

# 利用磷进行铅污染土壤原位修复中 需考虑的几个问题\*

陈世宝<sup>1</sup> 李娜<sup>1,2</sup> 王萌<sup>1</sup> 韦东普<sup>1</sup>

(1. 农业部植物营养与养分循环重点实验室/中国农业科学院农业资源与农业区划研究所 北京 100081;

2. 河北农业大学 保定 071001)

**摘要** 由于土壤中磷与铅形成难溶性的磷酸铅类化合物 $[Pb_5(PO_4)_3X, X=Cl^-, OH^-, F^-]$ , 利用不同廉价含磷物质进行铅污染土壤原位修复被认为是目前最好的铅污染土壤管理措施, 受到国内外广泛关注。本文对目前国内外利用磷进行铅污染修复研究的现状进行了综述, 对该研究领域中的关键问题, 如磷酸铅类化合物形成的反应动力学过程控制、最佳 pH、土壤中磷/铅摩尔比等进行了较深入的探讨, 并展望了今后的研究方向, 以期对铅污染土壤的修复及其效果评价提供参考。

**关键词** 铅 磷 污染土壤 原位修复 磷酸铅类化合物

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 1671-3990(2010)01-0203-07

## Factors needed to be re-considered during *in-situ* remediation practices of Pb-polluted soils with P

CHEN Shi-Bao<sup>1</sup>, LI Na<sup>1,2</sup>, WANG Meng<sup>1</sup>, WEI Dong-Pu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Plant Nutrition and Nutrient Cycling of Ministry of Agriculture, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

2. Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China)

**Abstract** The presence of phosphorus (P) and lead (Pb) in soil can lead to the formation of highly insoluble minerals of  $Pb_5(PO_4)_3X$  (where X can be  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ , etc.). Hence low-cost phosphate-containing materials utilization was proposed as the best management practice (BMP) for remediation of Pb-polluted soils. Current studies involving *in-situ* remediation of Pb-polluted soils via phosphorus-compounds are reviewed in this paper. Key factors controlling pyromorphite formation kinetic, solution optimal pH and P/Pb molarity ratio, etc. are discussed in detail. Meanwhile, prospective studies are also discussed with the view to providing further information on remediation practices and their efficiencies in dealing with Pb-polluted soils.

**Key words** Lead, Phosphorus, Polluted Soil, *In-situ* remediation,  $Pb_5(PO_4)_3X$

(Received Oct. 20, 2009; accepted Oct. 28, 2009)

目前, 国内外在铅(Pb)污染土壤修复实践中, 利用价格低廉的含磷物质进行原位固定修复, 因其价格低廉、修复效果好而备受广泛关注, 因此也成为近年来环境科学研究的热点之一。这种修复措施也被美国环保局(USEPA)列为最好的铅污染土壤管理措施之一(Best management practice, BMP)<sup>[1]</sup>。近年来, 随着土壤铅污染的不断加重, 国内外每年有大量的利用含磷物质进行土壤中铅原位固定的研究报

道<sup>[2-10]</sup>。磷酸盐对土壤/水溶液中铅的有效固定研究最早始于 20 世纪 70 年代, Nriagu<sup>[11]</sup>利用磷进行水溶液中  $Pb^{2+}$  的去除研究, 并对溶液中新形成的磷酸盐类化合物进行了矿物相分析, 获得了满意的去除效果。从那时起, 利用不同含磷物质进行铅污染土壤/水的修复(去除)研究受到国内外学者的广泛关注。值得注意的是, 目前在关于利用不同含磷物质进行铅污染修复的研究结果间存在较大的差异, 如在不同

\* 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2008AA10Z404、2006AA06Z360)及教育部留学人员回国基金资助

陈世宝(1971~), 男, 博士, 副研究员, 主要从事环境重金属污染防治与修复研究。E-mail: sbchen@caas.ac.cn

收稿日期: 2009-10-20 接受日期: 2009-10-28

污染处理(如温室盆栽、大田试验等)及在不同性质铅污染土壤或介质中的修复效果差异等。总之,目前在利用不同含磷物质进行铅污染土壤原位修复的研究中仍有一些关键问题值得我们关注,如土壤中磷与铅(P/Pb)相互作用形成磷酸铅类矿物的动力学过程及影响因子,不同磷来源及磷/铅摩尔比对土壤中不同形态铅的固定效果的影响,磷/铅在植物根表细胞的相互作用及其与铅植物有效性间的耦合关系,X-光精细扩展结构分析技术(EXAFS)在化合物形成机制中的进一步应用等。本文就目前利用含磷物质进行铅污染土壤修复的相关研究进展及治理过程中需要考虑的几个关键问题进行了综述。

