

粒级、pH 和有机质对汞在松花江沉积物表面吸附-解吸的影响

祝惠^{1,2}, 阎百兴^{1*}, 张丰松¹, 路永正¹, 王莉霞¹

(1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所湿地生态与环境重点实验室, 长春 130012; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:为进一步揭示汞在松花江沉积物表面的环境行为,通过模拟实验,研究粒级、pH 和溶解性有机质(DOM)对汞在松花江沉积物表面吸附-解吸量的影响。结果表明,不同粒级沉积物的吸附能力差别较大,本实验条件下,沉积物粒级越小,其吸附能力越强。在各种浓度的实验设计组中均有:pH 由 3.5 升高至 4.5 时,吸附量增加,当 pH > 4.5 时,随 pH 的继续升高吸附量开始降低;沉积物中汞的解吸量随 pH 的增加呈先下降后上升的趋势变化,各体系的最小值均出现在 pH 5。柠檬酸对沉积物吸附汞的影响以抑制作用为主,其抑制作用强度与吸附体系中汞浓度有关;柠檬酸对解吸量的影响也比较明显,随着柠檬酸浓度的增加,对沉积物中汞解吸作用的影响表现为促进-抑制-稳定的变化趋势。因此,以上因素对汞在沉积物表面吸附-解吸的影响较大,在进行河流汞污染控制及突发污染事件处理时,有必要充分考虑以上因素的影响。

关键词:松花江; 汞; 粒级; pH 值; 溶解性有机质

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)10-2315-06

Effects of Particle-sizes, pH and Organic Matter on Adsorption and Desorption of Mercury to Sediments in the Songhua River

ZHU Hui^{1,2}, YAN Bai-xing¹, ZHANG Feng-song¹, LU Yong-zheng¹, WANG Li-xia¹

(1. Key Laboratory of Wetland Ecology and Environment, Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The present study aims to further reveal the environmental behavior of mercury on sediments surface. Effects of particle-sizes, pH and concentrations of dissolved organic matter (DOM) on mercury adsorption and desorption to the surface of sediments in the Songhua River were investigated by simulation experiments. A distinct variety of absorption ability among sediments with different particle-sizes was observed. Under this experimental condition, the absorption ability increased inversely with particle-size of sediments. In all absorption systems, mercury adsorption was enhanced when pH increased from 3.5 to 4.5, while mercury adsorption was inhibited significantly with the increasing of pH when pH values were above 4.5. With the increasing of pH values, the desorption of mercury presented a decreasing-increasing trend, the minimum desorption occurred at pH 5. Citric acid inhibited the mercury adsorption, and the intensity was correlated with mercury concentrations. Effects of citric acid on desorption of mercury were also apparently. With the increasing of citric acid concentrations, its effect on desorption presented a trend as enhanced-inhibited-steadied. Therefore, the above factors affected the mercury adsorption and desorption obviously, and it was necessary to take these factors into consideration in conducting the rivers' mercury control and dealing with a sudden pollution incident.

Key words: Songhua River; mercury; particle-sizes; pH value; dissolved organic matter

重金属汞进入水体后,大部分将迅速被悬浮物吸持,经絮凝沉降进入底部沉积物,在一定条件下又可发生解吸作用,由此在固-液两相间进行相互转化^[1,2]。河流沉积物对汞的吸附-解吸作用不仅与吸附剂本身的组成、性质及存在形态有关,还受水体中多种环境因子的影响^[3]。因此,研究各种因素对汞在沉积物表面吸附-解吸的影响将有利于进一步掌握沉积物中汞的二次释放机制,同时可为河流汞污染控制对策的制定提供参考。

松花江是我国七大水系之一,在上世纪曾受到汞的严重污染^[4~6],据估计,近 60 t 的汞沉积于泥沙

中^[7],成为汞的二次污染源。目前关于松花江汞污染现状的研究较多,如张丰松等^[8]对松花江冰封期水体和沉积物中汞的形态进行了研究,孙晓静等^[9,10]研究了第二松花江沉积物中汞以及水中甲基汞的时空变化规律。但现有的研究多处于调查研究层面,针对汞在沉积物-水界面吸附-解吸行为的研

收稿日期:2009-12-16; 修订日期:2010-03-25

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q06-03); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418502)

