

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.02.2014050401

刘阳,张磊.两种海源可溶性有机物对汞在沉积物中吸附特性的影响[J].环境化学,2015,34(2):247-253

LIU Yang, ZHANG Lei. Influence of two dissolved organic matters from marine products on mercury sorption in sediment samples[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2): 247-253

## 两种海源可溶性有机物对汞在沉积物中吸附特性的影响\*

刘 阳 张 磊\*\*

(青岛农业大学资源与环境学院, 青岛, 266109)

**摘 要** 选取两种常见的近海滩涂养殖海产品菲律宾蛤仔和海带,分别制备了两种海源性生物的可溶性有机物(DOM<sub>c</sub>和DOM<sub>k</sub>),研究了海源性DOM影响下汞在胶州湾两种沉积物样品中的吸附解吸特征.结果表明,Elovich方程能够很好拟合不同DOM处理下汞在沉积物中的动力学过程,其次为双常数方程.添加两种海源性DOM均显著提高了汞在沉积物样品中的吸附速率,其中DOM<sub>c</sub>促进作用最为显著.Langmuir和Freundlich方程均能很好描述汞的等温吸附过程;与对照处理相比,DOM<sub>c</sub>使两个沉积物样品对汞的最大吸附量分别增加了70.1%和80.9%,DOM<sub>k</sub>则分别提高了12.4%和10.2%;海源性DOM抑制了沉积物中汞的释放,其中DOM<sub>c</sub>的抑制作用最强.添加DOM没有改变汞的吸附量随pH的变化趋势,但在相同pH条件下,DOM仍然明显促进了汞在沉积物中的吸附.研究结果显示,近海水产养殖产生的DOM可通过增加沉积物对汞的吸附而降低其生物有效性,而这却在一定程度上抑制了海湾水体中汞的对外交换,从而增加水体汞污染的风险.

**关键词** 水产养殖, 吸附, 沉积物, 胶州湾, 可溶性有机物.

## Influence of two dissolved organic matters from marine products on mercury sorption in sediment samples

LIU Yang ZHANG Lei\*\*

(Qingdao Agricultural University, college of resources and environment, Qingdao, 266109, China)

**Abstract:** To investigate the influence of dissolved organic matters (DOM) originating from marine products on adsorption and desorption of mercury (Hg) in sediments, two types of DOM, ie. DOM<sub>c</sub> and DOM<sub>k</sub> were obtained by incubating *Ruditapes philippinarum* and *Thallus Laminariae*, respectively, which were common marine products in Jiaozhou Bay. Elovich equation fitted well the adsorption kinetic process of Hg in sediments under various DOM treatments, followed by two-constant equation. The adsorption rates of Hg in sediments were enhanced significantly by adding two DOM, especially DOM<sub>c</sub>. Langmuir and Freundlich equation can well describe the isothermal adsorption of Hg. The maximum adsorption capacity in two samples was elevated by 70.1% and 80.9% in DOM<sub>c</sub> treatment, and 12.4% and 10.2% in DOM<sub>k</sub> treatment, respectively. DOM inhibited effectively the desorption of Hg adsorbed in sediments. Although the dependence of Hg adsorption on pH was not affected by adding DOM, the adsorption was elevated significantly in the presence of DOM at the same pH. The present results implicate that the DOM from offshore aquatic farm may reduce the bioavailability of Hg by increasing its adsorption in sediment, which to some extent restrains mercury exchange in bay water and increases the risk of mercury pollution of water body.

**Keywords:** aquaculture, sorption, sediment, Jiaozhou Bay, dissolved organic matter.

2014年5月4日收稿.

\* 国家自然科学基金项目(41101094);山东省自然科学基金项目(2009ZRB019E5)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: zhanglei\_lw@163.com

汞是一种高毒、常温下易挥发的污染物.汞的剧毒化合物甲基汞会损害人的神经系统,尤其侵害儿童循环系统和免疫系统<sup>[1-2]</sup>.水体环境尤其是沉积物/水界面是汞甲基化的重要场所.甲基汞经水生食物链吸收、富集、传递后会显著放大,食用被甲基汞污染的海产品是人群汞暴露的重要途径之一<sup>[3]</sup>.

