

对虾育苗增效剂络合重金属离子的研究

韩丽君 曹文达

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

收稿日期 1989年5月31日

关键词 对虾育苗增效剂, 乙二胺四乙酸二钠盐, 络合容量, 重金属

提要 本文用物理涂汞膜电极阳极溶出伏安法, 离子选择电极测定法研究了不同原料对虾育苗增效剂(GS)与二价重金属离子的络合能力和络合容量。结果表明, 在天然海水介质中, 不同原料的GS与 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 均可生成稳定络合物, 但络合容量有差异, 并随着介质中离子强度的增加而逐渐减小。本工作为确定GS在水环境中具有解除重金属离子毒性, 净化水质提供了理论依据。

育苗过程中幼体存活率低, 原因之一是有毒重金属污染培育水体, 污染严重时, 导致育苗失败。天然水体中重金属离子不同的存在形式, 对生物的影响也不同, 游离态的重金属离子如 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等对浮游植物、无脊椎动物、鱼类等都有很高的毒性, 而络合态的重金属离子则无毒, 至少其毒性远远低于游离态重金属离子¹⁾, 加入GS的培养液, 可使浮游植物忍受超过正常海水100倍金属离子的浓度。GS是以天然有机物为主要原料、经化学改性而精制的易溶于水的粉末, 由于其含有芳香结构和多种活性官能团, 因此具有降低重金属离子毒性的能力。本文测定不同原料增效剂的络合容量, 并与乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA, 合成络合剂)进行对比, 对GS的主要原料天然有机物质进行络合容量的基础理论研究, 为确定GS的主要原料天然有机物质提供理论依据。

I. 实验方法

I. 1. 用离子选择性电极和上海第二分析仪器厂生产的PXS-201型离子活度计测定不

同原料的增效剂对 Cu^{2+} , Pb^{2+} 金属离子的络合能力。样品分别来自土壤、煤炭、草炭和海洋中的腐植酸。

I. 2. 络合容量的测定: 采用阳极溶出伏安法^{1), 2)}, 使用国产XAD-1型极谱仪, 工作电极为物理涂汞膜电极, 参比电极为Ag-AgCl电极。使用X-Y函数记录仪记录峰电流和峰电位。标准溶液浓度为 1×10^{-6} mol/L, 增效剂浓度为 1×10^{-6} , 电解池体积为30 mL, 将样品加入到电解池内, 通氮气并不断搅拌, 然后逐渐滴加含重金属离子的标准液, 每加一次标准液, 测一次离子的峰值电流, 将每次滴加的重金属离子的浓度 C 以及与之对应的峰值电流 i 绘制成滴定曲线, 由曲线上的转折点确定样品的络合容量。

II. 结果与讨论

II. 1. 为了研究不同原料GS之间络合能力的差异, 我们在实验中挑选6种不同原料来

1) 曹文达、韩丽君等, 1984。海水腐植质对浮游植物——小角刺藻生长的影响, 全国第三次腐植酸化学学术讨论会论文集, 中国化学会, 132—137。

表 1 不同原料 GS 对 Cu^{2+} , Pb^{2+} 的络合能力Tab. 1 The complexing capacities of different GS with Pb^{2+} , Cu^{2+}

样品 (10^{-3}mol/L)	离子浓度 (mol/L)		PX_2		自由离子浓度 (1×10^{-6})		自由离子减少倍数		络合百分比 (%)		络合能力顺序	
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
GS ₁	1.57×10^{-3}	1×10^{-3}	5.44	5.52	3.63	3.02	6.0	3.31	83.4	69.8	7	7
GS ₂	1.57×10^{-3}	1×10^{-3}	7.92	9.58	0.012	0.000 263	1 825.0	38 022.0	99.9	99.9	1	1
GS ₃	1.57×10^{-3}	1×10^{-3}	7.41	8.49	0.038 9	0.003 04	563.0	3 086.4	99.8	99.8	3	2
GS ₄	1.57×10^{-3}	1×10^{-3}	6.23	5.93	0.589	1.17	37.2	8.5	97.3	88.3	5	6
GS ₅	1.57×10^{-3}	1×10^{-3}	7.70	8.25	0.020 0	0.005 62	1 095.0	1 779.4	99.9	99.9	2	3
GS ₆	1.57×10^{-3}	1×10^{-3}	7.30	6.63	0.050 1	0.234	437.1	42.7	96.7	97.6	4	4
EDTA	1.57×10^{-3}	1×10^{-3}	6.14	5.94	0.724	1.15	30.2	8.7	96.7	88.5	6	5
对照	1.57×10^{-3}	1×10^{-3}	4.66	3.96	21.9	10.7	/	/	/	/	/	/