## 1 磷修复铅污染土壤的机理

磷对铅污染土壤修复的主要机制包括环境化学机制和生理生化机制两种:前者主要是由于土壤中铅离子直接被磷酸盐吸附及磷酸根阴离子诱导的间接作用吸附,以及铅离子与土壤溶液中的磷酸根形成磷酸盐沉淀等;后者主要指铅离子与磷形成的磷酸铅类化合物在植物体细胞壁与液泡的沉淀作用降低了铅离子在植物体内的木质部长距离输送<sup>[12-13]</sup>。

### 1.1 吸附作用

土壤中加入磷酸盐类化合物除导致重金属离子直接被含磷化合物吸附外,还导致土壤颗粒表面负电荷增加进而对金属阳离子的吸附作用增强。土壤中的重金属离子主要通过磷酸盐类矿物颗粒表面的  $\text{Ca}^{2+}$  发生阳离子交换而被吸附在矿物颗粒表面<sup>[14-15]</sup>,其反应过程如下(M为金属离子):

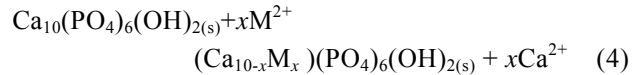
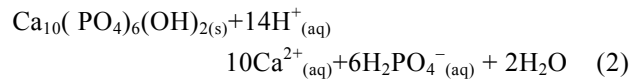


另外,由于磷酸根阴离子( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )增加而导致的阳离子吸附,增强了对重金属离子的吸附,如 Naidu 等<sup>[16]</sup>发现,土壤中加入磷肥后,因  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  增加,土壤颗粒表面的阴离子电性增加,对锌、镉、铜的吸附增强。

### 1.2 沉淀/共沉淀作用

Nriagu<sup>[11]</sup>认为磷固定土壤中铅的主要机制是磷与铅在土壤中生成环境稳定性更高的磷铅矿类化合物 $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}, \text{X}=\text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{F}^-]$ ,因土壤主要阴离子种类不同,分别形成氟磷铅矿(Fluoropyromorphite, FP)、羟基磷铅矿(Hydroxypyromorphite, HP)及氯磷铅矿(Chloropyromorphite, CP)等<sup>[17-18]</sup>,这3种磷酸铅矿物的环境稳定性逐渐增加<sup>[19]</sup>。研究表明<sup>[11]</sup>,磷酸铅、硫酸铅、碳酸铅及氯化铅类化合物中,氯磷铅矿在 pH 3~11 范围内环境稳定性最高;pH 11~13 范围内铅主要以白铅矿(Cerussite,  $\text{PbCO}_3$ )形式存在。

pH 3~11 范围内氧化还原电位是控制硫铅矿(Galena,  $\text{PbS}$ )和氯磷铅矿环境稳定的主要因素;而接近中性条件下,氯磷铅矿的最低稳定氧化还原电位 $>-270$  mV。以下方程列出了加入到土壤中的磷的溶解-沉淀(共沉淀)反应过程:



这些反应所形成的金属磷酸盐在很大 pH 范围内溶解度都极小,如  $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的  $\text{Log}K_{\text{sp}}$  为 -99.3,  $\text{PbFe}_3\text{PO}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$  为 -112.6,  $\text{CuFe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为 -205.7。Santillan-Medrano 等<sup>[20]</sup>、McGowen 等<sup>[21]</sup>及 Cotter-Howells 等<sup>[22]</sup>利用透射电子显微镜(Analytical transmission electron microscopy, ATEM)及 X 射线吸收光谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)研究发现,磷/铅摩尔比为 0.6 时加入磷后,土壤中的铅主要以氯磷铅矿(CP)形式沉淀在土壤矿物中。Ruby 等<sup>[23]</sup>发现,1 个具有 20 年厂龄的冶炼厂附近土壤中铅的形态经过以方铅矿(Galena)、硫酸铅矿(Anglesite)为主,到最后以氯磷铅矿(CP)存在为主要形式的变化过程。Ma 等<sup>[2]</sup>发现,在含  $\text{Pb}^{2+}$  溶液中加入磷灰石后,相对离子交换和吸附过程而言,磷对铅的固定主要以磷灰石(Apatite)的溶解和羟基磷酸铅的沉淀形成为主要机制。

Lower 等<sup>[5]</sup>利用原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)发现,在 pH 为 6.0 时,羟基磷灰石(HA)在对铅的固定作用中,有 2 种不同的沉淀方式:低离子浓度情况下(Pb 浓度为  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),在羟基磷灰石表面发生异相成核作用(Heterogeneous nucleation);高离子浓度下(Pb 浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),容易发生均相成核作用(Homogeneous nucleation)。Zhang 和 Ryan<sup>[24]</sup>研究发现,土壤溶液中磷灰石的溶解与羟基磷酸铅、氯磷酸铅的形成取决于溶液的 pH 变化,溶液 pH 为 2.0~5.0 时,主要以沉淀反应生成氯磷酸铅(CP)为主,而 pH 增加至 6.0~7.0 时,磷灰石表面负电荷不断增加,表面吸附的铅离子阻止了磷灰石的进一步溶解,故高 pH 值时以表面吸附反应占主导作用<sup>[25]</sup>。

