

李张伟,陈楚莲,施佳妍. 纳米羟基磷灰石对铅污染土壤中铅化学形态分布的影响[J]. 江苏农业科学,2014,42(5):275-277.

纳米羟基磷灰石对铅污染土壤中铅化学形态分布的影响

李张伟,陈楚莲,施佳妍

(韩山师范学院化学系,广东潮州 521041)

摘要:通过人工模拟重度铅污染土壤,并向土壤中加入不同浓度的纳米羟基磷灰石(nano hydroxyapatite, nHAP),考察 nHAP 对土壤中铅的钝化修复作用。结果显示, nHAP 能提高铅污染土壤中的 pH 值,并且随着投加 nHAP 的浓度的增高,土壤中的 pH 值也随着增高; nHAP 能有效地将土壤中生物有效性高的铅化学形态转化为难以被生物吸收利用的形态,从而降低土壤中铅的生物活性,达到有效钝化土壤铅的作用。

关键词:纳米羟基磷灰石;铅污染土壤;化学形态分布

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)05-0275-03

目前,土壤重金属污染是一个世界性的难题,也是我国目前面临的一个难题。据报道,截至 2006 年年底,中国约有 0.1 亿 hm^2 农田土地受到重金属的污染,全国每年因重金属污染的粮食达 1 200 万 t,直接经济损失超过 200 亿元人民币^[1]。因此,预防和修复土壤重金属污染的工作刻不容缓。目前,土壤重金属污染的修复方法主要有物理修复法、化学修复法和生物修复法等。其中化学修复法具有成本低、修复效果好等优点,得到广泛的应用。化学修复法是指通过向重金属污染土壤中加入磷灰石、硅酸盐矿物、石灰等化学修复剂,从而降低土壤中重金属的生物有效形态含量,减少土壤中重金属的生物活性,达到钝化土壤重金属的作用。羟基磷灰石是一个广泛用于钝化土壤重金属的矿物,它具有钝化效率高、成本低等优点。纳米羟基磷灰石(nHAP)是纳米颗粒级别的

羟基磷灰石,它具有比普通粒径的羟基磷灰石更大的比表面积和更活泼的表面物理化学性质,因此具有更优异的吸附和固定重金属的能力。但到目前为止,关于 nHAP 应用于钝化修复土壤重金属的研究还比较少且不够深入。本试验通过人工模拟铅重度污染土壤,通过投加不同浓度的 nHAP,探讨 nHAP 钝化修复土壤铅污染能力和特点,为土壤铅污染的修复提供有益的理论支持和试验。

1 材料与amp;方法

1.1 样品的准备

供试土壤来自菜地,土壤 pH 值 6.85,有机质含量 3.85%,总铅含量 84.2 mg/kg,有效铅含量 1.24 mg/kg。将土壤风干,过 10 mm 筛,将过筛后的土壤统一施 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,设 3 个铅处理组, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度分别是 0、500、1 000 mg/kg 土壤。每个铅处理组分别施 nHAP(购自南京埃普瑞公司,颗粒直径 < 60 nm) 0.5、10、20、30 g/kg 土壤,每个处理进行 4 次重复。每盆装土 2 kg,试验时间为 2 个月,试验结束后采集土

收稿日期:2013-09-01

基金项目:国家级星火计划(编号:2012GA780051)。

作者简介:李张伟(1980—),男,广东潮州人,硕士,讲师,主要研究方向为农业环境科学。E-mail:99094001@163.com。

[10] 王 华. 沙冬青与根瘤菌和丛枝菌根真菌(AMF)共生关系影响因素的研究[D]. 北京:北京林业大学,2008.

[11] 张永芳,卫秋慧,王润梅,等. 外源赤霉素对盐胁迫下谷子种子萌发的影响[J]. 作物杂志,2012(6):139-140.

