

石灰修复重金属污染土壤及其对水稻效应

范稚莲, 莫良玉*, 韦琼山, 奉雪, 杨贵福 (广西大学农学院, 广西南宁 530004)

摘要 [目的] 探讨石灰对实际污染土壤的修复效果, 为重金属污染土壤的治理提供科学依据。[方法] 研究不同浓度石灰水溶液(0.025%和0.050%)淋洗受铅锌尾矿严重污染的水稻土对水稻的影响。[结果] 石灰水溶液可以将土壤中的Cu、Zn和Pb等重金属淋洗出来, 淋洗次数越多, 土壤中重金属含量越低。土壤中Pb的含量降幅最大, 其次是Zn, 最低为Cu。低浓度石灰溶液(0.025%)淋洗6次以上、高浓度(0.05%)淋洗5次以上对去除土壤中的Pb、Cu、Zn重金属效果明显。水稻能在经石灰淋洗过的土壤上生长, 发芽率和生物量随着淋洗次数的增多而增加, 但石灰水溶液浓度过高或淋洗次数过多则降低水稻发芽率和生物量, 还导致植株Pb含量升高。[结论] 利用石灰修复铅锌尾矿污染的农田土壤是可行的, 但石灰用量要适当。

关键词 重金属; 污染土壤; 石灰; 水稻

中图分类号 S156 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)03-0119-03

Remedying Soil Contaminated by Heavy Metal with Lime and Its Effect on Rice

FAN Zhi-lian et al (College of Agronomy, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004)

Abstract [Objective] The research aimed to discuss the remediation effect of lime on practically polluted soil so as to provide scientific basis for the control of soil contaminated by heavy metal. [Method] The effect of paddy soil severely contaminated by lead-zinc tailings and leached by lime aqueous solution with different concentrations (0.025% and 0.050%) on rice was studied. [Result] Heavy metals of Cu, Zn and Pb etc. in soil could be leached out with lime aqueous solution and the more the leaching times, the lower the heavy metal content in soil was. The decrement of Pb content in soil was biggest, that of Zn was secondary and that of Cu was lowest. The effects of eliminating heavy metals of Pb, Zn and Cu in soil by leaching with low concentration lime aqueous solution (0.025%) for more than 6 times or with high concentration lime aqueous solution (0.05%) for more than 5 times were obvious. Rice could grow on the soil leached with lime aqueous solution and the germination rate and biomass increased along with the increment of leaching times, but the lime aqueous solution with too high concentration or leaching for too many times would reduce rice germination rate and biomass and cause Pb content in plant to increase. [Conclusion] Using lime to remedy farmland soil contaminated by lead-zinc tailings was feasible, but the lime dosage should be suitable.

Key words Heavy metal; Contaminated soil; Lime; Rice

目前, 治理重金属污染土壤的方法有多种, 如淋滤法、客土法、吸附固定法、电化学法以及化学固定法等^[1], 但这些治理方法往往成本很高^[2], 另外, 化学方法治理还会造成二次污染, 因此, 目前利用植物修复重金属污染土壤的方法受到重视^[3]。最近, 将植物修复和其他土壤处理方法(如土壤淋洗等)耦合(称为“处理列”)的方法引起人们的关注^[4], 这种处理列对处理严重污染导致不能生长植物的土壤或多种重金属混合污染的土壤较有效。淋洗多用无机酸(如盐酸、硝酸等)、螯合剂(EDTA等)以及表面活性剂等^[5-12]。石灰是治理重金属污染土壤的传统方法之一, 但多是进行原位处理以降低土壤中重金属的有效性^[13-22]。通过石灰水对土壤进行淋洗, 可降低土壤中重金属活性。笔者主要研究利用石灰改良受重金属污染严重的农田土壤, 以探讨石灰对实际污染土壤的修复效果, 为重金属污染土壤的治理提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤 采自广西河池某县的重金属污染区, 该耕地(水田)是由于2001年洪水使尾砂坝坍塌, 近600 hm²的农田受到携带含有重金属的尾矿污染。笔者采集污染严重、植物不能生长的土壤, 经室内风干后, 过2 mm筛保存备用。