研究资料表明<sup>[22,26-29]</sup>,添加磷灰石后溶液中形成羟基磷铅矿是一个缓慢过程,先由铅离子交换磷灰石溶解释放出  $\text{Ca}^{2+}$ ,溶液中形成 Ca-Pb 共沉淀,溶解继续释放出  $\text{Ca}^{2+}$ ,直到最后形成纯羟基磷酸铅矿沉淀。

### 1.3 细胞壁束缚作用

植物根细胞壁是重金属离子进入植物体内进行长距离运输的第一道屏障。玉米盆栽试验表明, 在铅污染土壤中施入较高的可溶性磷肥, 可导致植物的根表细胞、茎叶细胞中形成磷酸铅盐沉淀, 从而抑制植物对铅的吸收及植物体内的长距离运输, 降低铅的生物毒性<sup>[30-31]</sup>。植物根表细胞对铅离子的束缚作用也是植物对铅污染产生耐性的主要机制之一。

## 2 利用磷进行铅污染土壤修复中需要考虑的几个关键因素

利用不同含磷物质进行铅污染土壤修复的主要机制在于降低土壤中的可利用铅(Liable fractions)含量, 使土壤中的铅向环境稳定性更高的矿物进行转

化。因此, 影响土壤中磷和铅反应动力学过程的环境因子都会对固定效果产生重要的作用, 如含磷物质的种类(组成、可溶性、粒径大小)、土壤中铅的结合形态、土壤 pH 及氧化还原状态、土壤固/液比、土壤中磷/铅摩尔浓度比、土壤溶液的化学组成等。

### 2.1 含磷修复剂的种类

从目前文献资料看, 常用的磷修复剂类物质包括: 磷酸、磷肥以及工业副产品如磷矿粉、羟基磷灰石等(表 1)。根据溶解性质常用的磷修复剂基本上可分为可溶性(磷酸, PA)、中性[磷酸二氢钙(MCP)、磷酸氢钙(DCP)、三料磷酸钙(TSP)]及难溶性[磷灰石(AP)、磷矿粉(PR)、骨碳粉(BM)及羟基磷矿粉(HA)]3类。含磷修复剂中磷矿粉的溶解性最差, 生物磷来源的骨碳粉(BM)及羟基磷矿粉(HA)的溶解性仅次于 PR(表 1)。

表 1 铅污染土壤常用磷修复剂的溶解性

Tab. 1 Solubility properties of common phosphate sources for remediation of Pb-polluted soil

磷种类 Phosphorus type	缩写 Abbreviate	分子式/组成 Molecular formula/composition	LogK <sub>sp</sub> <sup>[19,32-33]</sup>
磷酸 Phosphoric acid	PA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	/
磷酸二氢钙 Calcium dihydrogen phosphate	MCP	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	-1.14
磷酸二氢铵 Ammonium dihydrogen phosphate	DAP	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	n.a.
磷酸氢钙 Calcium hydrogen phosphate	DCP	CaHPO <sub>4</sub>	-6.66
磷灰石 Apatite	AP-II	Ca <sub>5-x</sub> Na(PO <sub>4</sub> ) <sub>3-x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>2</sub>	-20.00
磷酸钙 Calcium phosphate	TCP	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-24.00
三料磷酸钙 Triple superphosphate	TSP	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	n.a.
羟基磷灰石/骨碳粉 Hydroxyapatite/bone char	HA/BM	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	-55.90
磷矿粉 Ground phosphate rock	PR	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	n.a.

n.a.: 无相关资料 No data.

目前, 在磷对铅固定作用的研究方面, 实验室控制条件下大多数利用的含磷物质是羟基磷灰石、磷矿粉及磷酸, 占所使用磷修复剂种类的 70%; 在铅污染土壤修复应用中, 则主要使用廉价的磷矿粉和磷肥。不同形态磷的修复效率差异很大, 这主要与不同磷来源物质中磷酸盐类矿物的结晶程度差异导致的比表面及矿物的溶解性差异有关<sup>[24, 34]</sup>。此外, 即使是相同的含磷修复剂, 在实验室和田间的使用效果也有很大差异<sup>[4, 8, 35]</sup>, 导致这些差异的主要原因可能与土壤/溶液的 pH 状况、Pb 的结合形态等因素有关。

### 2.2 土壤溶液 pH

土壤 pH 状况不但影响土壤溶液的离子组成, 也影响土壤中的各种化学反应。土壤 pH 主要通过改变施入土壤的磷的溶解特性以及土壤中铅的形态来影响它们间的相互作用; 此外, 土壤溶液 pH 的变化还能改变土壤本身磷酸盐的形态, 如低 pH(<6.0)情况下, 磷主要以 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>形态存在, 而高 pH 时则以

HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>形态为主。多数情况下, 降低土壤 pH 会减弱土壤有机/无机磷胶体及土壤黏粒对 Pb<sup>2+</sup>的吸附, 使土壤溶液中有效态和交换态 Pb<sup>2+</sup>数量增加从而增加植物对 Pb<sup>2+</sup>的吸收。

酸性的土壤溶液条件有利于土壤中磷与铅化合物的溶解和沉淀, 当溶液 pH>6.0 时, 土壤中的磷和铅的溶解则受到限制<sup>[26, 36-38]</sup>。因此, 在目前所报道的文献中, 除 Chen 等<sup>[39]</sup>、Ma 等<sup>[27]</sup>及 Stanforth 等<sup>[40]</sup>外, 其他研究的溶液 pH 均低于 7.5。主要是因为大多数研究者所使用的磷都是固体磷物质, 如磷矿粉, 固体磷肥以及羟基磷矿粉等, 而这些固体磷物质随溶液 pH 升高, 溶解性显著下降。如羟基磷灰石在 pH 5~8 范围, pH 每上升 1 个单位, 溶解度下降 2 个数量级(表 2)。可见, 在酸性土壤应用含磷物质修复铅污染易获得理想效果。

Zhang 和 Ryan<sup>[24, 34]</sup>研究了稳定 pH 及溶液 pH 2.0~7.0 范围内, 加入羟基磷灰石(HA)对不同土壤溶液中铅形态的影响发现, pH<6.0 时, 随着溶液离子

表 2 溶液 pH 变化对羟基磷灰石(HA)溶解度的影响<sup>[19,41]</sup>  
Tab. 2 Solubility of HA under various pH of equilibrium solution

pH	溶解度 Solubility (mol · L <sup>-1</sup> )
5	$6.30 \times 10^{-2}$
6	$3.16 \times 10^{-4}$
7	$1.58 \times 10^{-6}$
8	$5.01 \times 10^{-8}$

组成的不同, HA 分别形成硫酸铅、白铅矿及黄铅矿化合物沉淀, 从而显著降低溶液中铅离子的浓度; 当溶液 pH=2.0 时, HA 的溶解度最大, 但对铅的去除效果并不理想, 因为溶液中形成氯铅磷灰石(CP)的沉淀反应受到抑制; pH=4.0~5.0 时, 最有利于氯铅磷灰石的生成, 对铅的去除效果达到最大值; 溶液 pH>6.0 时, HA 对铅离子的去除效果显著降低。此结果与我们最近的研究结论相吻合<sup>[10]</sup>, 这主要与 HA 的溶解度随溶液 pH 变化有关(表 2)。

从理论上讲, 当铅溶液中加入磷酸盐类修复剂(如磷矿粉、羟基磷灰石、生物源的骨碳粉等)后, 溶液中形成的氯(羟基)磷酸铅沉淀会释放 H<sup>+</sup>, 导致溶液 pH 下降, H<sup>+</sup>的释放则驱动了溶液中磷酸盐(如磷灰石)的溶解, 续而消耗 H<sup>+</sup>使溶液 pH 上升, 如果这个溶解-沉淀反应达到平衡, 则溶液 pH 的变化为零<sup>[2]</sup>。但实际应用中这种平衡很少达到, 这主要与加入土壤中的磷溶解后, 溶液中磷/铅摩尔比例有关。当溶液中加入的含磷物质释放出的磷与铅离子的比例较低时(<0.6), 往往导致沉淀反应过程大于溶解过程, 从而导致溶液 pH 下降。但实际操作中, 溶液中往往加入过量的含磷物质, 导致平衡反应后土壤溶液 pH 上升, 如 Xu 等<sup>[25]</sup>利用羟基磷灰石进行铅去除的试验表明, 羟基磷灰石对铅的去除过程符合二级动力学过程, 溶液 pH 在短时间(<1 h)内从 5.8 降低到 4.8, 随着反应进行, 平衡后溶液 pH 最后上升到 6.3。Lin 等<sup>[28]</sup>在铅污染土壤中施入磷矿粉后, 发现土壤 pH 从 6.2 上升到 7.2; Hodson 等<sup>[42]</sup>利用骨碳粉(主要成分为羟基磷灰石)进行铅污染土壤修复中也发现, 土壤 pH 上升了 1.0 个单位。而其他一些学者, 如 Ma 等<sup>[27]</sup>、Hettiarachchi 等<sup>[6,43]</sup>及 Tang 等<sup>[44]</sup>分别用磷矿粉、羟基磷灰石等进行土壤修复后发现, 土壤 pH 没有发生变化。

与上述含磷化合物不同的是, 当土壤中加入磷酸或磷肥, 如磷酸二氢钙(MCP)、磷酸氢钙(DCP)和三料过磷酸钙(TSP)后, 土壤 pH 显著下降, 下降程度与施用量及土壤缓冲性能直接相关。Hettiarachchi 等<sup>[43]</sup>的研究表明, 土壤中施入含 2 500 mg · kg<sup>-1</sup> 磷的磷酸及含 5 000 mg · kg<sup>-1</sup> 磷的三料过磷酸钙后(磷/铅为 1.3~28.0), 土壤 pH 从 7.0 下降到 5.2 不等。