汞在水体-沉积物界面的吸附与释放是影响其环境行为的重要过程,控制着水环境中汞的迁移、归趋及生物可利用性,进而影响甲基化过程<sup>[4-5]</sup>.可溶性有机物(DOM)对固/液界面汞的环境行为的研究一直备受关注.DOM是指能够通过0.45 μm滤膜,具有不同的结构和分子量的溶解性有机物质,在水生和陆生生态系统中都广泛存在,作为污染物迁移的“载体”或“配位体”,极大的影响污染物的毒性和迁移性<sup>[6-8]</sup>.研究表明,DOM可以通过增加固相表面的吸附点来增加对金属离子的吸持,也可因形成稳定的DOM-Hg络合物而降低汞的吸附<sup>[9-10]</sup>.DOM对沉积物/土壤吸附Hg的影响既受吸附载体本身理化性质的影响,也受外界条件的制约,而不同来源的DOM也会因分子量、所含功能基团的不同而影响各异.

目前对于DOM影响土壤吸附释放汞的影响研究较多,但对于海水养殖生物产生的DOM对于汞吸附影响的研究尚不多见.海源性生物产生的DOM可对沉积物-水界面汞的环境归趋产生影响,从而改变海洋水体中汞的生物有效性.胶州湾海域是著名的海产品养殖区,总增养殖面积145 km<sup>2</sup>,产值19.3亿元,贝类、海带等是其主要的海产品<sup>[11]</sup>.

本论文以海带、贝类代谢和分解产生的DOM为对象,研究DOM对胶州湾沉积物吸附/释放汞的影响,以期对水产品汞污染防治、降低人群甲基汞健康风险提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试沉积物

实验所用两种沉积物样品均取自胶州湾:1<sup>#</sup>样品取自沧口滩涂,2<sup>#</sup>样品取自胶州湾大桥下贝类养殖滩涂.样品经风干磨碎过筛后备用.供试沉积物的基本理化性质见表1.

表1 供试沉积物的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested sediments

样品	Hg/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	pH	有机质/ (g·kg <sup>-1</sup> )	CEC/ (cmol·kg <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / (cmol·kg <sup>-1</sup> )	沉积物粒径分布/%			
						>0.01 mm	0.01— 0.005 mm	0.005— 0.001 mm	<0.001 mm
1 <sup>#</sup>	0.03	8.11	35.43	24.35	3.21	15%	38%	29%	18%
2 <sup>#</sup>	0.05	7.56	42.18	31.12	2.19	13%	41%	25%	21%

### 1.2 供试DOM的制备

蛤蜊DOM(以下简称DOM<sub>c</sub>):参照文献[12]的方法.在青岛城阳区海鲜市场购买鲜活菲律宾蛤仔,培养用海水取自胶州湾红岛.将600 g菲律宾蛤仔和海水以1:6(质量比)的比例混合,在室温(25±1)℃进行培养,每天进行观察,将死掉的蛤蜊取出,放入与其相同质量的活蛤蜊,培养期间所用海水保持不变.培养10 d后,取一定量的上清液先用滤纸过滤,然后再过0.45 μm滤膜,所得滤液为DOM<sub>c</sub>溶液.

海带DOM(以下简称DOM<sub>k</sub>):和上述制备DOM<sub>c</sub>采用同样的方法培养.将新鲜海带表面附着的盐分用去离子水洗净,与海水以1:12(质量比)的比例混合,在室温(25±1)℃条件下盖上塑料薄膜进行培养,每隔两到三天将粘稠状的海带取出,放入同等质量的新鲜海带,在替换海带时培养海带的海水保持不变.培养10 d后,过0.45 μm的滤膜,所得滤液为DOM<sub>k</sub>溶液.

将制备好的DOM<sub>c</sub>和DOM<sub>k</sub>溶液贮存在4℃的冰箱里备用.DOM<sub>c</sub>和DOM<sub>k</sub>两种可溶性有机质的基本性质如表2所示.为明确所制备DOM的代表性,分析了胶州湾红岛及胶州养殖区域5个海水样品的部分性质,其TOC范围为0.30—0.33 g·L<sup>-1</sup>,pH值范围为7.21—8.13,电导率为2.78—4.12 mS·cm<sup>-1</sup>,所制备的DOM样品的pH、电导率均在当地海水样品指标范围内,因DOM样品在吸附实验中减半使用,实际所用DOM样品的TOC含量为当地海水样品的1.58—3.12倍.考虑到胶州湾局部海域的高密度养殖状况,本研究所制备DOM样品基本代表了当地海水中的DOM真实情况.

