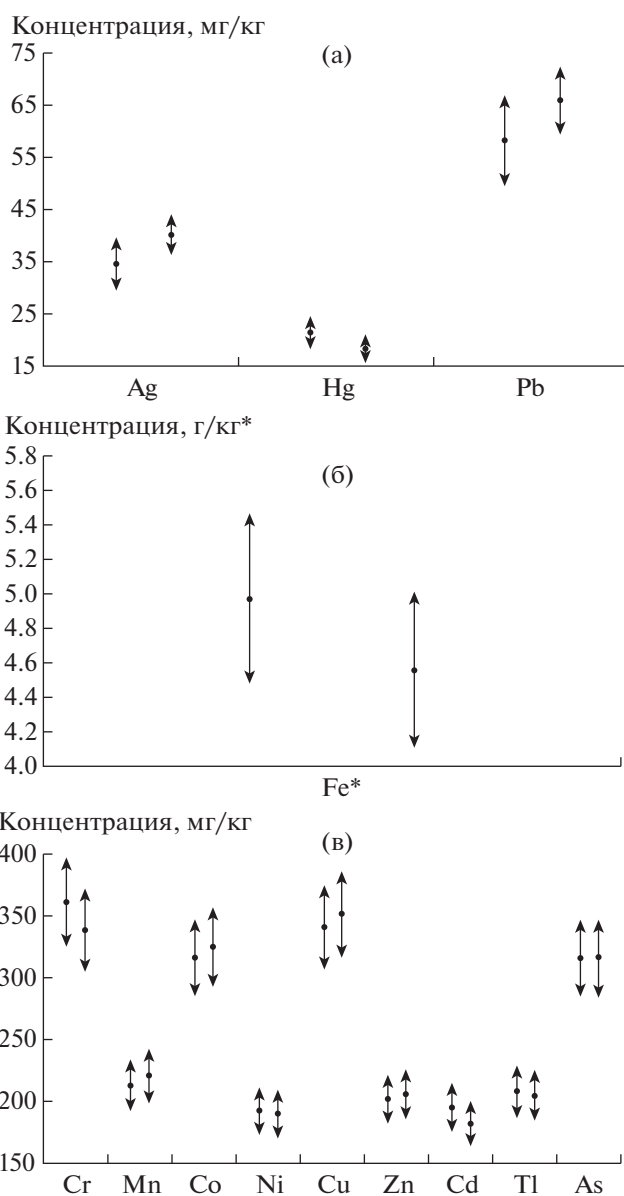


Рис. 2. Отклонение измеренного значения металлов от сертифицированного значения: а – серебро, ртуть, свинец; б – железо; в – хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий, таллий, мышьяк.

элементов внутреннего стандарта, а повторяемость – оптимизацией параметров с использованием стандарта почвы, схожего с объектом исследования.

При проведении эксперимента достигнуты параметры точности и повторяемости, приведенные в табл. 1.

Среднее отклонение – это характеристика, описывающая повторяемость результатов параллельных измерений, и чем она больше, тем больше разброс значений. Наибольший разброс наблюдается у элементов Ag, Hg, Pb с минимальным содержанием в образце почвы и не превышает 15%.

Таблица 1. Метрологические характеристики определения металлов в торфяной почве

Металл	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb	As
Среднее отклонение, %	8.4	9.9	8.3	10.2	9.3	10.4	7.6	14.4	7.6	12.2	9.6	14.3	12.7
Абсолютная погрешность, %	6.6	3.6	9.1	2.6	1.1	3.0	2.1	14.4	7.5	16.2	1.7	11.6	0.3

Абсолютная погрешность показывает, как близко соответствует измеренная концентрация к истинному содержанию элемента. Также наблюдается наибольшая погрешность при измерении Ag, Hg, Pb, не превышающая 17%.

Подобранные оптимальные параметры определения использованы при анализе природных образцов торфа различной глубины залегания. В результате построены диаграммы распределения концентрации исследуемых металлов в слоях торфа различной глубины залегания.