Cao 等<sup>[26]</sup>利用 7 000 mg · kg<sup>-1</sup> 磷酸(磷/铅≈4.0)进行铅污染土壤修复, 发现土壤 pH 从 7.0 下降到 4.5。也有少数学者使用的磷/铅>28.0, 含磷量达 10 000 mg · kg<sup>-1</sup><sup>[37-38,45]</sup>。总之, 在实际应用磷化合物进行铅污染土壤修复中, 保持土壤的微酸性(pH 6.0)将有利于土壤中磷酸铅类化合物的生成, 从而保证较好的修复效果。

### 2.3 土壤中铅的结合形态

金属形态问题是土壤重金属污染研究中的一个十分重要的组成部分, 与控制重金属迁移转化的关系十分密切。重金属在土壤中的化合物类型及重金属在植物体内的结合形态对生态效应有明显影响。当铅在土壤中的化合物类型不同时, 由于各类型化合物的结合形态本身性质的差异及其与土壤交互作用的不同, 其所产生的生物效应不同。在污染土壤中, 平衡溶液中铅的浓度主要由土壤吸附机制控制, 而土壤中加入不同的磷将会改变土壤对铅的吸附平衡模式, 平衡溶液中铅的浓度将由吸附机制和磷铅沉淀机制共同控制<sup>[13,46]</sup>, 这与磷酸盐本身的性质及土壤性质有关, 包括土壤环境中的 pH、温度、氧化还原电位、离子强度等。

土壤磷铅结合的矿物形态主要包括白铅矿[PbCO<sub>3</sub>], Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], 硫酸铅(PbSO<sub>4</sub>)、黄铅矿(PbO)以及在还原状态下存在的方铅矿(PbS)等。土壤中铅的矿物形态主要取决于土壤发育的母质、土壤 pH、土壤中硫酸盐化合物的含量等。土壤中铅矿物的风化速率则主要取决于土壤 pH、Eh 及有机质含量等。在酸性、氧化状态及有机质含量丰富的土壤中, 铅矿物风化速率明显提高<sup>[47]</sup>。而进入土壤中的铅离子可能被氧化铁、铝胶体或有机质等吸附。而在碱性土壤环境中, 铅矿物颗粒表面由于被难溶性的碳酸盐或氧化物包裹, 铅化合物在土壤中的可溶性降低<sup>[48-50]</sup>。

多数研究结果表明<sup>[6,22,51]</sup>, 利用磷进行铅污染土壤修复的过程中, 制约修复效果的往往不是土壤中磷酸铅类化合物沉淀形成的速率, 而是土壤中铅的结合形态、磷酸盐的溶解性以及土壤中的固/液比等。

### 2.4 土壤的固/液比

土壤的固/液比对污染土壤中的磷/铅反应动力学有很大影响, 而且与土壤中磷、铅的结合形态有很大关系。土壤的固/液比越高, 越有利于磷铅转化成难溶性的磷酸铅类化合物。对于以吸附-沉淀反应为主导的修复过程而言, 随着土壤固/液比的降低, 溶液中铅离子浓度也逐渐下降<sup>[40,42]</sup>。而当溶液中的铅离子被沉淀反应所控制时, 土壤固/液比对溶液中

铅离子浓度影响不大。

需要指出的是,在目前的文献报道中,所使用的土壤的固/液比变化非常大,从接近田间的固/液比到田间实际固/液比的 1 000 倍。由于土壤固/液比的显著差异,土壤溶液其他性质的变化也非常显著,如含磷物质的溶解特性、溶液中铅的平衡反应趋向及溶液 pH 等的变化。因此,对不同固/液比情况下使用的不同含磷修复剂的修复效果也无法比较。总之,目前的研究中,很多的固/液比都显著高于土壤本身的固/液比,而对于接近土壤真实固/液比状态下土壤中的磷/铅相互作用还缺乏深入的研究。

## 2.5 土壤中磷/铅摩尔浓度比值

从理论上说,无论土壤中铅与磷酸盐生成何种

化合物(如羟基磷酸铅、氯磷酸铅及氟磷酸铅等),磷与铅发生沉淀所需要的摩尔分子比例均为磷/铅=3~5。因此,在利用不同含磷修复剂进行铅污染土壤的修复实践中,施入磷的剂量至少应该满足土壤中生成氯磷酸铅的上述摩尔分子比例。而从文献报道看,实际所使用的磷的剂量(Stoichiometry)差异很大。考虑到施入土壤中磷酸盐的溶解平衡动力学过程及土壤中其他金属离子(如锌、镉及铜等)对沉淀反应或吸附位点的竞争效应<sup>[52]</sup>,往往向土壤中施入的磷要超过这个比例(表 3),所施用的比例从低于 0.6<sup>[51,53]</sup>到超过 3 个数量级<sup>[28-29,35]</sup>。然而土壤中施入的过量磷可能带来的环境风险(如增加了砷的解吸及磷的流失等)却未进行更深入的研究。

