

石灰对土壤重金属污染修复研究进展

陈远其^{1*}, 张煜², 陈国梁¹

1. 湖南科技大学煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201; 2. 湖南科技大学生命科学学院, 湖南 湘潭 411201

摘要: 全球土地资源污染严重, 石灰由于其在污染土壤修复方面具有成本低廉, 操作简单等特点而受到广泛关注, 其修复效果及修复机理已成为当前环境科学研究的热点之一。综述了国内外近 20 年来有关石灰修复重金属污染土壤研究的最新进展, 探讨了影响石灰对污染土壤修复效果的主要因素, 阐明了石灰对土壤重金属生物有效性的影响机理。研究表明, 石灰及不同的石灰性物质对土壤重金属修复的效果存在差异。石灰对重金属生物有效性的影响机理主要是通过改变土壤 pH、土壤阳离子交换量、土壤微生物群落组成、土壤氧化还原电位等多种机制协同作用对重金属进行吸附、络合等, 石灰对重金属污染土壤的修复效果受石灰施用量、土壤类型、土壤 pH 值、重金属污染类型、重金属种类等因素综合影响。在实际修复中, 应根据土壤类型和土壤中主要重金属污染类型确定石灰或石灰类物质的最佳施用量。由于长期连续施用石灰容易导致土壤出现板结现象, 未来应结合纳米等新技术对石灰及石灰类物质进行改性, 加强可以长期连续施用的石灰及石灰类物质的研发, 并深化其修复机理的研究, 构建石灰与其他修复剂的联合修复体系, 以期对重金属污染土壤修复提供科学依据和新途径。

关键词: 石灰; 重金属; 土壤污染修复; 生物有效性; 修复机理; 联合修复

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2016.08.025

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2016) 08-1419-06

引用格式: 陈远其, 张煜, 陈国梁. 石灰对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25(8): 1419-1424.

CHEN Yuanqi, ZHANG Yu, CHEN Guoliang. Remediation of heavy metal contaminated soils by lime: a review [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(8): 1419-1424.

随着城市的扩张、工业化的加快和集约化农业的发展, 土地资源的污染已成为全球性的环境问题。土壤“黑箱”的隐蔽性及其污染的长期性, 对农业生态系统构成了潜在的巨大威胁, 严重影响到农产品产量和质量安全, 并通过食物链直接影响人体健康, 甚至关系到社会稳定(中国工程院等, 2011)。据统计我国 19.4% 的耕地受到镉、镍、铜、砷、汞、铅等重金属污染, 污染耕地总面积达到 $2.3 \times 10^7 \text{ hm}^2$ (环境保护部等, 2014)。在重金属污染中, 以镉污染最为严重(顾继光等, 2005)¹²⁸。相关学者对我国稻米镉污染情况进行了调查, 2008 年在全国多个县级以上市场随机采购样品, 发现 10% 的大米镉超标(甄燕红等, 2008; 张良运等, 2009), 且南方的大米镉污染更为严重, 如 2013 年“湘东粮仓”湖南攸县的镉米事件。铅污染也不容忽视, 近年铅中毒事件频发。据公众环境研究中心发布的中国 2005—2015 集体铅中毒事件报告显示, 仅 10 年间发生集体铅中毒事件 27 起, 如 2009 年陕西凤翔铅中毒事件、2010 年郴州血铅中毒事件, 2011 年浙江杨汛桥铅中毒等。因此, 控制与修复土

壤重金属污染, 提高土壤环境质量, 保障生态环境与农产品安全, 已成为国家的紧急需求。

土壤重金属污染防治, 必须坚持以预防为主, 在预防的基础上对已污染的土壤实施修复。目前, 国内外对重金属污染土壤的修复思路主要表现在以下两方面, 一是应用工程方法或者高富集生物等方式将重金属污染物从土壤中去, 使之降低到最大允许范围内。各国根据本国的实际情况均制定了相应的土壤重金属的环境标准和最大允许浓度范围。二是通过物理、化学或生物学等方法改变重金属的存在形态, 降低其生物有效性和迁移性, 阻止土壤重金属向目标植物的迁移, 使目标植物的重金属含量维持在安全阈值内。

