

邢金峰, 仓 龙, 葛礼强, 等. 纳米羟基磷灰石钝化修复重金属污染土壤的稳定性研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1271-1277.

XING Jin-feng, CANG Long, GE Li-qiang, et al. Long-term stability of immobilizing remediation of a heavy metal contaminated soil with nano-hydroxyapatite [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1271-1277.

纳米羟基磷灰石钝化修复重金属污染土壤的稳定性研究

邢金峰^{1,2}, 仓 龙^{1*}, 葛礼强^{1,2}, 周东美¹

(1.中国科学院南京土壤研究所 土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:为评估纳米羟基磷灰石(Nano-hydroxyapatite, NAP)钝化修复重金属污染土壤的稳定性, 采用一次性添加不同用量(0.5%、1%、2%, W/W)的 NAP 进行水稻盆栽试验, 研究了一年和三年后土壤性质、有效态重金属(Cd、Cu、Zn、Pb)含量和水稻体内重金属含量的变化。结果表明:不同 NAP 施用量下土壤 pH 值在第一年和第三年分别显著提高了 0.71~1.24 和 0.60~1.16, 年际间 pH 提高幅度的差异较小, 表现出较好的稳定性; 第三年土壤中有有效态 Cd、Cu 和 Zn 含量与对照相比降幅(62.7%~96.5%)要显著低于第一年(66.6%~98.4%), 而有效态 Pb 含量的降幅(百分比)则略有提高, 表明随着时间的延长, NAP 固定土壤 Cd、Cu 和 Zn 含量的能力有所减弱, 而对 Pb 的固定能力有所增强。添加 NAP 显著降低了水稻根中的重金属含量和糙米中 Cd 含量, 糙米中的 Pb、Cu 和 Zn 含量也有所降低。糙米中重金属含量与土壤中有有效态重金属含量呈正相关关系, 表明 NAP 通过降低土壤有效态重金属来降低重金属在水稻籽粒中的累积。

关键词:纳米羟基磷灰石; 重金属; 土壤; 钝化修复; 稳定性

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2016)07-1271-07 **doi:**10.11654/jaes.2016.07.007

Long-term stability of immobilizing remediation of a heavy metal contaminated soil with nano-hydroxyapatite

XING Jin-feng^{1,2}, CANG Long^{1*}, GE Li-qiang^{1,2}, ZHOU Dong-mei¹

(1.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Nano-particles have been widely used to remediate heavy metal polluted water and soil. Here, a batch of pot experiments were conducted to evaluate the long-term stability of nano-hydroxyapatite (NAP) in remediating heavy metal contaminated soils by applying NAP at rates of 0.5%, 1% and 2% (W/W). Changes of soil properties and content of heavy metals (Cd, Cu, Zn and Pb) in soil and in rice were investigated one year and three years after remediation. Results showed that soil pH rose 0.71~1.24 units in the first year and 0.60~1.16 units in the third year, having little variation over years. After three-year remediation, soil available Cd, Cu and Zn concentrations decreased by 66.6%~98.4% and 62.7%~96.5% for one-year and three-year of remediation, respectively. Available Pb decreased by 61.3%~74.2% in one-year and 69.2%~74.4% in three-year of remediation. These results indicated that the immobilization ability of NAP for Cd, Cu and Zn was significantly weakened over time, while was slightly improved for Pb. Addition of NAP significantly reduced heavy metal content in roots and Cd content in brown rice. There was a positive correlation between heavy metal content in brown rice and available heavy metal concentrations in soil, indicating that NAP could reduce heavy metal accumulation in brown rice by reducing their concentrations in soil available heavy metals.

Keywords: nano-hydroxyapatite; heavy metal; soil; immobilization remediation; long-term stability

重金属污染土壤的化学钝化修复是指向污染土壤中添加一种或多种钝化修复剂, 通过调节土壤理

化性质以及吸附、络合、氧化还原、拮抗或沉淀等反应, 改变重金属在土壤中的化学形态和赋存状态, 降低其在土壤中的移动性、生物有效性和对动植物的危害, 从而达到修复重金属污染土壤的目的^[1-2]。目前常用的钝化修复剂如碱性物质、磷酸盐、粘土矿物和有机肥料等已成功用于污染土壤的修复中^[3-4]。由于化学钝化修复只是暂时改变了重金属存在形态, 降低

收稿日期: 2016-01-11

基金项目: 中国科学院科技服务网络(STS)计划项目(KFJ-EW-ST-06); 国家自然科学基金项目(21177135)

作者简介: 邢金峰(1991—), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要从事重金属污染土壤的钝化修复研究。E-mail: jfxing@issas.ac.cn