源的 GS, 以蒸馏水为介质, 测定各种样品对二价重金属离子 Pb^{2+} , Cu^{2+} 络合能力的相对比较, 并用 EDTA 作为对照。表 1 列出了不同原料的 GS 对二价重金属离子 Pb^{2+} , Cu^{2+} 的络合能力。

GS 的主要原料来自天然有机物质。不同原料的 GS 对二价重金属离子的络合能力不一样, 一方面水体中重金属离子的络合作用是一个复杂的过程, 受多方面因素影响, 另一方面原料的来源及成因不同, 因此其结构上也存在着一定的差异。Schnitzer 等^[4]早已证实, 任何来源的 GS 有机物质都含有芳香环以及多个活性基团, 这些基团与重金属离子作用。由于其在苯环排列方式上不同, 它们所处的化学环境不一样, 因而其络合能力不同, 所以说, 络合能力的大小与这些物质所含活性基团的多少和所处空间结构的物质有关。由表 1 可知, 不同原料的 GS 在相等浓度条件下对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的络合能力有明显的差异。络合能力最强的 GS₂ 对 Cu^{2+} , Pb^{2+} 的络合均达 99.9%。络合能力最低的 GS₁ 对 Cu^{2+} , Pb^{2+} 的络合也分别达 83.4% 和 69.8%。而 EDTA 在相同条件下则分别为 96.7% 和 88.5%。总的趋势是 GS 对 Cu^{2+} 的络合能力大于 Pb^{2+} 。从实验结果来看, 适合幼体生长的 GS 原料, 不能完全以络合能力作为唯一筛选的指标, 还要考虑其他多种因

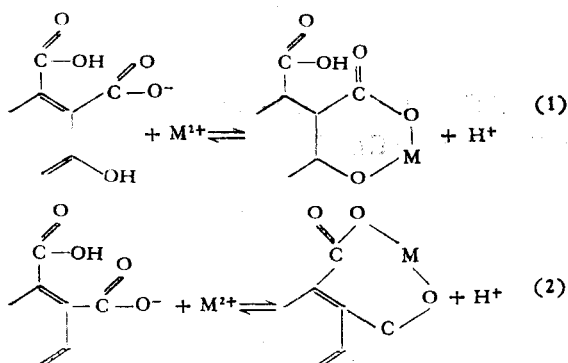
素, 络合能力很强的 GS 不一定适合对虾育苗期水质的需要。

II. 2.3 种不同原料来源的 GS 在海水介质中对重金属离子 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的络合容量见表 2。

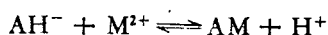
表 2 海水介质中 GS 同重金属离子的
络合容量($\times 10^{-3}$)Tab. 2 The complexing capacities of different
GS with heavy metals in seawater

样品	GS 浓度 (1×10^{-6})	pH	络合容量($\times 10^{-3}$)			
			Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
GS ₁	0.96	8.29	2.2	3.5	1.84	1.20
GS ₂	0.95	8.29	1.5	3.5	2.80	0.80
GS ₃	1.02	8.29	1.2	2.6	2.13	0.75
EDTA	1.01	8.29	1.4	3.3	3.42	1.50

GS 可以在水体中和二价重金属离子发生离子交换和螯合反应, 这是因为它们本身含有的为数众多的含氧官能团在水体中与重金属离子和水合氧化物一起参加反应。其中主要有 (1) 酚 OH 基; (2) 第一类— COOH , 即邻位于酚基的— COOH ; (3) 所有其它可电离的官能团, 可能包括一些酚羟基间位的羧基等 3 种含氧官能团影响着络合能力。这些活性官能团与二价重金属离子的络合可能是以以下机理进行的^[5]:



其络合平衡也可用下述反应式表示:



式中 M^{2+} 表示二价金属离子。由 (1), (2) 式反应机理看出, 由于 GS 在结构上的特点, 它可以络合水体中有毒的重金属。另外, 由表 2 可知, GS 在海水介质中对二价重金属离子的络合具有选择性, 对不同的金属离子其络合容量相差甚大, 范围为 $0.75\text{--}3.5 \times 10^{-3}$ 。不同原料的 GS 对同种重金属离子的络合容量不同, 如 GS_2 对 Cu^{2+} 的络合容量为 3.5×10^{-3} , GS_3 则为 2.6×10^{-3} 。不同原料的 GS 对不同重金属的络合容量也不一样。