表 3 利用磷进行铅污染原位修复中的磷/铅摩尔分子比例  
Tab. 3 Overview of P/Pb molarity ratios employed in *in-situ* remediation of Pb pollution by P

实验室 Laboratory	磷/铅摩尔分子比 P/Pb molarity ratio	模拟小区 Treatability	磷/铅摩尔分子比 P/Pb molarity ratio	田间试验 Field test	磷/铅摩尔分子比 P/Pb molarity ratio
Ma 等 <sup>[21]</sup>	1.5~100.0	Rabinowitz <sup>[54]</sup>	38~52	Yang 及 Mosby <sup>[38]</sup>	19.0
Zhang 和 Ryan <sup>[24,34,55]</sup>	0.6~2.4	Ma 等 <sup>[56]</sup>	30~172	Cao 等 <sup>[26]</sup> 、Melamed 等 <sup>[36]</sup> 及 Chen 等 <sup>[57]</sup>	4.0
Xu 及 Schwartz <sup>[25]</sup>	0.6~7.4	Cotter-Howells 及 Caporn <sup>[53]</sup>	0.5~0.66		
Ma 等 <sup>[58]</sup>	1.2~25	Laperche 等 <sup>[4]</sup>	0.6~1.8	Ryan 等 <sup>[37]</sup> 、Scheckel 及 Ryan 等 <sup>[45]</sup>	28.0
Chen 等 <sup>[39]</sup>	6.7	Ma 及 Rao <sup>[29]</sup>	8.0~526.0		
陈世宝等 <sup>[59]</sup>	1.5~3.6	Hettiarachchi 等 <sup>[6,43,51]</sup>	2.8~28.0		
		Stanforth 和 Qiu <sup>[40]</sup>	0.5~6.0		
		Zhu 等 <sup>[60]</sup> 、Tang 等 <sup>[44]</sup>	1.7~3.3		
		王碧玲等 <sup>[61]</sup>	7.0~14.0		

## 3 研究展望

综上所述,利用不同含磷物质对铅污染进行修复的主要机制是加入的磷与土壤中的铅形成不同的环境稳定性更高的磷酸铅矿物,从而降低铅的生物有效性。由此可以看出,土壤中不同磷酸铅类化合物的形成动力学过程及平衡反应的控制是利用含磷物质进行铅污染修复研究的关键,而土壤中含磷化合物的来源及土壤中铅的形态对磷酸铅类化合物的形成也具有重要的影响。从大多数研究结果可以发现, pH 5.0 是土壤中形成磷酸铅类化合物的最佳 pH。一般情况下,施用磷酸和磷肥(DCP、TSP 等)会降低土壤 pH,而施用磷矿粉、羟基磷灰石等则会升高土壤 pH。在多数的原位修复实践中,所施用的磷量都超过了磷/铅的理论摩尔浓度比,这有利于土壤中难溶性磷酸铅类化合物的生成,但由过量磷的施入所带来的环境风险,如土壤中磷的去向、过多的溶解性磷对砷、铬等污染物的解吸作用等目前还关注不够<sup>[59,62-63]</sup>。另外,目前针对该研究修复效果的评估主要集中在对铅有效性变化的测定,包括水溶

性、交换态铅的含量变化<sup>[63]</sup>、基于生理机理的有效性测定(Physiologically based extraction test, PBET)在土壤铅有效性变化测定中的应用<sup>[23,44]</sup>、铅的植物可利用性变化(铅向植物根、茎叶迁移系数等)及铅的结合形态变化等,还缺乏针对利用不同含磷化合物进行铅污染修复效果的统一评价方法。

研究不同含磷物质对铅污染土壤进行原位修复在国内外已有大量报道。从文献报道看,磷酸盐类化合物对铅污染土壤(水)普遍具有较好的治理(去除)效果,但对修复效果的影响因素及其微界面过程还需进一步探明。如在目前的修复实践中,由于土壤溶液中磷的溶解受到限制等原因,溶液中形成磷酸铅等稳定矿物的动力学过程受到限制,因此,为达到满意的修复效果往往加入过量的磷,而对过量磷带来的潜在环境风险却缺乏足够的重视。另外,以往的大部分实验室研究结果与田间应用效果还存在一定差异,这主要源于实验室进行磷/铅反应中所使用的固/液比远高于田间实际固/液比等。再者,虽然 X-光衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)及能谱扫描电

镜技术(SEM-EDS)的应用在修复效果的非破坏性(Non-destructive techniques)研究及光谱学直接证据的获得中发挥了一定作用,但由于上述技术本身存在的高检测下限等原因<sup>[22,32]</sup>,使上述技术还不能对土壤中磷铅化合物的生成进行定量评价,而随着 X-光精细扩展结构研究(EXAFS)的逐渐广泛应用,有望能弥补上述研究手段的不足。