1.2 土壤处理 淋洗土壤的石灰溶液浓度为0.025%和0.050%。预先试验发现, 淋洗次数过少的土壤, 作物难以生长, 因此, 该试验淋洗次数增加。这两个浓度淋洗液淋洗次数分别为5、6、9次和4、5、6次。淋洗按土壤质量与石灰水体积比为1:3进行。淋洗采用浸提方法进行, 静置澄清后将上清液小心去除。每个处理重复3次, 每个重复取土170 g。

1.3 盆栽 将经过上述石灰水溶液处理过的土壤移入小塑料盆中, 每盆播种5粒水稻种子, 期间调查水稻发芽率。在玻璃温室培养40 d后收获水稻, 并收集植稻后的土壤。植株经自来水洗净后在70℃条件下烘72 h, 称重后备用。

土壤和植物样均采用硝酸-高氯酸-浓硫酸三酸法消煮。消煮液中的Cu、Zn和Pb等重金属用火焰法原子吸收分光光度计测定。

2 结果与分析

2.1 不同处理修复重金属污染土壤的效果 从表1可知, 与无污染土相比, 污染土壤受到Pb污染最严重, 超过了国家土壤环境质量的三级标准值(500 ng/kg)^[23], Zn其次, 处于国家土壤质量二级标准值(200~500 ng/kg)^[23], Cu最轻, 接近国家土壤环境质量的农田土壤一级标准值(35 ng/kg)^[23]。土壤经石灰溶液处理后, 其中的Cu、Zn、Pb含量显著($P < 0.05$)低于处理前的, 并且随着淋洗次数增加, 重金属含量也逐渐下降。石灰溶液浓度对不同重金属淋洗效果不同(表1), 高浓度(0.050%)和低浓度(0.025%)石灰水溶液淋洗对Pb效果最好, 其次为Zn, 最差为Cu, 高、低浓度处理的土壤重金属平均含量差异分别为59.6、6.9和1.1 ng/kg。低浓度石灰溶液淋洗5和6次, 土壤中残留的Cu、Zn量差异不显著, 但显著($P < 0.05$)低于9次的, 高浓度淋洗4和5次差异不显著, 但显著($P < 0.05$)低于6次的; 而对于Pb, 低浓度淋洗6和9次, Pb残留量差异不显著, 但都显著($P < 0.05$)低于5次的, 高浓度淋洗5和6次差异也不显著, 但均显著($P < 0.05$)低于4次的。这表明, 低浓度淋洗6次、高浓度淋洗5次后, 土壤中Pb含量下降不明显; 而对于Cu和Zn, 低浓度淋洗需9次以上, 高浓度需6次以上效果才好。另外, 用浓度0.025%石灰水淋洗6次以上, 土壤残留Pb量降低到未

基金项目 广西大学科研基金项目(X061062)。

作者简介 范稚莲(1970-), 女, 广西桂林人, 在读博士, 讲师, 从事土壤污染与防治研究。* 通讯作者。

收稿日期 2007-09-04

经处理的近50%，而高浓度(0.050%)淋洗6次以上土壤中仍然残留较多的Pb，表明低浓度淋洗效果好于高浓度的。Gray等^[24]也发现，施用石灰能降低溶液中的重金属浓度。这可能是高浓度Ca使溶液pH值升高，重金属稳定性增强，影响土壤中Pb的去除，因此，用石灰水淋洗的次数越多，或浓度越高，石灰对重金属的稳定作用就越明显，从而使土壤中重金属含量降低不明显。

