

不同洗涤蜂窝煤灰渣对污染土壤中铅的稳定作用研究

李立平, 席欢, 邢维芹, 向国强, 张科, 胡昌乾

(河南工业大学化学化工学院, 郑州 450001)

摘要:蜂窝煤灰渣具有稳定污染土壤中铅的作用,但可增大土壤 pH 和电导率(EC)。将蜂窝煤灰渣经过水洗和稀盐酸酸洗后加入铅污染土壤($1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Pb}$),研究了不同处理灰渣对铅有效性和土壤性质的影响。结果表明,灰渣经水洗和酸洗后,其 pH(分别下降 1.94、3.70)和电导率(0.785 、 $0.890\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)明显下降,重金属有效性和全量也有一定程度的下降。水洗和酸洗灰渣加入土壤后,土壤磷有效性有一定的上升。污染土壤在未加磷条件下加入原灰渣、水洗灰渣和酸洗灰渣后,DTPA-Pb 含量分别下降 67.2、195、117 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,加磷情况下加入这 3 种灰渣土壤 DTPA-Pb 含量分别降低 102、91.8、86.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各处理与对照的差异均达到 0.05 的显著水平。连续提取的结果表明,不同处理对土壤铅形态的影响不明显。

关键词:蜂窝煤灰渣;水洗;酸洗;铅;土壤;稳定

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)06-1124-07

Immobilization of Lead in Soil with Washed Honeycomb Briquette Combustion Residue

LI Li-ping, XI Huan, XING Wei-qin, XIANG Guo-qiang, ZHANG Ke, HU Chang-qian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Phosphate has been widely used as the most effective amendment for lead (Pb) in soil. Due to the limited phosphate rock resource, people are trying wastes or by-products as alternatives for phosphate. Honeycomb briquette combustion residue (HBCR) is a common solid waste in rural China. Our earlier work observed that HBCR could be used to immobilize Pb in soil, however, application of HBCR in soil resulted in elevated pH and electric conductivity (EC). In order to decrease its negative effect on the pH and EC of soil, HBCR was washed with water or dilute hydrochloric acid (HCl) before being applied to a soil spiked with $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Pb}$. The water- or dilute HCl-washing decreased pH (1.94 and 3.70 pH unit, respectively, compared with the un-washed HBCR) and EC (0.785 and $0.890\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) of the HBCR greatly, and the availability and the total content of heavy metals slightly. Application of the water- or dilute HCl-washed HBCR resulted in higher availability of phosphorus in the soil. The concentrations of DTPA-extractable Pb in the soils amended with un-washed, water-washed and dilute HCl-washed HBCR decreased $67.2\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $195\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $117\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, while these values were $102\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $91.8\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $86.8\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, when amended with additional amendment of phosphate. The differences between the amended soils and the control were statistically significant at 0.05 level. Sequential extraction of the soil Pb indicated that the effect of different amendments on the Pb speciation was not robust. These results suggested that both water- and dilute HCl-washings were effective in reducing the pH and EC of the HBCR, while water-washing was more effective in improving or maintaining the immobilization effect of Pb of HBCR.

Keywords: honeycomb briquette combustion residue; water-washing; dilute hydrochloric acid-washing; lead; soil; immobilization

对于土壤中不易被植物吸收的重金属,通过加入稳定剂降低重金属有效性,从而减小重金属的毒害,是常用的污染土壤的治理方法。磷肥是常用的降低土壤铅有效性的稳定剂,可溶性磷肥对铅的稳定机制是

磷酸根与土壤中的 Pb^{2+} 形成氯磷酸铅类沉淀^[1]。磷酸盐及磷酸对土壤铅的稳定作用已经被多个研究所肯定,磷酸盐及磷酸不但降低了污染土壤中铅的有效性、形态,也促进了植物的生长和植物对铅吸收量的降低^[2-5]。然而,在污染土壤的磷施用方面,磷的用量是一个问题,较高的磷用量可促进铅的毒性降低,但过量磷又会引起生态风险,且造成并不充裕的磷资源的浪费^[2,5-6]。因此,有必要探讨其他能够替代或部分替代

收稿日期:2011-12-02

基金项目:河南省教育厅自然科学研究计划项目(2011A610006)

