

羟基磷灰石的粒径及其掺入牙膏后 对镉离子吸附作用的研究*

刘成霞¹, 申晓青², 杨剑珍¹, 徐平平¹

(1. 南方医科大学附属口腔医院//广东省口腔医院, 广东 广州 510280;
2. 南方医科大学珠江医院口腔科, 广东 广州 510280;)

摘要: 研究不同粒径羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)及掺入牙膏后对水溶液中镉离子的吸附作用。将粒径为20 nm、60 nm、12 μm的HA及按质量分数3%掺入牙膏后分别配制成一系列浓度的悬液,加入0.2 mg/L的镉离子溶液中,静置24 h后取上清液用电感耦合等离子发射光谱仪测定残余镉离子的量,计算HA及掺HA牙膏对镉离子的吸附率。3种粒径的HA对镉离子的吸附率均达70%以上,掺3种粒径的HA牙膏对镉离子的吸附率平均达50%以上,均以20 nm HA及掺20 nm HA牙膏的吸附率最高。纯HA及掺HA的牙膏对镉离子均有一定的吸附能力,以粒径最小的20 nm吸附率最好,掺HA牙膏吸附率有所下降。

关键词: 纳米羟基磷灰石; 牙膏; 吸附; 镉离子

中图分类号: TQ658.41 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2015)03-0098-04

Effect of Hydroxyapatite and Dentifrice Containing Hydroxyapatite on Aqueous Cadmium Adsorption

LIU Chengxia¹, SHEN Xiaoqing², YANG Jianzhen¹, XU Pingping¹

(1. Affiliated Stomatological Hospital of Southern Medical University//Guangdong Provincial Stomatological Hospital, Guangzhou 510280, China;
2. Department of Stomatology, Zhujiang Hospital, Southern Medical University, Guangzhou 510280, China)

Abstract: The effect of hydroxyapatite (HA) particles with various grain sizes and dentifrice containing hydroxyapatite on aqueous cadmium adsorption was studied. Three kinds of suspensions were prepared by adding dentifrice to HA suspensions containing 3% HA with grain sizes of 20 nm, 60 nm and 12 μm with different concentrations. Cadmium ion solutions with initial concentration of 0.2 mg/L were mixed with HA suspensions and dentifrice suspensions respectively, and then were kept still for 24 h. The residual cadmium ion concentration of the supernatant was measured by inductively coupled plasma emission spectrometer, and the sorption rate of cadmium ion was calculated. The sorption rates of cadmium ion of HA particle with 3 grain sizes were above 70%, and 20 nm HA was the best. The sorption rates of cadmium ion of dentifrice containing HA were over 50% by average, and dentifrice containing 20nm HA was the highest. Pure HA and dentifrice containing HA could absorb cadmium ions. HA with size of 20 nm showed the best sorption property. The sorption property decreased by adding dentifrice.

Key words: nano hydroxyapatite; dentifrice; adsorption; cadmium ion

* 收稿日期: 2015-03-06

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2014A030313330)

作者简介: 刘成霞(1981年生),女;研究方向:口腔临床医学;通讯作者:徐平平;E-mail: gdsqyqykj@163.com

随着世界经济的快速发展，重金属水污染已成为许多国家所面临且迫切需要解决的重大环境问题。羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HA) 作为一种优异的吸附剂，是治理污水的重要环境功能材料。本课题组前期研究表明：掺 HA 牙膏在缓解牙本质敏感、早期釉质龋再矿化及吸附重金属离子方面均有良好的效果^[1-3]，并在国际上率先提出“环保型功效牙膏”概念。目前国内外尚未见单纯 HA 及掺 HA 牙膏吸附作用的比较研究，本实验通过比较不同粒径的 HA 及掺入牙膏后在吸附镉离子方面的作用，以确定 HA 应用于牙膏的合适粒径，为构建环保型功效牙膏理论奠定基础。

1 材料及方法

1.1 实验器材及药物试剂

仪器：电感耦合等离子发射光谱仪 ICP，恒温干燥箱，双向磁力搅拌器，气化恒温箱，电子天平。

试剂为：四水硝酸镉 ($w \geq 99\%$, AR)，粒径为 20 nm、60 nm、12 μm 的 HA，普通碳酸钙牙膏，佛山市口腔护理用品工程技术中心提供。