表 2 供试 DOM 基本性质

Table 2 Basic properties of the tested DOM

DOM 种类	Hg 含量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TOC/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	电导率( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	pH
DOM <sub>c</sub>	0.004	1.87	4.12	7.31
DOM <sub>k</sub>	0.003	1.04	3.68	8.13

### 1.3 吸附动力学实验

本实验中外源汞浓度远远高于沉积物样品和 DOM 的总汞含量,并且添加的沉积物和 DOM 量有限,因此实验中忽略沉积物及 DOM 汞背景含量对实验结果的干扰.采用一次平衡法进行动力学实验,溶液汞浓度设为  $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .实验中固/液比为 1:80,采用  $\text{NaNO}_3$  调节背景离子浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .在所有吸附实验中,每个处理 DOM 添加量均占溶液总体积的 1/2,其余液体量用去离子水补齐.在搅拌 10 min,恒温  $25^\circ\text{C}$  静置,分别在 5、10、30、60、120、240、360、720、1440 min 时取出相应适量的溶液放入离心管中,以  $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心 10 min,取上清液测定 Hg 浓度,采用差减法计算汞的吸附量.

### 1.4 等温吸附实验与解吸实验

采用间断的批次实验方法进行等温吸附实验研究.初始汞浓度设置为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、60.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,在添加不同种类的 DOM 后,调节背景离子浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,固/液比为 1:80.恒温下( $25\pm 1$ ) $^\circ\text{C}$  振荡 4 h,离心 5 min,取上清液测定  $\text{Hg}^{2+}$  浓度.等温吸附后的样品离心,弃去溶液,保留沉积物残渣,并用去离子水清洗 3 次,以洗掉溶液中的汞离子.残渣中加入 30 mL  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaNO}_3$  溶液,恒温下( $25\pm 1$ ) $^\circ\text{C}$  下振荡 4 h,离心后取上清液测定  $\text{Hg}^{2+}$  浓度,计算沉积物中汞的解吸量.

### 1.5 pH 对汞吸附的影响

实验设置溶液汞浓度为  $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .背景离子浓度用  $\text{NaNO}_3$  调节为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,固/液比为 1:80.用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液和  $\text{HCl}$  溶液调节 pH 的初始值为 1、3、5、7、9、11、13.恒温下( $25\pm 1$ ) $^\circ\text{C}$  振荡 4 h 后,离心.取上清液测定  $\text{Hg}^{2+}$  浓度,计算不同 pH 下汞的吸附量.

### 1.6 分析方法

沉积物样品汞含量采用“浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -浓  $\text{HNO}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ ”消解,溶液及水样中 Hg 含量均用 F732-V 冷原子吸收测汞仪测定.岛津 TOC-V<sub>CPH</sub> 仪分析 DOC 含量.

所有吸附-解吸实验均以 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 沉积物为材料,设置去离子水(CK)、蛤蜊 DOM(DOM<sub>c</sub>) 和海带 DOM(DOM<sub>k</sub>) 3 个处理.所有实验均采用 3 次重复.实验数据用 SPSS 19.0 软件进行处理,Origin 8.0 软件进行绘图及方程拟合.

## 2 结果与讨论

### 2.1 DOM 对沉积物中汞的吸附动力学影响

吸附动力学的研究表明,不论是否添加外源 DOM,沉积物对汞的吸附在 0—15 min 内急速增加,之后吸附速度平缓,4 h 左右达到平衡(图 1).在汞浓度为  $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下,1<sup>#</sup> 样品 CK 及添加 DOM<sub>c</sub>、DOM<sub>k</sub> 处理在 15 min 内对 Hg 的吸附量分别达到平衡吸附量的 65%、75% 和 71%;2<sup>#</sup> 样品则分别占到 63%、81% 和 72%.沉积物对金属离子的吸附过程是一个快-慢反应过程,快速反应阶段以化学吸附为主,快速吸附阶段完成后,吸附量接近饱和状态,慢速反应阶段以物理吸附为主<sup>[13]</sup>.本实验中,在前 15 min 内,在无外源 DOM 的条件下,沉积物对 Hg 的吸附量均占到平衡吸附量的 60% 左右,而在 DOM 的作用下,对 Hg 吸附量均超过平衡吸附量的 70% 以上.这说明外源 DOM 促使沉积物吸附汞的速率加快.沉积物对 Hg 吸附量大小表现为:2<sup>#</sup>DOM<sub>c</sub>>1<sup>#</sup>DOM<sub>c</sub>>2<sup>#</sup>DOM<sub>k</sub>>1<sup>#</sup>DOM<sub>k</sub>>2<sup>#</sup>CK>1<sup>#</sup>CK.2<sup>#</sup> 沉积物样品对 Hg 的吸附量高于 1<sup>#</sup> 样品.

