

羟基磷灰石对沉积物中重金属释放特性的影响

王晓丽¹, 王婷², 杜显元², 刘建林², 李鱼²

1. 吉林大学植物科学学院, 吉林 长春 130062; 2. 华北电力大学能源与环境研究中心, 北京 102206

摘要: 以羟基磷灰石掺杂前后模拟重金属污染沉积物为研究对象, 利用混匀释放实验及化学连续萃取法分析沉积物中重金属的释放特征及形态分布特性, 考察了羟基磷灰石对重金属污染沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd 稳定性的影响。结果表明不同来源模拟污染沉积物中松花江沉积物中的重金属最易重新释放, 而伊通河沉积物中的重金属释放量最小; 同时伊通河沉积物中残渣态重金属的比例较其它沉积物高很多, 而可交换态和碳酸盐结合态的重金属比例较其它沉积物低很多, 说明同时进入沉积物中的重金属, 伊通河沉积物中的重金属相对稳定一些。羟基磷灰石的掺杂不同程度降低了沉积物中重金属的释放能力, 促使沉积物中的重金属由较不稳定结合态向较稳定结合态转化, 减小了沉积物中重金属的生物可利用性, 增强了重金属的稳定性。

关键词: 羟基磷灰石; 沉积物; 重金属; 释放; 形态分布

中图分类号: X132

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 06-2071-05

重金属污染是危害最大的水污染问题之一。排入水体中的重金属大部分迅速转移到河湖沉积物中, 重金属污染物滞留、堆积在水体中, 不仅会降低水体的自净能力, 还会成为新的污染源^[1-3]。目前, 水体污染沉积物的评估、处置、处理和恢复已日益成为世界上水环境净化的难题。在我国, 河流、湖泊、海湾的污染沉积物巨量积累, 沉积物的污染和处置也是本世纪的重大难题^[4,5]。

固定化技术是一种有效的针对重金属污染介质(如土壤、沉积物等)的原位处理技术, 其作用原理是改变污染介质中重金属的存在状态, 降低其活性, 减小毒性。应用固定化技术修复重金属污染介质的相关研究中, 羟基磷灰石是一种作用效果较好的固定剂, 主要作用原理为生成溶解性很小的 $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (M 可以是 Cu、Zn、Pb 或 Cd 等二价金属离子)^[6]。由于过多水的存在, 其应用到重金属污染沉积物的原位处理难度较大, 一般均需要将待处理河流或湖泊的上覆水抽走再进行原位固定化修复^[7]。本研究的目的是在模拟水环境条件下, 考察羟基磷灰石掺杂前后模拟污染沉积物中重金属的释放特征及形态分布特性, 以进一步明确羟基磷灰石对重金属污染沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd 原位固定化修复的可行性。

1 实验部分

1.1 实验材料

羟基磷灰石 ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) 购于桂林红星生物科技有限公司。

1.2 研究方法

1.2.1 模拟污染沉积物样品的制备

分别以松花江采集的沉积物、生物膜及南湖和伊通河采集的沉积物为研究对象。称取 2 kg 沉积物样品, 按 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的比例掺杂重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd, 则重金属的总掺杂比例为 $0.08 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 加水搅拌混匀, 保持 60% 的水分 60 d。然后自然挥发水分, 阴凉处风干沉积物样品, 研磨过筛待用。

1.2.2 重金属释放实验

羟基磷灰石固定重金属时主要是生成了 $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (M 表示二价金属离子, 如 Cu、Zn、Pb、Cd 等), 根据理论计算羟基磷灰石中的磷和重金属摩尔比为 3:5 时将会产生较好的固定化效果^[6]。考虑到沉积物组成的复杂性, 按理论掺杂比的 2 倍量, 即磷和重金属摩尔比为 6:5 掺杂羟基磷灰石。

羟基磷灰石掺杂后, 1:10 添加二次水, 磁力搅拌器搅拌, 进行混匀释放实验。混匀搅拌过程中, 分别于 20 min、60 min、120 min、150 min、180 min、6 h、9 h、12 h、24 h、36 h、48 h、60 h、72 h、96 h、5 d、6 d、7 d 等时间取样 15 mL, 离心, 取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜用于测定 Cu、Zn、Pb、Cd 的含量。重金属释放过程中, 保持泥水比不变, 7 天后停止采集液体样品, 悬浊液继续搅拌挥发水分, 风干后分析。掺杂羟基磷灰石前后的松花江沉积物、松花江生物膜、南湖沉积物、伊通河沉积物分别记作 PSS0、PSB0、PNS0、PYS0 和 PSS、PSB、PNS、PYS。