作者简介:李立平(1972—),男,博士,副教授。

E-mail:li_lipingen@yahoo.com.cn

磷稳定铅的物质。

研究者探讨的结果表明,多种固体废物、氧化物、灰、粘土矿物等对土壤铅的有效性均有降低作用,部分物质能够促进铅从有效性较高的形态向有效性较低的形态转化。在这些添加物中,以石灰及石灰石研究较多,石灰、石灰石及主要成分为碳酸钙的蛋壳可提高污染土壤的 pH 值、降低土壤铅的有效性,尤其在酸性土壤中效果更加明显^[7-14]。高有机物含量的泥炭、堆肥、蚯蚓粪也对土壤铅有一定的稳定作用^[9,13,15-17]。动物骨骼中含有较高的磷酸钙类矿物,其加工产品也具有明显的稳定铅的效果^[18-19]。多种铝硅酸盐,如坡缕石 $[(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ 、沸石、高岭土、膨润土也对土壤铅具有明显的稳定作用^[15,20,12,21]。氧化锰可明显降低污染土壤中铅的有效性^[22],对多种氧化锰稳定铅的效果的研究表明,其中以水钠锰矿(birnessite)效果最好^[23]。焚烧产物一般呈碱性,并且有较强的吸附性,对污染土壤中的重金属有一定的稳定作用^[9,24-25]。本研究组对蜂窝煤灰渣的研究表明,向铅污染贫磷土壤中施用蜂窝煤灰渣能够降低土壤铅有效性,但施用蜂窝煤灰渣会导致土壤 pH 和电导率升高,这对于石灰性土壤中植物生长不利^[26]。

本研究的目的是将蜂窝煤灰渣进行洗涤,以降低其 pH 和电导率,之后探讨洗涤后的蜂窝煤灰渣对土壤铅的稳定作用和对土壤性质的影响。

1 材料与方法

1.1 土壤

供试土壤采自郑州郊区的农田,附近无污染源。土壤属于潮土,采样深度为 0~20 cm。将土样风干,研磨,过 2 mm 筛,混合均匀。土壤全铅和 DTPA-Pb 含量分别为 45.8、2.45 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Olsen-P 含量为 6.48 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,pH(H_2O)为 8.10,电导率(EC)为 0.223 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。土壤性质的测定方法参考有关文献^[27]。

1.2 灰渣

试验所用的蜂窝煤灰渣采自郑州郊区某小饭馆,采样时只收集大块状物,不收集落于炉底的粉末状灰烬。除去石子等杂质,研磨,过 2 mm 筛,混合均匀。灰渣采用两种不同洗涤方式进行处理。在一定质量的过 2 mm 筛的灰渣中按灰渣/水($m:v$)=1:3 加入蒸馏水,振荡 5 min($180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)后过滤,80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,即制备成水洗灰渣。在一定质量的过 2 mm 筛的灰渣中按灰渣/液($m:v$)=1:3 加入 1:100 HCl,振荡 5 min($180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)后过滤,向洗过的灰渣中按灰渣/液($m:v$)=1:3($m:v$)加

入蒸馏水,振荡 5 min 后过滤,重复蒸馏水洗涤步骤 4 次。洗涤 4 次后滤液的 pH 为(7.24 $\pm$ 0.04)。灰渣 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,即制备成酸洗灰渣。

1.3 培养试验

培养试验土壤分为两份:一份以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液按 1 000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Pb 用量施入 Pb; 另一份不加铅,但加入硝酸铵溶液使其加入氮量与加铅土壤相同,土壤含水量调节至 20%,室温下培养,并定期灌水,保持土壤含水量稳定。试验处理如表 1 所示。土壤加铅后第 17 d 施入磷和灰渣,磷选用磷酸二氢钙,试验设置两个磷(P)用量,分别为 0、1 219.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,即磷用量与加铅量的比值(P:Pb, mol:mol)分别为 0、2。不同处理的灰渣均设置两个用量,分别为干土质量的 0%、2%。所有处理均重复 4 次,每盆装相当于 400 g 烘干土的风干土,土壤含水量调节至 25%,室温下培养,用蒸馏水灌溉,2 d 灌水 1 次。

表 1 试验处理

Table 1 Treatments of the experiment

编号	代 码	Pb 用量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	磷肥用量/ (P/Pb)	灰渣用量/ %
1	Pb0P0	0	0	0
2	Pb4P0	1 000	0	0
3	Pb4P0RR	1 000	0	2
4	Pb4P0RA	1 000	0	2
5	Pb4P0RB	1 000	0	2
6	Pb4P2	1 000	2	0
7	Pb4P2RR	1 000	2	2
8	Pb4P2RA	1 000	2	2
9	Pb4P2RB	1 000	2	2