[12] 温福平,张 檀,张朝晖,等. 赤霉素对盐胁迫抑制水稻种子萌发的缓解作用的蛋白质组分析[J]. 作物学报,2009,35(3):483-489.

[13] 薛志忠,吴新海. 赤霉素对盐胁迫下番茄种子萌发特性的影响[J]. 北方园艺,2011(15):59-61.

[14] Attree S M, Fowke L C. Embryogeny of gymnosperms: advances in synthetic seed technology of conifers[J]. Plant Cell, Tissue and Organ Culture, 1993, 35(1):1-35.

[15] 麦苗苗,石大兴,王米力,等. PEG 处理对连香树种子萌发与芽苗生长的影响[J]. 林业科学,2009,45(10):94-99.

[16] 段慧荣,李 毅,马彦军. PEG 胁迫对沙冬青种子萌发过程的影响[J]. 水土保持研究,2011,18(3):221-225.

[17] 于 军,焦培培. 聚乙二醇(PEG6000)模拟干旱胁迫抑制矮沙冬青种子的萌发[J]. 基因组学与应用生物学,2010,29(2):355-360.

[18] 焦树英,李永强,沙依拉·沙尔合提,等. 干旱胁迫对 3 种狼尾

草种子萌发和幼苗生长的影响[J]. 西北植物学报,2009,29(2):308-313.

[19] 邱鹏飞,何炎红,田有亮. 赤霉素浸种对沙冬青种子萌发的影响[J]. 现代农业科技,2010(3):221-222,225.

[20] 张海波,刘 彭,刘立鸿,等. 新疆短命植物小拟南芥(*Arabidopsis pumila*)种子萌发特性及其生态适应性[J]. 生态学报,2007,27(10):4310-4316.

[21] 杨成华,李贵远,邓伦秀,等. 贵州百里杜鹃保护区的杜鹃属植物种类及其观赏特性研究[J]. 西部林业科学,2006,35(4):14-18,39.

[22] 王汝昌,陈 训,黄家勇,等. 贵州百里杜鹃景区最主要杜鹃花种的开花习性与花期规律研究[J]. 贵州林业科技,2010,38(2):20-23,57.

[23] 陈 文,马瑞君,王桔红. 盐和 PEG 模拟干旱胁迫对沙米种子萌发及幼苗生长的影响[J]. 干旱地区农业研究,2012,30(4):113-119.

[24] 尹喜昌,汪献芳,金 莉,等. 赤霉素对盐胁迫下水稻种子发芽及幼苗生长的影响[J]. 安徽农业科学,2009,37(14):6389-6390,6447.

壤样品,室温下风干,过 100 mm 筛,过筛后装入聚乙烯塑料袋中,贴好标签放于干燥处。

1.2 土壤中重金属铅及化学形态的测定

1.2.1 土壤重金属元素总量的测定 采用 HNO_3 、 HClO_4 、 HF 三酸联合消化,并用原子分光光度法测定。准确称取 0.300 0 g 土壤样品于聚四氟乙烯烧杯中,分数次加 HNO_3 10 mL,待剧烈反应后,移至电热板上,加热至近干,冷却,加氢氟酸 5 mL,煮沸 10 min,加入高氯酸 2 mL 蒸至近干,残渣为灰白色,冷却,加入适量 1% HNO_3 温热溶解,转移至 50 mL 容量瓶,加 1% HNO_3 至刻度,摇匀,立即转移至聚乙烯瓶中贮存备用。

1.2.2 土壤中 4 种化学形态铅的提取 取 1.000 0 g 样品,采取 BCR (the community bureau of reference) 连续提取法分离土壤中重金属的各种化学形态,具体方法参考文献[1]。

