

# 松花江腐殖酸的提取、表征及与 重金属的络合作用

彭 安 王 文 华 董 惠 茹

(中国科学院环境化学研究所)

## 摘 要

本文提得了第二松花江水及底泥中的黄腐酸 (FA) 和棕腐酸 (HA), 测定了总酸性基、羧基、酰胺基等官能团并进行了元素分析, 研究了红外、紫外及荧光光谱, 与一般水体腐殖酸的特征相同。

选用凝胶过滤法研究了腐殖酸与汞、镉、锌的络合作用, 测定了水及底泥的 FA 和 HA 对 Zn、Cd、Hg 的络合容量, 其趋势为  $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ 。计算了条件稳定常数,  $\log K'$  值显示出与腐殖酸的稳定性高于汞与水体中除  $SO_4^{2-}$  及  $Cl^-$  外的其它配位络合物, 合成了腐殖酸汞固体络合物, 用红外光谱确定其络合作用, 测定了腐殖酸汞在水中的溶解度。

水体腐殖酸是一种暗色、化学上结构复杂的天然高聚有机物, 是水体有机物的主要成分。腐殖酸分子上含有多种化学官能团, 可以和水体有机及无机物结合。近几年来, 随着环境科学的发展, 国外对水体中腐殖酸的研究日益活跃。

我们曾报告了对华北蓟运河的初步研究结果, 从中提取和表征了水体腐殖酸<sup>(1)</sup>, 研究了蓟运河腐殖酸对汞的络合作用<sup>(2)</sup>。考虑到东北第二松花江的重金属污染, 又对第二松花江的腐殖酸进行了提取和表征, 并研究了与  $Hg^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的络合作用。

## 一、实 验 方 法

### 1. 第二松花江 (以下简称二松) 腐殖酸的提取和表征

二松水样品取自吉林市江段中层水, 在污染源上游。提取流程类似于蓟运河水 FA, 进行了盐酸酸化分级, 得到松水 FA 和 HA。二松底泥样品取自距河水取样处下游 70 米外, 亦在污染源上游。提取分级流程如文献 (1)。

对得到的松水 FA、松水 HA、松泥 FA 和松泥 HA 进行了元素分析、灰分测定、官能团的化学表征、红外、紫外、荧光光谱表征。方法均如文献 (1)。

### 2. 二松腐殖酸与重金属的络合作用

用凝胶过滤法测定了二松腐殖酸对重金属的络合容量, 计算了表观稳定常数, 合成了二松腐殖酸汞并粗测了其溶解度。实验和计算方法详见文献 (2)。

## 二、结果和讨论

### 1. 二松腐殖酸的提取和表征

对提取的二松腐殖酸进行了元素分析和灰分、官能团、红外、紫外、荧光等物化表征。结果见表 1、表 2、图 1、图 2、图 3。为便于比较，表中同时列出了泥炭和土壤 HA 和 FA 的数据。

由元素分析来看，松水和 FA 松泥 FA 的 C 含量较少，O、S、N 含量较高， $C/O \leq 1$ ；松水 HA 和松泥 HA 的 C 含量高于 FA，O 含量低于 FA；二松腐殖酸的 N 含量高于煤炭与土壤。

除松水 HA 外，其余样品均含较低的醛基；总酸性基高于土壤和煤炭， $-COOH$  含量一般较低， $-OH$  含量较高，是水体腐殖酸总酸性基的主要成分。

红外、紫外光谱的  $C/H$  和  $E_4/E_6$  值给出的芳香缩合度信息表明，二松腐殖酸与土壤腐殖酸及煤炭腐殖酸相比具有较少的缩合芳香结构并且  $FA < HA$ 。

二松腐殖酸样品具有明显的荧光特性。

将二松腐殖酸样品与蓟运河腐殖酸样品<sup>[1]</sup>和土壤、煤炭、海洋的样品进行部分物化性质的比较可看出，河水环境腐殖酸的某些物化性质不同于土壤和煤炭腐殖酸，与海洋腐殖酸也有些不同。而且，同是河水环境中的腐殖酸也存在着这种现象，蓟运河和第二松花江的样品同是来自河水环境，提取方法也基本相同，