На рис. 3а, б представлено распределение металлов в слоях торфа. Наибольшие концентрации исследуемых металлов наблюдаются в верхнем

слое торфа, что, возможно, связано с тем, что этот слой наиболее молодой и содержит большое количество не разложившейся биомассы растений, которая содержит накопленные в результате биоаккумуляции во время жизни различные загрязняющие вещества и металлы. По мере увеличения глубины залегания торфа наблюдается тенденция уменьшения концентрации металлов в торфе, за исключением некоторых отклонений, вероятно, связанных с воздействием грунтовых вод, глубина залегания которых на данном участке в течение года меняется от 5 до 35 см. В результате этого происходит вымывание металлов и водорастворимых органических соединений, таких,

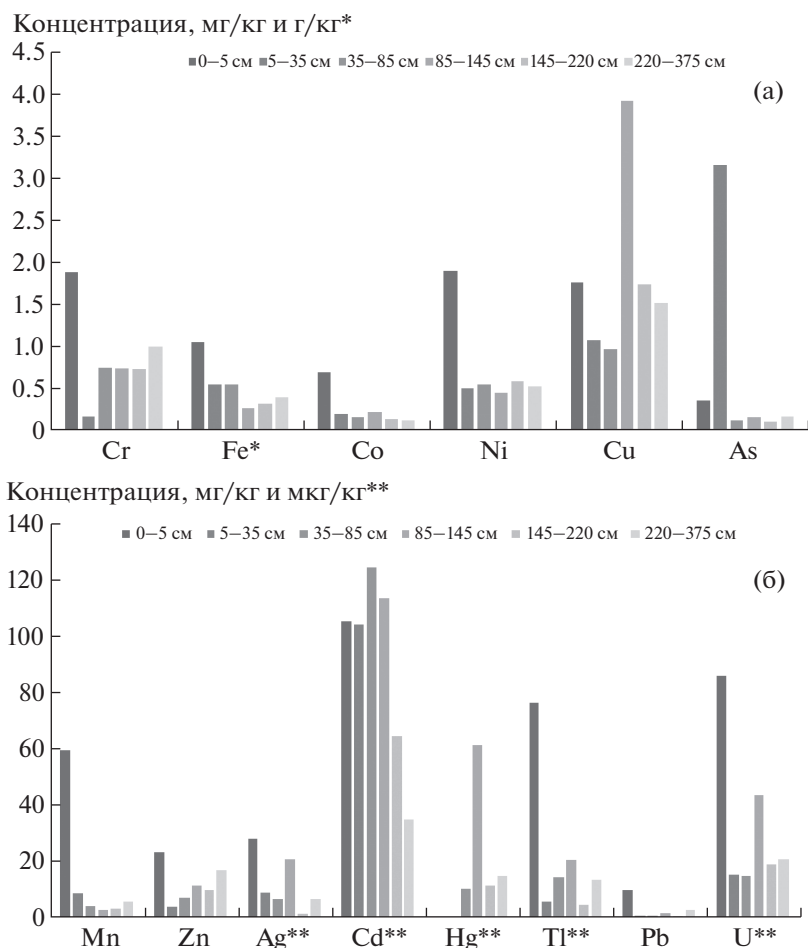


Рис. 3. Содержание тяжелых металлов в слоях торфа с различной глубиной залегания: а — хром, железо, кобальт, никель, медь, мышьяк; б — марганец, цинк, серебро, кадмий, ртуть, талий, свинец, уран.

как фульвокислоты, с которыми, в свою очередь, могут быть связаны некоторые металлы.