注:代码中 Pb0P0 为对照,Pb0 和 Pb4 分别表示 0、1 000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 Pb 用量,P0 表示未加磷,P2 表示加磷(P/Pb=2),R 表示加原灰渣,A 表示加水洗灰渣,B 表示加酸洗灰渣。

1.4 样品分析

培养试验土壤分析:培养 60 d 后,将土壤风干,研磨,过 2 mm 筛,用于测定 pH 和 EC、Olsen-P 和 DTPA-Pb 含量,方法参考有关文献^[27]。pH 用 PHS-3C 酸度计测定,EC 用 DDS-11A 型数字电导仪测定。Olsen-P 含量用 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 提取、可见分光光度计测定(722N, 上海精密科学仪器有限公司)。DTPA-Pb 用 DTPA 提取、火焰原子吸收分光光度法测定(普析通用 TAS-986)。各个处理均取出一部分土样研磨后,过 0.149 mm 筛,用于土壤铅形态的分析,方法参考有关文献^[28]。用 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、pH5 的 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOAc、pH2 的 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 、

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ + $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $\text{pH}3$ 的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵 + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸 + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸分别提取交换态、碳酸盐结合态、氧化锰结合态、有机质结合态、无定型氧化铁结合态和晶质氧化铁结合态 Pb, 残留态 Pb 含量用 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法消煮。以上提取液或消煮液中的铅用火焰原子吸收分光光度法测定。

灰渣性质测定: 灰渣测定 Olsen-P、pH、EC 及 DTPA 态及全量重金属, 方法参考土壤相应性质的测定方法^[27-28]。另外, 测定灰渣连续提取有效磷的数量, 具体方法为, 取 2.50 g 灰渣加入离心管, 称取离心管和滤纸重量 m_1 和 m_2 , 向离心管中加入 50 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 提取剂, 振荡 30 min ($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 后过滤, 尽量倒净离心管中的液体, 使灰渣残留在离心管中, 称取离心管、灰渣和滤纸总重量 m_3 , 残留提取剂重量为 m_4 ($m_4 = m_3 - m_1 - m_2$)。下一步加入 $(50 - m_4) \text{ mL}$ 提取剂, 用这些提取剂冲洗滤纸上的灰渣和溶液入离心管中, 之后称取滤纸重量 m_5 并将滤纸丢弃, 再向离心管中加入 $(m_5 - m_2) \text{ mL}$ 提取剂, 振荡 30 min ($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 后过滤, 共提取 4 次。用以上方法分别测定 3 种不同处理灰渣中的磷, 钼蓝比色法测定各滤液中磷的浓度。

以上土壤和灰渣性质测定每个样品重复两次。

1.5 数据处理

每个样品两个重复测定值求平均值。

数据用 Microsoft Excel 和 SPSS13.0 软件进行方差分析以及多重比较统计, 多重比较采用 LSD 法。

2 结果

2.1 洗涤方式对灰渣性质的影响

不同处理灰渣的基本性质如表 2 所示。可以看出, 灰渣经过水洗和酸洗处理后, 降低了 Olsen-P 和 DTPA-Pb 含量、pH 和电导率(EC)。土壤重金属全量有一定程度的降低, 但数量较小。两种洗涤方法相比, 酸洗对各性质的影响均较大, 水洗和酸洗处理对电导率有明显的降低作用。

不同处理灰渣连续提取有效磷的数量如图 1 所

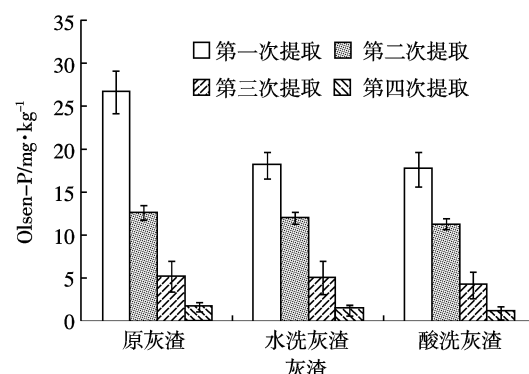


图 1 不同处理灰渣连续提取有效磷的数量

Figure 1 Concentration of Olsen-P of honeycomb briquette combustion residue under different treatments in sequential extraction