重金属在土壤中的迁移和转化特点决定了土壤重金属污染修复治理的方式, 在制订并实施针对性的修复方案时通常需要综合考虑土壤重金属种类、重金属污染程度、土壤特性和土地使用规划等因素。目前常见的修复方法有工程物理技术、玻璃化技术、电动修复、电磁修复等物理修复技术, 化学钝化技术、土壤淋洗技术等化学修复技术。对于

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41501343; 31671628; 31671635); 煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室开放基金项目 (E21611)

作者简介: 陈远其 (1986 年生), 男, 讲师, 博士, 主要从事土壤生态学和恢复生态学的研究。E-mail: yqchen@hnust.edu.cn

*通信作者

收稿日期: 2016-07-08

小面积污染严重的土壤,采用工程措施治理,如在被污染土壤上覆盖一层非污染土壤,或将污染土全部移走换上非污染土壤来实现改土。对具有挥发性的重金属如金属汞,热处理法颇有成效,其原理是向汞污染土壤中输入热蒸汽或加热,使其从土壤中挥发并回收再处理(顾继光等,2005)¹²⁹⁻¹³⁰。随着人们环境保护意识的日益增强,生物修复被认为是最有前景的修复方法,它能在不破坏土壤生态环境并保持土壤结构不变的前提下对重金属污染土壤进行原位修复(Ghosh et al., 2015; Sudarsan et al., 2015)。生物修复分为植物修复和微生物修复。植物修复是利用植物吸收土壤中的重金属,然后收获植物生物量,以此来移除土壤中的重金属。目前,植物修复仍存在局限性:一是能用于修复的植物种类有限;二是这些植物普遍都具有生长缓慢、生物量小,地下部分累积浓度高于地上部分,且对重金属富集有较强的专一性等特性(Singh et al., 2015);三是植物生物量收获后再处理可能产生“二次污染”。微生物修复主要是针对农药、石油和其他有机污染物引起的重金属污染土壤的修复,它主要是通过生物吸附固定、溶解、氧化还原等作用对重金属进行调控,调节重金属的生物有效性,进而影响植物对重金属的吸收和重金属在植物体内的分配(薛高尚等,2012)。

石灰因其具有成本低廉,操作简单等特点而受到越来越多的研究者关注。施用石灰被认为是一项有效的土壤重金属污染修复措施。本研究主要综述石灰对重金属污染土壤修复效果,并分析导致其修复效果差异的可能原因,以期石灰在不同重金属污染土壤治理中的应用提供科学依据。

1 石灰对土壤重金属污染修复原理

石灰包括生石灰、熟石灰,熟石灰又称消石灰。施用石灰是一项古老而传统的酸性土壤改良措施,大约2000年前就已经在农业上使用了,19世纪末又被应用到林业中。石灰通过提高土壤pH值,降低土壤交换性酸和交换性铝含量,从而有效缓解Al和其他重金属毒害,增加阳离子交换量,并补充Ca、Mg等营养元素以实现对土壤的改良(Hong et al., 2009; 崔红标等,2016)。敖俊华等(2010)²⁶⁶发现在湛江收获农场施用石灰,其石灰施用量与供试酸性土壤pH以及N、Ca、Mg、S、Si等有效含量呈显著正相关。因此,施用石灰能改善土壤结构,提高土壤的硝化作用,从而改善土壤养分状况,提高养分循环能力,提高土壤微生物生物量、微生物多样性和活性(Rangel-Castro et al., 2005; 蔡东等,2010; Kostic et al., 2015)。石灰通过改变土壤pH、土壤阳离子交换量、土壤微生物群落组成、土壤氧