有机质是影响汞离子在沉积物上的吸附的最主要因素之一<sup>[14]</sup>.当有机质含量增加 1%,金属离子的固定率就可提高 30%,在一定范围内,土壤中有机质含量越高,重金属的专性吸附位点越多<sup>[15-16]</sup>.此外,有机质还可通过影响 CEC 进而改变离子的吸附量,沉积物含有较高的有机质和 CEC 含量,导致沉积物

对 Hg 等重金属元素有着显著地富集作用<sup>[17]</sup>.从 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>样品的理化性质来看,2<sup>#</sup>样品的有机质含量是 1<sup>#</sup>样品的 1.19 倍,CEC 含量是 1<sup>#</sup>样品的 1.28 倍,这可能是 2<sup>#</sup>样品吸附量要大于 1<sup>#</sup>样品的原因.

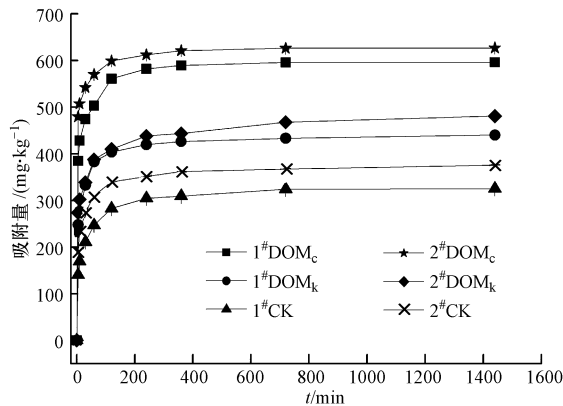


图 1 不同 DOM 影响下 Hg 在沉积物中的吸附动力学

Fig.1 Adsorption kinetics of Hg in the sediment samples under various DOMs

采用用双常数方程、Elovich 方程、一级动力学方程和抛物线方程分别对汞在不同处理下的 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>沉积物中吸附动力学过程进行了拟合(表 3).对两种沉积物样品来说,Elovich 方程拟合效果最佳,均能达极显著水平,其次为双常数方程,而一级动力学方程和抛物线方程的拟合效果较差.Elovich 方程中的  $B$  值(斜率),代表沉积物对 Hg 的吸附速率常数.海源性 DOM 的添加使沉积物对 Hg 的吸附速率加快,两个沉积物样品中,添加不同的海源性 DOM 影响均为  $DOM_c > DOM_k > CK$ .添加贝类养殖代谢的 DOM 对汞在沉积物上的促进作用最为显著.

表 3 沉积物对 Hg 的动力学吸附拟合参数值

Table 3 Parameters of mercury adsorption kinetics equations

样品	处理种类	双常数方程 $\ln S = A + B \ln t$			Elovich 方程 $S = A + B \ln t$			一级动力学方程 $\ln(S/S_{\max}) = A + Bt$			抛物线方程 $S/S_{\max} = A + Bt^{1/2}$		
		$A$	$B$	$R^2$	$A$	$B$	$R^2$	$A$	$B$	$R^2$	$A$	$B$	$R^2$
1 <sup>#</sup> 样品	CK	6.81	6.81	0.88 *	461.4	32.39	0.90 **	0.16	0.0002	0.51	0.80	0.007	0.59
	DOM <sub>c</sub>	6.07	0.07	0.96 **	898.7	43.90	0.99 **	0.42	0.0003	0.48	0.83	0.080	0.68
	DOM <sub>k</sub>	6.17	0.68	0.92 **	461.4	42.69	0.93 **	0.14	0.0003	0.47	0.78	0.118	0.66
2 <sup>#</sup> 样品	CK	6.02	0.06	0.92 **	501.1	36.69	0.94 **	0.01	0.0003	0.54	0.81	0.007	0.62
	DOM <sub>c</sub>	6.16	0.75	0.98 **	1122.5	42.94	0.95 **	0.02	0.0004	0.41	0.89	0.004	0.51
	DOM <sub>k</sub>	6.24	0.06	0.92 **	501.2	36.69	0.93 **	0.03	0.0003	0.54	0.81	0.007	0.62

注: $S$ 为吸附量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), $S_{\max}$ 为最大吸附量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), $t$ 为吸附时间,\* $P < 0.05$ 显著水平,\*\* $P < 0.01$ 极显著水平.