示。可以看出, 不同处理灰渣经过四步连续提取后, 均较大幅度地降低了有效磷的数量。原灰渣、水洗灰渣和酸洗灰渣 4 次提取的磷的总量分别为 46.2 、 36.6 、 $34.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这表明水洗和酸洗均损失了灰渣中的部分有效磷, 尤其以酸洗灰渣损失数量较大, 但酸洗和水洗两种处理方式间的差异较小。灰渣有效磷连续提取的结果表明, 水洗和酸洗主要减少了第一步提取的土壤磷的数量, 而对第二步及以后提取磷的数量的影响均较小。

2.2 土壤 pH 和电导率

不同处理土壤 pH 和电导率(EC)如图 2 所示。可以看出, 土壤加铅后 pH 显著下降, 灰渣经过洗涤后, 其导致土壤 pH 上升的能力已经大大下降。但是, 对于加铅处理, 不管土壤是否加入磷, 加入原灰渣、水洗灰渣和酸洗灰渣均可提高土壤 pH。

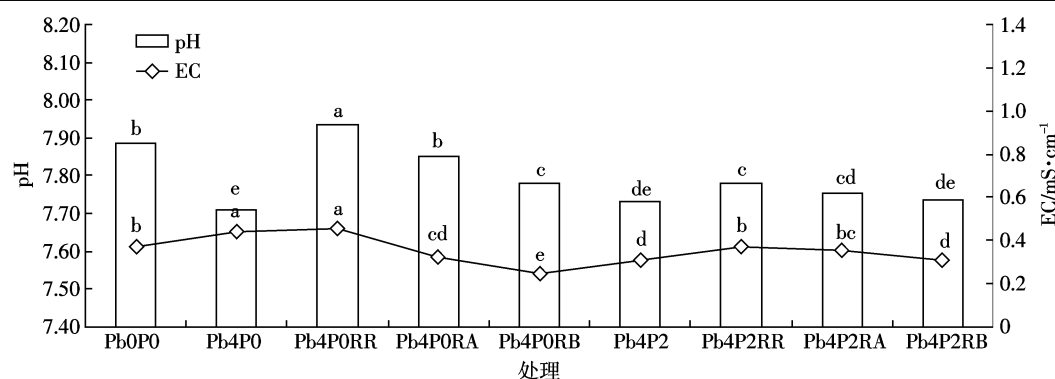
加铅和加铅且加原灰渣两个处理土壤 EC 显著高于对照($P < 0.05$)。加铅不加磷情况下, 加入酸洗和水洗灰渣, 土壤 EC 均降低, 说明灰渣可能吸附或沉淀了一定量的水溶性离子。由于灰渣经过洗涤后, 其自身所含的水溶性离子的数量已经减小, 这种 EC 的降低可能主要是由于吸附作用引起的。

土壤加铅加磷后, 其 EC 显著降低($P < 0.05$), 加入水洗和酸洗灰渣后, EC 又略有升高, 加入酸洗灰渣后 EC 变化较小。这说明, 可能由于加入的水溶性磷的

表 2 不同处理灰渣的基本性质

Table 2 Basic properties of the honeycomb briquette combustion residue after different treatments

灰渣类型	Olsen-P/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH	电导率/ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	DTPA-Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	全 Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	全 Zn/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
RR	26.6	11.97	1.092	1.17	45.9	29.8
RA	18.2	10.03	0.307	0.99	41.7	29.1
RB	17.0	8.27	0.202	0.63	37.6	29.6



图中不同字母表示在 0.05 水平上显著,下同
Different letters on the columns for significant at 0.05 level, the same below

图 2 不同处理土壤 pH 和电导率(EC)

Figure 2 Soil pH and EC under different treatments

沉淀作用,导致土壤中已有的水溶性阳离子数量减小,再加入具有较强吸附性的水洗和酸洗灰渣时,后者并不能对土壤中导电性离子浓度的降低起到明显作用。

2.3 土壤磷有效性

不同处理土壤 Olsen-P 含量如图 3 所示。由图可见,对于加铅未加磷处理和加铅且加磷处理,加入不同处理灰渣均可提高土壤磷有效性,且多数处理效果显著($P < 0.05$)。

