

张玉涛,李琪琪,张晓娟,等. 汞离子与土壤富里酸的络合反应及影响因素[J]. 江苏农业科学,2017,45(21):272-274.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.21.076

汞离子与土壤富里酸的络合反应及影响因素

张玉涛^{1,2}, 李琪琪¹, 张晓娟^{1,2}, 陈红亮^{1,2}, 张秋云^{1,2}, 魏方方¹, 何映霞²

(1. 安顺学院化学化工学院, 贵州安顺 561000; 2. 安顺学院/贵州省科技厅土壤污染控制与修复工程技术中心, 贵州安顺 561000)

摘要:汞是一种对环境危害极大的重金属污染物,天然有机质对汞的地球化学循环有重要影响。通过离子选择性电极法测定富里酸与汞离子络合条件的稳定常数为 $\lg k = 4.86$,同时,对总汞浓度、pH值、离子强度等因素对络合率的影响进行了评估。结果显示,总汞浓度可促进络合反应的进行,络合率随溶液 pH 值的升高而增大,而离子强度对络合反应则呈抑制作用。

关键词:汞;富里酸;络合反应;影响因素

中图分类号: X131 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)21-0272-03

汞(Hg)是一种对环境危害极大的重金属污染物,广泛存在于大气、土壤、水等环境介质中。自然环境下,水体中汞的浓度较低,淡水中一般低于 $5 \text{ ng/L}^{[1-2]}$,海水中的汞浓度远低于淡水^[3]。由于水生生物如鱼类、贝类等对汞尤其是有机形态汞(甲基汞、二甲基、乙基汞等)具有极强的生物富集放大作用,因此,水体中汞污染对人体的健康危害极大。研究表明,水体中溶解性有机质(DOM)与Hg的条件稳定常数为 $10^{22} \sim 10^{28}^{[4]}$,表现出极强的络合能力。自然水体中75%~95%的汞以有机络合物的形态存在^[5-6],该形态的汞表现出更强的环境活性,更容易发生还原、甲基化等化学反应,其穿透细胞膜进入水生生物体内的能力也有所提高^[7-8]。进一步研究表明,DOM中分子量较小的有机质组分在水体汞迁移转化过程中起到了至关重要的作用。例如,Cai等研究发现,Hg(II)主要以与DOM组分中低分子量(<30 ku)有机物络合的形式存在^[9];Si等研究发现,低分子量的DOM组分可以显著促进水体汞的还原反应^[10]。可见低分子量有机物在汞的环境循环中起到了关键作用。

富里酸是腐殖质中主要的、分子量较小的有机质组分,富含羰基、羧基和羟基等活性官能团,化学性质较活跃^[11-12],可以溶解于水和酸性、碱性溶液,在环境中分布广泛,可对水中的二价汞离子产生强烈的络合作用。富里酸与汞离子的络合反应可降低水体中活性汞的浓度,抑制水体汞向毒性更强有机态转化的趋势^[13-15]。可以看出,自然水体中富里酸和汞的络合反应在汞的迁移、转化、归趋等地球化学行为过程中起到了重要作用。前人大多通过将DOM作为整体与汞相互作用开展研究,而针对富里酸与汞相互作用的研究较少。因此,本试验对富里酸与汞的络合反应进行研究,测定其条件稳定络合常数,并对总汞浓度、pH值及离子强度等因素对络合率的

影响进行考察,结果可为深入认识富里酸在水体汞环境行为中的作用提供理论根据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

游离汞离子浓度采用323型选择性汞离子电极(上海精密科学仪器有限公司)进行测定,响应时间小于2 min,汞离子浓度线性范围为 $5 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,电极在pH值为3.5~11.0的范围内响应信号良好,参比电极为801型双液接饱和氯化亚汞电极(上海精密科学仪器有限公司),内盐桥溶液用G.R级饱和KCl填充,外盐桥用0.1 mol/L KNO₃溶液填充。