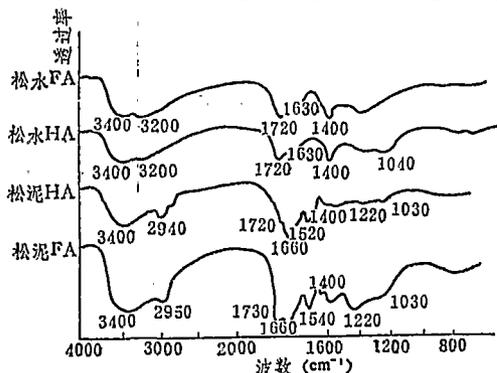


图 1 二松腐殖酸的红外光谱

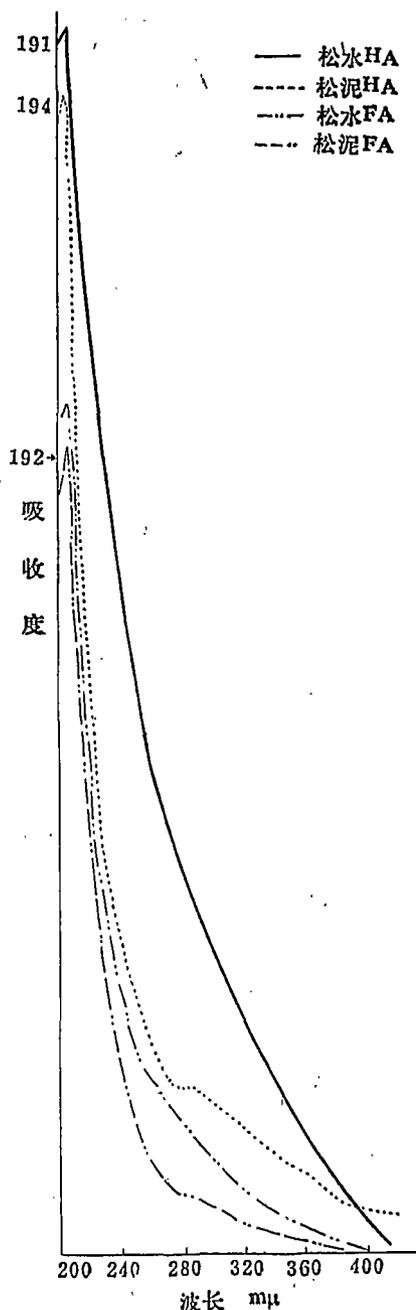


图 2 二松腐殖酸紫外光谱

但在元素含量、官能团含量及光谱表征方面还是有所不同的。总的来看，二松样品中 C 含量高于蓟运河样品，O、S 含量低于蓟运河样品；蓟运河样品的总酸性基和酚羟基含量高于二松

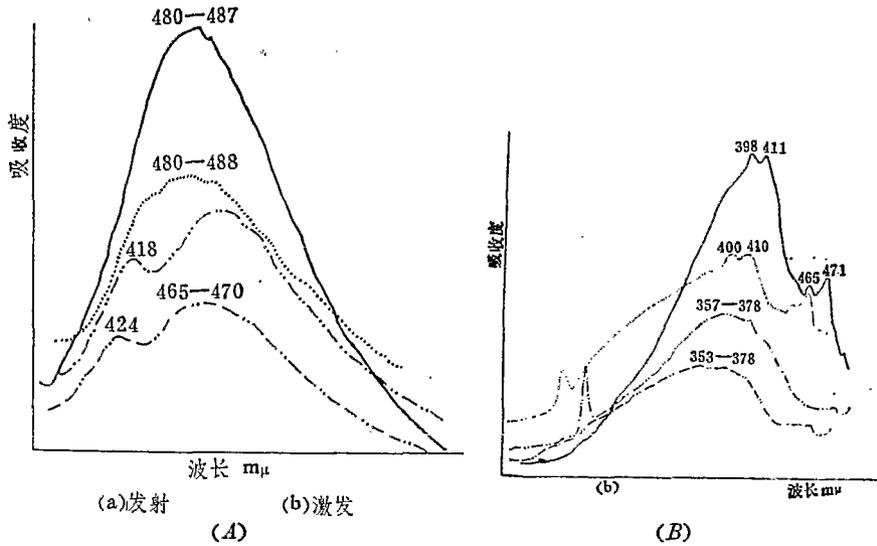


图3 二松腐殖酸荧光光谱

(A)发射;(B)激发.

