

基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石 对污染土壤重金属的固定

陈杰华^{1,2}, 王玉军², 王汉卫², 周东美², 杨剑虹¹

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008)

摘要:通过室内培养试验,研究了纳米羟基磷灰石对土壤重金属的固定和修复,并通过毒性溶出试验 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)对固定效果进行了评价。结果表明,纳米羟基磷灰石的施入显著降低了土壤中 Cu 和 Zn 的生物有效性,而且土壤中 Cu 和 Zn 有效态的含量与纳米羟基磷灰石的施用量呈显著负相关。其主要原因为纳米羟基磷灰石的水解释放大量 OH⁻离子,导致土壤 pH 增加;此外纳米羟基磷灰石吸附固定重金属进而降低了土壤中重金属的有效性。包施不如同等材料用量混施的钝化效果好,且所用时间较长,但包施具有将所施材料和被吸附重金属移出土壤体系的优点。

关键词:重金属;纳米羟基磷灰石;TCLP;包释

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)04-0645-04

Assessment of Remediation of Soil Heavy Metals with Nano-particle Hydroxyapatite by Toxicity Characteristic Leaching Procedure

CHEN Jie-hua^{1,2}, WANG Yu-jun², WANG Han-wei², ZHOU Dong-mei², YANG Jian-hong¹

(1.College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Sciences, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract:Assessment of remediation of soil heavy metals with nano-particle hydroxyapatite was studied by Toxicity Characteristic Leaching Procedure by cultivation experiment. The results indicated that nano-particle hydroxyapatite significantly reduced the bioavailability of soil Cu and Zn, compared with the control. The more nano-particle hydroxyapatite added, the more the increasing equilibrium time, and the more the decreased bioavailability of soil Cu and Zn, since soil pH was significantly increased after the addition of nano-particle hydroxyapatite, and heavy metals could adsorb on nano-particle hydroxyapatite. The treatment of packet application was not better than mixed application and needed more time for equilibrium, but it could be fetched out from soil easily.

Keywords:heavy metal; nano hydroxyapatite; TCLP; packet application

羟基磷灰石是脊椎动物牙齿和骨头等硬组织重要组成部分,由于其具有特殊的晶体化学特征,使得它对多种金属阳离子具有广泛的容纳性和吸附固定作用,同时由于它与环境具有良好协调性,不易造成二次污染,已成为一种新型的环境功能矿物材料。人

们在利用合成羟基磷灰石(HAP)去除重金属离子方面进行了探索^[1-3]。近年来,国内外不少学者对羟基磷灰石的新型合成方法和改性方法,以及其在环境污染治理中应用进行了积极的探索^[4-6]。但已有研究绝大部分都是针对水环境中重金属污染治理的机理及应用研究,关于运用羟基磷灰石治理重金属污染土壤的研究较少^[7]。同时尚未见有关羟基磷灰石施入污染土壤后对土壤中重金属有效含量的影响研究的报道,而纳米羟基磷灰石在土壤污染修复中的应用研究更少^[8]。本文通过室内培养试验,研究了纳米羟基磷灰石对土壤

收稿日期:2008-10-27

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(2007CB936604)

作者简介:陈杰华(1984—),女,硕士研究生,主要从事环境污染控制研究。E-mail:chenjiehua519@163.com

责任作者:周东美 E-mail:dmzhou@issas.ac.cn

重金属的固定和修复,并通过毒性溶出试验 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)对修复效果进行了评价,这将为纳米羟基磷灰石在土壤重金属污染修复方面的应用提供技术支持。

1 材料和方法

1.1 供试土壤与供试材料

供试土壤分别为采自江西贵溪的重金属污染水稻土和采自江苏九华的重金属污染土壤。二种供试土壤(贵溪、九华)的 pH 与重金属总量列于下表,土壤基本理化性质按常规方法测定^[9]。纳米羟基磷灰石购于南京埃普瑞纳米材料有限公司。其粒径为 20 nm,纯度为 98%。

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Some characteristics of the tested soils