综上所述可以看出,在今后利用不同含磷物质进行铅污染土壤原位修复研究中,针对磷酸铅类化合物形成过程的定量、非破坏性的深入研究,将成为探明土壤中磷/铅相互作用机理的新的研究方向之一,其中包括土壤中不同来源磷及加入的剂量对形成磷酸铅类化合物数量及类型的影响、土壤中磷/铅在植物根表细胞壁相互作用的微界面过程及其与铅的植物有效性间的耦合关系、老化效应对土壤中不同磷酸铅类化合物长久稳定性的影响等。

### 参考文献

- [1] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Best management practices for lead at outdoor shooting ranges[R]. EPA-902-B-01-001, Washington, D.C., 2001
- [2] Ma Q Y, Traina S J, Logan T J, et al. *In situ* lead immobilization by apatite[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 1803-1810
- [3] Cotter-Howells J, Caporn S. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates[J]. *Appl Geochem*, 1996, 11: 335-342
- [4] Laperche V, Logan T J, Gaddam P, et al. Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 2745-2763
- [5] Lower S K, Maurice P A, Traina S J. Simultaneous dissolution of hydroxylapatite and precipitation of hydroxypyromorphite: Direct evidence of homogeneous nucleation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 1773-1780
- [6] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M, Ransom M D. *In situ* stabilization of soil lead using phosphorus[J]. *J Environ Qual*, 2001, 30: 1214-1221
- [7] Basta N T, McGowen S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil[J]. *Environ Pollut*, 2004, 127: 73-82
- [8] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B, et al. Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil[J]. *Environ Pollut*, 2006, 139: 433-439
- [9] Dermatas D, Menounou N, Dadachov M, et al. Lead leachability in firing range soils[J]. *J Environ Eng Sci*, 2006, 23 (1): 86-99
- [10] Chen S B, Ma Y B, Chen L, et al. Comparison of Pb( ) immobilized by bone char meal and phosphate rock: Characterization and kinetic study[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2009, DOI 10.1007/s00244-009-9338-3
- [11] Nriagu J O. Lead orthophosphates- formation and stability in the environment[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, 38: 887-898
- [12] Peryea F J. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1991, 55: 1301-1306
- [13] 陈世宝, 朱永官, 杨俊诚. 土壤-植物系统中磷对重金属生物有效性的影响机制[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(8): 1-7
- [14] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 1118-1126
- [15] Scheckel K G, Impelliteri C A, Ryan J A, et al. Assessment of a sequential extraction procedure for perturbed lead-contaminated samples with and without phosphorus amendments[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 1892-1898
- [16] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, et al. Ionic strength and pH effects on the adsorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. *Euro J Soil Sci*, 1994, 45: 419-429
- [17] Kolthoff I M, Rosenblum C. The adsorbent properties and specific surfaces of lead sulfate[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1933, 55: 2656-2672
- [18] Dermatas D, Shen G, Chrysochoou M, et al. Pb speciation versus TCLP release in firing range soils[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 136: 34-46
- [19] Chrysochoou M, Dermatas D, Dennis G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 144: 1-14
- [20] Santillan-Medrano J, Jurinak J J. The chemistry of lead and cadmium in soil: Solid phase formation[J]. *Soil Sic Soc Am Proc*, 1975, 39: 851-856
- [21] McGowen S L, Basta N T, Brown G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil[J]. *J Environ Qual*, 2001, 30: 493-500
- [22] Cotter-Howells J D, Champness P E, Charnock J M, et al. Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS[J]. *Euro J Soil Sci*, 1994, 45: 393-402
- [23] Ruby M V, Davis A, Schoof R, et al. Estimation of bioavailability using a physiologically based extraction test[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 420-430
- [24] Zhang P, Ryan J A. Formation of pyromorphite in anglesite-hydroxyapatite suspensions under varying pH conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 3318-3324
- [25] Xu Y, Schwartz F W. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions[J]. *J Contam Hydrol*, 1994, 15: 187-206
- [26] Cao X, Ma L Q, Chen M, et al. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 5296-5304
- [27] Ma Q L, Rao G N. Aqueous Pb reduction in Pb-contaminated soils using phosphate rocks[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1999, 110: 1-16
- [28] Lin C W, Lian J, Fang H H. Soil lead immobilization using phosphate rock[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2005, 161: 113-123
- [29] Ma L Q, Rao G N. Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils[J]. *J Environ Qual*, 1997, 26: 788-794
- [30] Malone C P, Koeppel D E, Miller R J. Localisation of lead