化还原电位等过程影响重金属在土壤中的吸附、沉淀、络合等。土壤pH值、阳离子交换量的改变直接影响重金属离子的生物化学行为,研究发现沉积物中的重金属Cu和Zn的释放量随pH值的增加而显著降低(李鹏等,2010),土壤中有效态Pb的比例也随pH值增加而降低(乔冬梅等,2010)。徐明岗等(2004)通过比较Cu、Zn、Cd、Pb、Co、Ni等6种典型重金属在不同pH值下的解吸,结果发现其解吸比例均随pH升高而降低。

石灰对重金属的修复机理有以下主要过程,(1)当生石灰加到土壤中时会跟土壤中的水发生反应生成熟石灰,并释放大热量,同时使得土壤脱水。熟石灰与粘土颗粒的反应也会产生额外的脱水特性,从而降低土壤的持水性。(2)石灰中大量的 Ca^{2+} 迁移到粘土颗粒表面取代土壤中的 Na^{+} 和 K^{+} 等阳离子,进行阳离子交换,亦使阳离子交换量增加(徐磊等,2014)。(3)石灰添加后土壤中的OH增加,pH值升高,当土壤 $\text{pH}>10.9$,粘土颗粒分解并释放二氧化硅和氧化铝等物质(刘玲等,2015)。粘土颗粒分解释放的二氧化硅和氧化铝与 Ca^{2+} 反应形成硅酸钙和水化铝酸钙,促进了石灰稳定层的强度基质的形成,颗粒逐渐变硬,由于其透水性极差,可固定土壤中的重金属使其不易被浸出。(4)石灰为强碱性物质,添加至土壤后pH值升高,促进了土壤中重金属形成氧化物沉淀,有效降低其交换态含量;pH升高以后土壤微生物群落结构发生改变,可能通过生物化学作用形成一些高分子聚合物,与重金属形成络合物而使其固定。

2 石灰对土壤重金属污染修复的研究进展

根据重金属污染类型的不同和污染的复杂性差异,可将石灰对土壤重金属污染修复分为对单一重金属污染土壤的修复和对多种重金属复合污染土壤的修复。

2.1 石灰对单一重金属污染土壤的修复

目前,对单一重金属污染修复研究较多的是对Cd污染的修复。Cd具有强毒性、强迁移性,极易被植物吸收并在植物体内累积,危害农作物生长和人体健康(方琳娜等,2016)。由于土壤pH值与土壤有效Cd含量呈显著负相关,而石灰能提高土壤pH值从而降低Cd的毒害作用(刘玲等,2016)。石灰对土壤有效Cd含量的影响也与土地利用类型有关。在城市菜地土中施石灰,土壤有效态Cd含量下降82%~91%(Woldetsadik et al., 2016),大白菜对Cd的吸收降低40%~50%(Tan et al., 2011)。在农田耕作土中施用石灰,交换性Cd含量降低17.8%~21.7%,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态Cd比例增加,导致土壤中Cd

的生物有效性下降,且石灰的修复效果优于生物炭(高译丹等,2014)。在Cd污染水稻土中施用石灰,土壤有效态Cd含量降低,水稻中Cd的累积减少,但石灰的修复效果弱于石灰氮(刘昭兵等,2011)。在淹水和不淹水稻田中施石灰,土壤中交换性Cd降低,铁锰结合态Cd增加,石灰和泥炭联合使用对有效Cd的抑制效果更强(Chen et al., 2016)。草甸土施石灰后,其交换性Cd和有效态Cd均随pH值升高而降低(Wang et al., 2015)。以上研究表明,施用石灰对受单一Cd污染的不同利用类型土壤具有良好的修复效果。

石灰对Pb、Zn和Cu等单一重金属污染修复的研究还比较零星,Antoniadis et al. (2012)发现在酸性污染土壤修复中施石灰能够降低土壤中Zn的有效态,使得植物中重金属Zn的浓度显著下降,Córdova et al. (2011)发现土壤中自由态Cu含量在添加石灰后显著增加。同时,石灰对Pb、Zn和Cu等单一重金属污染的修复机理也少有报道。