* 通信作者: 仓 龙 E-mail: canglong@issas.ac.cn

其生物有效性,但重金属元素仍保留在土壤中,土壤环境条件的改变可能会引起重金属的再次释放^[3,5]。然而,现有研究多集中于钝化剂的短期修复效果(几天至几个月)^[6-9],仅有少量研究关注钝化修复的稳定性。Cui 等^[10]通过 4 年不同修复材料的田间钝化试验,发现磷灰石比石灰和木炭对固定铜和镉有更好的长期稳定性。以生物质炭为钝化剂开展的为期两年的田间水稻种植试验研究^[11]表明,生物质炭的施用显著降低了土壤有效态 Cd 含量,但第二年的降低幅度低于第一年。上述研究表明不同钝化剂对重金属钝化的长效性是不一样的,且同一钝化剂在不同年份的表现也不同。由于钝化剂在长期应用中受到土壤、水、植物、微生物等多种环境因素的影响,评估钝化修复的持久性对于研究钝化剂的长期固定机制、指导钝化修复污染土壤的实践具有重要意义。

纳米羟基磷灰石(Nano-hydroxyapatite, NAP)是一种新型的修复材料,化学组成为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 因其具有更大的比表面积、更小的粒径和更高的反应活性,对重金属离子具有很强的吸附固定作用,因而被广泛应用于重金属废水的治理^[12-14]和污染土壤的修复^[15-19]中。Chen 等^[15]和陈杰华等^[16]的研究均表明向土壤中添加纳米羟基磷灰石可显著提高土壤对重金属的固定能力,同时降低了重金属从土壤中解吸的能力。添加纳米羟基磷灰石后土壤中交换态 Cu/Cd 含量明显减少,而铁锰结合态和残渣态等形态 Cu/Cd 含量显著增加^[17]。对 NAP 固定重金属机制的研究表明,溶解-沉淀是 Pb 的主要固定机制,表面络合和 NAP 晶格内的离子扩散则是 Cd 固定的主要机制^[19]。但目前对羟基磷灰石的研究大多集中于对土壤或水体中重金属离子的短期固定效果(14~120 d)^[16-19],而其对重金属钝化作用的稳定性鲜见报道。

本文采用向污染土壤中一次性添加纳米羟基磷灰石,进行连续三年的温室水稻盆栽试验,通过分析第一年和第三年水稻种植后土壤性质、重金属有效性和水稻体内重金属含量的变化等,评估纳米羟基磷灰石对土壤重金属的固定效果和长期稳定性,以期对纳米羟基磷灰石在重金属污染土壤修复中的合理应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤:盆栽土壤采自江西贵溪某金属冶炼厂附近重金属污染水稻田。土壤 pH 5.08,土壤总碳和总氮

分别为 $18.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.78 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤速效氮、速效磷和速效钾的含量分别为 23.0 、 $15.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $59.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤中的重金属总量分别为 Cd $1.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cu $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb $51.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 Zn $83.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效态重金属含量分别为 Cd $0.889 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cu $4.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb $0.935 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 Zn $5.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

供试钝化剂:供试纳米羟基磷灰石购自南京埃普瑞纳米材料有限公司,纯度为 96%,平均粒径 60 nm。pH 7.07, Ca/P 为 1.70, P 含量为 16.0%,比表面积为 $68.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Cd、Pb、Zn、Cu 的含量分别为 0.474、10.8、3.77、9.81 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

供试水稻:水稻品种为 K 优 818(*Oryza sativa* L. K818),购于南京神州种业有限公司。

1.2 盆栽试验设计

盆栽实验在中国科学院南京土壤研究所温室的网室中进行,选用聚丙烯(PP)材质的圆柱形塑料盆,盆高和内径均为 20 cm,每盆装土 3.5 kg,一次性添加 NAP,加入量分别为土重的 0.5%、1%和 2%,与土壤混合均匀,以不加 NAP 为对照处理。装盆时每千克土壤施入 0.08 g N、0.016 g P 和 0.04 g K 作为基肥。

2011 年 6 月 21 日育苗,7 月 6 日移苗,每盆 3 穴,每穴 2 棵,每个处理重复 3 次。水稻移苗 60 d 后追肥一次,施肥量为每千克土壤施入 N 0.08 g。在整个水稻生长期浇去离子水,保持淹水状态且水位高于土壤表面 2 cm,如遇降雨则将盆栽推入到温室中,避免降雨落入盆中,水稻黄熟期后不再保持水位,自然落干。2011 年 11 月 9 日收获地上部分和根系,采集土壤样品(第一年)。将各处理 3 个重复的土壤混匀,平均分为 3 份,不再添加纳米羟基磷灰石,在第二年 and 第三年继续种植水稻,种植时间、施肥和管理方式与第一年一致。在第三年稻季结束后(2013 年 11 月 8 日),收获地上部分和根系,采集土壤样品(第三年)。植株各部位样品用去离子水冲洗,105 °C 杀青 30 min,70 °C 烘干、称重,统计生物量,将稻谷脱壳并粉碎,同时将根系粉碎保存待测;土壤样品带回实验室自然晾干,研磨过 10 目和 100 目筛后待测。