作者简介:祝惠(1983~),女,博士研究生,主要研究方向为水环境污染与防治, E-mail: zhuhui_0202@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yanbx@neigae.ac.cn

究鲜有报道。因此,通过模拟实验探讨了松花江不同粒级沉积物对汞的吸附特征,研究了水环境中 pH 值、溶解性有机质(DOM)变化对汞在沉积物表面吸附-解吸量的影响,以期为松花江及其他汞污染河流的治理和净化研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试样品采集及预处理

2007年9月在松花江干流依兰断面采集表层(约0~5 cm)沉积物作为本次实验的供试样品,样品采集后去除植物残体、瓦砾及较大砾石,装入聚乙烯袋带回室内阴干。预处理后的沉积物样品分别经过80目($0.104 \text{ mm} < \text{粒径} < 0.18 \text{ mm}$)、140目($0.063 \text{ mm} < \text{粒径} < 0.104 \text{ mm}$)和240目(粒径 $< 0.063 \text{ mm}$)尼龙筛分后装入磨口瓶保存,备用。

1.2 实验设计

1.2.1 吸附实验

使用汞标准溶液配制不同浓度梯度溶液(粒级影响实验为0、50、100、250、400、500 $\mu\text{g/L}$, pH值影响实验为100、250、500 $\mu\text{g/L}$, DOM影响实验为50、100、500 $\mu\text{g/L}$), DOM影响实验中使用柠檬酸将3个汞浓度梯度吸附液的DOM浓度调节为0、50、200 $\mu\text{g/L}$, NaNO_3 控制各体系相同离子强度0.01 mol/L, 准确称取一定量沉积物样品(粒级影响实验为50 mg 80目、140目和240目样品, pH值和DOM影响实验分别为50 mg和10 mg 240目样品)添加于各体系中, 磁力、器连续、24 h, HNO_3 和 NaOH 稀溶液调节体系pH值恒定(pH值影响实验为3.5、4.5、5.5、6.5、7.5恒定, 粒级和DOM影响实验为 6 ± 0.1 恒定)。每种处理3个重复。

1.2.2 解吸实验

向沉积物中加入汞标准溶液使其含量达到200、400、500 $\mu\text{g/g}$, 由于原沉积物汞含量(经测定约0.012 $\mu\text{g/g}$)远低于本次所加汞量, 因此忽略原沉积物中汞对解吸的影响, 室内陈化2周, 研磨, 取通过240目尼龙筛的样品用于解吸实验。在250 mL具塞三角瓶中加入200 mL去离子水(DOM影响实验中另使用柠檬酸调节DOM浓度为0、50、100、200、500 mg/L), HNO_3 和 NaOH 稀溶液调节体系pH值恒定(pH值影响实验为3、4、5、6、7、8恒定, DOM影响实验为 6 ± 0.1 恒定), NaNO_3 控制体系相同离子强度0.01 mol/L, 准确称取50 mg上述沉积物(DOM影响实验中只取浓度为200 $\mu\text{g/g}$ 的样品)加入各体系, 磁力、器连续、24 h, 每种处

理3个重复。

1.3 测试方法及质量控制

沉积物总汞的测定采用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 体系消解, 溶解态汞采用 $\text{KMnO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 近沸保温法消解, 使用F732-V型冷原子吸收测汞仪测定消解液汞含量^[11]。沉积物中铁、锰氧化物含量测定采用 HNO_3 萃取分离^[12], 原子吸收分光光度法(GBC 906 AAS, Australia)测定; 沉积物有机质采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法(外加热)测定^[13]。沉积物汞含量的测定采用国家土壤标样GSS-1(GBW-07401)进行验证, 回收率范围为98%~101%。

1.4 统计方法

采用非线性最小二乘法拟合(nonlinear least squares fitting, NLSF)分析沉积物吸附汞的数据来确定沉积物的吸附量(吸附参数)。用Langmuir吸附等温线表示为:

$$\Gamma = k \cdot \Gamma_{\max} / (1 + kc) \quad (1)$$

式中, Γ 为平衡吸附量($\mu\text{g/g}$); c 为平衡浓度($\mu\text{g/L}$); Γ_{\max} 为最大吸附量($\mu\text{g/g}$); k 为Langmuir平衡常数(L/g)。

