

基于同位素标记和连续提取法研究磷基材料对土壤铅的钝化行为

郝春莉¹, 李 剑², 黄志勇^{2*}

(1. 厦门华夏学院, 福建 厦门 361021; 2. 集美大学食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021)

摘 要: 通过同位素标记手段, 并结合 Tessier 连续提取法, 研究贝壳粉、磷酸氢二铵、羟基磷灰石以及这 3 种磷基材料的复合钝化剂对土壤 Pb 的钝化行为及其作用机理。结果发现, 土壤中所有 Pb 形态都可被外加的富集 ^{206}Pb 同位素标记, 但其中残渣态 Pb 较难与富集同位素交换, 表明残渣态 Pb 在土壤中稳定性较强。添加磷基钝化剂 (除羟基磷灰石外) 后, 土壤 pH 值均显著提高 ($P<0.05$)。所有钝化剂能使土壤有机质含量和阳离子交换量显著升高 ($P<0.05$)。通过对 ^{206}Pb 的监测, 发现磷基钝化剂对水溶态 (磷酸氢二铵除外)、可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Pb 均有显著的钝化作用 ($P<0.05$), 其中复合钝化剂和磷酸氢二铵对可交换态 Pb 的钝化率可分别达到 93.3% 和 89.7%, 且磷基钝化剂可导致有机质结合态和残渣态中 Pb 的含量显著升高 ($P<0.05$)。此外, 通过 Visual MINTEQ 模型计算表明, 复合钝化剂和磷酸氢二铵可通过产生氯磷酸盐等 4 种铅磷酸盐而有效降低土壤 Pb^{2+} 的活度, 达到钝化的效果。

关键词: 铅; 土壤; 磷基材料; 钝化剂; 同位素标记

污染土壤的原位固化治理主要是通过向污染土壤中加入钝化剂, 使钝化剂与污染土壤中的重金属发生反应, 通过改变重金属的形态而降低其迁移性和生物有效性^[1]。利用连续提取法将土壤重金属分为不同形态, 可深入研究不同形态重金属的生物有效性^[2]。而将稳定同位素标记手段与连续提取法相结合, 通过测定不同形态同位素的强度分布, 可直观地研究钝化剂对不同土壤重金属形态的钝化行为, 从而研究钝化剂对土壤重金属生物可利用性的调控作用^[3-4]。因此, 本文利用稳定同位素标记方法并借助 Tessier 连续提取法, 研究磷基化学钝化剂对土壤 Pb 的钝化作用, 并且通过 Visual MINTEQ 模型, 研究钝化剂对土壤中 Pb 活度的影响及其作用机理。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS): 7500a

型, 美国安捷伦科技有限公司; 非脉冲自动变频消解仪: MDS-2010 型, 上海新仪微波化学科技有限公司; 超纯水仪: TKA-Genpure, 德国 TKA 有限公司; 高速离心机: 2-16 型, 德国 Sigma 公司; 往返水浴恒温振荡器: SHA-C 型, 江苏大地自动化仪器厂。

土壤成分分析标准物质: GBW07413, 地球物理地球化学勘查研究所; 1000 $\mu\text{g/mL}$ 铊标准溶液: GSB 04-1758-2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 1000 $\mu\text{g/mL}$ 铅标准溶液: GSB08619, 国家标准物质中心; 富集同位素 ^{206}Pb 试剂: 富集 206>99%, 美国 Isoflex 公司; 天然同位素 Pb 试剂: SRM981, 美国 NIST 公司; 硝酸、乙酸、乙酸铵、氯化羟胺、过氧化氢、硫酸亚铁、重铬酸钾、氯化钡、碳酸钠等: AR 级, 上海国药集团化学试剂有限公司; 氩气: 纯度 99.99%, 林德气体 (厦门) 有限公司。