1.2.3 重金属形态分析

利用 Tessier 连续萃取法分析模拟重金属污染

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (2004CB418501)

作者简介: 王晓丽 (1980 年生), 女, 讲师, 博士, 从事环境污染与控制研究。E-mail: wang_xl@jlu.edu.cn

收稿日期: 2009-09-27

沉积物中重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 的形态分布情况^[8]。萃取分离时, 沉积物的量控制在 0.5 g 左右。每步萃取完成后, 用二次去离子水洗涤残渣一次, 并与萃取液合并定容至 100 mL。萃取后用火焰原子吸收法 (FAAS) 测定萃取液中的 Cu、Zn、Pb 和 Cd。

2 结果与讨论

2.1 模拟污染沉积物中重金属的解吸规律

模拟重金属污染沉积物中 Cu 的释放规律如图 1 所示, 等量的 Cu 同时加入到不同来源沉积物中, 一定时间后其释放的量存在较大差异。松花江沉积物中的 Cu 最易重新释放进入溶液中, 而伊通河沉积物中 Cu 的释放量最低, 仅相当于松花江沉积物中释放量的 1/20, 但伊通河沉积物与松花江沉积物中 Cu 的释放量随时间的变化规律相似, 即随着时间的延长, Cu 的释放量变化不大; 松花江生物膜与南湖沉积物中 Cu 的释放量相当, 且随解吸时间的延长, 最初释放进入溶液中的 Cu 又重新吸附到沉积物颗粒上, 当释放实验进行 7 天时, Cu 的释放量仅相当于最初释放量的 1/2。羟基磷灰石的掺杂不同程度上促进了沉积物中 Cu 的稳定性, Cu 的释放较对比样品低很多。羟基磷灰石固定松花江模拟污染沉积物中 Cu 的能力最明显, 当释放实验进行到第 7 天时, 掺杂羟基磷灰石的沉积物中 Cu 的释放量不到未掺杂羟基磷灰石的沉积物释放量的一半; 羟基磷灰石对南湖模拟污染沉积物中 Cu 的固定作用也比较明显, 沉积物中 Cu 的释放量减少了近一半; 对于松花江生物膜来说, 羟基磷灰石的掺杂先是促进了 Cu 的释放 (2 d), 但随着反应时间的延长, 最终还是抑制了 Cu 的释放, 增强了沉积物固定 Cu 的能力; 而伊通河模拟污染沉积物中的 Cu 在有无羟基磷灰石掺杂的情况下其释放量相近, 且远远小于其它模拟污染沉积物中 Cu 的释放。

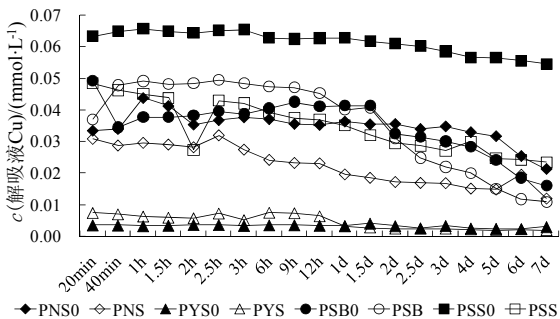


图 1 模拟重金属污染沉积物中 Cu 的释放
Fig.1 Releasing characteristics of Cu in the simulated-pollution sediments

模拟污染沉积物中 Zn 的释放规律与 Cu 存在一定差异 (图 2)。不同沉积物中 Zn 的释放量大小顺序依次是: 松花江沉积物 ≥ 南湖沉积物 > 松花江

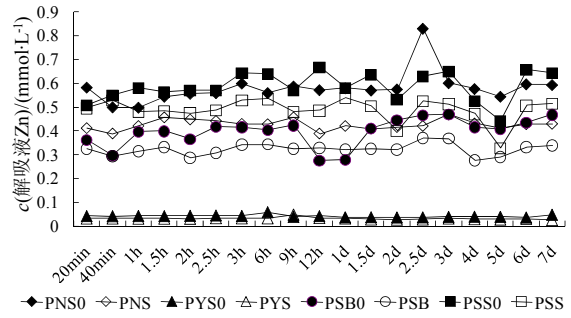


图 2 模拟重金属污染沉积物中 Zn 的释放
Fig.2 Releasing characteristics of Zn in the simulated-pollution sediments