1.2 溶液的配制

为防止生物因素及仪器对吸附实验的干扰，将玻璃仪器洗涤后强酸浸泡 24 h，用大量自来水及去离子水洗净，高压蒸汽消毒后置于烘箱中烘干备用。

镉离子溶液的配制：准确称取四水硝酸镉 0.274 g，去离子水溶解后，移入 0.5 L 容量瓶中，加去离子水定容至标线，摇匀。此溶液含镉为 200 mg/L。从该溶液中吸取 1 mL 置于 1 L 容量瓶中，加去离子水至标线，摇匀，配制成浓度为 0.200 mg/L 的镉离子溶液。

1.3 HA 悬液及掺 HA 牙膏悬液的配制

本实验分 6 组：粒径分别为 20 nm、60 nm、12 μm 的 HA 对照组，掺入粒径 20 nm、60 nm、12 μm ($w(\text{HA}) = 3.0\%$) 的 HA 牙膏组。

HA 悬液的配制：准确称取粒径分别为 20 nm、60 nm、12 μm 的 HA 各 0.030 g 分别置于烧杯中，用 50 mL 移液管取双蒸馏水至烧杯中，超声振荡 3 次，每次 30 s，直到形成均匀的悬浊液，然后放置磁力搅拌器搅拌均匀，实验在持续搅拌的条件下进行，即配成质量浓度为 0.6 g/L 的 3 种粒径的 HA 悬液。移液枪分别吸取 0.6 g/L 的 3 种粒径 HA 悬液，再用双蒸馏水稀释配成质量浓度分别为 0.015、0.030、0.060、0.120、0.180、0.240、

0.300 g/L 的 HA 悬液。

含 HA 牙膏悬液的配制：准确称取粒径分别为 20 nm、60 nm、12 μm 的 HA 各 0.030 g 分别置于 3 个烧杯中，再分别称取 1.0 g 牙膏置于上述 3 个烧杯中，用 50 mL 移液管取双重蒸馏水至烧杯中，超声振荡 3 次，每次 30 s，直到形成均匀的悬浊液，然后放置磁力搅拌器搅拌均匀，实验在持续搅拌的条件下进行，即配成质量浓度为 20 g/L 牙膏悬液。用移液枪分别吸取 20 g/L 的 3 种粒径的牙膏悬液，再用双蒸馏水稀释配成质量浓度分别为 0.50、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10 g/L 的牙膏悬液，这时含 HA 的质量浓度同纯 HA 悬液的质量浓度对应。

1.4 镉离子吸附实验

在常温常压下，取体积为 50 mL、质量浓度为 0.2 mg/L 的镉离子溶液 7 份为 1 组，共 6 组。20 nm HA 组，60 nm HA 组，12 μm HA 组，每组分别加入 1 mL 质量浓度分别为 0.015、0.030、0.060、0.120、0.180、0.240、0.300 g/L 的 HA 悬液。掺 $w(\text{HA}) = 3\%$ 20 nm HA 组，掺 $w(\text{HA}) = 3\%$ 60 nm HA 牙膏组，掺 $w(\text{HA}) = 3\%$ 12 μm HA 牙膏组，每组分别加入 1 mL 质量浓度分别为 0.50、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10 g/L 的牙膏悬液，于室温下 (25 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ ，置于摇床上震荡 3 h (300 r/min)，静止 24 h。将溶液于转速为 3 000 r/min 离心机离心 10 min，用低速定量滤纸过滤，吸取滤液约 10 mL，利用 ICP 检测残余镉离子浓度。测量反应体系前后的 pH 值，计算镉离子吸附率，比较不同粒径 HA 溶液在不同质量浓度下对镉离子吸附能力。

镉离子吸附率的计算公式：

$$P = \left(1 - \frac{\rho_t \times V_t}{\rho_o \times V_o} \right) \times 100\%$$

式中， P 为吸附率，%； ρ_t 为水样中镉离子质量浓度，mg/L； V_t 为反应体系的体积，mL； V_o 为未反应前镉离子溶液的体积，mL； ρ_o 为水样中镉离子的初始质量浓度，mg/L。

2 结果

2.1 HA 的粒径对镉离子的吸附率

在常温常压、镉离子初始质量浓度为 0.2 mg/L、作用时间 1 d、pH 值为中性的条件下，由图 1 可见，在镉离子质量浓度不变的情况下，随着 HA 悬液浓度的增加对镉离子的吸附率逐渐升高，总体上来看，以 20 nm HA 对镉离子的吸附效果最好，