1.2 土壤样品的采集与处理

采集蔬菜种植地的表层 (0 ~ 20 cm) 土壤, 风干后研磨并过 0.2 mm 筛, 存放于聚乙烯袋中备用。

1.3 土壤 Pb 的稳定同位素标记

参照文献方法^[4], 每千克土壤中加入 75 mg 富集稳定同位素 ^{206}Pb 进行同位素标记, 用超纯

收稿日期: 2020-05-12; 录用日期: 2020-06-23

基金项目: 福建省科技计划项目 (2016Y0064)。

作者简介: 郝春莉 (1982-), 女, 河南焦作人, 副教授, 硕士, 主要从事环境与公共健康研究。E-mail: hcl@hxxy.edu.cn。

通讯作者: 黄志勇, E-mail: zhyhuang@jmu.edu.cn。

水保持土壤的含水量为 25% 左右, 充分混匀, 将处理好的土壤装入聚乙烯袋中。

平衡 4 周后, 称取约 1 g 的烘干土壤, 采用改进的 Tessier 连续提取法提取^[5], 将土壤 Pb 形态分为: 水溶态 (F1)、可交换态 (F2)、碳酸盐结合态 (F3)、铁锰氧化物结合态 (F4)、有机质结合态 (F5) 和残渣态 (F6)。

称取约 0.1 g 的烘干土壤参照文献方法^[6]进行微波消解, 用 ICP-MS 测定 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值和 ^{206}Pb 的计数值。

所有试验均平行 3 份并同时做空白对照。

为保证所测定同位素 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值的准确性, 在样品测定过程中, 每 10 份样品插入 1 份 100 $\mu\text{g/L}$ SRM981 溶液。质控结果如表 1 所示。

表 1 质量控制结果

	$R (^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})$		
	平均值	标准差	相对标准偏差 (%)
SRM981	2.1682	0.0053	0.242
标称值 ^a	2.1681	0.0008	

注: ^a 采用美国国家标准与技术研究院给定的数值。

由表 1 可知, 试验所测的同位素 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值与美国国家标准与技术研究院所标识的数值一致,

说明采用 ICP-MS 测定的同位素 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值是准确、可靠的。

1.4 土壤 Pb 的原位钝化试验

取经同位素标记的土壤, 将其中一组不添加钝化剂的土壤作为对照组, 其余各组土壤分别添加不同钝化剂作为试验组 (表 2), 每个试验平行 3 份, 将各组土壤充分混匀并平衡 60 d^[7]。

表 2 钝化剂种类及加入量

编号	名称	加入量 (g/kg)
BM	贝壳粉	10
DAP	磷酸氢二铵	20
HA	羟基磷灰石	15
BM+DAP+HA	复合钝化剂	10+20+15

1.5 钝化土壤的 Visual MINTEQ 模型分析

分别取平衡 0、15、30 和 60 d 的钝化土壤参考 Cao 等^[8]的方法进行 Visual MINTEQ 模型分析, 其中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 浓度采用离子色谱方法测量, Pb、Cu、Zn、Ca、Mg、Fe、Al、Mn、Na、K 离子浓度用 ICP-MS 测定。将测定的主要阴、阳离子浓度和 pH 值输入到 Visual MINTEQ 软件中, 选取 Pb 可能存在的化合物沉淀 (表 3) 进行计算。

表 3 土壤中含铅矿物 / 沉淀的理论溶度积

矿物 / 沉淀	反应平衡过程	$\text{Log } K_{sp}$
铅矾	$\text{PbSO}_4 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-7.8
磷酸铅	$\text{PbHPO}_4 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	-11.4
白铅矿	$\text{PbCO}_3 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-12.8
方铅矿	$\text{PbS} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	-27.5
氢氧化铅	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-19.9
羟基磷铅矿	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \leftrightarrow 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	-76.8
氯磷铅矿	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \leftrightarrow 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$	-84.4
氟磷铅矿	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} \leftrightarrow 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{F}^-$	-71.6

1.6 数据统计方法

利用 Origin 8.0 绘制相关图形, 用 Excel 2010 和 SPSS 25.0 软件处理和统计相关数据, 显著性检验采用 LSD 法和 Duncan 检验法相结合。

2 结果与分析

2.1 土壤 Pb 形态的同位素标记结果

土壤中加入富集同位素 ^{206}Pb 平衡一段时间后, 土壤各形态 Pb 的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的值如图 1 所示。

由图 1 可知, 对照组土壤各形态 Pb 的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值都与土壤天然 Pb 的比值 (约 2.2) 一致。而加入富集同位素 ^{206}Pb 后, 土壤各形态 Pb 的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值都发生了显著变化 ($P < 0.05$), 说明富集同位素加入后, 土壤中的 Pb 能够被富集同位素标记。标记后土壤中碳酸盐结合态 (F3) 的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值变化最大, 由 2.109 降为 1.430。其次为可交换态 (F2), 比值从 2.112 降为 1.434。而土壤残渣态 (F6) 的比