生物膜 >> 伊通河沉积物。沉积物 (生物膜) 中 Zn 的释放随时间变化不大, 释放曲线几乎为一平行于 X 轴的直线。羟基磷灰石的掺杂增强了沉积物 (生物膜) 中 Zn 的固定能力, 且其对不同来源模拟污染沉积物中 Zn 固定化程度相似。与 Cu 的释放规律相似之处为伊通河沉积物中 Zn 的释放量远远小于其它沉积物中 Zn 的释放, 与其它沉积物相差约 1 个数量级。

模拟重金属污染沉积物中 Pb 的释放规律 (图 3) 与 Cu 相似, 即随着时间的延长, Pb 的释放量逐渐降低。不同来源模拟污染沉积物中, 松花江沉积物中 Pb 的释放量最高, 伊通河沉积物 Pb 的释放量最低。羟基磷灰石的掺杂抑制了沉积物中 Pb 的释放, 增强了沉积物中 Pb 的稳定性, 松花江沉积物中羟基磷灰石固定 Pb 的能力最明显, 其次是南湖模拟重金属污染沉积物, 而松花江生物膜及伊通河沉积物中羟基磷灰石的掺杂对 Pb 的固定几乎无作用。

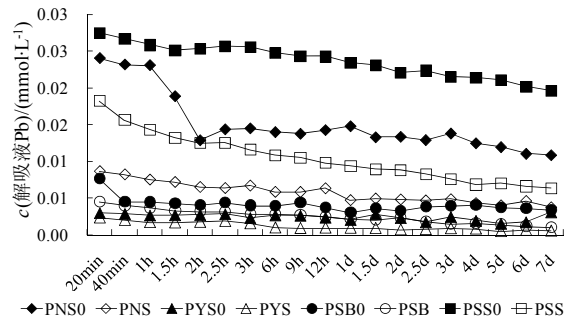


图 3 模拟重金属污染沉积物中 Pb 的释放
Fig.3 Releasing characteristics of Pb in the simulated-pollution sediments

模拟重金属污染沉积物中 Cd 的释放规律 (图 4) 与 Zn 相似, 即随着时间的延长, Cd 的释放量变化不大, 且不同来源模拟污染沉积物中, 松花江沉积物中 Cd 的释放量仍然最高, 其次是南湖沉积物、松花江生物膜和伊通河沉积物。但上述沉积物间 Cd 的释放量间的差异较 Zn 明显得多, 最大释放量 (松花江沉积物) 约是最小释放量 (伊通河沉积物) 的 2 倍。羟基磷灰石的掺杂同样抑制了沉积物 (生物

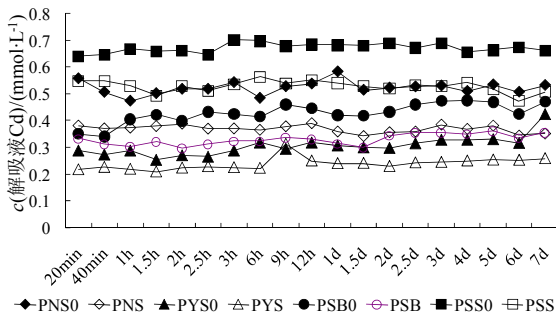


图4 模拟重金属污染沉积物中Cd的释放
Fig. 4 Releasing characteristics of Cd in the simulated-pollution sediments

膜)中Cd的释放,促进了沉积物中Cd的稳定性,且不同沉积物(生物膜)中羟基磷灰石的作用程度相当。

综上所述,等量的重金属同时进入沉积物后,松花江沉积物中的重金属最易重新释放,而伊通河沉积物中的重金属释放量相对最小,说明松花江沉积物中的重金属生物可利用性最高,而伊通河沉积物中的则最低。同一沉积物中不同重金属释放量的大小依次是: Cd ≥ Zn >> Cu ≥ Pb,说明同时进入沉积物中的重金属中Cd、Zn的生物可利用性高、不稳定。羟基磷灰石的掺杂不同程度增强了沉积物中重金属的稳定性,减小了沉积物中重金属的生物可利用性。