2 结果与讨论

2.1 粒级对汞在沉积物表面吸附热力学的影响

采用Langmuir吸附等温线对3个粒级沉积物吸附汞的实验结果进行拟合, 吸附等温线见图1。由图1可知, 数据点与等温线符合程度较好, 本实验设计的浓度范围内, Langmuir吸附等温式可以描述沉积物吸附汞的热力学H₁。当吸附液汞浓度 $< 100 \mu\text{g/L}$ 时, Σ级沉积物平衡吸附量相差不大, 这可

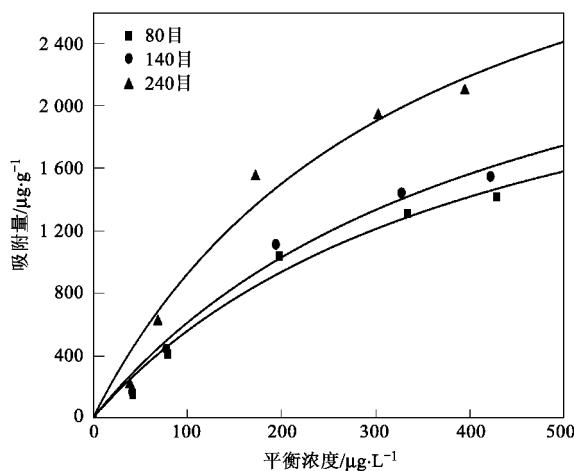


图1 不同粒级沉积物吸附汞等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of Hg on different particle-size sediments

能是由于松花江沉积物对汞的吸附能力较强,在低污染情况下,吸附液汞被大量吸附,仅表现在动力学上的差别;但是当吸附液汞浓度>100 μg/L时,各粒级沉积物的吸附能力差别较大:粒径240目的沉积物吸附能力明显高于140目和80目。

研究表明^[14~16],铁、锰氧化物和有机质对重金属在固相表面的吸附起到重要作用,因此,比较分析了不同粒级沉积物中铁、锰氧化物和有机质的含量。结果如图2所示,在240目沉积物样品中铁氧化物、锰氧化物和有机质的含量均高于140目和80目的样品。这说明,河流沉积物的粒度组成对重金属吸附和释放的影响除了体现在不同粒度所决定的比表面积及表面自由能的差别外,还表现在其矿物组成及颗粒表面物理化学性质的差别。铁、锰氧化物和有机质对汞在松花江沉积物表面的吸附起到重要作用。

2.2 pH对汞在沉积物表面吸附-解吸的影响

2.2.1 pH变化对吸附量的影响

沉积物对汞的吸附量随pH值的变化如图3所示。在3种浓度体系中,pH变化对吸附量的影响都很显著:当pH由3.5升高至4.5时,吸附量迅速增加,此后,随着pH的继续升高,各体系中吸附量不

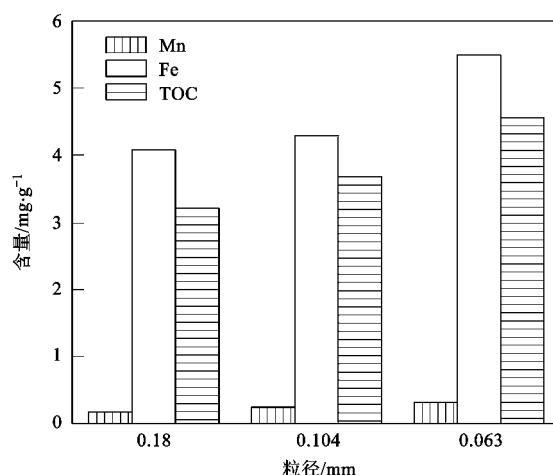


图2 不同粒径沉积物中主要化学组分含量

Fig. 2 Major contents of chemical components in sediments of different particle - sizes sediments

但没有增加,反而开始降低,证明此时解吸速率大于吸附速率。其中250 μg/L和500 μg/L体系在pH 4.5以后一直呈不同程度的下降,而100 μg/L体系中,吸附量在pH 6.5降到最小值后出现再次增加的趋势。