## 2.2 DOM 对沉积物中汞的等温吸附特征的影响

由图 2 可以看出,在 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>沉积物中,随着平衡浓度的增加,沉积物对 Hg 的吸附量都呈现先急剧增加,而后在某一平衡浓度处逐渐趋于平缓的趋势(本实验约为  $15-20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).这是因为在低汞浓度条件下,沉积物中有很多 Hg 的专性吸附点位,使得溶液中的  $\text{Hg}^{2+}$  能够被这些点位迅速吸附,当这些点位被逐渐占满时, $\text{Hg}^{2+}$  的吸附速度降低.外源 DOM 的添加促进了沉积物对 Hg 的吸附,其中  $DOM_c$  的促进作用要显著大于  $DOM_k$ ,两者在 1<sup>#</sup>样品中对 Hg 的最大吸附量  $G_m$  分别增长了 70.1% 和 12.4%,在 2<sup>#</sup>样品中分别增长了 80.9% 和 10.2%.

与本研究不同,以往的研究多认为外源 DOM 会降低土壤/沉积物对汞的吸附.以秸秆、猪粪、污泥等制备的外源 DOM 和来源于土壤、沉积物及水体自然有机质的内源性 DOM 均表现出对于固相吸附汞离子的抑制作用,提高了溶液体系中汞的迁移<sup>[18-20]</sup>.多数学者将其归咎于 DOM 所包含的如羧基、羟基、胺基和巯基尤其是含硫基团(如巯基)等不同大量官能团的作用,这些基团络合和螯合溶液中的汞,形成有机汞配合物,从而提高汞的溶解度,增强其移动性<sup>[21-22]</sup>.但也有研究与本结果类似,Bäckström 等发

现 DOM 的添加增加了汞在针铁矿上的吸附,并将其归于富里酸类有机物质与汞的结合作用<sup>[23]</sup>,陈同斌等也发现源于猪粪的 DOM 能够较强的促进镉在土壤中的吸附<sup>[24]</sup>.其可能的机制是,DOM 能被土壤/沉积物固相所吸附,在降低 DOM 移动性的同时,也增加了固相表面的金属吸附点位<sup>[24,25]</sup>,此外,很多研究已经表明,当有机物具有更高的分子量和更复杂的分子结构时(如含环状烃结构),其更容易被吸附在矿物表面<sup>[26-28]</sup>.虽然本研究未测定两种 DOM 的分子量及分子结构,但我们可初步推测,来源于贝类分泌代谢物的动物性 DOM<sub>c</sub>与来源于海带的藻类植物性 DOM<sub>k</sub>相比,可能具备更高分子量和更复杂的分子结构和官能团,从而导致其对吸附的促进作用更为显著,即使其 pH 要低于后者.

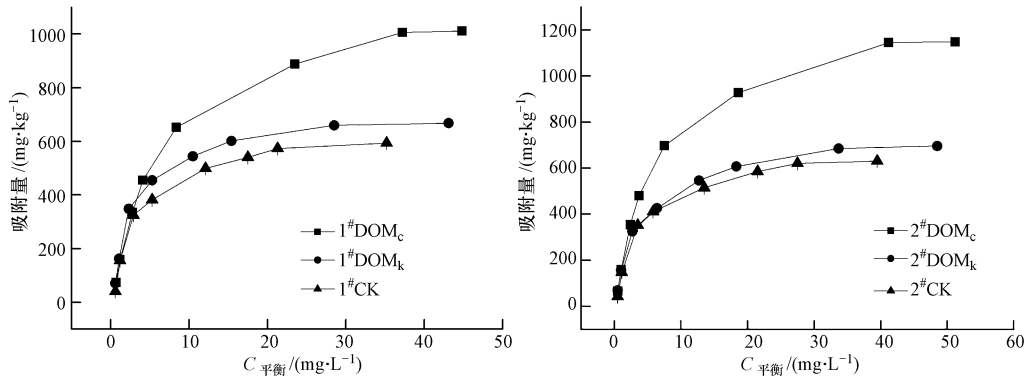


图 2 Hg 在两种沉积物样品中的等温吸附曲线

Fig.2 Adsorption isotherms curve of Hg in the two sediment samples

添加的外源性 DOM 本身的 pH 也可能对 Hg 离子的吸附产生影响. DOM 既可以缓冲土壤的 pH,也可以与土壤表面的羟基发生阴离子交换作用而影响土壤 pH,而溶液中 pH 在一定范围内的提高可明显增加固相对金属离子的吸持<sup>[29]</sup>.与秸秆、稻草、污泥等制备的陆源性 DOM 多呈酸性相比<sup>[18,19]</sup>,本实验制备的两种海源性 DOM 的 pH 明显提高(分别为 pH 7.31 和 pH 8.13),DOM 的添加使沉积物溶液具有较高的 pH,从而也可能导致对汞吸附的增加.