2.2 模拟污染沉积物中重金属的形态分布

释放实验结束后沉积物中Cu的形态分布结果见图5。沉积物中的Cu主要以碳酸盐结合态为主(>30%),其次是铁/锰氧化物结合态和有机硫化物结合态,其中松花江沉积物中铁/锰氧化物结合态的Cu比有机硫化物结合态的Cu高出近7%,而其它三种沉积物中有机硫化物结合态的Cu较铁/锰氧化物结合态高出5%~7%。松花江沉积物、生物膜及南湖沉积物中残渣态的Cu所占比例接近(4.5%左右),伊通河沉积物中残渣态Cu的比例则较高(17%)。掺杂羟基磷灰石后,沉积物中残渣态的Cu

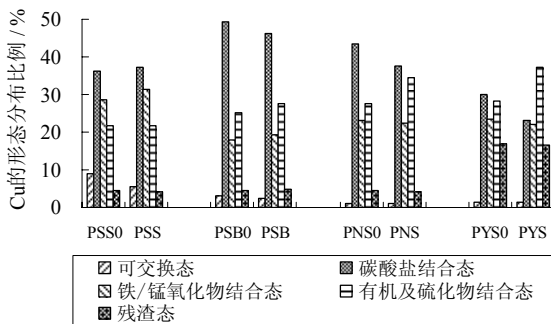


图5 释放实验后模拟污染沉积物中Cu的形态分布

Fig. 5 Species distribution characteristics of Cu in the simulated-pollution sediments after the releasing experiment

几乎无变化,而其它四种结合态的Cu相互之间发生了不同程度的转化。松花江沉积物中Cu形态变化较小,只有3.5%的可交换态的Cu向碳酸盐结合态(+1%)及铁/锰氧化物结合态(+2.5%)转化,而有机硫化物结合态无变化。松花江生物膜中可交换态的Cu几乎无变化,主要是碳酸盐结合态(-3%)向铁/锰氧化物结合态(+1%)及有机硫化物结合态转化(+2.5%)。南湖及伊通河沉积物中Cu的形态转化幅度较大,南湖沉积物中6%的碳酸盐结合态的Cu转化为有机硫化物结合态的Cu,而伊通河沉积物在掺杂羟基磷灰石后,碳酸盐结合态减少7%,铁/锰氧化物结合态减少1.5%,而有机硫化物结合态增加了近9%。

释放实验结束后,不同来源模拟污染沉积物中Zn的形态分布差异较大(图6)。松花江沉积物中高达54%的Zn以可交换态形式存在,铁/锰氧化物结合态的Zn占21%,而碳酸盐结合态和有机结合态所占比例相当,分别为11%和8%。松花江生物膜中的Zn主要以可交换态(39%)和碳酸盐结合态(35%)为主,铁/锰氧化物结合态占16%,而有机硫化物和残渣态的含量很低(5%左右)。南湖模拟重金属污染沉积物中Zn主要以碳酸盐结合态形式存在(40%以上),其次是铁/锰氧化物结合态(29%)和可交换态(18%)。伊通河沉积物中铁/锰氧化物结合态的Zn含量最高(42%),其次是碳酸盐结合态(25%)。松花江沉积物、生物膜及南湖沉积物中残渣态的Zn均不到6%,而伊通河沉积物中残渣态的Zn高达17%;松花江沉积物、生物膜及南湖沉积物中可交换态的Zn在18%以上,但伊通河沉积物中可交换态的Zn不到7%,说明等量的Zn进入不同沉积物后,伊通河沉积物中的Zn最稳定,其生物可利用性也最低。掺杂羟基磷灰石后,松花江沉积物中的Zn主要由可交换态(-10%)向碳酸盐结合态转化(+7%),铁/锰氧化物结合态的Zn也增加了2%左右,而对有机硫化物结合态及残

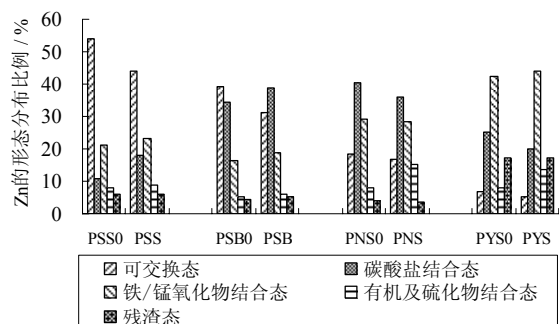


图6 释放实验后模拟污染沉积物中Zn的形态分布

Fig. 6 Species distribution characteristics of Zn in the simulated-pollution sediments after the releasing experiment