1.3 土壤 pH 测定

准确称取已过筛的土壤 5.000 g,放入烧杯中,加入 12 mL 的蒸馏水,室温下振荡 30 min,取出用 pH S22 型酸度计测定 pH 值。

2 结果与分析

2.1 nHAP 对铅污染土壤 pH 值的影响

从表 1 中可以看出,加入一定量的铅可以降低土壤中的 pH 值。当未加入 nHAP 和外源铅时,土壤中的 pH 值为 6.85,当加入 500 mg/kg 铅时,土壤 pH 降到 6.70,加入 1 000 mg/kg 铅时,土壤 pH 进一步降到 6.62。这是因为加入外源的铅后,铅水解生成大量的 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 等化合物,因此造成土壤中 H^+ 离子浓度增高,pH 值下降。而加入 nHAP 后,土壤中的 pH 明显上升。这是因为 nHAP 首先在土壤溶液中溶解,并释放出磷酸根离子,而磷酸根离子与溶液中的 Pb^{2+} 作用,铅生成溶解度很低的磷酸盐,从而达到固定 Pb^{2+} 的目的。随着磷灰石的溶解沉淀, Pb^{2+} 逐渐取代了磷灰石中 Ca^{2+} 的位置^[2],其反应式为: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 14\text{H}^+ = 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ (溶解过程); $10\text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 14\text{H}^+$ (沉淀过程)。

表 1 施加不同浓度 nHAP 对铅污染土壤 pH 值的影响

nHAP 施用量 (mg/kg)	土壤 pH 值		
	无 Pb 处理	500 mg/kg Pb 处理	1 000 mg/kg Pb 处理
0	6.85	6.70	6.62
5	6.92	7.12	7.09
10	7.08	7.09	7.15
20	7.20	7.24	7.30
30	7.23	7.30	7.34

正是由于 nHAP 在溶解的过程中消耗了大量的 H^+ ,因此 nHAP 在酸性或者中性的土壤中能较好地与 Pb^{2+} 结合,使土壤中大量游离的 Pb^{2+} 和可交换态的铅生成大量的难溶羟基磷酸铅,从而降低了土壤中铅的移动性和生物有效性。

2.2 土壤的重金属 Pb 赋存形态分布

BCR 法是欧盟在 20 世纪 90 年代初期对 Tessier 法进行改良之后建立的一种土壤重金属连续提取方法,它具有准确性高、操作简单等优点,目前得到广泛的运用。根据 BCR 法

的理论,土壤中重金属存在的形态主要以酸可溶解态、可还原态、可氧化态及残渣态 4 种化学形态为主。其中,酸可溶解态为可交换态和碳酸盐结合态的重金属化学形态。酸可溶解态是生物有效性最强的重金属化学形态,常常用于判断土壤中重金属的生物活性。可还原态主要以 Fe-Mn 氧化物结合物形态为主。Fe-Mn 氧化物结合物形态就是重金属与 Fe-Mn 氧化物结合包裹于 Fe-Mn 结核表面,或者本身就成为氢氧化物沉淀的部分,它们属于较强的离子键结合的化学形态,当环境中的氧化-还原电位降低或缺氧时,才可能造成二次污染。可氧化态主要以有机结合物形态为主,有机结合物形态是使土壤中各种有机物与土壤中的重金属整合而成的。残渣态是一般存在原生和次生矿物等土壤的晶格中的重金属形态,是自然地质的风化的结果,它的生物有效性最低。