本研究结果显示,两种海源性 DOM 均促进了汞在沉积物中的吸附,从一定程度上降低海水养殖产品对沉积物中汞的吸收和富集.但从海洋水体中汞的迁移扩散角度来看,养殖贝类、海带等海产品产生的 DOM 提高了沉积物对海水中汞的固持,不利于水体中汞的扩散,从而可能会加剧半封闭的胶州湾水体中汞污染的风险.

采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对汞在沉积物上的吸附等温线进行拟合,拟合参数值见表 4.

表 4 汞在沉积物中的等温吸附线方程拟合参数值

Table 4 The fitting parameters of isothermal adsorption of Hg in the sediment samples

沉积物	处理	Langmuir 方程 $1/G = 1/G_m kC + 1/G_m$				Freundlich 方程 $G = a \log C + b$		
		$G_m$	$R^2$	$K$	MBC	$n$	$R^2$	$a$
1#样品	CK	593.22	0.99**	1.13	670.34	1.46	0.93**	69.24
	DOM <sub>c</sub>	1011.49	0.92**	0.45	455.17	1.73	0.99**	142.23
	DOM <sub>k</sub>	607.15	0.95**	0.95	576.80	1.70	0.93**	149.58
2#样品	CK	631.25	0.90**	1.56	984.75	1.70	0.94**	111.50
	DOM <sub>c</sub>	1148.44	0.99**	0.45	516.80	2.17	0.98**	160.07
	DOM <sub>k</sub>	695.78	0.98**	1.25	869.73	2.07	0.90**	104.66

注: $G_m$ —最大吸附量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); $C$ —平衡浓度( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),MBC—最大缓冲容量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),\* $P < 0.05$  显著水平,\*\* $P < 0.01$  极显著水平.

结果显示 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的拟合均能达到极显著水平.从 Langmuir 方程拟合的结果可以看出,同一种沉积物对 Hg 的吸附量是  $\text{DOM}_c > \text{DOM}_k > \text{CK}$ ,两种沉积物样品添加  $\text{DOM}_c$  均导致最高的  $G_m$  值(最大吸附量).而沉积物对 Hg 的最大缓冲容量 MBC 和沉积物对 Hg 的最大吸附量正好相反,为  $\text{CK} > \text{DOM}_k > \text{DOM}_c$ ,且含量差别较大,这说明添加海源性 DOM 对 Hg 在沉积物中的吸附有促进作用.在

Freundlich 等温吸附拟合方程中,  $n$  是土壤/沉积物对重金属吸附能力和强度的系数,  $n$  值越大, 说明沉积物对重金属的吸附作用越强, 添加两种海源性 DOM, 沉积物的吸附强度不同程度上增大。

### 2.3 DOM 对沉积物解吸汞的影响

随吸附量的增加, 两种沉积物中 Hg 的解吸量都呈现增加趋势(图 3)。在 1<sup>#</sup>沉积物中加入 DOM<sub>c</sub>、DOM<sub>k</sub> 和 CK 时 Hg 的解吸率分别为 10.8%、12.5%、13.8%; 而在 2<sup>#</sup>沉积物中则分别为 8.5%、12.13% 和 13.4%。同吸附量相比, 两种沉积物在不同处理下对 Hg 的解吸率都较低, 这说明 Hg 被吸附后在沉积物中形成了稳定性较高的结合物<sup>[30]</sup>。与吸附量大小顺序正好相反, 不同来源 DOM 处理下解吸量大小顺序为: 1<sup>#</sup>CK > 2<sup>#</sup>CK > 1<sup>#</sup>DOM<sub>k</sub> > 2<sup>#</sup>DOM<sub>k</sub> > 1<sup>#</sup>DOM<sub>c</sub> > 2<sup>#</sup>DOM<sub>c</sub>。添加海源性 DOM 后, 沉积物对 Hg 的解吸率降低, 说明在本实验中添加两种海源性 DOM 对 Hg 在沉积物中的解吸具有抑制作用。可以推测, 添加 DOM 使沉积物对 Hg 的吸附中化学吸附比例增加, 而沉积物中较高的有机质含量和 DOM 中不同组分及官能团对 Hg 的固持作用导致吸附具有更强的不可逆性, Hg 被沉积物专性吸附在高能位点, 难以解吸<sup>[19,30]</sup>。

