

腐殖酸对汞的络合稳定特性及其环境学意义*

姚爱军

青长乐 牟树森

(中山大学地理科学与规划学院 广州 510275) (西南大学资源环境学院 重庆 400716)

摘要 对 3 种腐殖酸与 Hg 的络合稳定特性研究结果表明,腐殖酸与 Hg 的结合存在松结态与紧结态 2 种形态,其中富里酸主要以松结态为主,灰色胡敏酸与棕色胡敏酸则以紧结态占绝对优势。3 种腐殖酸中富里酸对 Hg 的络合容量最高,但络合强度最低,其络合汞的环境活性将较高;灰色胡敏酸对 Hg 的络合容量最低,但络合稳定性最高,故所结合 Hg 的环境活性最弱。但受容量因素制约,灰色胡敏酸对 Hg 的络合稳定性将因 Hg/灰色胡敏酸相对比例的升高而急剧下降。棕色胡敏酸对 Hg 络合特性介于富里酸与灰色胡敏酸之间。

关键词 腐殖酸 汞 络合稳定特性

Complex stability characteristics of humus with Hg and its environmental significance. YAO Ai-Jun (College of Geographic Sciences and Planning, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China), QING Chang-Le, MU Shu-Sen (College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China), *CJEA*, 2006, 14(3): 138~140

Abstract The complex stability characteristics of three humus fractions with Hg were studied. The results show that Hg can either be strongly bound or weakly bound with the humus. Fulvic acid bound Hg is mainly in a weakly bound form, the grey humic and brown humic acid bound Hg are dominantly in a strongly bound form. Of the three humus fractions, fulvic acid has the largest complex capacity for Hg, but due to its lowest complex stability constant, fulvic acid bound Hg will have the highest environmental activity. The complex stability constant of grey humic acid for Hg is the highest so the Hg environmental activity is the lowest. But due to its limited complex capacity, the complex stability constant of grey humic acid with Hg will greatly drop with the increase of the mass ratio of Hg/grey humic acid. The complex characteristics of brown humic acid lies the medium between those of fulvic acid and grey humic acid.

Key words Humus, Hg, Complex characteristics

(Received Sept. 25, 2004; revised Nov. 20, 2004)

研究证明,腐殖酸对环境中的 Hg 及其他重金属兼具抑制与活化的双重效应,其中富里酸对环境中的 Hg 及其他重金属具较高的活化作用,而灰色胡敏酸则具抑制效应^[1-4]。但研究亦发现,该规律并非一成不变,这源于不同腐殖酸组分在不同环境条件下对重金属的络合特性的巨大差异。本研究探讨了腐殖酸与 Hg 的络合稳定特性,为探明腐殖酸对环境 Hg 及其他重金属活性的影响及制订相应调控措施提供依据。

1 试验材料与方法

基于腐殖酸钠各组分溶解特性的不同,按 Stevenson^[5]方法进行分离可获得富里酸(Fulvic acid)、棕色胡敏酸(Brown humic acid)和灰色胡敏酸(Grey humic acid)。具体方法是将腐殖酸钠溶于碱,加酸酸化(调 pH 至 2)后静置,不能沉淀者为富里酸,沉淀者为胡敏酸。离心,将二者分离。进一步将胡敏酸溶于碱,投加电解质 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,静置,离心,不能沉淀者为棕色胡敏酸,沉淀者为灰色胡敏酸。将 3 种腐殖酸组分在低温水浴($<40^\circ\text{C}$)上浓缩,冷冻干燥后溶于丙酮,除去盐分、丙酮,完成腐殖酸样品的制备。为保证各试验中腐殖酸样品的均匀一致,整个研究所需 3 种腐殖酸组分的制备为统一一次性完成。

3 种腐殖酸对 Hg 的络合稳定常数的测定与计算。腐殖酸对 Hg 的络合容量以等温吸附法测定,络合稳定常数以电位滴定法测定。具体做法是分别取含 15mg C 的 3 种腐殖酸组分,以 0.01mol/L NaOH 溶解,投加一定量 Hg^{2+} ,使其 Hg^{2+}/C 摩尔比为 0.025 和 0.035,调节其 pH,使其定容至 50mL 时 pH 达 3.50,同时设不加 Hg 的对照。以标准 NaOH(0.1510mol/L)逐步滴定各腐殖酸汞样液,记录 NaOH 滴定值与相应溶液 pH 值,获得各腐殖酸与 Hg 的络合滴定曲线。按 Stevenson(1976)、Du 等方法计算络合稳定常数^[6]。