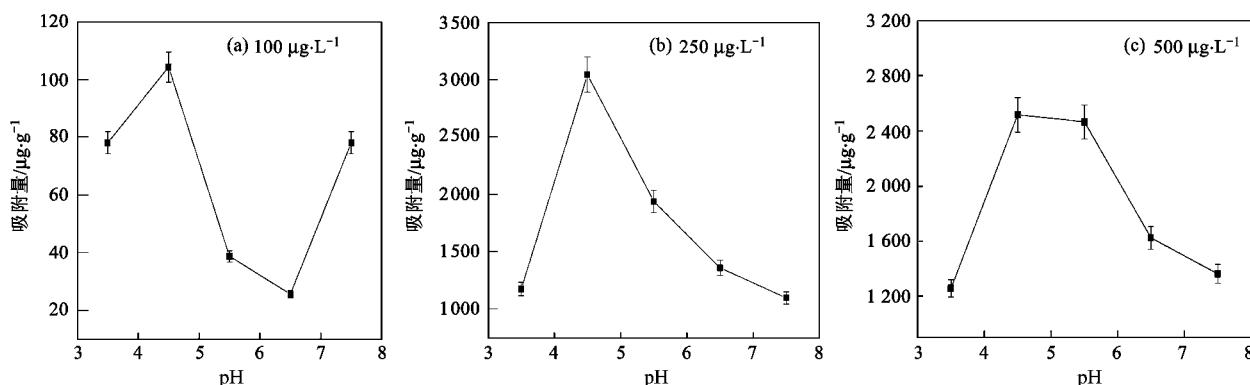


图3 不同pH值条件下沉积物对汞的吸附量

Fig. 3 Adsorption amounts of mercury at different pH values

研究表明^[17],在同一重金属初始浓度下,重金属从溶液中的去除量-pH曲线一般可分为3个特征区,即低pH负吸附至零吸附区(或微吸附区)、中pH稳定吸附区、高pH强吸附和沉淀区。本实验结果显然与其他重金属的吸附规律差别较大,但与同类的汞吸附实验结果较类似。例如,Newton等^[18]发现汞在膨润土表面最大吸附量出现在pH 4.5~5.5范围;Yin等^[19]也有类似的报道,即土壤对所添加汞的最大吸附量发生在pH 3~5之间;Huljek^[20]和Kerndorff^[21]等发现汞与腐殖质的亲和性随pH的升

高而降低,pH越高,吸附量越小;Barrow等^[22]在研究pH对针铁矿吸附汞的影响时发现汞的吸附量先迅速增加,直至达到最大值,然后逐渐减少,并认为由于其处于低pH下可以离解,使汞的这种吸附行为区别于其它重金属。

pH的变化不仅影响颗粒物表面性质,而且改变重金属的形态,进而影响其在固体表面的吸附量。Yin等^[19]认为:Hg(II)具有强Lewis酸性,其水解常数pK_{OH,1}、pK_{OH,2}分别为3.87和2.77,因此在pH值介于3~5之间,Hg-OH ⇌ HgOH⁺、HgOHCl和

Hg(OH)_2 的比例随 pH 升高呈指数增加。MacNaughton^[23]认为 Hg-OH 相对于 Hg-Cl 更容易被吸附,因此,在 pH 值介于 3~5 之间时,随 pH 的升高, Hg-OH 的浓度随之迅速增加, Hg(II) 的吸附量也就随之增大,同时,由于 H^+ 的置换作用,随 pH 值的增加,矿物质对汞的吸附量也随之增加。另有研究表明^[24],在大于最大吸附量出现的 pH 值时, Hg(OH)_2 对于 HgOHCl 的相对增加,可能引起吸附量的减少。由于汞可以发生络合反应增加溶解度,因此无法确定产生沉淀和水解的具体浓度范围和相应的 pH 值。本实验结果也发现 $\text{pH} > 6.5$ 时,沉积物对汞

吸附量又有增加的现象,因此,本研究认为 pH 6.5 时除发生吸附以外,可能还伴随着其它反应。

2.2.2 pH 值变化对解吸量的影响

pH 变化对沉积物中汞解吸量的影响如图 4 所示,在 $\text{pH} < 5$ 体系中,2 种不同污染程度沉积物均表现为随 pH 的升高解吸量迅速减小,即体系 OH^- 浓度增加,沉积物对汞的解吸速率迅速减小。不同污染程度沉积物的最小解吸量均出现在 pH 5,而在体系 pH 再继续增加时,解吸量开始增大。 $\text{pH} > 5$ 后,2 个体系中虽然略有差异,但— 趋势基本相同,即随体系 pH 升高,解吸量随之增加。