### 2.4 pH 对沉积物吸附汞的影响

图 4 给出了在不同初始 pH 条件下沉积物对汞的吸附。随着 pH 的增加, 沉积物对汞的吸附率迅速增加, 两种沉积物均在 pH 9 时达到最大值, 而后随 pH 增加而逐渐降低。溶液体系的 pH 值是影响金属离子在固相中吸持的主要因素之一, pH 直接控制着土壤/沉积物表面电荷性质、铁锰氧化物对汞的专性吸附、腐殖质与汞的结合, 深刻影响基质对汞的吸附<sup>[31]</sup>。在低 pH 范围内, pH 增加使得 Hg 更多的以 Hg(OH)<sub>2</sub> 形式存在, 使吸附量增加, 但当 pH 达到一定程度时, 继续升高 pH 则引起 Hg(OH)Cl 活度增加, 从而导致吸附量的下降<sup>[32-33]</sup>。从图 4 还可以看出, 在整个 pH 范围内, 与对照相比, 添加 DOM 并未改变吸附量随 pH 的变化趋势, 但均增加了土壤对汞的吸附, 而添加 DOM<sub>c</sub> 提高幅度更大。在相同的 pH 条件下, 添加 DOM 仍然显著促进了沉积物对 Hg 的吸附, 说明 DOM 本身的 pH 特性可能不是导致汞吸附增加的主要因素, 而 DOM 所含组分的种类、分子量及官能团结构才是导致汞吸附增加的重要原因。

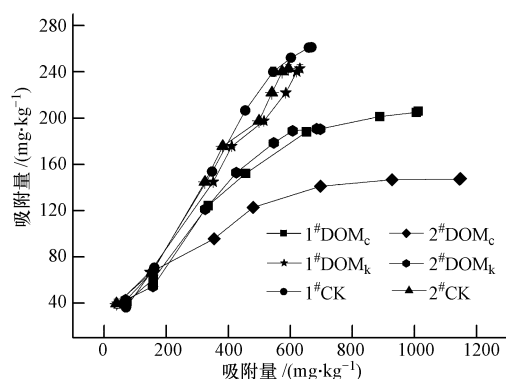


图 3 不同 DOM 影响下 Hg 在沉积物中的解吸曲线

Fig.3 Desorption curves of Hg in sediment samples under various types of DOM<sub>s</sub>

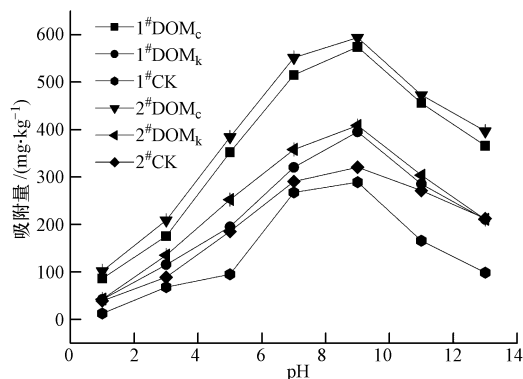


图 4 不同 pH 对沉积物吸附 Hg 的影响

Fig.4 The influence of pH on mercury adsorption in sediment samples

## 3 结论

(1) 添加两种海源性 DOM 使得汞在两种沉积物样品中的吸附速率加快, 吸附量增加, 其中贝类代谢产生的 DOM 促进作用最为显著; Elovich 方程能够很好拟合不同 DOM 处理下汞在沉积物中的动力学过程, 其次为双常数方程。

(2) Langmuir 和 Freundlich 方程均能很好描述汞的等温吸附过程; 与对照处理相比, 贝类代谢 DOM 使 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>样品最大吸附量分别增加了 70.1% 和 80.9%, 海带 DOM 则分别提高了 12.4% 和 10.2%; 添加两种海源性 DOM, 沉积物的吸附强度也在不同程度上增加。与吸附实验结果相反, 海源性 DOM 抑制了汞在沉积物的解吸, 其中贝类代谢 DOM 的抑制作用最强。

(3) 随着溶液 pH 增加, 沉积物对汞的吸附均表现出先增加而后降低的趋势, 在 pH 9 左右吸附量达到最大值; 在相同的 pH 下, DOM 添加显著提高了沉积物对 Hg 的吸附, 且贝类代谢的 DOM 促进作用要