本试验所用的富里酸提取自贵阳市百花湖岸边土壤样品,其提取及纯化采用翟雪莹所报道的方法^[16]。提取后的溶液有机碳含量采用重铬酸钾氧化法测定,为0.17 mg/L,作为母液冷藏备用。玻璃仪器采用25%硝酸溶液浸泡过夜,并用去离子水冲洗后烘干使用。本试验中所用到的其他试剂均为分析纯。

1.2 标准曲线的建立

以0.1 mol/L的NaNO₃溶液为支持电解质,配制浓度分别为2.5、25、50、250、500 μmol/L的硝酸汞溶液,以HNO₃和NaOH溶液调节pH值至4.5,读取电极电势,并以电极电势对Hg²⁺浓度做标准曲线。

1.3 配位模型的选择

金属离子和有机物的络合模型较多,例如单配位体模型、双配位体模型、多配位体模型、连续模型等。考虑到模型的计算复杂程度及易理解性,本试验将富里酸视为络合能力均一的配位体进行研究^[17],采用1:1的单配位模型,可推导出游离汞浓度与加入总汞浓度之间的方程式为

$$M = \frac{(k \times M_t - k \times L_t - 1) + \sqrt{(k \times M_t - k \times L_t - 1)^2 + 4k \times M_t}}{2k}$$

式中: M 为游离汞离子浓度, mol/L; M_t 为总汞浓度, mol/L; L_t 为测定液中有机碳总浓度, g/L; k 为条件络合常数。

1.4 试验设计

使用母液配制含有机碳浓度为0.1 mg/L的富里酸反应

收稿日期:2017-03-27

基金项目:国家自然科学基金(编号:41403114);贵州省科技厅三方联合基金(编号:黔科合LH字[2016]7278);安顺市科技创新平台建设计划(编号:安市科平[2016]4号)。

作者简介:张玉涛(1979—),男,山东济宁人,博士,教授,从事环境污染物迁移转化研究。E-mail:zyt0516@126.com。

液,总汞离子浓度梯度分别为 2.5、25.0、50.0、250.0、500.0 $\mu\text{mol/L}$ 的溶液,调节 pH 值为 4.5,室温下将汞离子选择性电极插入溶液,记录稳定电极电势,通过标准曲线计算游离汞离子浓度,根据非线性回归方程拟合计算出络合条件稳定常数。

同时,对总汞浓度、pH 值、离子强度等环境因素对富里酸和汞离子络合反应的影响进行研究。总汞浓度为 2.5 $\mu\text{mol/L}$ 的溶液,用 HNO_3 和 NaOH 溶液调节反应液 pH 值分别至 4.5、5.5、6.5、7.5、8.5,考察溶液酸度对反应的影响;在总汞浓度为 2.5 $\mu\text{mol/L}$ 的溶液中,按照 5、10、20、40、80 mmol/L 添加 NaNO_3 ,同时设置空白对照,考察离子强度对反应的影响。

非线性回归拟合及数据分析采用 Excel 软件完成。

2 结果与分析

2.1 条件络合常数

配位体与重金属离子的条件络合常数的大小取决于配位体官能团性质、浓度及反应发生的环境因子,如 pH 值、离子强度、其他配位体的竞争等因素。虽然对富里酸与汞络合反应的报道较少,但是对 DOM、腐殖质和汞的络合反应研究较多,对本试验具有一定的对比意义。前人研究中的有机质来源较广,主要有海洋底泥^[18]、土壤^[19-21]、泥炭^[22]及水环境^[22-25];同时学者在研究有机质与汞的络合反应时采用了不同的方法,主要有离子交换法^[18]、离子选择性电极法^[19]、凝胶过滤层析法^[23]、平衡透析-配体交换法^[25]、配体竞争交换法^[26]等。