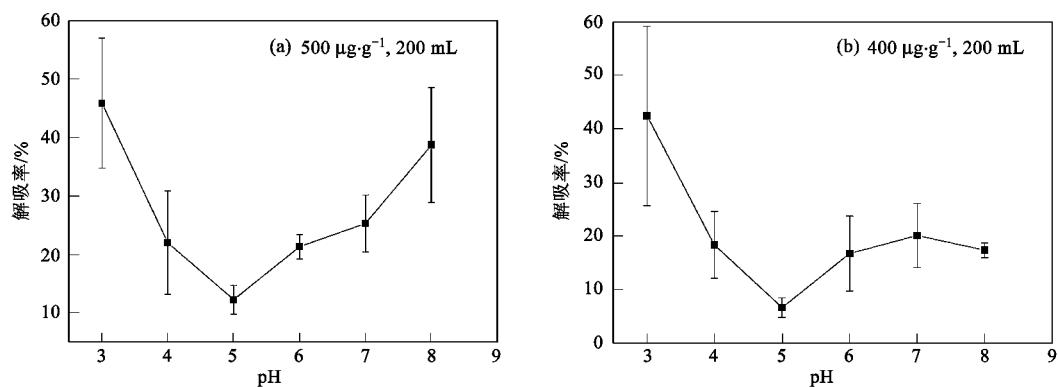


图 4 不同 pH 条件下沉积物中汞的解吸量
Fig. 4 Desorption amounts of mercury at different pH values

沉积物中汞的解吸过程不能完全视为吸附的逆过程。沉积物对汞的吸附除物理吸附、离子交换吸附外,还有配位吸附^[24]。其中,配位吸附是直接通过共价键或配位键结合在沉积物表面,在固定的 pH 值和离子强度下,是不被其它离子所置换的^[25]。因此,汞的吸附量常比解吸量大,且解吸速率较慢。尽管如此,通过物理吸附、离子交换吸附或外圈配位吸附的部分在吸附-解吸反应中还是可逆的,即这部分汞将受到体系 pH 的影响。随吸附液 pH 的升高, HgOH^+ 含量随之增加,吸附速率加快导致解吸受到抑制;而随 pH 的进一步升高,溶液中汞形态发生了变化,可能 Hg(OH)_2 相对量的增加减少了汞的吸附,解吸量就相对开始增加。

2.3 DOM 对汞在沉积物表面吸附-解吸的影响

2.3.1 DOM 变化对吸附量的影响

本研究以水环境中常见的低分子量有机酸柠檬酸为例,观察其在沉积物吸附汞体系中对汞吸附量的影响。结果如图 5 所示,在 3 个汞浓度梯度中,DOM 对沉积物吸附汞均表现为抑制作用,并且吸附液汞浓度越高,其抑制作用表现越强;其次,在本实

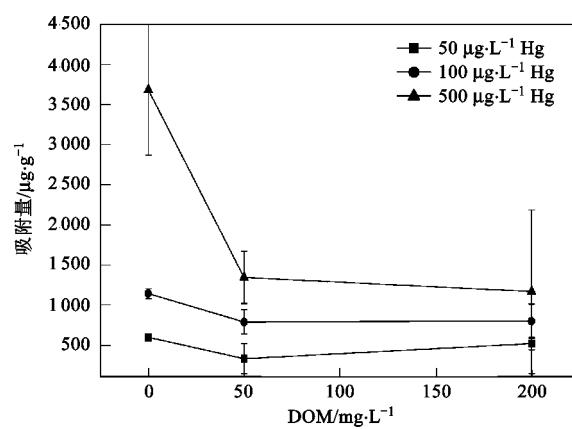


图 5 DOM 对沉积物汞吸附量的影响

Fig. 5 Effects of DOM on adsorption amounts of Hg on sediments

验设计的 2 种 DOM 浓度 (50 mg/L 和 200 mg/L) 下,DOM 对汞吸附作用的抑制强度略有不同,但差别不大。有机质对汞在水环境中形态分布和转化具有深刻影响,国内外学者对有机质和汞的相互作用作了大量研究^[3,26~28],其中关于有机质对汞在沉积物、土壤颗粒及其组分上吸附-解吸影响的研究也有报