2.2 石灰对多种重金属复合污染土壤的修复

土壤重金属污染往往呈现两种或两种以上重金属并存的复合污染。与单一重金属污染相比,重金属复合污染中元素或化合物之间存在的相互作用以及对生态效应的综合影响,使污染土壤的修复更具挑战性(曹心德等,2011)。

石灰在复合污染土壤修复中对重金属的修复效果因重金属种类组合不同而表现各异。李平等(2012)研究发现石灰添加后土壤pH值先急剧升高后缓慢降低,土壤中水溶态和交换态Cu、Cd的含量显著降低。外源重金属Cu和Zn添加实验同样证实了石灰能够降低土壤中Cu和Zn的生物有效性(钱海燕等,2007)²³⁷。欧根能等(2010)施用 $1.5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 石灰显著抑制了小白菜对重金属的吸收,其对Cu、Zn、Pb、Cr吸收量的降低效果达到51%~61%。Lee et al. (2008)施用质量分数为0.5%的石灰使土壤中As、Cd、Pb、Zn的浸提浓度降低70%~95%。Wang et al. (2008)将CaO和 Na_2S 混合添加到污泥中进行堆沤,Cu、Zn、Ni等重金属生物有效性显著降低。由于不同重金属本身的化学性质存在差异,以致不同重金属生物有效性对石灰添加的响应存在差异。研究表明添加石灰后As、Cr、Ni、Pb和Zn生物有效性降低了10%~44%,但是Cd和Cu的移动性分别增加了10%和24%(Jamali et al., 2008)。也有学者认为,尽管石灰降低了土壤中Cu、Pb和Zn的生物有效性,但是对植物吸收重金属Cu、Pb和Zn的影响很小(Alvarenga et al., 2008)。可见,不同种类重金属之间存在的相互作用可影响植物吸收,且不同植物的重金属累积机制也有所差异(徐卫红,

2005)。添加石灰对同一种重金属的影响在不同的研究中表现出不同的效应,可能与土壤重金属的生物有效态提取方法有关。常见的土壤重金属生物有效态提取有化学提取和生物测定过程,包括盐溶液、矿物酸、螯合剂、缓冲溶液等(Mahar et al., 2015)。

一些学者对石灰和其他修复剂在重金属污染土壤中的修复效果进行了比较,结果表明土壤类型影响石灰和其他土壤重金属修复剂的修复效果。石灰对红壤和黄泥水稻土两种土壤Cu、Zn的钝化作用很强,磷酸盐对红壤中Cu、Zn钝化固定作用也较强,但是对黄泥土中Cu的钝化作用弱(张茜等,2008),可能是由于不同土壤中重金属存在形式的不同而导致(周长松等,2016)。代允超等(2014)研究表明酸性土壤施用石灰的修复效果优于有机质,而中性和碱性土壤修复则表现为有机质优于石灰。不同重金属对修复剂添加的响应也有差别,孙波等(2004)利用石灰修复复合污染红壤,石灰降低了土壤中Cu和Pb的生物有效性,猪粪增加了土壤中Cd的生物有效性,植物中重金属含量变化与土壤中重金属生物有效性的变化一致,可见石灰的修复效果好于有机肥。石灰处理后土壤微生物生物量增加,放线菌数量与土壤重金属Cu、Cd生物有效性呈显著正相关,与Pb呈负相关。周相玉等(2012¹⁹⁹, 2013⁴²⁹⁴)通过比较硫酸镁、硫酸锰、活性炭和石灰性物质单施及配合施用对土壤pH值和重金属Cd有效性的影响,发现土壤中有效态Cd的含量在所有处理中均低于对照,单施时石灰的修复效果最佳。Khan et al. (2009)研究发现石灰降低重金属的可提取态和植物有效态Cu、Fe、Zn含量,但是磷酸二氢铵对Pb的固化更为有效。在Cu和Cd污染土壤中,石灰处理的效果胜于磷石灰(崔红标等,2013)¹³³⁶。石灰的最佳施用量因土壤而异,对于Cd、Pb和Zn污染的旱地酸性红壤,单施石灰可抑制大白菜对Cd、Pb和Zn的吸收,其最佳施用量为 $5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (杜彩艳等,2008)。对于某矿区周边稻田土,丁园等(2012)仅用 $1\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 石灰即可将可浸提的Cu和Cd含量控制在安全阈值内。随着石灰施用量的增加和处理时间的延长,Cd、Pb有效态含量逐渐降低,Cu、Cr、Hg有效态含量逐渐增加,而Zn和As有效态含量呈现出随低剂量石灰增加而降低,当石灰用量达到 $3\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时其有效态含量增加(赵小虎等,2007)⁴⁸⁻⁴⁹。可见,修复剂的添加量是影响其修复效果的一个重要因素。当添加剂量过高时,石灰的强碱性会对植物造成伤害,不利于作物生长(杜彩艳等,2016)。以上研究表明,石灰和其他修复剂在不同复合污染土壤中的修复效果明显不同。因此,在重金属污染土壤实际修复