表1 石灰溶液处理后土壤中Cu、Zn和Pb含量 ng/kg

Table 1 Content of Cu, Zn and Pb in soil treated by lime solution

处理 Treatment	次数 Times	Cu	Zn	Pb
0.025%石灰 0.025% lime 水淋洗 Water leaching	5	36.5 ±2.3 b	196.4 ±1.1 b	516.1 ±19.5 b
	6	34.3 ±1.0 b	190.8 ±2.9 b	440.7 ±9.1 c
	9	25.8 ±3.1 c	184.1 ±0.4 c	430.1 ±16.6 c
0.050%石灰 0.050% lime 水淋洗 Water leaching	4	33.6 ±2.3 b	200.8 ±1.1 b	580.9 ±19.5 b
	5	31.4 ±1.0 b	197.2 ±2.9 b	500.3 ±9.1 c
	6	28.3 ±3.1 c	193.9 ±0.4 c	484.4 ±16.6 c
污染土 Polluted soil		45.8 ±1.1 a	215.3 ±1.0 a	804.5 ±2.1 a
无污染土 Non polluted soil		11.5 ±0.3 d	65.1 ±8.0 d	51.2 ±1.4 d

注:同一列内不同字母表示差异达到0.05水平。多重比较时只在各浓度的不同淋洗次数以及污染土、无污染土之间进行比较。

Note: Different letters in same row indicate significant differences at 0.05 level.

Multiple comparisons merely among different concentration of different leaching times, of polluted soil and of non-polluted soil

2.2 修复后的土壤对作物生长的影响 水稻在经过石灰水淋洗后的土壤上能够发芽，但随着石灰浓度的增高，发芽率有所下降(表2)。发芽率随着淋洗次数的增加而增高，但低浓度(0.025%)淋洗多达9次时，水稻的发芽率显著($P < 0.05$)降低，而且在淋洗次数相同时浓度高的发芽率低于浓度低的(表2)，这表明土壤中Ca过多会降低水稻的发芽率。

表2 各处理水稻发芽和生物量情况

Table 2 Rice germination rate under each treatment and biomass

处理 Treatment	次数 Times	发芽率 % Germination rate	生物量 g/盆 Biomass
无污染土 Non polluted soil		100 a	0.40 ±0.08 a
0.025%石灰水 0.025% lime 淋洗 Leaching	5	93.3 ±2.0 a	0.30 ±0.04 a
	6	100 a	0.39 ±0.04 a
	9	73.3 ±3.4 b	0.29 ±0.02 a
0.050%石灰水 0.050% lime 淋洗 Leaching	4	66.7 ±2.9 b	0.10 ±0.05 b
	5	66.7 ±2.2 b	0.19 ±0.02 b
	6	73.3 ±1.2 b	0.18 ±0.04 b

注:在未经处理的污染原土上作物无法生长，发芽率均为0。同一列内不同字母表示差异达到0.05水平。

Note: Crop can't grow on untreated polluted soil, no germination. Different letters in same row indicate significantly different at 0.05 probability level.

由表2可知，低浓度(0.025%)石灰水溶液淋洗的水稻植株生物量与无污染土处理的差异不显著，但都显著($P <$

0.05)大于高浓度(0.050%)处理的。随着淋洗次数的增加，生物量有所增加，但低浓度的淋洗超过6次，高浓度的淋洗超过5次，生物量就开始下降，这也表明，土壤中Ca浓度过高对水稻生长不利，Han等^[20]也发现，施用石灰过量将会降低植物产量。