道^[3,27]。由于有机质官能团种类多样,结构复杂,因此弄清有机质与汞之间的相互作用难度较大。一般认为,有机质中的有机酸可以和汞形成可溶性络合物,增加其溶解性,从而抑制了汞在沉积物表面的吸附^[29]。

2.3.2 DOM 变化对解吸量的影响

DOM 浓度变化对沉积物中汞解吸量的影响如图 6 所示。当 DOM 浓度由 0 mg/L 增至 50 mg/L 时,沉积物中汞的解吸量迅速增加,说明此时汞的解吸速率大于吸附速率;但随 DOM 浓度继续增加,沉积物汞的解吸量反而减少。在 DOM 浓度达到 200 mg/L 后,汞的解吸量基本趋于稳定。即在本实验条件下,DOM 浓度对汞的解吸速率的影响可分为 3 个阶段:DOM 浓度 < 50 mg/L 时,DOM 对沉积物中汞的解吸起促进作用;DOM 浓度介于 50~200 mg/L,DOM 浓度的增加抑制了沉积物中汞的解吸;DOM 浓度 > 200 mg/L 后,DOM 浓度的变化对沉积物汞的解吸影响不明显。齐少华^[29]在研究胡敏酸对沉积物中汞的解吸时也出现类似的情况,即胡敏酸浓度增加到 10 mg/L 时,对沉积汞的释放出现了抑制,其认为可能是胡敏酸的絮凝作用抑制了沉积物汞的释放。结合本实验结果,当溶液中的 DOM 浓度增加至一定程度时,沉积物中汞的解吸作用可能由于 DOM 的絮凝作用而受到抑制。

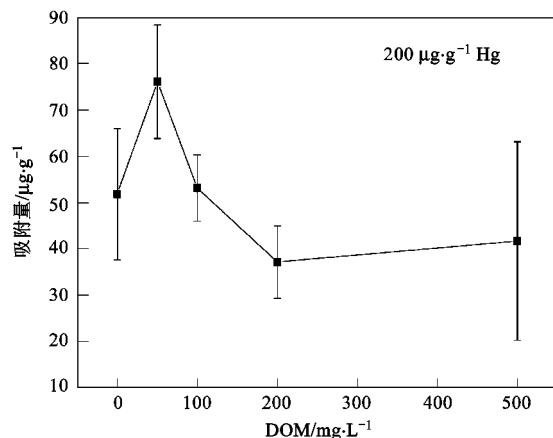


图 6 DOM 对沉积物汞解吸量的影响

Fig. 6 Effects of DOM on desorption amounts of Hg on sediments

3 结论

(1) 由于比表面积和表面自由能的不同以及主要组分含量的差异,导致 Σ 级沉积物对汞的吸附能力不同,粒级越小的沉积物对汞的吸附能力越强,

即 240 目沉积物对汞的吸附能力最强,140 目次之,80 目沉积物最小。

(2) pH 值的变化对汞在沉积物表面吸附-解吸量的影响显著。在不同浓度汞吸附体系下均有:当 pH 由 3.5 升高至 4.5 时,汞吸附量迅速增大;当 pH > 4.5 时,吸附量开始降低,其中 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 体系中,吸附量在 pH 6.5 出现反弹。不同污染程度沉积物中汞的解吸量最小值均出现在 pH 5,当 pH < 5 时,随体系 pH 的升高,解吸量随之减少,当 pH > 5 时,随体系 pH 的升高,解吸量随之增加。

(3) 柠檬酸对沉积物吸附汞表现为抑制作用,抑制作用强度受吸附液汞浓度的影响较大,吸附液汞浓度越高,其抑制作用越显著;柠檬酸对沉积物中汞的解吸速率影响也比较明显,随着柠檬酸浓度的增加,其对沉积物中汞解吸作用的影响表现为促进-抑制-稳定的变化趋势。

参考文献:

- [1] Heaven S, Ilyushchenko M A, Tanton T W, et al. Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediments and water[J]. Sci Total Environ, 2000, **260**: 35-44.
- [2] 毕春娟, 陈振楼, 沈军, 等. 再悬浮作用下长江河口沉积物中 Hg 的迁移与释放[J]. 环境科学, 2009, **30**(11): 3256-3261.
- [3] Haitzer M, Aiken G R, Ryan J N. Binding of mercury (II) to aquatic humic substances: Influence of pH and source of humic substances[J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**: 2436-2441.
- [4] Sun X J, Wang Q C, Zhang S Q, et al. Temporal and spatial variation of methylmercury in sediments in the Second Songhua River, China[J]. Soil Sedim Contami, 2009, **18**(3): 284-293.
- [5] 李宏伟, 阎百兴, 徐治国, 等. 松花江水中总汞的时空分布研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(5): 840-845.
- [6] 路永正, 阎百兴, 李宏伟, 等. 松花江鱼类中汞含量的演变趋势及其生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(6): 2430-2433.
- [7] 王稔华, 王书海, 王起超. 第二松花江汞的污染与迁移过程历史分析[J]. 地理科学, 1986, **6**(3): 229-239.
- [8] 张丰松, 阎百兴, 何岩, 等. 松花江冰封期江水和沉积物中汞形态研究[J]. 湿地科学, 2007, **5**(1): 58-63.
- [9] 孙晓静, 王起超, 邵志国. 第二松花江中下游沉积物汞的时空变化规律[J]. 环境科学, 2007, **28**(5): 1062-1066.
- [10] 孙晓静, 王起超, 张少庆, 等. 第二松花江水中甲基汞的时空变化规律[J]. 环境科学, 2008, **29**(11): 3017-3021.
- [11] 张磊, 王起超, 邵志国. 第二松花江下游居民发汞水平及影响因素分析[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(6): 113-115.
- [12] 花修艺, 董德明, 费珊瑚. 自然水体生物膜各组分吸附铅和镉时共存铅、镉的相互影响[J]. 环境化学, 2005, **24**(6): 669-674.
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. 107-108, 474-492.

- [14] Nelson Y M, Lion L W, Shuler M L, *et al.* Lead binding to metal oxide and organic phases of natural aquatic biofilms [J]. Limnol Oceanogr, 1999, **44** (7) : 1715-1729.
- [15] Cooper B S, Harris R C. Heavy metals in organic phases of river and estuarine sediment [J]. Mar Pollut Bull, 1974, **5** (2) : 24-26.
- [16] 董德明,花修艺,李鱼,等.不同水体生物膜中各化学组分对铅的吸附作用研究 [J].高等学校化学学报,2002, **23** (2) : 294-296.
- [17] 汤鸿霄,薛含斌,林国珍,等.粘土矿物吸附镉污染物的基本特征 [J].环境科学学报,1981, **1** (2) : 140-148.
- [18] Newton D W, Ellis R J, Paulsen G M. Effect of pH and complex formation on mercury(II) adsorption by bentonite [J]. J Environ Qual, 1976, **5** (3) : 251-254.
- [19] Yin Y J, Allen H E, Li Y M, *et al.* Adsorption of mercury(II) by soil: Effects of pH, chloride, and organic matter [J]. J Environ Qual, 1996, **25** : 837-844.
- [20] Huljev D J. Interaction of some metals between marine-origin humic acids and aqueous solutions [J]. Environ Res, 1986, **40** (2) : 470-478.
- [21] Kerndorff H, Schnitzer M. Sorption of metals on humic acid [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1980, **44** (11) : 1701-1708.
- [22] Barrow N J, Cox V C. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption. I . by goethite [J]. J Soil Sci, 1992, **43** (2) : 295-314.
- [23] MacNaughton J E, James R O. Adsorption of aqueous mercury (II) complexes at the oxide/water interface [J]. J Colloid Interf Sci, 1974, **47** (2) : 431-440.
- [24] 陈静生,陶澍.水环境化学 [M].北京:高等教育出版社, 1987. 67-191.
- [25] 李学垣.土壤化学 [M].北京:高等教育出版社, 2001. 187-195.
- [26] 余贵芬,青长乐,牟树森,等.汞在腐殖酸上的吸附与解吸特征 [J].环境科学学报,2001, **21** (5) : 601-606.
- [28] Jackson T A. Mercury in aquatic ecosystems [A]. In: Langston W J, Bebianno M J. Metal metabolism in aquatic environments [C]. London: Chapman and Hall Publishers, 1998. 76-157.
- [29] 齐少华.第二松花江沉积物对汞的吸附和解吸研究 [A].见: 第二松花江汞污染规律和恢复途径的研究专题报告 [C]. 中国科学院长春地理研究所, 1984. 79-88.