渣态无影响。松花江生物膜中的 Zn 也是由可交换态 (-8%) 向碳酸盐结合态 (+4%) 和铁/锰氧化物结合态 (+4%) 转化。掺杂羟基磷灰石后南湖污染沉积物中可交换态和碳酸盐结合态的 Zn 分别减少了 2% 和 5%，铁/锰氧化物结合态的 Zn 也减少了近 1%，三种结合态的 Zn 均转化为有机硫化物结合态的 Zn (+7%)。伊通河沉积物中 Zn 主要由碳酸盐结合态向有机硫化物结合态转化，使有机硫化物结合态的 Zn 增加了近 6%。羟基磷灰石的掺杂对所有沉积物中残渣态的 Zn 影响较小，主要导致了其它四种形态 Zn 的相互转化，且总体促使较不稳定结合态的 Zn 向较稳定结合态的 Zn 转化。

不同沉积物中 Pb 的形态分布差异也较大(图 7)。松花江沉积物中的 Pb 主要以可交换态存在，其次是碳酸盐结合态，以这两种结合态存在的 Pb 占总量的 82% 左右，而松花江生物膜、南湖沉积物及伊通河沉积物中碳酸盐结合态的 Pb 占总量的比例最高，达 40% 以上。羟基磷灰石掺杂后，沉积物中 Pb 的形态变化较大。松花江沉积物中可交换态的 Pb 减少近 13%，分别向碳酸盐结合态 (+4.6%)、铁/锰氧化物结合态 (+4%) 和有机硫化物 (+4%) 转化。掺杂羟基磷灰石后松花江生物膜中的 Pb 同样是由可交换态 (-8%) 向其它形态转化，但主要转化为铁/锰氧化物结合态 (+3%) 和有机硫化物结合态 (+4.5%)，对碳酸盐结合态的 Pb 无影响。南湖沉积物中的 Pb 主要由碳酸盐结合态向铁/锰氧化物结合态和有机硫化物结合态转化，但转化比例较其它沉积物低很多，最大转化比例不到 5%。伊通河沉积物中的 Pb 在掺杂羟基磷灰石后，可交换态和碳酸盐结合态的 Pb 分别减少 7% 和 5%，而有机硫化物结合态增加近 7%，铁/锰氧化物结合态增加 4%，残渣态的 Pb 还增加了 1% 以上。

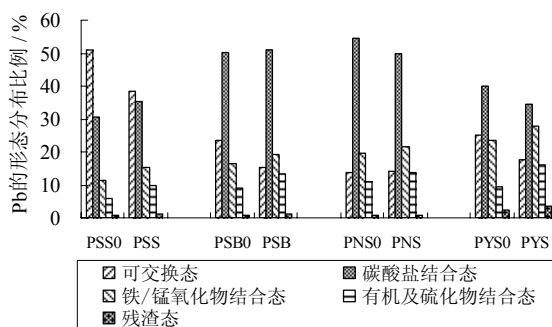


图 7 释放实验后模拟污染沉积物中 Pb 的形态分布

Fig. 7 Species distribution characteristics of Pb in the simulated-pollution sediments after the releasing experiment

Cd 在释放实验结束后的沉积物中主要以可交换态存在 (87% 以上)，其次是碳酸盐结合态 (5% 以上)，而以其它三种结合态形式存在的 Cd 不到总

量 4% (图 8)。羟基磷灰石的掺杂促进可交换态的 Cd 向碳酸盐结合态转化，但转化幅度较其它重金属小得多，最高转化比例不到 8%，但主要也是促使较不稳定态的重金属向较稳定态转化。

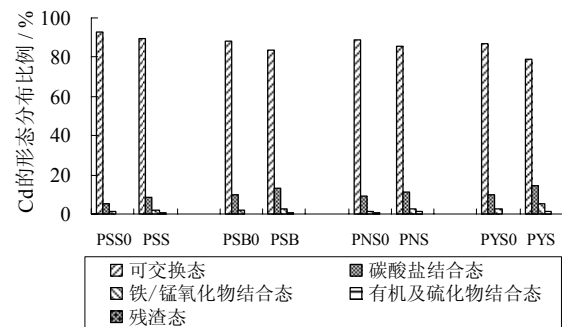


图 8 释放实验后模拟污染沉积物中 Cd 的形态分布

Fig. 8 Species distribution characteristics of Cd in the simulated-pollution sediments after the releasing experiment