土壤	pH (土水比 1:2.5)	Cu 总量/mg·kg ⁻¹	Zn 总量/mg·kg ⁻¹
贵溪	4.8	547	70.4
九华	6.9	525	231

1.2 试验设计

称取过 1 mm 孔径筛的风干土样与供试材料共 100 g 置于烧杯中,按 0%、1%、3%和 5%的比例混合施入纳米羟基磷灰石,另外以 5%的比例包释施入供试材料。包施是用 300 目尼龙布烙制成盛放材料的布包,每个装入 1 g 材料,按试验浓度设计的操作要求,在土壤中均匀加入适量的料包。考虑到作物正常生长的墒情范围,按相对含水量的 80%浇水,置于(25±1)℃恒温箱中,分别于确定的时间取样待测,每次各处理取 3 个重复。

1.3 土壤重金属有效态分析

土壤中重金属有效含量采用 TCLP 提取液提取测定^[10]。TCLP 法是根据土壤酸碱度和缓冲量的不同而制定出的 2 种不同 pH 的缓冲液作为提取液。当土壤 pH 小于 5 时,加入试剂 I [5.7 mL 冰醋酸于 500 mL 蒸馏水中,再加入 64.3 mL 1 mol·L⁻¹ NaOH,用蒸馏水定容至 1 L,保证试剂 pH 值在(4.93±0.05)];当土壤 pH 大于 5 时,加入试剂 II [5.7 mL 冰醋酸于蒸馏水中,定容至 1 L,保证试剂 II 的 pH 值在(2.88±0.05)],缓冲液的 pH 用 1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 1 mol·L⁻¹ NaOH 来调节,缓冲液的用量与土壤称样量的比例是 20:1。提取液在常温下振荡(18±2)h,离心,滤液用 0.2 μm 滤膜过滤,再用 1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 调节提取液 pH 至 2,以便长时间保存。待测液中的重金属浓度用

火焰原子吸收分光光度计法测定。

试验过程中所用试剂均为分析纯,所用器皿用 2 mol·L⁻¹ 的硝酸清洗,并用去离子水清洗 3 遍,然后在通风橱内晾干。

2 结果与分析

2.1 施用羟基磷灰石后对土壤 pH 的影响

土壤 pH 是影响重金属有效态的一个重要因素,纳米羟基磷灰石的施入显著影响着土壤 pH,见表 2。通过 60 d 的土壤培养,供试土壤 pH 均有不同程度的升高。对贵溪污染土壤而言,1%、3%和 5%水平的纳米羟基磷灰石的施入导致土壤 pH 分别增加了 0.5、1.1 和 1.3 个单位;而在九华污染土壤中,土壤 pH 变化较小,分别增加了 0.2、0.3 和 0.3 个单位。包施 5% 纳米羟基磷灰石使贵溪污染土壤 pH 增加了 1.7 个单位,而对九华土壤 pH 影响较小。土壤 pH 升高主要是由于纳米羟基磷灰石发生水解释放出 PO₄³⁻,PO₄³⁻进一步转化为 HPO₄²⁻和 H₂PO₄⁻,释放出大量的 OH⁻,使土壤 pH 增加。

表 2 供试土壤的 pH 变化

Table 2 Change of soil pH after cultivation with nano-partilce hydroxyapatite

土壤	CK	HAP1%	HAP3%	HAP5%	HAP5% (包释)
贵溪	3.8	4.3	4.9	5.1	5.5
九华	6.6	6.8	6.9	6.9	7.1

2.2 施用羟基磷灰石后对土壤重金属有效态含量的影响

2.2.1 施用羟基磷灰石对 pH<5 的污染土壤重金属有效态含量的影响

表 3 和表 4 描述了添加供试材料后对两种土壤有效态 Cu 和 Zn 含量的影响。试验结果显示,在 pH<5 的重金属污染土壤中加入羟基磷灰石后,土壤中 Cu、Zn 的有效含量显著降低。当培养进行到 60 d 时,1%、3%和 5%水平的纳米羟基磷灰石的施入,有效态 Cu 含量分别较对照处理显著降低了 34.1%、60.2%、74.2%,而土壤中有效态 Zn 含量分别降低了 47.0%、78.7%和 92.9%;而包施效果不如混施效果明显,5%的纳米羟基磷灰石包施处理分别使土壤有效态 Cu 和 Zn 含量降低了 51.2%和 79.1%。但包施处理可将材料包在尼龙布包中施放,纳米羟基磷灰石没有进入土壤体系,不改变土壤的结构组成,而且能将吸附的重金属随着包体的取出而带出土壤体系,是一种有效