有机质的组分、结构的差异,研究方法敏感性的不同,使得各研究结果差异较大,同时试验条件也对结果产生一定的影响。在本试验中,以富里酸作为配体,采用离子选择性电极法,经非线性回归拟合后,得出条件络合常数 $\lg k = 4.86$ 。富里酸与汞离子的络合常数低于前人以 DOM 作为配体的研究结果 ($10.6 < \lg k < 23.8$)^[24],更低于有机硫化物与汞离子的络合常数 ($\lg k = 32.2$)^[22]。富里酸分子中含有多种官能团,当溶液中总汞浓度较低时,汞离子会优先和络合能力最强的官能团发生反应。随着汞离子浓度的逐渐提高,络合能力较弱的官能团也开始发生反应,此时表现出较高的络合容量和较低的条件稳定常数^[27]。因此,汞离子浓度的变化对其与富里酸的络合反应具有较大影响。在本试验中,采用的富里酸浓度高于汞离子的浓度,也是造成实测络合常数较低的原因之一。

2.2 汞离子浓度对络合率的影响

由图 1 可知,络合率随着总汞浓度的升高而逐渐增大,当

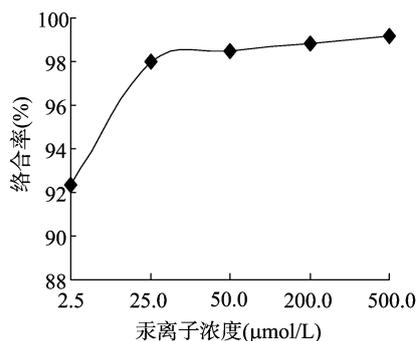


图1 络合率随总汞浓度的变化趋势

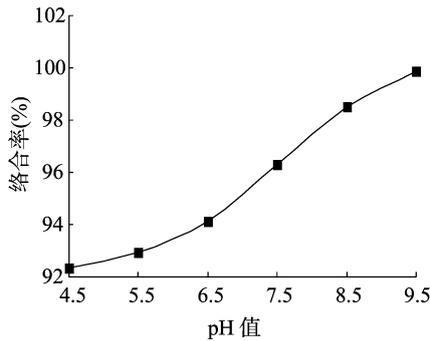


图2 pH 值对络合率的影响

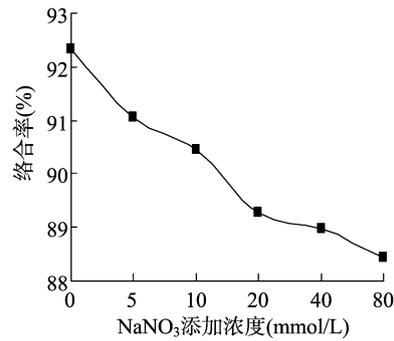


图3 离子强度对络合率的影响

总汞浓度为 2.5 $\mu\text{mol/L}$ 时,络合率为 92.34%,当总汞浓度大于 25.0 $\mu\text{mol/L}$ 后,络合率逐渐趋于稳定,汞浓度为 500.0 $\mu\text{mol/L}$ 时,络合率上升至 99.20%。在学者以往的研究中,也能看到类似现象,例如李丽等在研究腐殖酸与铜离子络合反应的影响因素时,也发现随着铜离子浓度的升高,络合率逐渐增大^[28];除此以外,Yin 等使用离子选择性电极研究腐殖质和汞的络合反应时,也发现类似现象^[20]。学者认为,随着重金属离子浓度的升高,有机物分子中配位官能团根据络合能力的大小逐渐参与反应,是造成这种现象的主要原因。但是,从理论上分析,随着有机分子中不同官能团反应的逐渐深入只能提高络合容量,后期参加反应的官能团络合能力降低,必然形成络合率随金属离子浓度的升高而降低的现象,显然上述原理不能充分解释二者呈现出的正相关关系。另外,采用外延法进行推导,如果将金属离子浓度升高至大于配位体浓度以后,再加入的金属离子将不能参加络合反应,势必也会造成络合率的降低。本试验因受限于设备检测范围,没有更大幅度地提高汞离子浓度,但是这种试验现象仍然值得进一步探讨。