2.3 作物植株中重金属含量 由表3可知，虽然土壤经过了淋洗处理，但水稻植株体内的重金属含量仍高于种植在无污染土上的。低浓度淋洗时，随着淋洗次数增加，水稻植株Cu含量有所增加，但差异不显著；而高浓度处理时，植株体内Cu含量则随着淋洗次数增加而下降，增加达6次则下降达显著($P < 0.05$)水平。低浓度处理时，植株体内的Zn浓度随着淋洗次数增加而下降，淋洗达9次时，含量接近无污染土处理的含量水平；高浓度处理时，植株体内Zn含量先增加再下降，淋洗达6次时含量接近无污染土处理水平。在低浓度处理时，植株体内Pb含量随淋洗次数增加而降低，但超过6次达到9次时植株Pb含量显著($P < 0.05$)增加；在高浓度处理时，淋洗次数超过4次时，植株体内Pb含量显著($P < 0.05$)增加。Adriano等^[25-26]发现，随着石灰用量增加，植物对Pb等重金属的吸收量下降。但Han等^[20]发现，随着石灰用量增加，植物Pb含量增加不明显，甚至出现下降现象。笔者研究结果说明，石灰对植物吸收Pb影响较复杂，似乎是在高浓度情况下才能促进植物对Pb的吸收。

表3 生长在修复土壤上的水稻植株重金属含量

Table 3 Heavy metal content in rice plants grown on repaired soil

处理 Treatment	次数 Times	Cu ng/kg	Zn ng/kg	Pb ng/kg
0.025%石灰 0.025% lime 水淋洗 Water 无污染土 Non polluted soil	5	19.0 ±1.0 a	197.1 ±22.2 a	55.5 ±14.7 a
	6	25.5 ±3.3 a	130.8 ±8.8 b	25.4 ±5.2 a
	9	23.4 ±2.5 a	91.7 ±2.7 b	143.4 ±19.3 b
		15.5 ±0.4 b	85.5 ±8.0 b	未检出
0.050%石灰水 0.050% lime 淋洗 Leaching	4	26.8 ±2.3 a	117.4 ±11.1 a	44.8 ±4.7 a
	5	21.6 ±1.0 ab	277.7 ±59.5 b	101.2 ±7.2 b
	6	19.4 ±0.7 b	88.1 ±3.3 c	87.4 ±6.5 b
无污染土 Non polluted soil		15.5 ±0.4 c	85.5 ±8.0 c	未检出

注:同一列内不同字母表示差异达到0.05水平。多重比较时只在各浓度的不同淋洗次数以及无污染土之间进行比较。

Note: Different letters in same row indicate significantly different at 0.05 probability level. Multiple comparison merely between different concentration of different leaching times and of non-polluted soil.

3 结论

试验结果表明，用0.050%或0.025%的石灰水溶液可以将土壤中的Cu、Zn和Pb淋洗出来，淋洗次数越多，土壤中重金属被移出也越多。高浓度(0.050%)和低浓度(0.025%)石灰水溶液对Pb的去除效果最好，其次是Zn，最差为Cu。低浓度石灰溶液淋洗6次以上、高浓度淋洗5次以上对去除土壤中的Cu、Zn效果明显；而对于Pb，低浓度淋洗达到6次、高浓度淋洗达到4次即有明显的去除效果。受铅锌尾矿严重污染使植物不能生长的农田土壤，经石灰水淋洗改良后，水稻能在其上发芽生长。石灰水溶液浓度过高或淋洗过多会使水稻发芽率降低，同时也使生物量降低，表明在用石灰改良土壤时，土壤中的Ca含量不能过高。低浓度淋洗次数在9

次内, 水稻植株 Cu 含量差异不明显, 而高浓度达 6 次后则明显下降。低浓度淋洗达到 9 次、高浓度淋洗达到 6 次时, 植株 Zn 含量下降接近无污染土处理的含量水平。低浓度淋洗达到 9 次或高浓度淋洗超过 4 次后植株 Pb 含量显著增加, 说明在用石灰修复 Pb 污染土壤时应该控制土壤中 Ca 的含量。以上表明, 利用石灰修复铅锌尾矿污染的农田土壤是可行的, 但石灰用量要适当。虽经过石灰改良后作物能够生长, 但土壤和植株中的重金属含量仍然较高, 因此仍需研究进一步修复的方法。