- accumulated by corn plants[J]. *Plant Physiol*, 1974, 53: 388–394
- [31] Basta N T, Tabatabai M A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils. Effect of pH[J]. *Soil Sci*, 1992, 153: 195–204
- [32] Scheckel K G, Ryan J A, Allen D, et al. Determining speciation of Pb in phosphate amended soils: Method limitations[J]. *Sci Total Environ*, 2005, 350: 261–272
- [33] Scheckel K G, Ryan J A. Effects of aging and pH on dissolution kinetics and stability of chloropyromorphite[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2198–2204
- [34] Zhang P, Ryan J A. Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 618–624
- [35] Ma L Q, Choate A L, Rao G N. Effects of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soil[J]. *J Environ Qual*, 1997, 26: 801–807
- [36] Melamed R, Cao X, Chen M, et al. Field assessment of Pb immobilization in a contaminated soils after phosphate addition[J]. *Sci Total Environ*, 2003, 305: 117–127
- [37] Ryan J A, Scheckel K G, Berti W R, et al. Reducing children's risk to soil pb: Summary of a field experiment[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 18–24
- [38] Yang J, Mosby D. Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil[J]. *Sci Total Environ*, 2006, 366: 136–142
- [39] Chen X, Wright J V, Conca J L, et al. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 624–631
- [40] Stanforth R, Qiu J. Effect of phosphate treatment on the solubility of lead in contaminated soil[J]. *Environ Geol*, 2001, 41: 1–10
- [41] Shi Z, Erickson L E. Mathematical model development and simulation of *in situ* stabilization in lead-contaminated soils[J]. *J Hazard Mater*, 2001, B87: 99–116
- [42] Hodson M E, Valsami-Jones E, Cotter-Howells J D, et al. Effect of bone meal (calcium phosphate) amendments on metal release from contaminated soils — A leaching column study[J]. *Environ Pollut*, 2001, 112: 233–243
- [43] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M, Ransom M D. *In situ* stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 4614–4619
- [44] Tang X Y, Zhu Y G, Chen S B, et al. Assessment of the effectiveness of different phosphorus fertilizers to remediate Pb contaminated soil using *in vitro* test[J]. *Environ Int*, 2004, 30: 531–537
- [45] Scheckel K G, Ryan J A. Spectroscopic speciation and quantification of lead in phosphate-amended soils[J]. *J Environ Qual*, 2004, 33: 1288–1295
- [46] Singh S P, Ma L Q, Harris W G. Heavy metal interactions with phosphatic clay: Sorption and desorption behavior[J]. *J Environ Qual*, 2001, 30: 1961–1968
- [47] Knechtenhofer L A, Xifra I O, Scheinost A C, et al. Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting-range soil: Small-scale metal distribution and its relation to preferential water flow[J]. *J Plant Nutr Soil Sci*, 2003, 166: 84–92
- [48] Lin Z, Comet B, Qvarfort U, et al. The chemical and mineralogical behavior of Pb on shooting range soils from Central Sweden[J]. *Environ Pollut*, 1995, 89: 299–303
- [49] Cao X, Ma L Q, Chen M, et al. Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges[J]. *J Environ Qual*, 2003, 32: 526–534.
- [50] Vantelon D, Lanzirotti A, Scheinost A C, et al. Spatial distribution and speciation of lead around corroding bullets in a shooting range soil studied by micro-X-ray fluorescence[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 4808–4815
- [51] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M, Oehme F W, et al. Treatment of contaminated soil with phosphorus and manganese oxide reduces lead absorption by Sprague-Dawley rats[J]. *J Environ Qual*, 2003, 32: 1335–1345
- [52] Ownby D R, Galvan K A, Lydy M J. Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils[J]. *Environ Pollut*, 2005, 136: 315–321
- [53] Cotter-Howells J, Caporn S. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates[J]. *Appl Geochem*, 1996, 11: 335–342
- [54] Rabinowitz M B. Modifying soil lead bioavailability by phosphate addition[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1993, 51: 438–444
- [55] Zhang P, Ryan J A. Transformation of Pb( ) from cerussite to chloropyromorphite in the presence of hydroxyapatite under varying conditions of pH[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 625–630
- [56] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 1118–1126
- [57] Chen M, Ma L Q, Singh S P, et al. Field demonstration of *in situ* immobilization of soil Pb using P amendments[J]. *Adv Environ Res*, 2003, 8: 93–102
- [58] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J, et al. Effects of Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni and Zn on Pb<sup>2+</sup> immobilization by hydroxyapatite[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 1219–1228
- [59] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 不同磷处理对污染土壤中有效态铅及磷迁移的影响[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(7): 1140–1144
- [60] Zhu Y G, Chen S B, Yang J C. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China[J]. *Environ Int*, 2004, 30: 351–356
- [61] 王碧玲, 谢正苗, 孙叶芳. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(9): 1189–1194
- [62] Chen M, Ma L Q, Harris L G. Distribution of Pb and As in soils at a shooting range facility in central Florida[J]. *Proc Soil Crop Sci Soc*, 2000, 60: 15–20
- [63] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper: Final rule[R]. 40 CFR Parts 141 and 142, Fed. Regist, June 7. 199