值变化最小, 仅从 2.144 降为 1.843。土壤残渣态通常被作为非活性态, 通过其 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值的变化可以看出, 加入的富集同位素 ^{206}Pb 较难与土壤中该形态的 Pb 发生交换。

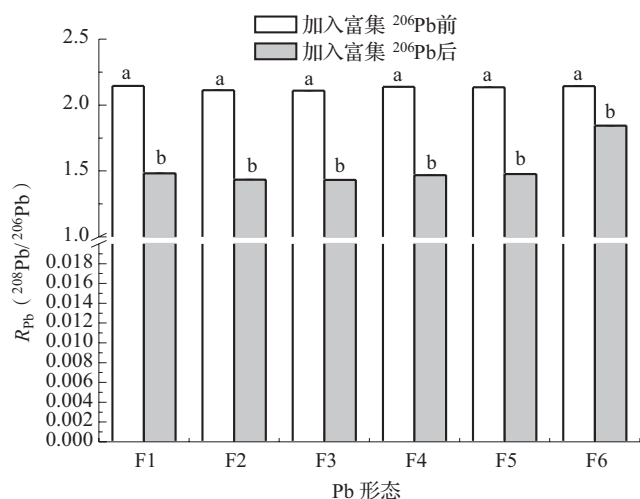


图1 土壤 Pb 标记前后各形态 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的变化

注: F1—水溶态, F2—可交换态, F3—碳酸盐结合态, F4—铁锰氧化物结合态, F5—有机质结合态, F6—残渣态。同一形态不同字母表示显著性差异, $P<0.05$ 。

2.2 原位钝化对 Pb 形态及其迁移转化的影响

为考察钝化对土壤理化性质的影响, 表 4 比较了钝化前后土壤理化指标的变化。

由表 4 可知, 除了羟基磷灰石外, 加入不同磷基钝化剂后, 都能使土壤的 pH 值有显著升高 ($P<0.05$), 其中加入复合钝化剂使土壤 pH 值升高幅度最大, 而 HA 的加入对土壤 pH 值的影响较小。此外, 加入不同钝化剂后, 土壤有机质含量和阳离子交换量均有显著提高 ($P<0.05$)。

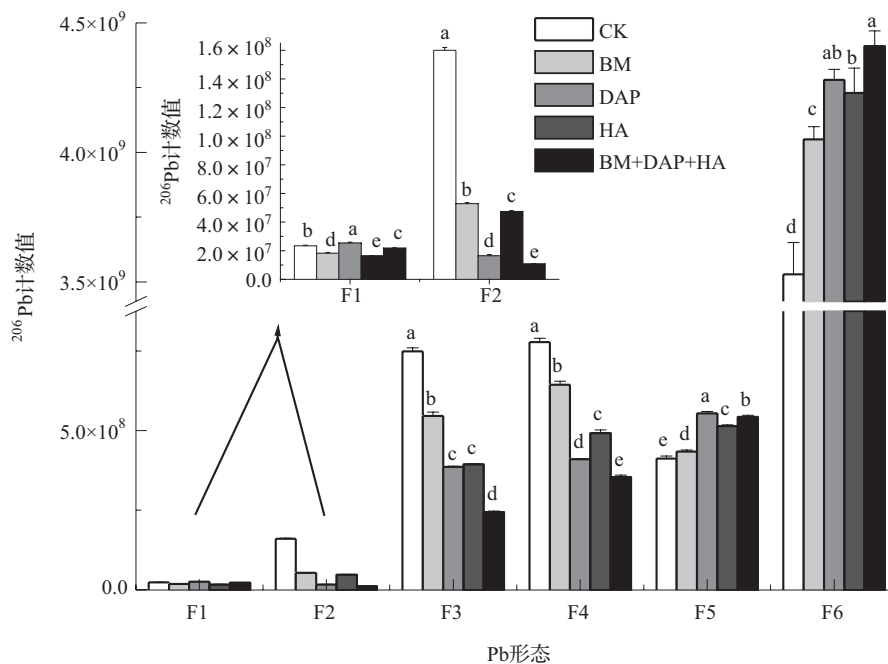
通过向经富集同位素标记的土壤中加入不同钝化剂后, 不同形态的 ^{206}Pb 分布结果如图 2 所示。由图 2 可知, 对照组土壤中水溶态 ^{206}Pb 的含量最低, 其次为可交换态、有机质结合态、碳