参考文献

- [1] MARIANT A, RUBY MV. Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil [J]. *J Remediation*, 2004, 14: 35-53.
- [2] SUSARLA S, MEDINA V F, MCCUTCHEONS C. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination [J]. *Ecological Engineering*, 2002, 18: 647-658.
- [3] SALT D E, BLAYLOCK M, NANDA KUMAR P B A, et al. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants [J]. *Biotechnology*, 1995, 13: 468-474.
- [4] ROOTE DS. Feasibility study for remediation of soil and groundwater [R]. *Technology Status Report, Document No 2003, TS 0301*. 2003: 7-11.
- [5] NELSON J W, ARICLA J F, MAIER R M. Characterization of lead removal from contaminated soils by nontoxic soil-washing agents [J]. *J Environ Qual*, 2003, 32: 899-908.
- [6] DOONG R A, WUY W, LIH W G. Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils [J]. *Water Sci Tech*, 1998, 37: 65-71.
- [7] DAMS A P, HOIHA B V. Washing of various lead compounds from a contaminated soil column [J]. *J Environ Eng*, 1998, 124: 1066-1075.
- [8] HCHIEL J, HCHIEL T M. Comparison of solvents for ex situ removal of chromium and lead from contaminated soil [J]. *Environ Eng Sci*, 1997, 14: 97-104.
- [9] NEALE C N, BRUCKA R M, CHAO A C. Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils [J]. *Environ Progress*, 1997, 16: 274-280.
- [10] REED B R. Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂ [J]. *J Environ Eng*, 1997, 122: 48-50.
- [11] CHINES R, REED B E. Lead removal from soils via bench scale soil washing techniques [J]. *J Environ Eng*, 1995, 121: 700-705.

(上接第 1118 页)

生作用, 从而对土壤微生物产生了刺激作用, 提高了土壤微生物的活性, 导致土壤的呼吸强度增大。第 19 天, CO₂ 的释放量高于对照和单一污染。第 26 天, Cu 和 Pb 单一污染处理和复合污染处理接近于对照。

3 结论

(1) 重金属 Cu 的 3 个浓度处理, 在前期, 3 种处理与对照相比一直处于激发状态, 且激发程度随着 Cu 浓度的增加而降低; 后期, 3 种处理都接近或略高于对照, 处于恢复状态。

(2) 重金属 Pb 的 3 个浓度处理, 在前期, 3 种处理与对照相比一直处于抑制状态, 且抑制程度随着 Pb 浓度的增加而降低; 后期, 3 种处理都接近或略高于对照, 处于恢复状态。

(3) 重金属 Cu 与 Pb 复合污染的 3 个浓度处理, 在前期, 3 种处理与对照相比一直处于激发状态, 且激发程度随复合污染样品浓度的增加而降低, 其中处理 3 在第 12 天激发程度最大; 后期, 3 种处理都接近或略高于对照, 处于恢复状态。

(4) 从复合污染与单一污染对土壤呼吸影响的比较中可以得出, Cu 和 Pb 同时存在时, 对土壤呼吸强度的影响随时间的变化先增大后减小。Cu 与 Pb 复合污染与单一污染相比, 土壤呼吸强度的影响依次表现为 Cu 与 Pb 复合污染 > Pb > Cu, 表明 Cu 和 Pb 有一定的协同作用。