表 3 培养期间贵溪土壤 Cu 和 Zn 有效态含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 3 Bioavailability of Guixi soil Cu and Zn during the cultivation experiments($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

处理	时间/d	CK	HAP1%	HAP3%	HAP5%	HAP5%/(包释)
Cu	7	99.5±0.7a	70.8±0.4b	46.8±0.2c	33.2±0.1d	98.0±0.4e
	30	100±1.0a	71.1±0.7b	47.2±0.2c	35.7±0.7d	78.7±1.4e
	60	82.7±1.3a	54.5±0.4b	32.9±0.1c	21.3±0.1d	40.3±0.6e
Zn	7	6.88±0.2a	4.16±0.0b	2.64±0.1c	1.11±0.1d	6.70±0.5a
	30	9.07±0.2a	6.35±0.0b	4.33±0.1c	2.28±0.0d	5.58±0.1b
	60	7.56±0.0a	4.01±0.1b	1.61±0.2c	0.54±0.1d	1.58±0.1c

注:统计分析使用 SPSS 11.0, Duncan 分析法, 多重比较时以相同培养时间不同处理之间进行比较, 不同小写字母表示在 $P<0.05$ 水平上差异显著, 下同。

表 4 培养期间九华土壤 Cu 和 Zn 有效含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 4 Bioavailability of Jiuhua soil Cu and Zn during the cultivation experiments($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

处理	时间/d	CK	HAP1%	HAP3%	HAP5%	HAP5%/(包释)
Cu	7	17.8±0.6a	14.6±0.2b	12.2±0.8c	11.5±0.1c	16.8±0.1a
	30	20.8±0.3a	19.8±1.5a	17.3±0.4b	15.6±0.2b	20.8±0.7a
	60	14.0±0.5a	12.5±0.0b	11.4±0.0c	9.7±0.2d	19.3±0.4e
Zn	7	22.2±0.4a	19.1±0.3b	16.1±1.7c	11.6±0.2d	22.7±0.5a
	30	22.4±0.2a	20.2±0.2b	15.2±0.5c	13.0±0.5d	22.3±0.5a
	60	21.9±0.5a	19.3±0.4b	15.3±0.3c	11.1±0.3d	20.3±0.5b

的施用方式。

羟基磷灰石混施水平为 5% 的处理第 60 d 时的土壤重金属 Cu、Zn 有效含量分别为 0%、1%、3% 混释施用水平有效含量的 26%、39%、65% 和 7%、13%、34%。由此可以看出, 随着羟基磷灰石施用量的增加, 土壤中 Cu、Zn 有效含量随之降低。当加入羟基磷灰石后的土壤培养进行到第 60 d 时, 各施用水平下的土壤 Cu、Zn 有效含量分别为第 7 d 时的有效含量的 77%、70%、64%、41% 和 96%、61%、49%、24%。由此可见, 随着加入羟基磷灰石后培养时间的增加, 土壤中 Cu、Zn 含量呈下降趋势。土壤重金属有效态含量降低是纳米羟基磷灰石的施入增加了土壤 pH, 此外土壤中施入羟基磷灰石(HAP)能有效增加土壤的吸附性能和吸附亲和力, 其原因: (1) 羟基磷灰石通过溶解作用释放出 PO_4^{3-} , 而 PO_4^{3-} 等阴离子电性的增加导致对阳离子的吸附加大; (2) 阳离子和 PO_4^{3-} 吸附而成为新的阴离子进行共沉淀反应; (3) 与磷灰石矿质表面基团形成络合物; (4) 重金属离子与羟基磷灰石中的 Ca 进行离子交换而吸附在羟基磷灰石表面^[4-6, 8, 11]。