* 国家教委博士点基金(970601)和中山大学青年教师科研启动基金资助

收稿日期:2004-09-25 改回日期:2004-11-20

腐殖酸对 Hg 络合特性的实验验证——腐殖酸结合 Hg 的挥发动力学实验:扩散吸收法。在系列直径为 10cm 的扩散皿外室中投加 40 μg 离子态 Hg²⁺, 分别以含 C 量为 75mg 的 3 种腐殖酸组分处理。内室以 4mL 5% KMnO₄ + 5% H₂SO₄ 混合液作挥发 Hg 的吸收液(James, 1974)。扩散皿以磨面玻璃加盖, 密封, 在 30 (± 2) $^{\circ}\text{C}$ 下放置, 定期以盐酸羟胺还原吸收液中的 KMnO₄(James, 1974)后, 取吸收液, 测定其中 Hg 含量(此为挥发态 Hg)。每次取液毕内室及时更换新鲜吸收液。各处理重复 2 次, 同时作试剂空白。扩散试验历时 82d, 共测定 18 次。Hg²⁺ 以 SnCl₂ 还原, 以 YYG-2 冷原子荧光测 Hg 仪测定。

2 结果与分析

2.1 3 种腐殖酸对 Hg 的络合稳定特征

从吸附实验测得富里酸、棕色胡敏酸、灰色胡敏酸 3 种腐殖酸对 Hg 的最大吸附量表明, 3 者对 Hg 络合容量存在显著差异, 其大小依次为富里酸[889 $\mu\text{g}(\text{Hg})/\text{g}(\text{C})$] > 棕色胡敏酸[565 $\mu\text{g}(\text{Hg})/\text{g}(\text{C})$] > 灰色胡敏酸[322 $\mu\text{g}(\text{Hg})/\text{g}(\text{C})$](见表 1)。腐殖酸与 Hg 的络合稳定性将决定其结合 Hg 环境活性的大小。由表 1 可知, 3 种腐殖酸与 Hg 的二级络合稳定常数(K_2)均远远大于一级络合稳定常数(K_1), 由此推测腐殖酸与 Hg 存在紧结态与松结态 2 种结合形态, 而 K_2 可代表腐殖酸与 Hg 结合较牢固部分(紧结态)的稳定性, K_1 代表腐殖酸与 Hg 松弛结合部分(松结态)稳定性。二级络合稳定常数 K_2 大小依次为灰色胡敏酸 > 棕色胡敏酸 > 富里酸, 而一级络合稳定常数 K_1 则为灰色胡敏酸 > 富里酸 > 棕色胡敏酸, 表明灰色胡敏酸与 Hg 的络合物稳定性最高, 富里酸与 Hg 的络合物稳定性最差。棕色胡敏酸 K_1 值较富里酸更低, 表明其较松弛结合的 Hg 具有相当活性, 某些情况下甚至超过富里酸, 这可能是棕色胡敏酸对矿物汞始终表现其促进挥发^[1,2]以及对矿物汞生物活性表现一定促进作用^[3]的重要原因。3 种腐殖酸对 Hg 络合容量与络合稳定性的差异与其对矿物汞活性的影响力表现基本一致^[1~4]。腐

表 1 3 种腐殖酸与 Hg²⁺ 的络合特性

Tab.1 Complex characteristics of humus with Hg

腐殖酸 Humus	吸附容量/ $\mu\text{g}(\text{Hg}) \cdot \text{g}(\text{C})^{-1}$ Adsorption capacity	Hg 与腐殖酸含 C 量摩尔比 Mole ratio of Hg and carbon contained by humus	二级络合稳定常数(K_2) Second order complex stability constant	一级络合稳定常数(K_1) First order complex stability constant
富里酸	889	0.025	1.46×10^{-3}	3.27×10^{-7}
		0.035	9.44×10^{-4}	5.71×10^{-6}
		0.025	1.31×10^{-2}	1.44×10^{-7}
棕色胡敏酸	565	0.025	1.15×10^{-2}	4.99×10^{-7}
		0.035	7.36×10^{-2}	7.68×10^{-5}
灰色胡敏酸	322	0.025	2.96×10^{-2}	2.09×10^{-4}
		0.035		

殖酸对 Hg 的络合稳定性受到容量因素制约。Hg 与腐殖酸的摩尔比能显著影响二者间的络合稳定性, Hg 与腐殖酸相对比例越高则络合物稳定性越差。表中 3 种腐殖酸与 Hg 的络合稳定性随 Hg/腐殖酸含碳量摩尔比的提高, 一级络合稳定常数(松结态)均出现增长, 而二级络合稳定常数(结合较牢固部分)却极显著降低, Hg 增加显著降低紧结态腐殖酸汞的络合稳定性。随着 Hg 比例的提高, 3 种腐殖酸中灰色胡敏酸结合 Hg 的二级络合稳定常数降低最显著, 而富里酸与棕色胡敏酸降幅相对较小, 表明灰色胡敏酸对 Hg 尽管络合稳定性高, 但其络合稳定性将受灰色胡敏酸络合容量制约, 一旦灰色胡敏酸与 Hg 的结合量超过其络合容量时, 灰色胡敏酸对 Hg 的络合稳定性将急剧下降。富里酸与棕色胡敏酸对 Hg 络合稳定性较弱, 但络合容量较高, 二者络合稳定性受其络合容量制约和影响相对较小。