酸盐结合态、铁锰氧化物结合态, 残渣态 ^{206}Pb 含量最高。与对照组相比, 钝化剂的加入使各形态 ^{206}Pb 含量都发生了显著变化 ($P<0.05$)。其中, 钝化剂的加入使水溶态 (磷酸氢二铵除外)、可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 ^{206}Pb 的含量显著降低 ($P<0.05$)。羟基磷灰石对水溶态 ^{206}Pb 具有较强的钝化作用, 与对照组相比其含量降低了 30.1%。其次为贝壳粉和复合钝化剂, 水溶态 ^{206}Pb 含量分别降低了 22.3% 和 6.97%。而加入磷酸氢二铵后, 水溶态 ^{206}Pb 含量反而升高了 8.63%, 这可能是磷酸氢二铵水解后生成的 NH_4^+ 与 Pb^{2+} 发生络合反应的结果^[9]。由于植物吸收土壤重金属主要取决于其水溶态和可交换态的含量, 由图 2 可知, 各钝化剂的加入都使可交换态 ^{206}Pb 的含量显著降低 ($P<0.05$)。其中复合钝化剂使可交换态 ^{206}Pb 的含量降低了 93.3%, 而磷酸氢二铵对可交换态 ^{206}Pb 也有良好的钝化作用, 钝化率可达到 89.7%。同时羟基磷灰石和贝壳粉对可交换态 ^{206}Pb 的钝化率也分别达到 70.4% 和 67.0%。这主要是因为钝化剂加入后提升了土壤 pH 值, 使土壤中 Pb^{2+} 水解为 $\text{Pb}(\text{OH})^+$, 由于 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 在土壤表面具有较强的亲和能力, 提高了土壤表面对 Pb 的吸附作用。同时, 磷基钝化剂可释放出一定量的磷酸根离子, 土壤溶液中 Pb^{2+} 与之形成难溶的铅磷酸盐, 也促使 Pb^{2+} 的钝化^[10]。此外, 贝壳粉释放的钙离子也会促使钙磷酸铅盐沉淀的产生而进一步钝化土壤中的 Pb^[11]。总体上, 试验所选择的钝化剂对土壤中水溶态和可交换态 Pb 有良好的钝化作用。除了水溶态和可交换态 Pb, 各钝化剂对碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Pb 也有钝化效果, 其中复合钝化剂对这两种形态 Pb 的钝化率分别达到 67.2% 和 54.8%。

表 4 钝化剂对土壤理化性质的影响

编号	名称	pH 值	有机质 (%)	阳离子交换量 (cmol/kg)
CK	对照组	5.45 ± 0.03d	4.30 ± 0.06d	11.9 ± 0.25d
BM	贝壳粉	6.32 ± 0.06c	4.61 ± 0.13b	12.5 ± 0.07c
DAP	磷酸氢二铵	6.46 ± 0.08b	4.39 ± 0.16c	13.6 ± 0.25b
HA	羟基磷灰石	5.58 ± 0.01d	4.40 ± 0.13c	12.3 ± 0.10c
BM+DAP+HA	复合钝化剂	6.56 ± 0.03a	4.68 ± 0.02a	13.9 ± 0.07a

注: 同一列中不同字母表示显著性差异, $P<0.05$ 。

图2 钝化剂对土壤中²⁰⁶Pb形态分布的影响

注：同一形态不同字母表示²⁰⁶Pb含量有显著性差异， $P < 0.05$ 。

相比上述的4种Pb形态，有机质结合态和残渣态Pb在土壤中较稳定，不易被植物吸收利用。因此，考察土壤中这两种Pb形态的变化也具有重要意义。与对照组相比，各钝化剂的加入都使有机质结合态和残渣态的Pb含量显著升高（ $P < 0.05$ ）。其中复合钝化剂使有机质结合态和残渣态Pb的含量分别升高了31.9%和24.9%。与贝壳粉相比，磷酸氢二铵和羟基磷灰石具有对有机质结合态和残渣态Pb更好的固化效果。

3 钝化土壤的Visual MINTEQ模型分析结果

Visual MINTEQ模型可用于模拟土壤水平衡溶液中离子和矿物的平衡情况，能较好地反映土壤中重金属可能的存在形态，用来研究重金属污染土壤修复的机理^[12]。本试验通过测定土壤水溶液中Pb的含量以及主要的阴、阳离子浓度，运用Visual MINTEQ模型，计算 $Pb_5(PO_4)_3OH$ 、 $Pb_3(PO_4)_2$ 、 $PbOHPO_4$ 和 $Pb_5(PO_4)_3Cl$ 4种可能的化合物或沉淀的矿物饱和度指标（SI）值，研究钝化剂对Pb的离子活度的影响及可能的钝化机理。