从表 2 中可以看出,在铅污染的土壤中加入 nHAP 可以降低酸可溶解态、可还原态和可氧化态铅含量,但还会增加残渣态铅的含量。例如,在铅处理水平为 500 mg/kg 的情况下,投加 nHAP 后,土壤中铅的酸可溶解态、可还原态和可氧化态含量均明显降低,残渣态铅含量则显著提高。与没有投加 nHAP 的土壤相比,在 nHAP 投加量分别为 5、10、20、30 g/kg 时,酸可溶解态铅含量分别降低了 34.91%、53.62%、62.34%、74.81%,可还原态铅含量分别降低了 10.47%、29.18%、62.34%、74.81%,可氧化态铅分别降低了 5.52%、22.10%、22.10%、71.82%,残渣态铅则分别增加了 4.48%、14.89%、16.75%、18.22%。而在铅处理水平为 1 000 mg/kg 时,投加 nHAP 后,土壤中铅的酸可溶解态、可还原态和可氧化态含量同样明显降低,残渣态铅含量则显著提高。与没有投加 nHAP 的土壤相比,在 nHAP 投加量为 5、10、20、30 g/kg 时,酸可溶解态铅含量分别降低了 54.30%、72.40%、76.47%、83.12%,可还原态铅含量分别降低了 40.38%、71.20%、73.33%、82.57%,可氧化态铅分别降低了 17.46%、30.92%、34.91%、46.93%,残渣态铅则分别增加了 13.33%、18.29%、16.39%、20.62%。试验结果表明,经过 nHAP 的处理后,土壤中部分铅的酸可溶解态、可还原态、可氧化态等生物有效性较高的化学形态转化为生物有效性较低残渣态,从而使土壤中残渣态铅的含量不断增加,并且转化效率随着 nHAP 投加浓度的增加而增多。

2.3 各形态铅含量占总铅含量的比例分析

表 3 显示的是土壤中各种形态铅含量占铅总量的比例。由表 3 可以看出,铅污染土壤中,随着 nHAP 加入浓度的增加,酸可溶解态铅、可还原态铅和可氧化态铅占土壤总铅的含量不断下降,而残渣态铅则随着 nHAP 加入浓度的增加而增加。例如,在铅处理水平为 500 mg/kg 时,土壤中酸可溶解态铅占总铅量的比例由未加入 nHAP 时的 1.72% 降低到加入 30 mg/kg nHAP 时的 0.44%;可还原态铅的比例则由 13.50% 降低到 3.45%;可氧化态铅的比例由 6.10% 降低到 1.74%。这 3 种形态铅占总铅的比例都是随着 nHAP 投加量的增加而降低的。而残渣态铅占总铅的比例则由未加入 nHAP 时的 78.68% 增加到加入 30 mg/kg nHAP 时的 94.37%。在铅处理水平为 1 000 mg/kg 时,酸可溶解态铅占总铅量的比例由未加入 nHAP 时的 3.77% 降低到加入 30 mg/kg nHAP 时的 0.67%;可还原态铅的比例则由 16.03%

表2 施加不同浓度的 nHAP 对铅污染土壤中铅化学形态分布的影响

化学形态	nHAP 施用量 (mg/kg)	Pb 含量 (mg/kg)		
		无 Pb 处理	500 mg/kg Pb 处理	1 000 mg/kg Pb 处理
酸可提取态	0	1.24 ± 0.38	10.41 ± 2.36	45.10 ± 3.54
	5	0.84 ± 0.17	6.77 ± 0.23	20.61 ± 9.17
	10	0.73 ± 0.20	4.83 ± 0.58	12.45 ± 3.33
	20	0.63 ± 0.05	3.92 ± 0.51	10.61 ± 2.54
	30	0.42 ± 0.10	2.62 ± 0.06	7.61 ± 1.06
可还原态	0	2.20 ± 0.08	81.84 ± 7.36	192.04 ± 23.64
	5	2.04 ± 0.12	73.27 ± 5.14	114.49 ± 21.30
	10	1.74 ± 0.13	57.96 ± 5.68	55.31 ± 7.69
	20	1.54 ± 0.08	30.82 ± 1.87	51.22 ± 3.32
	30	1.24 ± 0.01	20.61 ± 1.94	33.47 ± 2.54
可氧化态	0	1.84 ± 0.19	36.94 ± 6.35	81.84 ± 13.02
	5	1.54 ± 0.07	34.90 ± 1.54	67.55 ± 11.11
	10	1.20 ± 0.05	28.78 ± 8.69	56.53 ± 8.71
	20	0.90 ± 0.01	28.78 ± 2.35	53.27 ± 5.78
	30	0.70 ± 0.03	10.41 ± 2.00	41.22 ± 9.65
残渣态	0	65.33 ± 4.73	476.79 ± 25.36	878.78 ± 24.68
	5	68.67 ± 3.99	498.17 ± 17.98	995.93 ± 15.32
	10	69.00 ± 10.72	547.79 ± 24.37	1039.51 ± 35.55
	20	76.17 ± 8.10	556.67 ± 34.69	1022.79 ± 69.28
	30	81.50 ± 3.45	563.67 ± 26.58	1059.96 ± 25.36