2.2 3 种腐殖酸对 Hg 的络合特性验证

3 种腐殖酸结合 Hg 的挥发动力学特征是腐殖酸与 Hg 内在结合机制的外在表现与反映。由图 1 可知实验期间富里酸汞始终保持较强的挥发态势, 其挥发量已占总 Hg 量的 69.1%, 但仍有继续增长的趋势。整个过程中其 Hg 释放速率都较为均匀, 表明富里酸与 Hg 的结合强度较弱, 结合机制较为单一, 且以松结态汞为主, 占总 Hg 69.1% 以上。棕腐酸汞与灰腐酸汞的挥发则表现为前期较快速释放, 二者在实验进行的第 17d 即已完成其挥发总量的 69.6% 和 83.8%, 中后期其挥发在较低水平上维持, 表明棕色胡敏酸与灰色胡敏酸对 Hg 都可能存在 2 种强度不同的络合形态。初期快速释放的 Hg 是较松弛结合部分, 该部分约占总 Hg 量的 12.5% 和 9.43%。中

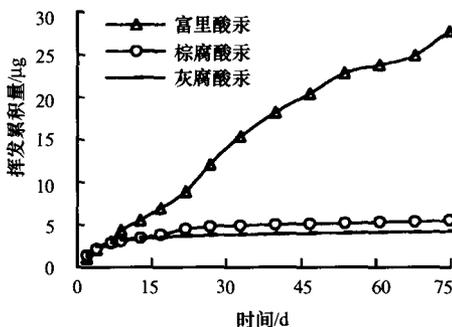


图 1 3 种腐殖酸汞的挥发动态变化
Fig.1 Kinetic volatilization characteristics of humus bound Hg

后期不易释放部分则是结合较为牢固部分,它们约占总 Hg 量的 87.5% 和 90.57%。可见灰色胡敏酸与棕色胡敏酸对 Hg 的结合以紧结态为主,该形态占总 Hg 比例远远高于富里酸。3 种腐殖酸与 Hg 的络合稳定常数 and 挥发试验均表明,腐殖酸与 Hg 的结合存在松结态与紧结态两种形态,其中富里酸以松结态为主,灰色胡敏酸与棕色胡敏酸则以紧结态占绝对优势。三者与 Hg 的结合方式可能与它们各自的分子结构特征有关,富里酸应是三者中分子量最小的组分,而其活性官能团最多(故其络合容量最高),分子间斥力较强,对 Hg 也将是一种较松散的结合,故其结合汞的环境活性较高;而灰色胡敏酸与棕色胡敏酸均为分子量较大的腐殖酸,但活性官能团较少(故其络合容量低),分子间斥力较弱,对 Hg 可形成大分子紧密包裹结构,故所结合汞的环境稳定性较高。3 种腐殖酸对 Hg 结合机制与形态的内在差异最终导致其环境行为的截然不同,富里酸汞具较强的大气挥发性、土壤-水迁移活性和生物可吸收性,灰腐酸汞则相反,其大气挥发性、土壤-水迁移活性和生物可吸收性均较弱,棕腐酸汞环境活性居间^[1-4]。

3 小 结

富里酸对 Hg 络合容量最高,但络合强度最低,故其结合 Hg 的环境活性如大气挥发性、土壤水迁移活性和生物可吸收性将较高;灰色胡敏酸对 Hg 络合稳定性最高,故所结合 Hg 具较高的环境稳定性即大气挥发性、水迁移活性和生物可吸收性均较低,但受容量因素制约,二者结合的稳定性将因 Hg/灰色胡敏酸含碳量摩尔比的升高而急剧下降;棕色胡敏酸与 Hg 络合特性介于富里酸与灰色胡敏酸之间。

参 考 文 献

- 1 姚爱军,青长乐,牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性的影响(I). 土壤学报,1999,36(4):477~483
- 2 姚爱军,青长乐,牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性影响的动态特征(II). 土壤学报,2000,37(2):202~208
- 3 姚爱军,青长乐,牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞植物有效性的影响(IV). 中国环境科学,2000,20(2):215~219
- 4 Yao Aijun, Qing Changle, Mou Shusen. Effect of humus on activity of mineral-bound Hg III. Effect on leachability and transfer of mineral-bound Hg under acid leaching condition. *Pedosphere*, 2000, 10(1): 53~60
- 5 Stevenson F. J. *Humus Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1982
- 6 Du Jin-zhou, Jing Qi, Chu Tai-wei, *et al.* Determination of formation constants of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} complexes with humic and fulvic acids by potentiometric titration method. *Pedosphere*, 1994, 4(4): 289~296