1.3 测定项目与方法

土壤测定方法:土壤基本理化性质按常规方法测定^[20]。土壤 pH 值采用无 CO₂ 蒸馏水 1:2.5 土水比浸提, pH 计(Orion 86801 型,美国)测定;土壤全氮和全碳采用元素分析仪(Elementar Vario MAX CN,德国)测定;土壤速效氮采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钾提取,流动分析仪(Skalar San++System,荷兰)测定;土壤速效磷采用

盐酸-氟化铵法提取,电感耦合等离子体发射光谱仪(PerkinElmer Optima 8000,美国)测定;土壤速效钾采用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵提取,电感耦合等离子体发射光谱仪(PerkinElmer Optima 8000,美国)测定;重金属有效态含量采用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 以 1:10 的土水比振荡提取 2 h, $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,过滤后用原子吸收分光光度法(Hitachi Z2000,日本)和电感耦合等离子体质谱联用仪(Agilent 7700x,美国)测定。

植株测定方法:水稻籽粒和根中的重金属测定用 HNO_3 和 H_2O_2 消化,消化液用原子吸收分光光度计(Hitachi Z2000,日本)和电感耦合等离子体质谱联用仪(Agilent 7700x,美国)测定,样品分析时插入国家标准物质 GBW10010(大米)和 GBW10015(菠菜)进行质量控制。

1.4 数据分析

试验所有数据采用 Excel 2010 和 SPSS 19.0 软件进行处理和统计分析,差异显著性检验采用 Duncan 法,图表用 Excel 2010 和 Origin 8.0 等软件绘制。

2 结果与讨论

2.1 不同处理对土壤性质的影响

表 1 为纳米羟基磷灰石对土壤 pH、全碳和全氮含量的影响。土壤 pH 值在添加 NAP 后显著提高,且随添加量的增加而提高,与陈杰华等和崔红标等^[16-17]的研究一致。土壤 pH 升高主要是由于 NAP 发生水解作用释放出 PO_4^{3-} , 转化为 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- , 产生大量的 OH 而使土壤 pH 升高^[21]。相对于 CK 处理,第一年不同施用量处理分别使土壤 pH 值提高了 0.71、0.98 和 1.24,第三年则分别提高了 0.60、0.92 和 1.16,表明 NAP 对土壤 pH 的提高具有一定的持久性。对比不同年份的结果发现,随着时间的延长同一处理的土

壤 pH 值出现明显降低。这与前人的研究结果相近^[11],可能与连续种植条件下化肥的施用和作物带走大量的盐基离子有关^[22-23]。不同添加量的 NAP 处理对土壤全碳和全氮含量没有显著性影响,且两个年份的土壤全氮含量之间也没有显著差异,但第三年土壤全碳含量较第一年有所降低。

纳米羟基磷灰石对土壤速效养分的影响见图 1。不同添加量的 NAP 对土壤速效氮和速效钾没有明显影响,但显著提高了土壤速效磷的含量,且随添加量的增加而增加^[24],与 NAP 本身含有丰富的磷(总磷含量达 16.0%)有关。对比两年的结果,速效氮的年际差异显著,第三年明显低于第一年,速效钾的含量略有降低但年际间差异不显著,速效氮和速效钾含量的降低主要是因为连续种植方式下植物生长消耗了土壤的速效氮和速效钾养分。相对于对照而言,第三年

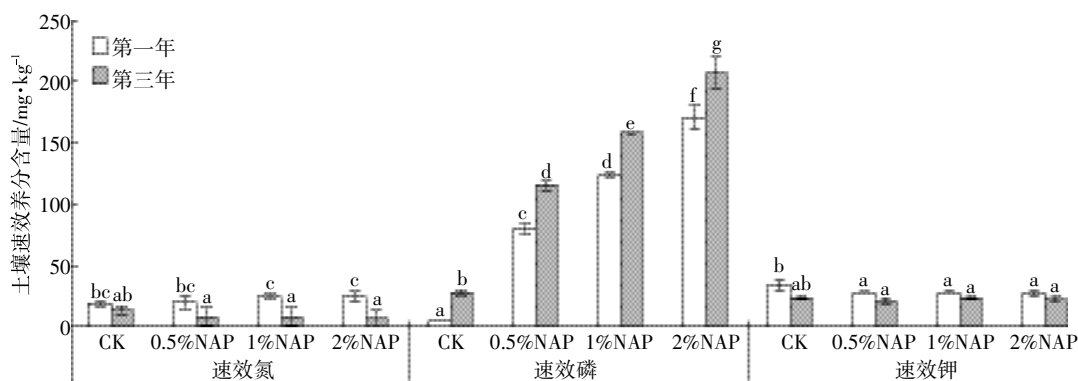
表 1 纳米羟基磷灰石对土壤 pH、全碳和全氮的影响

Table 1 Effects of nano-hydroxyapatite on pH, total carbon and total nitrogen in soil