吸附率最高达 87.51%，60 nm HA 吸附效果较 20 nm HA 稍差，12 μm HA 吸附效果低于纳米级 HA。

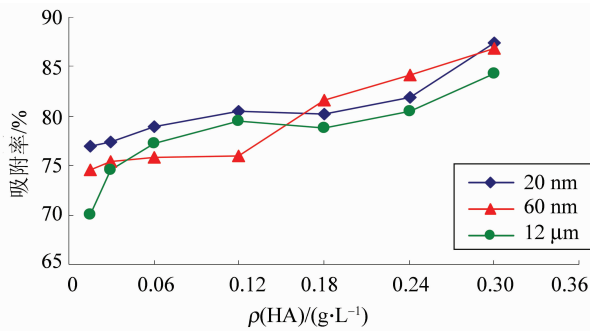


图 1 不同粒径 HA 对镉离子的吸附率

Fig. 1 The adsorption rate of HA particles with various grain sizes to cadmium ion

2.2 掺入不同粒径 HA 牙膏对镉离子的吸附率的影响

在常温常压、镉离子初始质量浓度为 0.2 mg/L、作用时间 1 d、pH 值为中性的条件下，由图 2 可见，随着牙膏悬液质量浓度的增加对镉离子的吸附率逐渐升高，以 20 nm HA 牙膏对镉离子的吸附效果最好，吸附率最高达 66.28%，平均达 59.53%，均达到国家排放标准，60 nm HA 牙膏的吸附情况较 20 nm HA 牙膏稍差，12 μm HA 牙膏的吸附率先升高，高质量浓度时其吸附力下降。

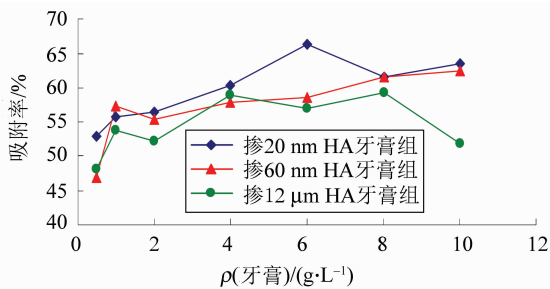


图 2 掺不同粒径 HA 牙膏对镉离子的吸附率

Fig. 2 The adsorption rate of dentifrice with various HA grain sizes to cadmium ion

3 讨论

随着科技的飞速发展，各种工业（如冶炼电镀采矿等）废水和固体废弃物直接排入水体，致使水污染日益加重，其中镉是生物毒性最强的重金属元素之一，主要表现为镉离子通过消化系统及呼吸道侵入人体后，可以在体内长期蓄积，对肾脏、

肝脏、骨组织以及生殖系统等造成损伤，还可引发高血压及细胞癌变。镉离子在骨骼中会抑制成骨细胞的功能，引起骨骼软化与骨质疏松，导致骨痛病。“广西龙江镉污染事件”、“湖南毒大米事件”以及日本震惊世界的“骨痛病”等都是镉污染的典型事件^[2,4]，因此对镉污染的治理备受环境科学界的关注。我国环境保护部明确规定污水中排放标准不超过 0.1 mg/L，本实验采用 2 倍于该排放标准的镉离子质量浓度 (0.2 mg/L) 来检测羟基磷灰石及掺入牙膏后的吸附能力。

人们的生活离不开牙膏，向牙膏中添加不同的成分可产生不同的功效^[5]，纳米 HA 因具有较高的生物活性和良好的化学性能，而成为近年来向牙膏中添加成分的研究热点。HA 是一种优异的吸附剂，使用含 HA 的牙膏刷牙，即可发挥牙膏良好的口腔保健功效，其废液排入下水道后，又可吸附生活污水中的重金属离子，废物利用，大大减少了重金属水污染的防治成本，从而为牙膏赋予了环保价值。本课题组前期结果表明：掺 HA 牙膏在缓解牙本质敏感、早期釉质龋再矿化及吸附重金属离子方面均有良好的效果。本实验首次比较不同粒径的 HA 及掺入牙膏后在吸附镉离子方面的作用，以确定 HA 应用于牙膏的合适粒径，为构建环保型功效牙膏理论奠定基础。