对于加铅未加磷处理,加入原灰渣、水洗灰渣和酸洗灰渣后土壤 Olsen-P 含量分别增加 3.79、3.23、3.07 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均增加 3.63 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。对于加铅且加磷处理,加入这 3 种灰渣后土壤 Olsen-P 含量分别增加 7.38、2.94、1.21 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均增加 3.84 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。灰渣经过洗涤后,洗涤灰渣的 Olsen-P 含量低于未洗涤灰渣(表 2),而引起土壤 Olsen-P 含量的增加量较未洗涤灰渣少。

2.4 土壤铅有效性

不同处理土壤 DTPA-Pb 含量如图 4 所示,可以

看出,加铅土壤中,不管土壤是否加入磷,不同处理灰渣均可显著降低土壤铅有效性($P < 0.05$)。

对于加铅未加磷处理,加入原灰渣、水洗灰渣和酸洗灰渣后土壤 DTPA-Pb 含量分别降低了 67.2、195、117 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均降低了 126 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。对于加铅且加磷处理,加入这 3 种灰渣后土壤 DTPA-Pb 含量分别降低了 102、91.8、86.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均降低了 93.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,3 个加灰渣处理之间的差异不显著($P > 0.05$)。这说明在加入磷条件下,虽然磷酸盐对土壤铅有显著的稳定作用,但灰渣仍能起到一定的稳定铅的作用,但在加磷条件下,不同处理灰渣对铅有效性的影响差异较小。