年份 Year	处理 Treatment	pH	全碳 Total carbon/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全氮 Total nitrogen/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
第一年 First year	CK	$5.06\pm 0.07\text{b}$	$17.3\pm 0.3\text{d}$	$1.77\pm 0.07\text{a}$
	0.5%NAP	$5.77\pm 0.06\text{e}$	$17.0\pm 0.7\text{cd}$	$1.63\pm 0.02\text{a}$
	1%NAP	$6.04\pm 0.04\text{f}$	$16.8\pm 0.2\text{bcd}$	$1.69\pm 0.06\text{a}$
	2%NAP	$6.30\pm 0.09\text{g}$	$16.9\pm 0.4\text{cd}$	$1.65\pm 0.03\text{a}$
第三年 Third year	CK	$4.66\pm 0.04\text{a}$	$16.1\pm 0.1\text{ab}$	$1.69\pm 0.07\text{a}$
	0.5%NAP	$5.26\pm 0.10\text{c}$	$16.0\pm 0.5\text{a}$	$1.65\pm 0.06\text{a}$
	1%NAP	$5.58\pm 0.08\text{d}$	$16.4\pm 0.1\text{abc}$	$1.71\pm 0.06\text{a}$
	2%NAP	$5.82\pm 0.10\text{f}$	$16.1\pm 0.6\text{ab}$	$1.67\pm 0.17\text{a}$

注:同一指标中字母不同表示各处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters within an index indicate significant differences ($P<0.05$) between different treatments. The same below.



同一指标中字母不同表示各处理间差异显著($P<0.05$)。下同

Different lowercase letters within an index indicate significant differences ($P<0.05$) between different treatments. The same below

图 1 纳米羟基磷灰石对土壤速效养分的影响

Figure 1 Effects of nano-hydroxyapatite on available nutrients in soil

速效磷含量增加的倍数(3.18~6.51倍)要远低于第一年(18.6~40.9倍),表明随着时间的延长 NAP 分解释放磷素的能力在逐步减弱。

2.2 不同处理对水稻生长的影响

随着 NAP 施用量的增加,水稻株高逐渐增加,且第三年的株高高于一,但差异不明显(表2)。不同纳米羟基磷灰石施用量对水稻根重没有显著影响,但第三年的根重显著低于第一年,可能与连续种植条件下土壤养分(速效氮和速效钾)以及有机质(土壤总碳)逐渐消耗有关(表1和图1)。水稻籽粒重随着施用量的增加而增加,但第一年各处理间没有显著差异,第三年在1%和2%的施用量水平上显著高于CK,且两年的结果对比也没有明显差异(表2),可见纳米羟基磷灰石的加入对水稻生物量的影响较小。Laperche 等^[25]也发现施用羟基磷灰石对苏丹草的茎和根的生物量没有明显影响,主要因为羟基磷灰石仅能提高土壤磷素而对土壤氮素和钾素没有明显提高作用(图1)。

2.3 不同处理对土壤有效态重金属含量的影响

表3为纳米羟基磷灰石对土壤有效态重金属含量的影响。水稻种植后,CK处理中四种重金属的有效

态含量均低于土壤起始有效态含量(第三年的Pb除外)。第一年与CK相比,0.5%、1%和2%水平NAP施用量使有效态Cd含量分别降低了66.6%、82.3%和91.9%,各处理间差异显著;有效态Cu、Zn和Pb含量分别降低了85.9%~94.5%、78.8%~98.4%和61.3%~74.2%。第三年土壤中有效态重金属的变化趋势相同,表明施用NAP可有效降低土壤中有效态重金属含量。这与文献中的报道一致^[16-18,21]。

羟基磷灰石对重金属的固定机理主要包括:(1)在羟基磷灰石表面,重金属离子与羟基磷灰石中的Ca进行离子交换;(2)与重金属发生表面络合反应;(3)形成金属磷酸盐沉淀;(4)其他金属离子替换羟基磷灰石中的Ca发生共沉淀反应^[16,26-29]。不同重金属在羟基磷灰石表面的作用机制也不尽相同。第三年土壤中有效态重金属含量(Cd、Cu和Zn)与对照相比下降的百分比要明显低于第一年,表明随着时间的延长,NAP降低土壤有效态Cd、Cu和Zn含量的能力有所减弱,但NAP对土壤有效Pb的固定能力保持不变并略有增强。这是因为Pb和有效磷相互作用逐渐形成具有很高稳定性的磷氯铅矿^[25]。Cao等^[26]的研究也表明,磷矿石固定Pb主要是形成不溶的磷氯铅矿和氟磷灰石,占比达78.3%,而与Cu和Zn主要是表面吸附和络合,占比达74.5%和95.7%,因此对Pb的固定长效性要强于Cu和Zn。对Cd而言,NAP的固定也以吸附机制为主,包括Cd与NAP中二价金属离子(Ca等)的离子交换和NAP晶格对Cd的吸附。这种固定机制与Cu和Zn接近,但不同于Pb固定的溶解-沉淀机制^[29]。因此,NAP固定重金属的稳定性除了与土壤pH等环境条件有关,还与NAP对重金属的固定机制密切相关^[30-31]。