本实验结果显示不论是单纯的 HA 还是掺 HA 的牙膏对模拟废水中镉离子均有良好的吸附效果，且都是粒径最小的 20 nm HA 对镉离子的吸附效能最大，剩余镉离子质量浓度均能达到国家污水排放标准，掺入不同粒径 HA 的牙膏均比纯的 HA 吸附镉离子的能力下降，吸附率平均降低超过 20%，这可能是因为在牙膏中包含摩擦剂、胶合剂、保湿剂、防腐剂、发泡剂等成分，各成分有各成分的作用，添加的 HA 可能受这些成分的影响。HA 对镉离子吸附容量大，是一种性能良好的环境矿物吸附材料。

实验中，在纳米效应的影响下，HA 悬液在溶液中扩散的较快，溶液中的镉离子被吸附到 HA 界面上并迅速地进行离子交换、溶解-沉淀、表面络合等化学反应过程^[6]。胥焕岩等^[7]对 HA 吸附水溶液中镉离子动力学进行研究发现：HA 吸附水溶液中的镉离子是一个非均相固液反应过程。HA 的吸附过程是一个极其复杂的过程，不同的阶段会遵守不同的规律，这些规律受到多种因子的影响。本实验在测得 pH 为中性，研究表明当 pH 为中性时，镉离子吸附量较稳定，主要与 HA 表面的阴离子吸

附活性位有关, HA 表面吸附的羟基相应增加, 较高的表面负电荷促进了 HA 对镉离子的吸附^[8]。掺 HA 牙膏对镉离子的吸附机制可能主要是表面络合与共沉淀作用和离子交换与固体扩散^[9-11]。

由于镉离子与钙离子的半径相近, 采用常规测试手段难以准确描述 HA 吸附镉离子的动力学过程, 要研究 HA 吸附镉离子的确切机制, 可能需要借助于高分辨力扫描探针显微术原位分析镉离子在 HA 表面的吸附特性。

4 结 论

HA 及掺 HA 牙膏对模拟生活废水的镉均具有一定吸附能力, 并随着其浓度增加而增加, 且都以 20 nm HA 的吸附效能最大, 掺 HA 牙膏较纯 HA 吸附力有所下降。HA 对镉离子吸附容量大, 是一种性能良好的环境矿物吸附材料。

参考文献:

- [1] YUAN P Y, SHEN X Q, LIU J, et al. Effects of dentifrice containing hydroxyapatite on dentinal tubule occlusion and aqueous hexavalent chromium cations sorption: a preliminary study [J]. *PLoS One*, 2012(12):45283.
- [2] 马伟群, 黄建生, 徐平平. 掺羟基磷灰石牙膏对早期龋的修复及吸附镉离子作用研究[J]. *日用化学工业*, 2014, 44(5):266-269.
- [3] 胡诗靖, 徐平平, 马伟群. 含不同粒径羟基磷灰石牙膏

对铜离子吸附作用的研究[J]. *实用医学杂志*, 2014, 30(6):89-92.

- [4] 廖国礼, 吴超. 资源开发环境重金属污染与控制[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005:21-23.
- [5] 陈宏, 丁熙. 中草药牙膏对变性链球菌抑制作用的实验研究[J]. *实用口腔医学杂志*, 2008, 24(6):894-896.
- [6] TANAKA H. Surface structure and properties of synthetic and modified calcium hydroxyapatite [M] // SOMA-SUNDARAN P, HUBBARD A, eds. *Encyclopedia of surface and colloid science*. London: Taylor & Francis Group, 2006: 6005-6017.
- [7] 胥焕岩, 刘羽, 彭明生. 碳羟基磷灰石吸附水溶液中镉离子的动力学研究[J]. *矿物岩石*, 2004, 24(3):108-112.
- [8] 刘羽, 胥焕岩, 黄志良, 等. 羟基磷灰石吸附水溶液中 Cd²⁺ 的影响因素的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4):583-586.
- [9] 刘晶. 掺羟基磷灰石牙膏对多种重金属离子吸附作用的研究[D]. 广州: 南方医科大学, 2013.
- [10] 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]. *Environ Pollut*, 2010, 158(2): 514-519.
- [11] MOBASHERPOUR I, SALAHI E, PAZOUKI M. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite [J]. *Desalination*, 2011, 266(1/2/3):142-148.