未加磷条件下,与水洗灰渣相比,酸洗灰渣处理土壤铅有效性较高,这说明,在未加磷条件下,灰渣的碱性和其中的某些离子对于稳定土壤铅有重要影响,而酸洗则削弱了这种影响。

2.5 土壤铅形态

不同处理土壤不同形态铅所占比例如图 5 所示。可以看出,未加铅土壤中,土壤铅形态以晶质氧化铁

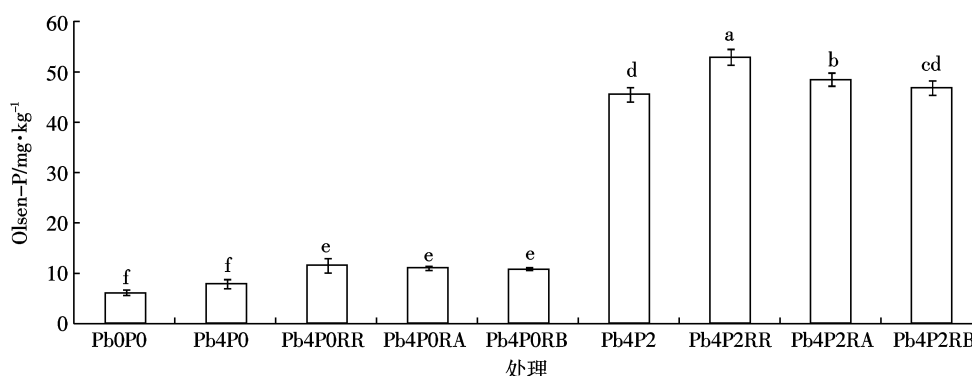


图 3 不同处理土壤 Olsen-P 含量

Figure 3 Soil Olsen-P contents under different treatments

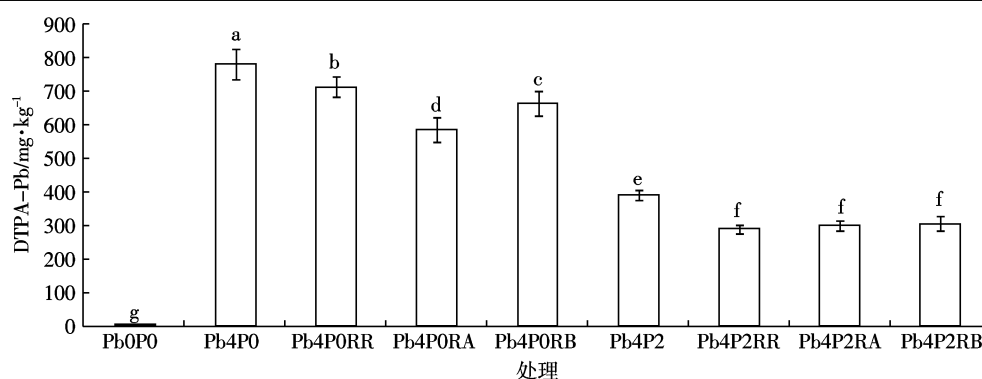


图 4 不同处理土壤 DTPA-Pb 含量

Figure 4 Soil DTPA-Pb contents under different treatments

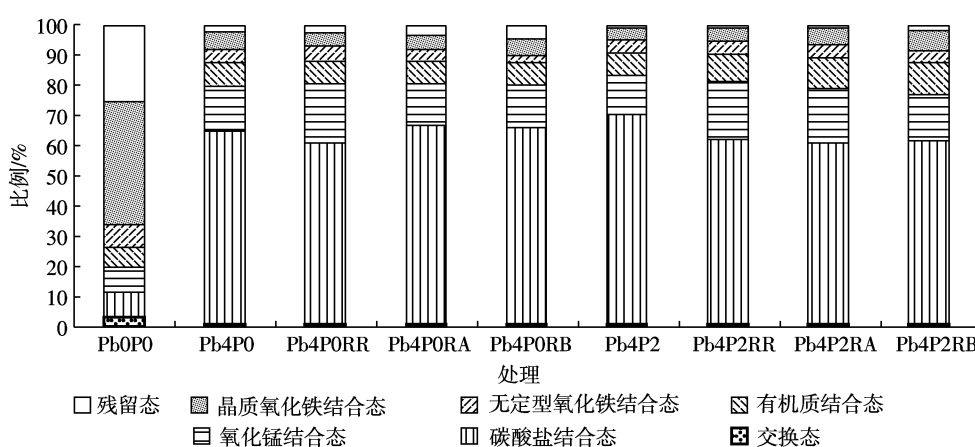


图 5 不同处理土壤铅形态所占比例

Figure 5 Soil Pb fractions under different treatments

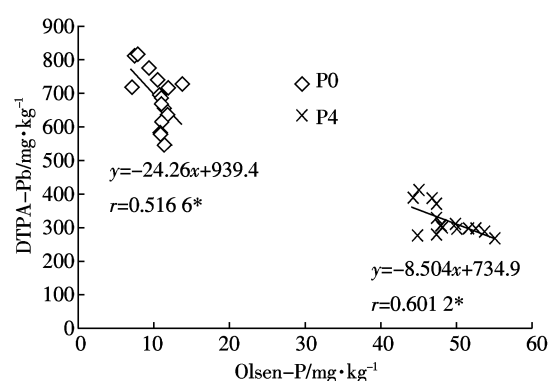
结合态所占比例最高,其次为残留态,交换态、碳酸盐结合态和氧化锰结合态铅所占比例较低,与加铅土壤相比,未受铅污染的土壤中,土壤铅有效性较低。土壤加铅后,不同处理土壤铅形态以碳酸盐结合态为主,各处理土壤这一形态比例均在 60%以上,其次为氧化锰结合态,交换态铅所占比例最低,各加铅处理交换态铅所占比例平均为 0.43%。

对于加铅处理,不管土壤是否加入磷,加入不同处理灰渣后碳酸盐结合态铅的比例均略有增加,同时氧化锰结合态 Pb 的比例略有下降。未加磷条件下,加入原灰渣、水洗灰渣,土壤残留态铅的比例均增加,但加入酸洗灰渣后,这一比例又明显下降。加磷条件下,不同灰渣对不同形态土壤铅的比例影响较小。

总体来说,土壤铅形态分析并不能很好地区分不同灰渣处理对土壤铅的有效性影响。

2.6 土壤磷有效性及与铅有效性的关系

对 16 个加铅土壤样品的 Olsen-P 含量与 DTPA-Pb 含量进行相关性分析,结果如图 6 所示。可以看

图 6 土壤 Olsen-P 含量与 DTPA-Pb 含量的相关性 (加铅处理, $n=16$)Figure 6 Regressions between contents of soil Olsen-P and DTPA-Pb (Pb-spiked treatment, $n=16$)

出,对于加铅未加磷处理和加铅且加磷处理,土壤 Olsen-P 含量与 DTPA-Pb 含量之间均为负相关关系,两种相关性均达到 0.05 的显著水平,以加铅且加磷处理的相关性最强,两个回归曲线斜率的对比表明,加