2.4 不同处理对水稻中重金属含量的影响

图2水稻根中的重金属含量表明,与CK相比,第

表2 纳米羟基磷灰石对水稻生长的影响

Table 2 Effects of nano-hydroxyapatite on rice growth

年份 Year	处理 Treatment	株高/ cm	根重/ g·pot ⁻¹	籽粒重/ g·pot ⁻¹
第一年 First year	CK	85.1±2.8a	17.5±2.4b	20.5±1.2b
	0.5%NAP	86.7±1.5ab	18.0±2.2b	21.5±0.5bc
	1%NAP	86.3±2.8ab	18.7±0.8b	22.1±2.0bc
	2%NAP	90.2±3.0abc	19.3±0.8b	23.1±1.2bc
第三年 Third year	CK	83.7±6.8a	8.19±0.95a	14.5±1.8a
	0.5%NAP	87.3±7.2ab	7.51±0.55a	16.7±2.6a
	1%NAP	93.7±4.0bc	8.04±1.06a	22.9±2.7bc
	2%NAP	96.3±2.1c	8.55±1.44a	24.8±4.7c

表3 纳米羟基磷灰石对土壤重金属有效态含量的影响

Table 3 Effects of nano-hydroxyapatite on content of available heavy metals in soil

年份 Year	处理 Treatment	含量 Concentration/mg·kg ⁻¹				下降百分比 Reduction rate/%			
		Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
第一年 First year	CK	0.884±0.007f	4.45±0.53d	0.923±0.150b	5.46±0.27e				
	0.5%NAP	0.296±0.018d	0.626±0.071b	0.357±0.001a	1.16±0.14d	66.6±2.1b	85.9±1.6b	61.3±0.1a	78.8±2.5b
	1%NAP	0.156±0.007c	0.380±0.041ab	0.317±0.137a	0.436±0.049bc	82.3±0.7d	91.5±0.9c	65.6±14.9a	92.0±0.9d
	2%NAP	0.072±0.003a	0.243±0.024a	0.238±0.001a	0.086±0.029a	91.9±0.4f	94.5±0.5d	74.2±0.2a	98.4±0.5e
第三年 Third year	CK	0.767±0.026e	4.45±0.09d	1.16±0.06c	5.06±0.38e				
	0.5%NAP	0.286±0.003d	1.09±0.02c	0.357±0.001a	1.37±0.02d	62.7±0.5a	75.5±0.5a	69.2±0.1a	73.0±0.3a
	1%NAP	0.166±0.009c	0.694±0.024b	0.317±0.069a	0.591±0.027c	78.4±1.1c	84.4±0.5b	72.7±5.9a	88.3±0.5c
	2%NAP	0.079±0.011b	0.435±0.047ab	0.298±0.084a	0.176±0.055ab	89.7±1.4e	90.2±1.1c	74.4±7.3a	96.5±1.1e

一年较高添加量(1%和2%)处理减少了水稻根中Cd的含量(7.8%和31.9%),而第三年仅高添加量(2%)处理减少了根中Cd的含量(9.3%)。可见,NAP对于根中Cd含量的减少作用随时间延长而显著减弱。对于Cu、Pb和Zn,不同施加量的NAP均不同程度地减少了水稻根中这三种重金属的含量,且降低幅度随添加量的增加而增大。不同年份之间比较,Cu和Pb含量较CK的下降幅度在第三年均高于第一年,Zn含量的下降幅度则相反,表明NAP对水稻根中Cu和Pb含量的降低作用较为持久,但对Zn的作用则随时间有所减弱。

图3为添加纳米羟基磷灰石后糙米中的重金属含量变化。糙米中Cd含量分别于第一年和第三年较CK降低了51.3%~94.8%和31.1%~74.7%,特别是第一年添加NAP后极大地减少了水稻籽粒中Cd的含量,且0.5%NAP的施用量就已经使水稻籽粒中的Cd含量低于国家食品中污染物限量标准(GB2762—2012),达到可以食用的标准。对Cu和Zn而言,第三年各处理中糙米的重金属含量均高于第一年,表明随着时间的延长,NAP降低糙米中Cu和Zn含量的能力逐渐减弱。各处理对水稻籽粒中的Pb含量没有显著影响。表4的相关性分析显示糙米中重金属含量与土壤有效态重金属含量呈正相关关系,其中Cd和Zn为显著性正相关,且不同年份的相关关系表现一致。这表明,NAP通过降低