表1 二松腐殖酸的元素分析和灰分结果\*

样品	C (%)	H (%)	O (%)	S (%)	N (%)	C/H(原子比)	灰分 (%)
松水 FA	38.37	4.50	43.46	0.99	4.38	0.71	7.9
松水 HA	53.18	4.28	37.16	0.75	4.39	1.0	—
松泥 HA	54.15	5.61	26.73	0.90	6.91	0.8	5.7
松泥 FA	41.85	5.51	41.4	0.97	7.57	0.63	2.7
泥炭 FA <sup>(3)</sup>	45.74	4.52	45.53	2.06	0.92	0.84	0.0
土壤 HA <sup>(3)</sup>	56.7	5.2	35.5	0.6	1.6	0.91	—
土壤 FA <sup>(3)</sup>	45.7	4.1	47.3	0.1	0.9	0.9	—

\* 元素分析由中国科学院化学所元素组同志代做,灰分由化学所刘康德及土壤所陆长青同志代做,特此致谢!

表2 二松腐殖酸官能团的表征数据(meq/g)\*

样品	总酸性基	羧基	酮基	酚羟基	羧基	$E_4/E_6$
松水 FA	14.20	5.10	0.72	9.10	2.34	4.9
松水 HA	10.7	5.52	1.66	5.26	—	6.5
松泥 FA	12.20	5.80	0.16	6.40	8.30	6.3
松泥 HA	7.70	3.10	0.48	4.60	5.1	4.9
泥炭 FA	10.85	5.60 <sup>(3)</sup>	0.70 <sup>(3)</sup>	5.25	1.55 <sup>(3)</sup>	4.8
土壤 HA <sup>(3)</sup>	8.7	3.0	—	5.7	1.8	—
土壤 FA <sup>(3)</sup>	12.4	9.1	—	3.3	3.1	—

\* 官能团表征在化学所三室帮助下进行.

样品,羧基含量相应低于二松样品;松泥FA的红外谱图相应地比菊泥FA的红外谱图复杂;松花江样品的荧光光谱很多地方不同于菊运河.

腐殖质物理化学性质的不均一性已为人们注意到<sup>(3)</sup>,造成这种不均一性的原因也正为人们所探索.一般来说,原因来自两方面,客观因素包括腐殖酸成因的不同及由此产生

的物化性质不同。腐殖质的形成在很大程度上受到了生成环境的有机物、微生物的生物物理化学作用以及凝聚、降解、多相催化等物化作用的影响；腐殖酸作为植物和动物在不同降解阶段产物的混合物及这些产物的生物或化学的合成物质<sup>(3)</sup>，本身还在不断变化。人为造成的原因包括所提取腐殖酸的取样点选择，提取方法的不同及提取过程中各种化学试剂的影响都会造成结构和物化性质的不同。例如，风化煤腐殖酸的羧基相对含量明显高于河水环境的样品。这可能与风化煤腐殖酸多来自高等植物的多年降解并长期曝露在空气中与氧接触，氧化程度较高有关。而河水环境相应来说是一个还原性环境，腐殖酸主要是来自河流中较低等的浮游生物、藻类及土壤腐殖酸的低分子量级分<sup>(3,6)</sup>，因此氧化程度较低，存在着较多的酚羟基。芑运河和二松的水文地理条件不同，芑运河是一条水库式的河流体系；二松是流域较大的流动体系，可能也是造成这两条河流腐殖酸多方面不同的原因之一。

由于水体腐殖酸很多方面不同于土壤、煤炭腐殖酸，所以在研究河水腐殖酸的物化性质时，应当从所研究的河流提取腐殖酸，以使实验更切合实际。

## 2. 二松腐殖酸与重金属的络合作用

### (1) 络合容量的测定

凝胶过滤法测定松花江腐殖酸对  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  的络合容量结果见表 3，松水FA的凝胶色谱图见图 4。