铅土壤中,加入磷后土壤 DTPA-Pb 含量随 Olsen-P 含量增加而减小的速率较未加磷时的速率慢。

3 讨论

3.1 洗涤对蜂窝煤灰渣性质的影响

本研究探讨了水洗和酸洗两种方法对蜂窝煤灰渣性质的影响。进行两种洗涤处理的目的是减小原灰渣对土壤 pH 和电导率升高的贡献,使其更适合在石灰性土壤上施用。

从本研究的结果来看,灰渣经过水洗和酸洗处理后,降低最明显的性质是电导率,表明灰渣中多数溶解性离子被洗去了。另外,灰渣经过洗涤后,其 pH 也有一定程度地降低,其中以酸洗灰渣降低幅度最大。灰渣经过洗涤后,其稳定土壤铅的能力得到加强。从以上结果看,本研究所采用的蜂窝煤灰渣的洗涤方法是基本成功的。

3.2 灰渣稳定土壤铅的机理

从本研究土壤铅有效性的结果来看,在不加磷条件下,土壤加入不同灰渣时,DTPA-Pb 含量从低到高的顺序为水洗灰渣>酸洗灰渣>原灰渣。这表明,灰渣稳定土壤铅的过程中,碱性对于铅有效性的降低有一定的贡献,但原灰渣虽然碱性最强,其稳定土壤铅的能力却低于水洗灰渣。

一般燃烧废物具有较强的吸附性,含有较高量的碱金属和碱土金属的氧化物,元素组成以钙和镁的含量较大。因此,吸附是燃烧废物稳定铅的主要机制^[9,24]。石灰促进铅稳定的原因是石灰的碱性可增加土壤颗粒表面电荷,从而促进土壤对铅的吸附^[9]。从本研究结果来看,原灰渣经水洗后,其稳定土壤铅的能力大幅增加,而经酸洗后,其稳定铅的能力又低于水洗灰渣;同时,原灰渣经水洗后,其 pH 降低 1.96,而经酸洗后,其 pH 降低 3.70。这表明,原灰渣经水洗后,水洗去的离子中含有对于稳定铅不利的离子,因此水洗加强了灰渣的稳定作用。这些离子可能是一些能够与铅离子竞争灰渣或土壤上吸附位点的阳离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。同时,经水洗后,灰渣仍然保持较高的碱性,该碱性有利于增加土壤和灰渣颗粒所带负电荷,增加其对铅的吸附。灰渣经酸洗后,其 pH 大幅下降,并且氢离子中和了较多的负电荷,导致灰渣对铅的吸附能力降低,与水洗灰渣相比,酸洗灰渣对铅的稳定能力下降。但酸洗灰渣稳定铅的能力仍高于原灰渣,这可能是由于酸洗洗去了原灰渣中大量水溶性阳离子所致。

3.3 灰渣对铅的稳定作用

在污染土壤中未加磷情况下,不同处理灰渣对铅的稳定作用存在差异;土壤中加入磷后,虽然加入灰渣仍能显著降低土壤铅有效性,但不同处理灰渣之间土壤铅有效性并不存在显著差异。这表明,即使在污染土壤中施用磷酸盐情况下,包括水洗和酸洗灰渣在内的不同灰渣仍可作为一种辅助措施,来降低土壤铅的有效性。

4 结论

(1)本研究采用水洗和稀盐酸洗涤蜂窝煤灰渣,灰渣经洗涤后,其 pH、电导率明显下降。

(2)原灰渣、水洗灰渣和酸洗灰渣施入土壤后,不论是否同时施用磷酸盐,均可起到显著降低土壤铅有效性的目的。在未施用磷酸盐情况下,不同处理灰渣稳定铅的能力大小为水洗灰渣>酸洗灰渣>原灰渣。在施用磷酸盐情况下,3种灰渣稳定铅的能力差异较小。

(3)原灰渣经洗涤后施入土壤,其增加土壤 pH 和电导率的能力下降,但仍有一定的增加土壤磷有效性的效果。

参考文献:

- [1] Ryan J A, Zhang P, Hesterberg D, et al. Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(18):3798-3803.
- [2] Cao X, Ma L Q, Chen M, et al. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(24):5296-5304.
- [3] Chen S, Chen L, Ma Y, et al. Can phosphate compounds be used to reduce the plant uptake of Pb and resist the Pb stress in Pb-contaminated soils?[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(3):360-365.
- [4] Melamed R, Cao X, Chen M, et al. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 305(1-3):117-127.
- [5] Park J H, Bolan N, Megharaj M, et al. Relative value of phosphate compounds in reducing the bioavailability and toxicity of lead in contaminated soils[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2012, 223(2):599-608.
- [6] Chrysochoou M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization; The unclear role of phosphate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2):1-14.
- [7] Basta N T, Gradwohl R, Snethen K L, et al. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(4):1222-1230.
- [8] Basta N T, McGowan S L. Evaluation of chemical immobilization treat-