高于海带制备的 DOM.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhang L, Wong M H. Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts [J]. *Environmental International*, 2007, 33: 108-121
- [ 2 ] Holmes P, James K A F, Levy L S. Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 408 (2): 171-182
- [ 3 ] Freire C, Ramos R, Lopez-Espinosa M J, et al. Hair mercury levels, fish consumption, and cognitive development in preschool children from Granada, Spain [J]. *Environmental Research*, 2010, 110(1): 96-104
- [ 4 ] Hintelmann H, Harris R. Application of multiple stable mercury isotopes to determine the adsorption and desorption dynamics of Hg (II) and MeHg to sediments [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 90(1/4): 165-173
- [ 5 ] Shi J B, Liang L N, Jiang G B. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China [J]. *Environment International*, 2005, 31: 357-365
- [ 6 ] Zhou L X, Wong J W C. Effect of dissolved organic matters derived from sludge and composted sludge on soil Cu sorption [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(3): 878-883
- [ 7 ] 许中坚,刘广深,刘维屏. 土壤中溶解性有机质的环境特性与行为[J]. *环境化学*, 2003, 22(5): 427-433
- [ 8 ] 赵晓丽,毕二平. 水溶性有机质对土壤吸附有机污染物的影响[J]. *环境化学*, 2014, 33(2): 256-261
- [ 9 ] Allard B, Arsenie I. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system-An important process for mercury cycle [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56(1): 457-464
- [ 10 ] Skjellberg 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
- [ 11 ] 付会,刘艺杰,郑秀苹. 胶州湾海域水产品出口养殖区环境健康状况调查[J]. *海洋湖沼通报*, 2012, (3): 109-114
- [ 12 ] Barricaco E, Bear U, Calvet R. Dissolved organic matter and adsorption desorption of dieldrin atrazine and carbetam ide by soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1992, 21: 737-751
- [ 13 ] Talor R W, Griffin G E. The distribution of topically applied heavy metals in soil [J]. *Plant and Soil*, 1981, 62(1): 147-152
- [ 14 ] 祝惠,阎百兴,张丰松,等. 松花江沉积物主要组分对汞吸附的贡献[J]. *环境化学*, 2010, 29(5): 865-869
- [ 15 ] Jing Y D, He Z L, Yang X E. Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(10): 1662-1669
- [ 16 ] Schluter K. Sorption of inorganic mercury and monomethyl mercury in an iron-humus podzol soil of southern Norway studied by batch experiments [J]. *Environmental Geology*, 1997, 30 (3/4): 266-279
- [ 17 ] Sauvé W, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden and organic matter [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, 34: 1125-1131
- [ 18 ] 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
- [ 19 ] Yang Y K, Liang L, Wang D Y. Effect of dissolved organic matter on adsorption and desorption of mercury by soils [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20: 1097-1102
- [ 20 ] Wallschläger D, Desai M V M, Wilken R D. The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soils [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1996, 90(3/4): 507-520
- [ 21 ] Haitzer M, Aiken G, Ryan J. Binding of mercury (II) to dissolved organic matter: the role of the mercury-to-DOM concentration ratio [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(16): 3564-3570
- [ 22 ] Zhang J, Dai J L, Wang R Q, et al. Adsorption and desorption of divalent mercury ( $Hg^{2+}$ ) on humic acids and fulvic acids extracted from typical soils in China [J]. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 335(1/2/3): 194-201
- [ 23 ] Bäckström M, Dario M, Karlsson S, et al. Effects of a fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 304(1/3): 257-268
- [ 24 ] 陈同斌,黄泽春,陈煌. 废弃物中水溶性有机质对土壤吸附 Cd 的影响及其机制[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(2): 150-155
- [ 25 ] Chi F H, Amy G L. Kinetic study on the sorption of dissolved natural organic matter onto different aquifer materials: The effects of hydrophobicity and functional groups [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 274: 380-391
- [ 26 ] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28: 38-46
- [ 27 ] Durnivant F M, Jardine P M, Taylor D L, et al. Transport of naturally occurring dissolved organic carbon in laboratory columns containing aquifer material [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1992, 56: 437-444
- [ 28 ] McKnight D M, Bencala K E, Zellweger G W, et al. Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminum and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit County, Colorado [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 26: 1388-1396
- [ 29 ] 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]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25: 837-844
- [ 30 ] Arias M, Pérez-Novo C, Osorio F, et al. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288(1): 21-29
- [ 31 ] 荆延德,赵石萍,何振立. 土壤中汞的吸附-解吸行为研究进展[J]. *土壤通报*, 2010, 41(5): 1270-1274
- [ 32 ] Kinniburgh D G, Jackson M L, Syers J K. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metals cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum [J]. *Soil Science*, 1976, 40: 796-799
- [ 33 ] 王斐,王敏,唐景春,等. Hg 在玲珑金矿区典型农田土壤中的吸附特征研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(9): 2669-2675