由表 3 的络合容量结果可看到几个有规律的趋势，总的来看不同金属络合容量的顺

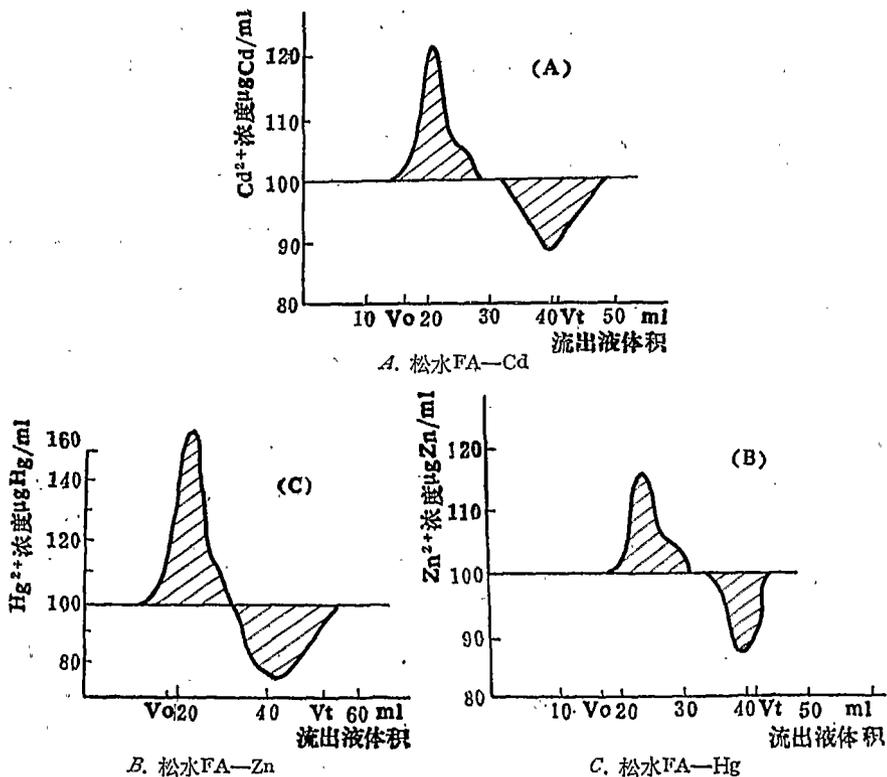


图 4 松水FA和  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  反应的凝胶过滤色谱图

序为:  $Hg > Cd > Zn$ ; 不同来源的HA + FA 的络合容量为: 河水 > 底泥。第二点与蓟运河情况相似。

相同的腐殖酸对不同的金属具有不同的络合能力, Ramamoorthy 等人<sup>[9]</sup>的报告进一步指出  $Hg^{2+}$  具有很强的成键特征, 许多其它阳离子不能置换它。我们的实验结果与大多数文献的结论一致, 即  $Hg^{2+}$  的络合容量大于  $Cd^{2+}$  和  $Zn^{2+}$ 。  $Cd^{2+}$  略大于  $Zn^{2+}$  的络合容量。本试验中金属络合容量的范围是 85—519.2mg 金属/gHA (FA), 即 0.91mM—2.59mM 金属/gHA (FA), 而 Rashid<sup>[9]</sup> 所做的海洋底泥HA对  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  金属的络合容量为 21.4—205.0mg 金属/gHA, 即 0.76mM—3.49mM 金属/gHA。

表 3 二松腐殖酸对  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  的络合容量

腐殖酸样品	$Hg^{2+}$		$Cd^{2+}$		$Zn^{2+}$	
	$\mu gMe/mgHA$	$\mu MMe/mgHA$	$\mu gMe/mgHA$	$\mu MMe/mgHA$	$\mu gMe/mgHA$	$\mu MMe/mgHA$
松 水 FA	283.6	1.41	102.8	0.91	85	1.30
松 水 HA	519.2	2.59	204.3	1.82	158.5	2.42
松 泥 FA	389.5	1.94	113.2	1.01	85.5	1.31
松 泥 HA	193.4	0.96	142	1.26	111.7	1.71

不同来源、不同级分的腐殖酸对同种金属具有不同的络合能力。Rashid<sup>[9]</sup> 的工作中, 差别不超过一个数量级。Saar<sup>[9]</sup> 等人的工作中, 土壤 FA 比水 FA 络合  $Pb^{2+}$  的能力高, 他们认为, 这是归于土壤腐殖酸具有更高的总酸性基。就本实验而言, 松水腐殖酸 (HA + FA) > 底泥腐殖酸 (FA + FA) 的总酸性基, 络合容量亦呈现这种规律性, 然而再将其分级, 这种规律性就不再成立。松水HA的总酸性基并不高, 然而对  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  均表现出最高的络合容量。与其它样品相比, 松水HA的总酸性基中  $-COOH$  相对含量较高, 其  $E_4/E_6$  和  $C/H$  在这几个样品中也是最高的, 红外光谱的  $2940cm^{-1}$  链烃峰不明显, 可能松水 HA 相应的芳香结构较强, 芳香结构上存在的各种官能团与金属离子作用时, 增加了三维空间中成环的机会, 使络合物更趋于稳定。另外, 可能分子的空间结构, 各种官能团的空间位置及分子上静电荷聚积, 在腐殖酸这种生物大分子的络合过程中也起作用。前文已叙及<sup>[9]</sup>, 在腐殖酸的分子结构未搞清之前, 很难判断其络合机理。蓟运河腐殖酸符合总酸性基规律与其水腐殖酸未分级有关。用络合容量来表示络合能力是撇开了微观考虑, 从客观上处理腐殖酸络合作用的一种方式。