- ments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 127(1): 73-82.
- [9] Geebelen W, Vangronsveld J, Adriano D C, et al. Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: Evidence from phytotoxicity studies[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, 140(1-4): 261-277.
- [10] Ok Y S, Lee S S, Jeon W-T, et al. Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2011, 33(Suppl1): 31-39.
- [11] Padmavathiamma P K, Li L Y. Phytoavailability and fractionation of lead and manganese in a contaminated soil after application of three amendments[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5667-5676.
- [12] Zhang M, Pu J. Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(4): 607-615.
- [13] 李磊, 陈宏, 潘家星, 等. 改良剂对红蛋植物修复污染土壤重金属铅和镉效果的影响[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(4): 822-825.
- LI Lei, CHEN Hong, PAN Jia-xing, et al. Effect of amendments on phytoremediation of *Echinodorus Osiris* in the soil contaminated by cadmium and lead[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(4): 822-825.
- [14] 岳平. 添加化学改良剂对海南岛砖红壤中铅的化学形态与转化的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(5): 1791-1795.
- YUE Ping. Chemical forms and transformations of Pb in granitic latosol on Hainan Island through adding chemical amendments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5): 1791-1795.
- [15] Abbaspour A, Golchin A. Immobilization of heavy metals in a contaminated soil in Iran using di-ammonium phosphate, vermicompost and zeolite[J]. *Environ Earth Science*, 2011, 63(5): 935-943.
- [16] Brown S, Chaney R L, Hallfrisch J G, et al. Effect of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(1): 100-108.
- [17] 高卫国, 黄益宗. 堆肥和腐植酸对土壤锌铅赋存形态的影响[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(3): 549-554.
- GAO Wei-guo, HUANG Yi-zong. Effects of humic acid and compost on speciation transformation of zinc and lead in soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(3): 549-554.
- [18] Deydier E, Guilet R, Cren S, et al. Evaluation of meat and bone meal combustion residue as lead immobilizing material for in situ remediation of polluted aqueous solutions and soils: "Chemical and ecotoxicological studies"[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1-2): 227-236.
- [19] 滕曼, 付强, 贾立明. 骨炭对铅的吸附性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(3): 88-91.
- TENG Man, FU Qiang, JIA Li-ming. Study on lead ion adsorption on bone char[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 33(3): 88-91.
- [20] Knox A S, Kaplan D I, Adriano D C, et al. Apatite and phillipsite as sequestering agents for metals and radionuclides[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(2): 515-525.
- [21] 王浩, 章明奎. 天然矿物对茶园土壤中铅的固定作用[J]. *茶叶科学*, 2008, 28(2): 129-134.
- WANG Hao, ZHANG Ming-kui. Effect of natural minerals on immobilization of lead in soils of tea garden[J]. *Journal of Tea Science*, 2008, 28(2): 129-134.
- [22] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M, Ransom M D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: Influence of plant growth[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(2): 564-572.
- [23] Sonmez O, Pierzynski G M. Phosphorus and manganese oxides effects on soil lead bioaccessibility: PBET and TCLP[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, 166(1-4): 3-16.
- [24] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(1): 365-373.
- [25] Hashimoto Y, Matsufuru H, Takaoka M, et al. Impacts of chemical amendment and plant growth on lead speciation and enzyme activities in a shooting range soil: An X-ray absorption fine structure investigation[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(4): 1420-1428.
- [26] 席欢, 李立平, 邢维芹, 等. 蜂窝煤灰渣和磷肥结合修复铅污染贫磷潮土的研究[J]. *生态毒理学报*, 2010, 5(6): 868-875.
- XI Huan, LI Li-ping, XING Wei-qin, et al. Remediation of lead polluted chaotu soil with low phosphorus availability by application of honeycomb briquette combustion residue and phosphorus fertilizer[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(6): 868-875.
- [27] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 12-21, 166-187, 474-492.
- LU Ru-kun. Analysis of soil and agro-chemicals[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000: 12-21, 166-187, 474-492.
- [28] Amacher M C. Nickel, Cadmium and lead[M]. // Sparks D L, et al. Methods of Soil Analysis, Part 3-Chemical Methods. Madison, Wisconsin, USA: Soil Science Society of America Inc, 1996: 739-768.