总体而言，进入沉积物中的重金属在释放实验后仍然以较不稳定的可交换态和碳酸盐结合态形式存在，而以最稳定的残渣态形式存在的比例很低。四种沉积物中，伊通河沉积物中残渣态的重金属比例较其它沉积物中的高很多，且可交换态和碳酸盐结合态的重金属比例较其它沉积物低很多，说明同时进入沉积物中的重金属，伊通河沉积物中的重金属相对稳定一些。羟基磷灰石的掺杂对残渣态的重金属影响较小，主要是促使其它结合态重金属间的相互转化，且均是促进较不稳定结合态向较稳定结合态转化，说明羟基磷灰石的掺杂增强了沉积物中重金属的稳定性。

3 结论

模拟污染沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd 的释放实验结果表明，不同来源模拟污染沉积物中重金属的释放能力存在差异，其中松花江沉积物中的重金属最易重新释放，伊通河沉积物中的重金属释放量最小；而对于同一模拟污染沉积物中的不同重金属来说，释放量的大小依次是 $Cd \geq Zn \gg Cu \geq Pb$ ；羟基磷灰石的掺杂不同程度降低了沉积物中重金属的释放，减小了沉积物中重金属的生物可利用性。释放实验结束后的模拟污染沉积物中重金属的形态分析结果同样表明羟基磷灰石的掺杂增强了沉积物中重金属的稳定性，促使沉积物中的重金属由较不稳定结合态向较稳定结合态转化。

参考文献:

- [1] 周怀东, 彭文启. 水污染与水环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 15-16.
ZHOU Huaidong, PENG Wenqi. Water Pollution and Water Environment Restoration[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 15-16.
- [2] ZHANG W, YU L, HUTCHINSON S M, et al. Chinaps Yangtze

- Estuary: I. Geomorphic influence on heavy metal accumulation in intertidal sediments[J]. *Geomorphology*, 2001, 41(2/3): 195-205.
- [3] 王宁, 朱颜明. 松花湖水源地重金属非点源污染调查[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(5): 419-421.
- WANG Ning, ZHU Yanming. The survey on non-point source pollution of heavy metals in Songhua River[J]. *China Environmental Science*, 2000, 20(5): 419-421.
- [4] 陈华林, 陈英旭. 污染底泥修复技术进展[J]. *农业环境保护*, 2002, 21(2): 179-182.
- CHEN Hualin, CHEN Yingxu. Progresses of remediation techniques for polluted sediment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2002, 21(2): 179-182.
- [5] 曹金清, 王峥, 王朝旭, 等. 污染水体底泥治理技术研究进展[J]. *环境科学与管理*, 2007, 32(7): 106-109.
- CAO Jinqing, WANG Zheng, WANG Chaoxu, et al. Research on disposition techniques for polluted sediment of water body[J]. *Environmental Science and Management*, 2007, 32(7): 106-109.
- [6] LAPERCHE V, LOGAN T J, GADDAM P A, et al. Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(10): 2745-2753.
- [7] JON R. Insitition treatment of contaminated sediments[R]. Washington D C: Technology Status Report Prepared for the U. S. EPA Technology Innovation Office, 1998: 14-18.
- [8] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.

Effect of hydroxyapatite on the releasing characteristics of heavy metals in the sediments

WANG Xiaoli¹, WANG Ting², DU Xianyuan², LIU Jianlin², LI Yu²

1. College of Plant Science, Jilin University, Changchun 130062, China;

2. Energy and Environmental Research Centre, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

Abstract: Effects of hydroxyapatite on the immobilization of Cu, Zn, Pb and Cd in the polluted sediments were investigated via analyzing the releasing and species distribution characteristics of heavy metals. The releasing feature of heavy metals was measured by releasing experiment and the species distribution feature of heavy metals was determined by chemical sequential extraction procedure. The results indicate that heavy metals in the sediments of Songhua River were more easily released, and less easily released for the sediments of Yitong River. The proportion of heavy metals presented as residual phase in the Yitong River sediments were much higher than that of heavy metals existed as residual phase in the other sediments, and meanwhile heavy metals existed as exchangeable and carbonatic phases in the Yitong River sediments were much less, this implies that heavy metals dumped into the sediments of Yitong River were more stable. The introduction of hydroxyapatite more or less reduced the releasing ability of heavy metals in the polluted sediments, and meanwhile advanced the heavy metals transforming from less stable phases to more stable phases. These results further imply that hydroxyapatite can reduce the bioavailability and enhance the stability of heavy metals in the polluted sediments.

Key words: hydroxyapatite; sediments; heavy metals; releasing; species distribution