2.2.2 施用羟基磷灰石后对 pH>5 的污染土壤 Cu 和 Zn 有效含量的影响

表 4 描述了九华土壤中添加纳米羟基磷灰石后对土壤中 Cu、Zn 有效态含量的影响。当土壤培养进

行到第 60 天时, 1%、3% 和 5% 水平的纳米羟基磷灰石的施入, 土壤有效态 Cu 含量分别为对照组含量的 90%、82% 和 69%, 而有效态 Zn 含量分别为对照处理的 88%、70% 和 50%。土壤中有有效态 Cu 和 Zn 含量随羟基磷灰石施用量的增加呈降低的趋势, 但处理效果明显不如酸性土壤。

3 结论

在重金属污染土壤中, 施用羟基磷灰石能显著降低土壤中有有效态 Cu 和 Zn 含量。随着羟基磷灰石施用量和培养时间的增加, 土壤中 Cu、Zn 有效含量随之降低。在酸性土壤上使用纳米羟基磷灰石效果明显优于中性土壤, 其主要原因为纳米羟基磷灰石的水解释放大量的 OH^- 离子, 导致土壤 pH 增加; 此外纳米羟基磷灰石能通过吸附固定重金属进而降低土壤重金属的有效性。材料包施有一定效果, 但不如同等材料用量混施的效果好, 且所用时间较长。可是包施具有将所施纳米羟基磷灰石和被吸附的重金属移出土壤体系的优点, 是一种较好的处理重金属污染土壤修复的方法。

参考文献:

- [1] 刘 斌, 寇小丽, 王 奎, 等. 人工合成羟基磷灰石对水溶液中 Pb^{2+} 、

- Cd^{2+} 离子的固定作用[J]. 应用化工, 2005, 34(7): 415–418.
- LIU Bin, KOU Xiao-li, WANG Kui, et al. Action on immobilization of artificial synthesized HAP on Pb^{2+} , Cd^{2+} in solution[J]. *Applied Chemical Industry*, 2005, 34(7): 415–418.
- [2] 齐 勇, 刘 羽, 胥焕岩. 羟基磷灰石吸附水溶液中 Zn^{2+} 影响因素的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(5): 82–85.
- QI Yong, LIU Yu, XU Huan-yan. Factors affecting the adsorption of aqueous zinc on hydroxyapatites[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2006, 7(5): 82–85.
- [3] 韩 松, 冯如彬, 张 杰. 羟基磷灰石对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附动力学研究[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2007, 24(1): 77–79.
- HAN Song, FENG Ru-bin, ZHANG Jie. Adsorption kinetics of copper in aqueous on hydroxyapatite[J]. *Journal of Hebei University of Engineering (Natural Science Edition)*, 2007, 24(1): 77–79.
- [4] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd Pb Zn Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2008, 317: 402–408.
- [5] Chen X, Wright J V, Conca J L, et al. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 624–631.
- [6] Lusvardi G, Malavasi G, Menabue L, et al. Removal of cadmium ion by means of synthetic hydroxyapatite[J]. *Waste Management*, 2002, 22: 853–857.
- [7] Wang K, Xing B. Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate[J]. *Chemosphere*, 2002, 48: 665–670.
- [8] Wang Y J, Chen J H, Cui Y X, et al. Effects of low-molecular-weight organic acids on $\text{Cu}(\text{II})$ adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2–3): 1135–1140.
- [9] 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.
- LU Ru-kun. Analysis method of the soil agriculture chemistry [M]. Beijing: Chinese Agriculture Science Press, 1999.
- [10] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 152–156.
- SUN Ye-fang, XIE Zheng-miao, XU Jian-ming, et al. Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2005, 26(3): 152–156.
- [11] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 添加羟基磷灰石对土壤铅吸附与解吸特性的影响[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 409–412.
- CHEN Shi-bao, ZHU Yong-guan, MA Yi-bing. Effects of hydroxylapatite on the sorption and desorption of lead in various Chinese soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(4): 409–412.