- [12] TUNBJ W, TELS M. Extraction kinetics of six heavy metals from contaminated soils [J]. *Environ Technol*, 1990, 11: 541-554.
- [13] YAHGJ E, SKOUSEN J G, OK Y S, et al. Reclamation of abandoned coal mine waste in Korea using lime cake by products [J]. *Mine Water and the Environment*, 2006, 25: 227-232.
- [14] CHREJET, MAL Q, LY L. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fine dust [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2006, 171: 301-314.
- [15] GEEBLE W, ADRIANO D C, VAN DER LEIJE D, et al. Selected bioavailability assays to test the efficacy of an amendment-induced immobilization of lead in soil [J]. *Plant and Soil*, 2003, 249: 217-228.
- [16] BOLAN NS, ADRIANO D C, MAN P A, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition [J]. *Plant and Soil*, 2003, 251: 187-198.
- [17] GEEBLE 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 Soil Pollut*, 2002, 140: 261-277.
- [18] GEEBLE 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 & Soil Pollution*, 2002, 140: 261-277.
- [19] ALPASLAN B, YUKSELEN M A. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2002, 133: 253-263.
- [20] HAN D H, LEE J H. Effects of liming on uptake of lead and cadmium by raphanus sativa [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1996, 31: 488-493.
- [21] ZELLES L, STEPPER K, ZSOLNAY A. The effect of lime on microbial activity in spruce (*Picea abies* L.) forests [J]. *Bd Fertl Soils*, 1990, 9: 78-82.
- [22] MAIZNER E, KHANNA P K, MEWES K J, et al. Effects of fertilization and liming on the chemical soil conditions and element distribution in forest soils [J]. *Plant and Soil*, 1985, 87: 405-415.
- [23] 国家环境保护局. GB15618-1995 土壤环境质量标准 [S]. 1995.
- [24] GRAY C W, DUNHAMS J, DENNIS P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142: 530-539.
- [25] ADRIANO DC, PAGE A L, ELSEEW AA, et al. Cadmium availability to sudangrass grown on soils amended with sewage and fly ash [J]. *J Environ Qual*, 1982, 11: 197-203.
- [26] ERIKSSON JE. The influence of pH, soil type, and time on the adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1989, 48: 317-335.

参考文献

- [1] 李启彬, 刘丹, 欧阳峰. 城市垃圾处理的新动向——生物反应器填埋场技术 [J]. *城市环境与城市生态*, 2001, 14(1): 24-27.
- [2] 李秀金. 生物反应器型填埋技术的特点和运用前景 [J]. *农业工程学报*, 2002(1): 111-114.
- [3] DEBRA R R. The bioreactor landfill: Its status and future [J]. *Waste Manage Res*, 2002, 20: 172-186.
- [4] BOGOMLOV DM, CHEN SK, PARMELEE RW. An ecosystem approach to soil toxicity testing: a study of copper contamination in laboratory soil microcosms [J]. *Applied Soil Ecology*, 1996, 4(2): 95-105.
- [5] BROCKES PC, CHANDER K. Effects of heavy metals at around current permitted EC limits on the synthesis and turnover of the soil microbial biomass [C]// *Trans 15th World Congr Soil Sci, Acapulco, Mexico: [s.n.]*, 1994: 58-59.
- [6] BARAJAS M, BROCKES PC. Effects of heavy metals from a mine in Guipuzkoa, Spain on soil microbial biomass and organic matter dynamics [C]// *Trans 15th World Congr Soil Sci, Acapulco, Mexico: [s.n.]*, 1994: 60-61.
- [7] WARDLE D A, PARKINSON D. Effect of three herbicides on soil microbial biomass and activity [J]. *Plant and Soil*, 1990, 122: 21-28.
- [8] ZELLES L, BAHG ME. Measurement of bioactivity based on CO₂ release and ATP content in soil after different treatments [J]. *Chemosphere*, 1984, 13(8): 899-913.
- [9] ZHU LUSHENG, ZHANG YUFENG, FAN DEFANG. Study on the effects of phoximfenprophatin and its mixture on respiration of soil microbe [J]. *Agroenvironmental Protection*, 1999, 18(1): 25-27.
- [10] VANCE ED, BROCKES PC, JENKINSON DS. An extraction method for measuring soil microbial biomass [C]// *J Soil Biology & Biochemistry*, 1987, 19: 703-707.
- [11] 许光辉, 郑洪元. 土壤微生物分析方法手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 226-228.
- [12] 郭正元, 徐珍, 黄帆, 等. 克螨特和霸螨灵及其混剂对土壤微生物的影响及安全评价 [J]. *环境科学与管理*, 2007, 32(1): 168-171.