过程中,应根据土壤类型和污染的重金属种类及污染状况等选择合适的重金属污染修复剂种类并确定其最佳施用量。

石灰的单独施用对复合污染土壤往往不能达到理想的修复效果(顾巧浓等,2015),因此石灰与其他修复剂的联合配施为复合污染的土壤修复提供了新的修复途径。“石灰+沸石+磷肥+有机肥”混合改良剂能显著提高污染土壤 pH 并降低土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的有效态含量(蔡轩等,2015)。何冰等(2012)研究发现在采用“玉米+东南景天”套种方式的基础上,利用“石灰+泥炭”作为改良剂可获得最大的 Zn 和 Cd 去除效果。随着研究的深入和石灰修复机理的揭示,石灰类物质已成为了新的土壤污染修复剂,例如贝壳类石灰材料能显著降低土壤中 Cd、Pb 和 As 的浓度,增加土壤微生物群落数量和提高脱氢酶、磷酸酶、普糖苷酶和芳基硫酸酯酶活性等(El-Azeem et al., 2013);脱硫石膏对潮土中 Cd 和 Pb 具有一定去除作用(Yang et al., 2016)。随着纳米等高新技术的发展与应用,CaO 和 Ca 金属纳米混合物对 As 和重金属 Cd、Cr 及 Pb 的固定效率能达到 95%~99%,其固定原理主要是对重金属离子的吸收和诱捕形成新的团聚体(Mallampati et al., 2012, 2014)。

施用石灰可以改变土壤重金属有效性和植物体对重金属的累积,同时会对目标植物的生物量产生影响。邱静等(2009)通过 Cd 的外源添加实验发现添加 $3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的熟石灰可使籽粒苋根茎叶中 Cd 含量降低 55%,但是其籽粒苋生物量也相应减少了。周相玉等(2013)⁴²⁹⁴⁻⁴²⁹⁵发现添加石灰后土壤有效 Cd 含量降低,同时目标作物小麦籽粒的生物量也显著减少。但是,也有研究表明施用石灰后目标作物的生物量有增加趋势。如敖俊华等(2010)²⁶⁸在酸性土壤中施用 $1.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的石灰后,甘蔗的产量及其糖分含量显著提高。在 Cu 和 Cd 污染土壤中添加石灰,巨菌草的生物量显著增加,而巨菌草对 Cu 和 Cd 的吸收显著降低(崔红标等,2013)¹³³⁷⁻¹³³⁸。在 Cu 和 Zn 污染的土壤中添加石灰,小白菜的鲜重也显著增加(钱海燕等,2007)²³⁸。在重金属未超过安全阈值的土壤中施用石灰,烤烟生物量和根系比重增加,但是对烟叶重金属含量影响不显著(姜超强等,2015),从以上结果可以看出,不同植物的生物量对石灰的响应明显不同。添加石灰对同一植物不同重金属累积的影响不同,并且同一植物不同部位的重金属累积对石灰添加的响应也有所差别。在广西环江沿江尾矿污染农田施用熟石灰降低了玉米幼苗地上部分 Pb、Zn 含量,却提高了其地上部分 As 含量(黄益宗等,2013)。郭晓方等(2012)在