土壤有效态重金属来降低重金属在水稻籽粒中的累积,但不同重金属的响应并不一致^[24,32]。

从图3可以看出,不同年份的对照处理中糙米重金属含量变异较大,这可能是因为不同年份水稻生长的气候和环境条件影响了重金属从水稻根部向地上部的迁移和积累。Cui等^[11,33]的研究表明,第二年对照处理的稻米和小麦籽粒中的Cd含量均明显低于第一年,和我们的研究结果比较接近。Bian等^[34]的结果

表4 糙米中重金属含量与土壤有效态重金属含量之间的相关性
Table 4 Correlation between content of heavy metals in brown rice and available heavy metals in soil

年份	重金属	相关方程	决定系数 R^2	显著性检验 sig.
第一年	Cd	$y=0.389x-0.033$	0.897	<0.001
	Cu	$y=0.064x+4.73$	0.261	0.089
	Pb	$y=0.158x+0.794$	0.120	0.270
	Zn	$y=0.502x+21.03$	0.573	0.006
第三年	Cd	$y=0.091x+0.044$	0.444	0.018
	Cu	$y=0.134x+6.72$	0.072	0.401
	Pb	$y=0.059x+0.197$	0.062	0.434
	Zn	$y=2.079x+24.93$	0.696	0.001

注: y 为糙米中重金属含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; x 为土壤有效态重金属含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

Note: y is content of heavy metal in brown rice; x is content of available heavy metals in soil.