表3 不同浓度 nHAP 处理的铅污染土壤中 4 种化学形态铅占土壤总铅含量的比例

化学形态	nHAP 施用量 (mg/kg)	不同形态铅占土壤总铅含量的比例 (%)		
		无 Pb 处理	500 mg/kg Pb 处理	1 000 mg/kg Pb 处理
酸可提取态	0	1.76	1.72	3.77
	5	1.15	1.10	1.72
	10	1.00	0.76	1.07
	20	0.79	0.63	0.93
	30	0.50	0.44	0.67
可还原态	0	3.12	13.50	16.03
	5	2.80	11.95	9.55
	10	2.40	9.07	4.75
	20	1.95	4.97	4.50
	30	1.48	3.45	2.93
可氧化态	0	2.60	6.10	6.83
	5	2.10	5.69	5.64
	10	1.66	4.50	4.86
	20	1.14	4.64	4.68
	30	0.84	1.74	3.61
残渣态	0	92.52	78.68	73.37
	5	93.95	81.25	83.09
	10	94.94	85.68	89.32
	20	96.11	89.76	89.88
	30	97.18	94.37	92.79

降低到 2.93%；可氧化态铅的比例由 6.83% 降低到 3.61%。这 3 种形态铅占总铅量的比例都是随着 nHAP 投加量的增加而降低。而残渣态铅占总铅的比例则由未加入 nHAP 时的 73.37% 增加到加入 30 mg/kg nHAP 时的 92.79%。同样说明经过 nHAP 的处理后,土壤中部分铅的酸可溶解态、可还原

态、可氧化态转化为残渣态。

羟基磷灰石具有钝化土壤中铅的作用,能将土壤中生物有效性高的铅化学形态转化为生物有效性低的铅化学形态,从而达到降低土壤中铅的移动性和生物可利用性的目的^[3-4]。纳米羟基磷灰石是指颗粒直径达到纳米级别(0~100 nm)的羟基磷灰石。纳米羟基磷灰石相对普通粒径的磷灰石,具有比表面积大、颗粒表面化学活性活泼等特征,所以表现出不同于普通粒径磷灰石的性质。目前国内外,对纳米羟基磷灰石应用于土壤重金属铅的钝化方面的研究还比较少,本试验采用颗粒平均直径为 60 nm 的纳米羟基磷灰石钝化高浓度铅污染土壤,探讨了纳米羟基磷灰石对土壤中高浓度铅的钝化修复作用。结果显示,nHAP 能明显提高铅污染土壤的 pH 值,并且能有效地将土壤中部分生物有效性高的铅的化学形态(酸可溶解态、可还原态和可氧化态)转化为生物有效性低的铅化学形态(残渣态),从而达到钝化土壤中铅的作用。因此,纳米羟基磷灰石由于具有高效、低价、低污染等特征在土壤重金属污染的修复中起重要作用。

参考文献:

- [1] Li P, Wang X X, Zhang T L, et al. Effects of several amendments on rice growth and uptake of copper and cadmium from a contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(4): 449-455.
- [2] 龙梅, 胡锋, 李辉信, 等. 低成本含磷材料修复环境重金属污染的研究进展 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(7): 1-10.
- [3] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 134(1/3): 74-79.
- [4] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 磷对降低土壤中铅的生物有效性的 X-衍射及电镜分析 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(6): 924-929.