广东清远沙壤土中施用石灰发现玉米地上部分茎叶 Cd、Pb、Zn、Cu 含量显著降低,但是其籽粒 Pb 含量却升高。

影响石灰及石灰类物质对土壤重金属污染修复效果的因素很多,主要概括为以下三点,一是石灰及石灰类物质本身的特性,如生石灰、熟石灰、石膏等的特性各不相同。生石灰主要成分为氧化钙,在施入土壤后与土壤水反应生成熟石灰氢氧化钙并释放大热量,因此不适合在作物种植期间施用;石膏的主要成分为硫酸钙。二是土壤特性,如土壤有机质含量、pH 值、阳离子交换量、氧化还原电位等。如在 pH 值较低的酸性土壤中,石灰类物质对土壤酸度的调节能力强,对重金属生物有效性的影响更为显著。三是污染类型,单一污染或复合污染及污染重金属的种类。重金属的生物有效性在不同的 pH 值条件下是不同的,不同种类重金属对 pH 值变化的响应也存在差异。因此,利用石灰修复污染土壤时,需要充分结合以上三个方面的实际情况,施用合适剂量石灰类物质对污染土壤进行修复,以达到安全利用土壤的目的。

3 石灰在土壤重金属污染修复中的不足与展望

石灰为碱性物质,影响土壤 pH 值,并显著改变重金属的有效性,从而影响植物对重金属的吸收。石灰施用在酸性土壤中的修复效果更为明显,在一定时期内,随着石灰处理时间的延长,Cd、Pb 有效态含量逐渐降低,Cu、Cr、Hg 有效态含量逐渐增加(赵小虎等,2007)⁴⁸⁻⁵⁰。但是石灰的持效性较短,例如连续施用石灰可使玉米籽粒中 Cd、Pb、Zn 和 Cu 的含量显著降低,但是其效应只能持续一年半左右,而且连续施用石灰容易破坏土壤团粒结构造成土壤板结(宁皎莹等,2016)。值得庆幸的是,在对华南地区的肥熟旱耕土中两年连续施用石灰暂未出现土壤板结现象(杜瑞英等,2015)。目前,关于连续施用石灰阻控重金属吸收后土壤未出现板结现象的原因仍不清楚,探讨该现象的形成机制将为石灰修复重金属污染土壤提供更大应用空间;同时加强石灰类物质的纳米新型复合材料研发也是十分重要的。

利用石灰对农田生态系统的土壤重金属污染修复已经取得不少研究成果,而对森林生态系统中土壤重金属修复及乔木树种中重金属累积的研究极少。Derome(2000)研究发现石灰降低了芬兰的欧洲赤松林土壤溶液中 Cu、Ni 和 Zn 的浓度,也稍微降低了自由态和交换性 Cu、Ni 浓度,而显著增加了 Ca 和 Mg 的有效性。石灰能提高森林土壤 pH 值,土壤 pH 值影响 Zn 和 Cd 在乔木树种中的累积

(Alagić et al., 2013)。由于乔木生物量大,对重金属累积潜力大,利用石灰与乔木进行污染土壤联合修复具有较大的应用前景,因此,加强石灰在森林生态系统重金属污染中的修复研究及利用石灰和乔木进行土壤污染联合修复等的研究显得非常必要。