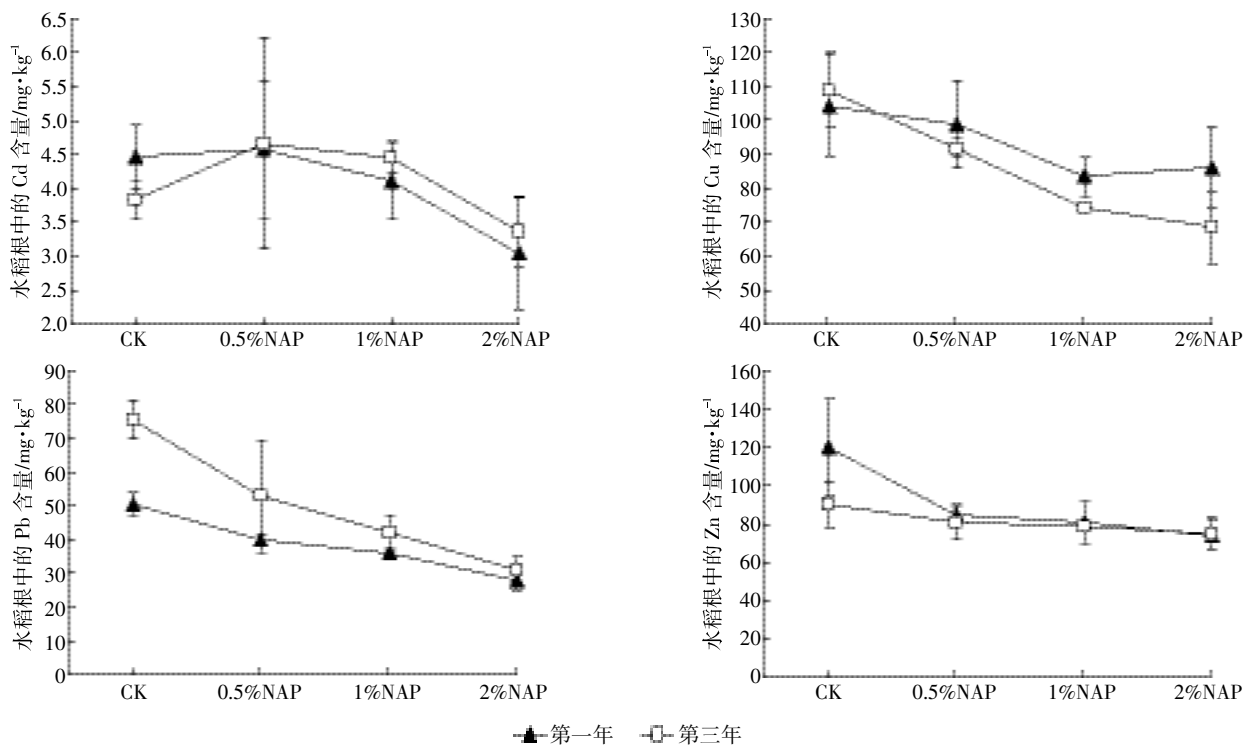


图2 纳米羟基磷灰石对水稻根中重金属含量的影响

Figure 2 Effects of nano-hydroxyapatite on content of heavy metals in rice roots

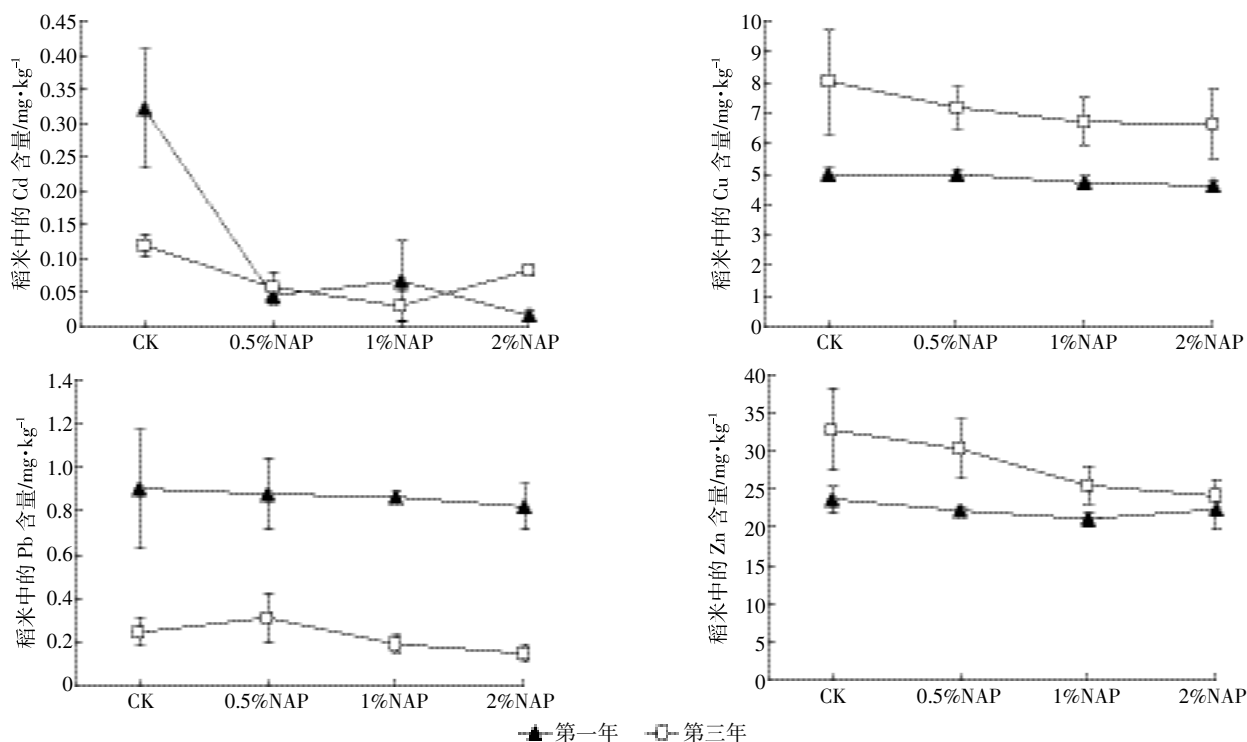


图3 纳米羟基磷灰石对糙米中重金属含量的影响

Figure 3 Effects of nano-hydroxyapatite on content of heavy metals in brown rice

也表明水稻体内 Cd 含量的年际波动非常大,第二年对照处理中稻米 Cd 含量达到了第一年和第三年的 2.8 倍。因此,如何排除长期钝化修复研究中的气候和环境因素,科学评估钝化剂的时间效应,是钝化修复长期稳定性研究的一个重要内容。

3 结论

(1)添加 NAP 显著提高了土壤 pH 值和速效磷含量,降低了土壤有效态重金属的含量以及水稻根中的重金属累积,对土壤中全碳、全氮、速效氮和速效钾没有明显影响,且不同处理对水稻生物量的影响不大。

(2)添加 NAP 显著降低了糙米中的 Cd 含量,对 Pb、Cu 和 Zn 含量影响较小;糙米中重金属含量与土壤中有有效态重金属含量呈正相关关系,表明 NAP 可通过降低土壤有效态重金属来降低重金属在水稻籽粒中的累积。

(3)随着时间的延长,土壤 pH 值在第一年和第三年相较于 CK 处理的提高幅度差异较小,表现出较好的稳定性;NAP 对有效态重金属的影响因重金属种类不同有所差异,对有效态 Pb 的固定能力有所增强,而对有效态 Cd、Cu、Zn 的固定能力则明显减弱。

参考文献:

[1] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb

and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1):215-225.

[2] 王立群, 罗 磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(5): 1214-1222.

WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5): 1214-1222.

[3] Guo G L, Zhou Q X, Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116(1):513-528.

[4] 曹心德, 魏晓鑫, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(7): 1441-1453.

CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7): 1441-1453.

[5] Hamon R E, McLaughlin M J, Cozens G. Mechanisms of attenuation of metal availability in situ remediation treatments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(18):3991-3996.

[6] Karami N, Clemente R, Moreno-Jimenez E, et al. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2011, 191(1-3):41-48.

[7] 王立群, 罗 磊, 马义兵, 等. 不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(6): 1098-1105.

- WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. Effects of different amendments and incubation times on exchangeable cadmium in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6):1098-1105.
- [8] Pardo T, Clemente R, Bernal M P. Effects of compost, pig slurry and lime on trace element solubility and toxicity in two soils differently affected by mining activities[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(5):642-650.
- [9] Gadepalle V P, Ouki S K, Hutchings T. Remediation of copper and cadmium in contaminated soils using compost with inorganic amendments[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2009, 196(1):355-368.
- [10] Cui H B, Zhou J, Si Y B, et al. Immobilization of Cu and Cd in a contaminated soil: One- and four-year field effects[J]. *Journal of Soil and Sediment*, 2014, 14(8):1397-1406.
- [11] Cui L Q, Li L Q, Zhang A F, et al. Biochar amendment greatly reduces rice Cd uptake in a contaminated paddy soil: A two-year field experiment[J]. *BioResources*, 2011, 6(3):2605-2618.
- [12] Karin V, Staffan S, Kaia T, et al. Hydroxy- and fluorapatite as sorbents in Cd(II)-Zn(II) multi-component solutions in the absence/presence of EDTA[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 252-253:91-98.
- [13] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1/2):164-170.
- [14] Mavropoulos E, Rossi A M, Costa A M, et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(7):1625-1629.
- [15] Chen J H, Wang Y J, Zhou D M, et al. Adsorption and desorption of Cu(II), Zn(II), Pb(II) and Cd(II) on the soils amended with nanoscale hydroxyapatite[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2010, 29(2):233-241.
- [16] 陈杰华, 王玉军, 王汉卫, 等. 基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4):645-648.
- CHEN Jie-hua, WANG Yu-jun, WANG Han-wei, et al. Assessment of remediation of soil heavy metals with nano-particle hydroxyapatite by toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(4):645-648.
- [17] 崔红标, 田超, 周静, 等. 纳米羟基磷灰石对重金属污染土壤 Cu/Cd 形态分布及土壤酶活性影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5):874-880.
- CUI Hong-biao, TIAN Chao, ZHOU Jing, et al. The effects of nano-scale hydroxyapatite on the speciation of Cu and Cd and enzymatic activities in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(5):874-880.
- [18] 钱翌, 褚兴飞. 纳米羟基磷灰石修复镉铅污染土壤的效果评价[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(11):176-179.
- QIAN Yi, CHU Xing-fei. Nano-particle hydroxyapatite for remedy Cd, Pb in contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(11):176-179.
- [19] Zhang Z Z, Li M Y, Chen W, et al. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(2):514-519.
- [20] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Analysis method of the soil agriculture chemistry[M]. Beijing: Chinese Agriculture Science Press, 2000.
- [21] Boisson J, Ruttens A, Mench M. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils: Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 104(2):225-233.
- [22] 周晓阳, 徐明岗, 周世伟, 等. 长期施肥下我国南方典型农田土壤的酸化特征[J]. 植物营养与肥料学报, 2015, 21(6):1615-1621.
- ZHOU Xiao-yang, XU Ming-gang, ZHOU Shi-wei, et al. Soil acidification characteristics in southern China's croplands under long-term fertilization[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2015, 21(6):1615-1621.
- [23] 张永春, 汪吉东, 沈明星, 等. 长期不同施肥对太湖地区典型土壤酸化的影响[J]. 土壤学报, 2010, 47(3):465-472.
- ZHANG Yong-chun, WANG Ji-dong, SHEN Ming-xing, et al. Effects of long-term fertilization on soil acidification in Taihu Lake Region, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(3):465-472.
- [24] 雷鸣, 曾敏, 胡立琼, 等. 不同含磷物质对重金属污染土壤-水稻系统中重金属迁移的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6):1527-1533.
- LEI Ming, ZENG Min, HU Li-qiong, et al. Effects of different phosphorus-containing substances on heavy metals migration in soil-rice system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6):1527-1533.
- [25] Laperche V, Logan T J, Gaddam P, et al. Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(10):2745-2753.
- [26] Cao X D, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3):435-444.
- [27] Xu Y P, Schwartz F W, Traina S J. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(8):1472-1480.
- [28] Ryan J A, Zhang P C, Hesterberg D, et al. Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(18):3798-3803.
- [29] Raicevic S, Kaludjerovic-Radoicic T, Zouboulis A I. In-situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: Theoretical prediction and experimental verification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117(1):41-53.
- [30] Miretzky P, Fernandez Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, 6(3):121-133.
- [31] Chen X B, 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.
- [32] 唐守寅, 董海霞, 赵明柳, 等. 羟基磷灰石对铅、镉在土壤-水稻体系中吸收和转移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(2):266-273.
- TANG Shou-yin, DONG Hai-xia, ZHAO Ming-liu, et al. Effects of hydroxyapatite on adsorption and transfer of Pb and Cd in soil-rice system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(2):266-273.
- [33] Cui L Q, Pan G X, Li L Q, et al. The reduction of wheat Cd uptake in contaminated soil via biochar amendment: A two-year field experiment[J]. *BioResources*, 2012, 7(4):5666-5676.
- [34] Bian R J, Joseph S, Cui L Q, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272C:121-128.