土壤经不同钝化剂处理后，土壤水溶液中Pb含量与平衡时间的关系如图3所示。

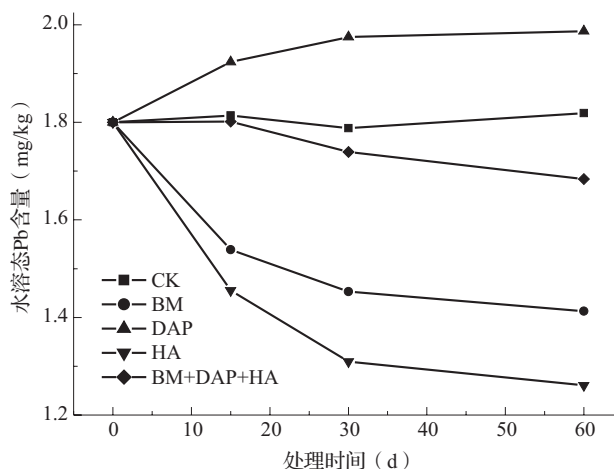


图3 水溶态Pb含量与平衡时间的关系

图3表明，用磷酸氢二铵钝化60 d后的土壤，其水溶态Pb含量升高了9.22%。而经羟基磷灰石和贝壳粉钝化后的土壤水溶态Pb含量却分别降低了30.7%和22.3%。经复合钝化剂处理后，水溶态Pb含量仅降低了7.44%。

为了研究钝化剂处理对土壤Pb活度的影响，引入Visual MINTEQ模型，利用SI描述钝化剂对Pb活度的影响^[13]。由图4可知， $Pb_5(PO_4)_3Cl$ 化合物的SI值最大，说明土壤中Pb的活度主要受 $Pb_5(PO_4)_3Cl$ 的影响。除

$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 外, 对照组、添加 BM 和 HA 的土壤中 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 PbOHPO_4 的 SI 值均为负值, 表明未经钝化及经贝壳粉和羟基磷灰石处理的土壤这 3 种化合物均处于不饱和状态。而加入复合钝化剂和磷酸氢二铵处理的土壤, 这 3 种化合物的 SI 值由负值转为正值, 即从不饱和状态变为过饱和状态, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 化合物的 SI 值也由 1.61 分别增加至 32.8 和 32.5。因此, 加入复合钝化剂和磷酸氢二铵后, 土壤中 Pb 的活度同时受这 4 种铅磷酸盐的控制。此外, 经复合钝化剂和磷酸氢二铵处理的土壤, 这 4 种铅磷酸盐的 SI 值相近, 说明这两种钝化剂具有相似的降低 Pb 活度的能力。

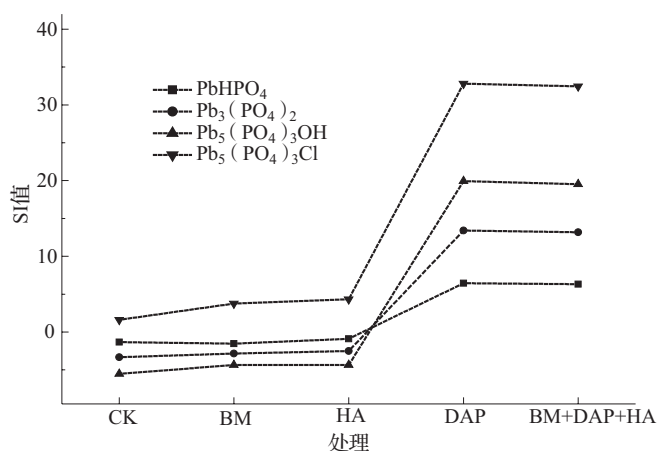


图4 不同钝化剂处理对 Pb-P 矿物饱和度指标的影响

4 结论

研究了 3 种磷基材料钝化剂对土壤 Pb 的钝化行为及其作用机理, 发现除羟基磷灰石外其他磷基钝化剂都可显著提升土壤 pH 值, 且所有钝化剂皆能使土壤有机质含量和阳离子交换量显著升高。磷基钝化剂对水溶态 (磷酸氢二铵除外)、可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Pb 均有显著的钝化作用, 其中复合钝化剂和磷酸氢二铵对可交换态 Pb 的钝化率可分别达到 93.3% 和 89.7%, 磷基钝化剂可导致有机质结合态和残渣态中 Pb 的含量显著升高。运用 Visual MINTEQ 模型计算, 阐明了钝化剂对土壤中 Pb 活度的影响及其作用机理。