植物修复和微生物修复因绿色环保而在土壤修复中具有一定优势。随着一些抗性植物、富集植物、富集微生物和抗性微生物的发现,如矿化磷酸盐细菌能够阻止重金属的转移(Qian et al., 2016),未来利用石灰与植物-微生物联合修复将成为重金属污染土壤修复的重要研究方向。同时,需加强对土壤重金属修复过程中生物的耐性机理和抗性机理的探究,以期为更好地实施土壤重金属污染联合修复提供科学依据。

参考文献:

- ALAGIĆ S Č, ŠERBULA S S, TOŠIĆ S B, et al. 2013. Bioaccumulation of arsenic and cadmium in birch and lime from the Bor region [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 65(4): 671-682.
- ALVARENGA P, GONÇALVES A P, FERNANDES R M, et al. 2008. Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using perennial ryegrass [J]. Science of the Total Environment, 406(1): 43-56.
- ANTONIADIS V, DAMALIDIS K, DIMIRKOU A. 2012. Availability of Cu and Zn in an acidic sludge-amended soil as affected by zeolite application and liming [J]. Journal of Soils and Sediments, 12(3): 396-401.
- CHEN Y, XIE T, LIANG Q, et al. 2016. Effectiveness of lime and peat applications on cadmium availability in a paddy soil under various moisture regimes [J]. Environmental Science and Pollution Research, 23(8): 7757-7766.
- CÓRDOVA S, NEAMAN A, GONZÁLEZ I, et al. 2011. The effect of lime and compost amendments on the potential for the revegetation of metal-polluted, acidic soils [J]. Geoderma, 166(1): 135-144.
- DEROME J. 2000. Detoxification and amelioration of heavy-metal contaminated forest soils by means of liming and fertilization [J]. Environmental Pollution, 107(1): 79-88.
- EL-AZEEM S A A, AHMAD M, USMAN A R, et al. 2013. Changes of biochemical properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials [J]. Environmental Earth Sciences, 70(7): 3411-3420.
- GHOSH A, DASTIDAR G M, SREEKRISHNAN T R. 2015. Recent advances in bioremediation of heavy metals and metal complex dyes: Review [J]. Journal of Environmental Engineering, Doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000965.
- HONG C O, GUTIERREZ J, YUN S W, et al. 2009. Heavy metal contamination of arable soil and corn plant in the vicinity of a zinc smelting factory and stabilization by liming [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 56(2): 190-200.
- JAMALI M K, KAZI T G, ARAIN M B, et al. 2008. Effect of liming on the distribution of heavy metals in untreated industrial sewage sludge produced in Pakistan for the cultivation of Sorghum bicolor (L) [J]. The Environmentalist, 28(4): 366-375.
- KHAN M J, JONES D L. 2009. Effect of composts, lime and diammonium phosphate on the phytoavailability of heavy metals in a copper mine tailing soil [J]. Pedosphere, 19(5): 631-641.
- KOSTIC L, NIKOLIC N, SAMARDZIC J, et al. 2015. Liming of anthropogenically acidified soil promotes phosphorus acquisition in the rhizosphere of wheat [J]. Biology and Fertility of Soils, 51(3): 289-298.
- LEE M H, LEE Y S, YANG M J, et al. 2008. Lime (CaO) and limestone (CaCO₃) treatment as the stabilization process for contaminated farmland soil around abandoned mine, Korea [J]. Economic and Environmental Geology, 41(2): 201-210.
- MAHAR A, WANG P, LI R, et al. 2015. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review [J]. Pedosphere, 25(4): 555-568.