2.3 pH 值对络合率的影响

富里酸分子中含氮、氧的官能团对质子有一定的亲和性,高质子浓度可以降低和汞离子发生络合反应的配体数量。因此,溶液 pH 值对富里酸与汞离子的络合反应有较大影响。由图 2 可见,当溶液 pH 值由 4.5 逐渐升高到 9.5 的过程中,络合率随之逐渐升高。低 pH 值时,质子和汞离子对络合位点形成了竞争效应,同时富里酸由于结合了质子,分子表面负电荷减少,从而降低了对汞离子的结合能力。pH 值较高时,质子对汞离子的竞争效应较小,同时溶液中部分汞离子也会跟 OH^- 形成络合物,此结论与前人研究结果^[27-28]近似。

2.4 离子强度对络合率的影响

本试验采用 NaNO_3 调节离子强度,在 pH 值为 4.5 的条件下, NaNO_3 的添加浓度分别为 5、10、20、40、80 mmol/L 。 NaNO_3 的加入不仅改变溶液中汞离子的活度,而且添加的 Na^+ 和汞离子对络合位形成竞争作用,同时由于富里酸分子部分官能团与 Na^+ 的结合,导致分子电负性降低,更容易发生团聚。这些因素都会降低汞离子的络合率。由图 3 可见,空白对照的络合率为 92.34%,当 NaNO_3 添加浓度升高到 80 mmol/L 时,汞离子络合率下降到 88.45%。与李丽等前期对离子强度对腐殖酸与铜离子络合影响的研究结果^[28]相比,在本试验中离子强度的影响更加明显,本试验采用的较高富里酸与汞离子比值,可能是造成这一现象的主要原因。

3 结论

通过汞离子选择性电极法,测定溶液 pH 值为 4.5 时富里酸与汞离子的条件稳定络合常数,为 $\lg k = 4.86$ 。

汞离子的络合率随溶液中总汞浓度的升高而升高,当总汞浓度为 $2.5 \mu\text{mol/L}$ 时,络合率为 92.34%;当总汞浓度大于 $25.0 \mu\text{mol/L}$ 后,络合率逐渐趋于稳定,汞浓度为 $500.0 \mu\text{mol/L}$ 时,络合率升高至 99.20%。此现象与前人研究结果相符合,但是对这一现象的理论解释尚不充分,需进行进一步的研究探讨。

溶液的 pH 值和离子强度对反应均有较大影响。高 pH 值可以促进络合反应的发生,主要原因是质子与汞离子对配位体的竞争机制。离子强度的升高对富里酸-汞离子的络合反应呈现抑制作用。

参考文献:

- [1] Bloom N. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas - chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1989, 46(7): 1131 - 1140.
- [2] Mason R P, Benoit J M. Organo mercury compounds in the environment [M]. 2nd ed. Chichester: John Wiley and Sons, Ltd, 2003: 57 - 99.
- [3] Savery L C, Evers D C, Wise S S, et al. Global mercury and Selenium concentrations in skin from free - ranging sperm whales (*Physeter macrocephalus*) [J]. Science of the Total Environment, 2013, 450 - 451: 59 - 71.
- [4] Haitzer M, Aiken G R, Ryan J N. Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: the role of the mercury - to - DOM concentration ratio [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(16): 3564 - 3570.
- [5] Lindqvist O, Johansson K, Bringmark L, et al. Mercury in the Swedish environment - recent research on causes, consequences and corrective methods, water air soil pollut [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 55(1/2): 1 - 261.
- [6] Hudson R J M, Gherini S A, Watras C J, et al. Modeling the biogeochemical cycle of mercury in lakes: the mercury cycling model (MCM) and its application to the MTL study lakes [M]. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994: 473 - 523.
- [7] 赵士波, 孙荣国, 王定勇, 等. 低分子有机酸对汞氧化还原反应的影响 [J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2193 - 2200.
- [8] 游蕊, 梁丽, 覃蔡清, 等. 低分子量有机酸对三峡水库消落区土壤中汞赋存形态及其活性的影响 [J]. 环境科学, 2016, 37(1): 173 - 179.
- [9] Cai Y, Jaff R, Jones R D. Interactions between dissolved organic carbon and mercury species in surface waters of the Florida Everglades [J]. Applied Geochemistry, 1999, 14(3): 395 - 407.
- [10] Si L, Ariya P A. Reduction of oxidized mercury species by dicarboxylic acids (C2 - C4): kinetic and product studies [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(14): 5150 - 5155.
- [11] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E W, et al. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances [J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(11): 1853 - 1858.
- [12] 陈春羽, 王定勇. 水溶性有机质对土壤及底泥中汞吸附行为的影响 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(2): 312 - 317.
- [13] Zhang Y, Chen X, Yang Y, et al. Effect of dissolved organic matter on mercury release from water body [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(6): 912 - 917.
- [14] Rolffus K R, Fitzgerald W M. The evasion and spatial/temporal distribution of mercury species in Long Island Sound, CT - NY [J]. Geochimica et Cosmochimica acta, 2001, 65(3): 407 - 418.
- [15] O'driscoll N J, Beauchamp S, Siciliano S D, et al. Continuous analysis of dissolved gaseous mercury (DGM) and mercury flux in two freshwater lakes in Kejimikujik park, Nova Scotia: evaluating mercury flux models with quantitative data [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(10): 2226 - 2235.
- [16] 翟莹雪. 富里酸与几种金属离子的相互作用及影响因素研究 [D]. 重庆: 西南农业大学, 2003.
- [17] 潘波, 曹军, 刘国敬, 等. 鲤鱼鱼鳃黏液对铜的络合特征 [J]. 环境化学, 2002, 21(3): 245 - 249.
- [18] Strohal P, Hulijev D. Investigation of mercury pollutant interaction with humic acids by means of radiotracers [J/OL]. [2017 - 03 - 01]. http://www.researchgate.net/publication/313085938_Investigation_of_mercury_pollutant_interaction_with_humic_acids_by_means_of_radiotracers.
- [19] Cheam V, Gamble D S. Metal - fulvic acid chelation equilibrium in aqueous NaNO_3 solution. $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, and $\text{Cu}(\text{II})$ fulvate complexes [J]. Canadian Journal of Soil Science, 1974, 54(4): 413 - 417.
- [20] Yin Y J, Alien H E, Huang C P, et al. Interaction of $\text{Hg}(\text{II})$ with soil - derived humic substances [J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 341(1): 73 - 82.
- [21] Skyllberg U, Bloom P R, Nater E A, et al. Complexation of $\text{Hg}(\text{II})$ by reduced sulfur in soil organic matter [J]. Humus - Nordic Humus Newsletter, 1997(4): 11 - 12.
- [22] Skyllberg U, Xia K, Bloom P R, et al. Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland - peat soil transects [J]. Journal of Environmental Quality, 2000, 29(3): 855 - 865.
- [23] Mantoura R F C, Riley J P. The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds [J]. Analytica Chimica Acta, 1975, 78(1): 193 - 200.
- [24] Benoit J M, Mason R P, Gilmour C C, et al. Constants for mercury binding by dissolved organic matter isolates from the Florida Everglades [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(24): 4445 - 4451.
- [25] Lamborg C H, Tseng C M, Fitzgerald W F, et al. Determination of the mercury complexation characteristics of dissolved organic matter in natural waters with "reducible Hg" titrations [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(15): 3316 - 3322.
- [26] Hsu H, Sedlak D L. Strong $\text{Hg}(\text{II})$ complexation in municipal wastewater effluent and surface waters [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(12): 2743 - 2749.
- [27] 曹军, 李本纲, 徐福留, 等. 水体与土壤中天然有机物与铜的络合作用及其影响因素 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(6): 726 - 730.
- [28] 李丽, 宋姚, 侯娟娟, 等. 铜离子选择性电极法研究腐殖酸与铜离子络合的影响因素 [J]. 环保科技, 2010, 16(1): 23 - 25.