介质的离子强度对 GS 络合二价重金属离子也是有影响的, 见表 3。

表 3 GS 在 50% 海水介质中对重金属离子的络合容量 ($\times 10^{-3}$)

Tab. 3 The complexing capacities of GS with heavy metals in 50% seawater

样品	GS 浓度 (1×10^{-6})	pH	络合容量 ($\times 10^{-3}$)			
			Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
GS ₃	1.02	8.10	1.2	4.6	2.2	1.1
EDTA	1.01	8.10	1.4	5.3	3.9	1.5

GS 同金属络合物的稳定常数与介质离子强度 μ 有关, 当离子强度 μ 增加时, GS 金属络合物的稳定常数 $\log K$ 值降低^[3]。这与我们的实验结果相似。用蒸馏水将海水冲稀 1 倍

后, 在这样的介质中 (离子强度减小), GS 对二价重金属离子的络合容量比在纯海水中普遍增大, 如, GS₃ 在海水介质中对 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的络合容量分别为 1.2×10^{-3} , 2.6×10^{-3} , 2.13×10^{-3} , 0.75×10^{-3} , 在 50% 海水介质中则分别为 1.2×10^{-3} , 4.6×10^{-3} , 2.2×10^{-3} , 和 1.1×10^{-3} 。其中一个原因是离子强度 μ 发生了变化, 另外是由于海水本身就是一个复杂的电解质体系, 存在着大约 $10 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 左右的 Ca, Mg 等离子, 这些离子也有可能要和部分 GS 结合, 当海水浓度被稀释 1 倍时, 相对地 GS 对 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 的络合几率要增加。我们知道, 在蒸馏水中, 假定离子强度 $\mu = 0$, 1g 的 EDTA 在理论上可以络合 Cu^{2+} 170×10^{-3} , Pb^{2+} 556×10^{-3} , Zn^{2+} 176×10^{-3} , Cd^{2+} 302×10^{-3} 。GS 在不同介质中离子强度是不一样的, 它受到离子强度等多方面因素的影响。

GS-金属离子络合物的稳定常数 $\log K$ 值大约在 6.13—10.3 左右^[4], EDTA 的 $\log K$ 大约在 16.36—18.7 之间。因此 GS 金属络合物的稳定常数远比合成络合剂 (EDTA) 的小, 所以在海水中 GS 金属络合物更易被浮游植物和幼体所利用, 也就是更有利于生物体对必需痕量金属的摄取。

参 考 文 献

- [1] 顾宏堪等, 1974. 物理涂汞电极单池示差反向极谱在海水分析中的应用, I. 天然海水中 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 的测定, 分析化学 2(3): 175—179。
- [2] 顾宏堪等, 1974. 物理涂汞电极单池示差反向极谱在海水分析中的应用, II. 天然海水中 Cd^{2+} 的测定, 分析化学 2(3): 179—182。
- [3] 车得基, 1978. 腐植酸——金属络合物, 郑州大学学报 4: 43—59。
- [4] Gamble D.S. and M. Schnitzer, 1972. Symposium Held at the 163 rd National Meeting of the American Chemical Society, Boston, 265—302.
- [5] M. Schnitzer and S. V. Khan, 1972. Humic Substance in the Environment, Marcel Dekker, Inc. New York.

STUDIES ON THE COMPLEXING CAPACITIES OF GROWTH SYNERGIST FOR REARING SHRIMP FRY WITH HEAVY METALS

Han Lijun and Cao Wenda

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao*)

Received: May 31, 1989

Key Words: Growth synergist for rearing shrimp fry, The complexing capacity, Heavy metal

Abstract

The complexing capacities of Growth Synergist (GS) for rearing shrimps fry with heavy metals were examined by anodic stripping voltammetry with physically coating mercury film electrode and their complex ability were determined by the ion-selective electrode. The results showed that GS can form stable metal-GS complex compounds with Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} in sea water. The GS from various raw materials had different complexing capacities which decrease with increase of ionic strength in medium.

The paper provides theoretical basis for the study of the action of GS to detoxicate heavy metals ions and to purify water quality in the aquatic environment.