Значительное содержание тяжелых металлов, таких, как Zn, Cd, Pb, U, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, As, Tl, Mn, Ag, при использовании данного торфа в качестве твердого топлива или при пожаре может привести к значительному загрязнению атмосферы данными элементами. Большое содержание углерода и органических полиароматических соединений может приводить к образованию ПАУ и частиц сажи, в результате сорбции на которых металлы могут переноситься воздушными потоками на большие расстояния, приводя к трансграничному загрязнению соседних территорий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, определять металлы в торфе необходимо с использованием внутреннего стандарта. Использование данного метода позволяет повысить точность определения истинного содержания элементов в почве, снизив тем самым абсолютную погрешность определения (Ag, Hg, Pb < 16%), (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, As < 10%).

Для повышения повторяемости результатов определения в природных образцах необходимо использовать схожий образец почвы с сертифицированным содержанием элементов. Подбор оптимальных параметров с его использованием позволяет снизить разброс параллельных измерений (Ag, Hg, Pb, As < 14%), (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, < 10%). Содержание металлов в торфе варьируется в пределах от мкг/кг до г/кг, например: Fe 0.28–1.06 г/кг; Mn 3.21–59.9 мг/кг; Zn 3.89–23.8 мг/кг; Pb 0.59–10.2 мг/кг; Cr 0.18–1.89 мг/кг; Co 0.13–0.70 мг/кг; Ni 0.46–1.9 мг/кг; Cu 0.98–3.92 мг/кг; As 1.57–28.2 мкг/кг; Cd 35.3–125 мкг/кг; Hg 0–61.6 мкг/кг; Tl 4.5–76.8 мкг/кг; U 15.3–86.4 мкг/кг.

Наблюдается снижение концентрации для элементов Mn, Tl, Co, Ni, Pb в торфе после глубины в 5 см и выравнивание содержания в последующих слоях. На фоне всех элементов сильно выделяется Cd: его концентрация стабильна первые четыре слоя торфа, а затем убывает. Остальные металлы распределены в слоях торфа неравномерно и не имеют выраженной зависимости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект 17-43-290020 р_а), с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием “Арктика” при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bohdálková L., Bohdálková P., Břízová E. // Sci. Total Environment. 2018. V. 633. P. 857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.142>
2. Pratte S., Bao K., Shen J. // Sci. Total Environment. 2018. V. 626. P. 1284. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.183>
3. Hansson S.V., Claustres A., Probst A. // Anthropocene. 2017. V. 19. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2017.09.002>
4. Priyantha N., Lim L.B.L., Wickramasooriya S. // Desalination and Water Treatment. 2015. V. 57. № 35. P. 16592. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1081835>
5. Shotyik W., Appleby P.G., Bicalho B. // Environmental Science & Technology. 2017. V. 51. № 11. P. 6237. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04909>
6. Goldammer J.G., Statheropoulos M., Andreae M.O. // Developments in Environmental Sci. 2008. P. 3. [https://doi.org/10.1016/S1474-8177\(08\)00001-6](https://doi.org/10.1016/S1474-8177(08)00001-6)
7. Blake D., Hinwood A.L., Horwitz P. // Chemosphere. 2009. V. 76. P. 419. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.047>
8. Goldammer J.G. // Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. 2006. V. 12. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1007/s11027-006-9044-7>
9. Urbanski S.P., Hao W.M., Baker S. // Developments in Environmental Sci. 2009. V. 8. P. 79. [https://doi.org/10.1016/S1474-8177\(08\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S1474-8177(08)00004-1)
10. Othman M. // Aerosol and Air Quality Res. 2013. V. 13. № 3. P. 1045. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.08.0214>
11. Heil A., Langmann B., Aldrian E. // Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. 2007. V. 12. № 1. P. 113. <https://doi.org/10.1007/s11027-006-9045-6>
12. Smieja-Król B., Fiałkiewicz-Kozieł B., Sikorski J. // Sci. Total Environment. 2010. V. 408. № 23. P. 5924. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.032>
13. Olid C., Garcia-Orellana J., Martínez-Cortizas A. // Sci. Total Environment. 2010. V. 408. № 22. P. 5540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.058>
14. Parviainen A., Mäkilä M., Loukola-Ruskeeniemi K. // J. Geochem. Exploration. 2014. V. 143. P. 84. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.024>