参考文献:

- [1] Teng Z D, Shao W, Zhang K Y, et al. Enhanced passivation of lead with immobilized phosphate solubilizing bacteria beads loaded with biochar/nanoscale zero valent iron composite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 384: 121505.
- [2] Li S W, Li M Y, Sun H J, et al. Lead bioavailability in different fractions of mining- and smelting-contaminated soils based on a sequential extraction and mouse kidney model [J]. Environmental Pollution, 2020, 262: 114253.
- [3] Huang Z Y, Chen T, Yu J, et al. Labile Cd and Pb in vegetable-growing soils estimated with isotope dilution and chemical extractants [J]. Geoderma, 2011, 160 (3-4): 400-407.
- [4] Huang Z Y, Xie H, Cao Y L, et al. Assessing of distribution, mobility and bioavailability of exogenous Pb in agricultural soils using isotopic labeling method coupled with BCR approach [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266: 182-188.
- [5] Kabala C, Singh B R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter [J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30 (2): 485-492.
- [6] Huang Z Y, Chen T, Yu J, et al. Lead contamination and its potential sources in vegetables and soils of Fujian, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2012, 34: 55-65.
- [7] Basta N T, McGowan S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil [J]. Environmental Pollution, 2004, 127 (1): 73-82.
- [8] Cao X D, Wahbi A, Ma L N, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164 (2): 555-564.
- [9] 张宏彦, 刘全清, 张福锁. 养分管理与农作物品质 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2009.
- [10] 邓书平. 改性膨润土处理含铅废水的实验研究 [J]. 科学技术与工程, 2008, 8 (16): 4568-4570.
- [11] Zhu Y N, Zhu Z Q, Zhao X, et al. Characterization, dissolution, and solubility of lead hydroxypyromorphite [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$] at 25-45°C [J]. Journal of Chemistry, 2015 (1): 1-10.
- [12] Miyittah M K, Gadekar S, Pullammanappallil P, et al. Application of polymath chemical equilibrium simulation model for struvite precipitation in soils [J]. Water Air and Soil Pollution, 2012, 223 (5): 1995-2005.
- [13] Pardo T, Bernal M P, Clemente R. Phytostabilisation of severely contaminated mine tailings using halophytes and field addition of organic and inorganic amendments [J]. Chemosphere, 2017, 178: 556-564.

Study of the passivation of soil Pb by phosphorous materials based on isotope labeling method coupled with Tessier sequential extraction procedure

HAO Chun-li¹, LI Jian², HUANG Zhi-yong^{2*} (1. Xiamen Huaxia University, Xiamen Fujian 361021; 2. College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen Fujian 361021)

Abstract: The passivation behavior of phosphorous materials on soil Pb was studied based on isotope labeling method coupled with Tessier sequential extraction procedure. The results showed that most of soil Pb in different fractions could be spiked with the adding enriched ²⁰⁶Pb isotopes except for the residue Pb. After adding the phosphorous materials including shell powder, (NH₄)₂HPO₄, hydroxyapatite and composite agents, the soil pH, soil organic matter contents and the cation exchange capacities were significantly ($P<0.05$) increased except for the hydroxyapatite with a slight increase of pH. In addition, the active Pb in the soil including water soluble fraction, exchangeable fraction, carbonate bound fraction and Fe/Mn oxide fraction could be significantly passivated ($P<0.05$) based on the measurement of ²⁰⁶Pb signals, except for (NH₄)₂HPO₄ with a slight increase of water soluble Pb content. Especially, 93.3% and 89.7% of Pb in the pools of exchangeable fraction in the soil were passivated by the composite agents and (NH₄)₂HPO₄, respectively. The results also showed that the phosphorous materials significantly increased the inertial Pb contents in soil organic matter fraction and residual fraction. The Visual MINTEQ model was also employed to show the possible passivation mechanism, and the result showed that the composite agents and (NH₃)₂HPO₄ significantly reduced the activity of Pb²⁺ in the soil by forming four species of Pb phosphates including chlorophosphate [Pb₅(PO₄)₃Cl].

Key words: lead; soil; phosphorous materials; chemical passivation; isotopic labeling