## (2) 重金属络合物的表观稳定常数

二松腐殖酸对重金属络合物的表观稳定常数列于表 4。

由表 3 和表 4 的结果比较来看, 表观稳定常数与络合容量的趋势一样, 对每个腐殖酸

表 4 二松腐殖酸和重金属络合物的表观稳定常数  $\log K$   
( $pH=8.0$   $T=25 \pm 0.2^\circ C$   $I=0.06M$ )

配 位 体	$Hg^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$
松 水 FA	16.02	2.54	2.68
松 水 HA	16.74	3.01	3.14
松 泥 FA	16.51	2.66	2.76
松 泥 HA	16.39	3.00	3.13

样品的趋势都是  $\text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  (络合容量以  $\mu\text{MMe}/\text{mgHA}$  计)。

### (3) 腐殖酸汞的合成及其溶解度测定

合成的二松腐殖酸汞的红外光谱图见图 5, 其溶解度见表 5。

由图 5 和表 5 得到的信息与蓟运河相似<sup>(2)</sup>, 即汞与  $-\text{COO}^-$  以电价键结合; FA 络合物的溶解度  $>$  HA 络合物溶解度。与前面得到的络合容量规律相反, 松水 HA 虽然具有最强的络合能力, 但其汞络合物在水中的溶解度却很低。

以上讨论了二松腐殖酸的物理化学特性及与重金属的络合作用, 并将得到的结果与蓟运河腐殖酸结果进行了比较, 仅粗略地分析了产生不同的原因。然而, 从两条河流腐殖酸的物化及络合性

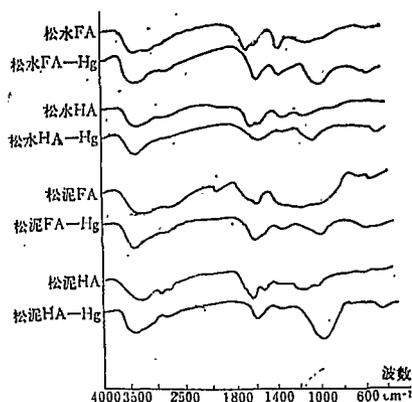


图 5 腐殖酸及腐殖酸汞络合物的红外光谱

表 5 二松腐殖酸汞的溶解度 (以  $\text{Hg}^{2+}$  量计)

样	品	mg/100ml	mM/l
松	水 FA-Hg	7.5	0.37
松	水 HA-Hg	0.6	0.03
松	泥 FA-Hg	6.6	0.33
松	泥 HA-Hg	3.3	0.17

质来看, 腐殖酸对重金属在水环境中的地球化学和生物循环可能发生影响。

(1982年2月3日收到)

### 参 考 文 献

- (1) 彭安、王文华, 环境科学学报, 1, 127 (1981).
- (2) 彭安、王文华, 中国海洋湖沼化学学术讨论会论文集, 青岛, 1981.
- (3) M. Schnitzer & S. U. Khan, Humic Substances in the Environment, 1972.
- (4) M. A. Rashid, Soil Sci., 111, 298 (1971).
- (5) 早野茂夫, 海洋フミン物質のキャラクタリゼーションと石油汚染物質との相互作用の研究, 1980.
- (6) S. U. Khan, In Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals, p. 245 (1980).
- (7) R. F. C. Mantoura & J. P. Riley, Anal. Chem. Acta, 76, 97 (1975).
- (8) P. H. Stuermer & G. R. Harvey, Deep-Sea Research 24, 303 (1977).
- (9) 刘康德、郑平, 全国腐殖酸化学学术讨论会论文集, 郑州 1979.
- (10) R. F. C. Mantoura & J. P. Riley, Anal. Chim. Acta, 78, 193 (1975).
- (11) M. Schnitzer & P. Hoffman, Geochim. et Cosmochim. Acta, 31, 7 (1967).
- (12) M. A. Rashid, Soil Sci., 111, 298 (1971).
- (13) S. Ramamoorthy & D. J. Kushner, Nature (London), 256 (5516), 399 (1975).
- (14) R. A. Saar & J. H. Weber, ES & T., 14, 877 (1980).