- MALLAMPATI S R, MITOMA Y, OKUDA T, et al. 2012. Enhanced heavy metal immobilization in soil by grinding with addition of nanometallic Ca/CaO dispersion mixture [J]. Chemosphere, 89(6): 717-723.
- MALLAMPATI S R, MITOMA Y, OKUDA T, et al. 2014. Simultaneous decontamination of cross-polluted soils with heavy metals and PCBs using a nano-metallic Ca/CaO dispersion mixture [J]. Environmental Science and Pollution Research, 21(15): 9270-9277.
- QIAN C, ZHAN Q. 2016. Bioremediation of heavy metal ions by phosphate-mineralization bacteria and its mechanism [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 63(7): 635-639.
- RANGEL-CASTRO J I, KILLHAM K, OSTLE N, et al. 2005. Stable isotope probing analysis of the influence of liming on root exudate utilization by soil microorganisms [J]. Environmental Microbiology, 7(6): 828-838.
- SINGH S N, GOYAL S K, SINGH S R. 2015. Bioremediation of heavy metals polluted soils and their effect on plants [J]. Agriways, 3(1): 19-24.
- SUDARSAN J S, PRASANNA K, KISHOREKUMAR P, et al. 2015. Removal of heavy metal from casting sand in valve manufacturing industry through bioremediation technique [J]. Sustainable Water Resources Management, 1(3): 263-266.
- TAN W, LI Z, QIU J, et al. 2011. Lime and phosphate could reduce cadmium uptake by five vegetables commonly grown in South China [J]. Pedosphere, 21(2): 223-229.
- WANG X, CHEN L, XIA S, et al. 2008. Changes of Cu, Zn, and Ni chemical speciation in sewage sludge co-composted with sodium sulfide and lime [J]. Journal of Environmental Sciences, 20(2): 156-160.
- WANG X, LIANG C H, YIN Y. 2015. Distribution and transformation of cadmium formations amended with serpentine and lime in contaminated meadow soil [J]. Journal of Soils and Sediments, 15(7): 1531-1537.
- WOLDETSADIK D, DRECHSEL P, KERAITA B, et al. 2016. Effects of biochar and alkaline amendments on cadmium immobilization, selected nutrient and cadmium concentrations of lettuce (*Lactuca sativa*) in two contrasting soils [J]. Springer Plus, 5(1): 397.
- YANG P, LI X, TONG Z J, et al. 2016. Use of flue gas desulfurization gypsum for leaching Cd and Pb in reclaimed tidal flat soil [J]. Environmental Science and Pollution Research, 23(8): 7840-7848.
- 敖俊华, 黄振瑞, 江水, 等. 2010. 石灰施用对酸性土壤养分状况和甘蔗生长的影响[J]. 中国农学通报, 26(15): 266-269.
- 蔡东, 肖文芳, 李国怀. 2010. 施用石灰改良酸性土壤的研究进展[J]. 中国农学通报, 26(9): 206-213.
- 蔡轩, 龙新宪, 种云霄, 等. 2015. 无机-有机混合改良剂对酸性重金属复合污染土壤的修复效应[J]. 环境科学学报, 35(12): 3991-4002.
- 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 2011. 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, 5(7): 1441-1453.
- 崔红标, 范玉超, 周静, 等. 2016. 改良剂对土壤铜镉有效性和微生物群落结构的影响[J]. 中国环境科学, 36(1): 197-205.
- 崔红标, 梁家妮, 周静, 等. 2013. 磷灰石和石灰联合巨菌草对重金属污染土壤的改良修复[J]. 农业环境科学学报, 32(7): 1334-1340.
- 代允超, 吕家琰, 曹莹菲, 等. 2014. 石灰和有机质对同性质质镉污染土壤中镉有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 33(3): 514-519.
- 丁园, 郝双龙, 张建强, 等. 2012. 化学改良剂对矿区土壤中 Cu 和 Cd 的修复[J]. 安徽农业科学, 40(6): 3339-3340.
- 杜彩艳, 木霖, 王红华, 等. 2016. 不同钝化剂及其组合对玉米 (*Zea mays*) 生长和吸收 Pb Cd As Zn 影响研究[J]. 农业环境科学学报, 35(8): 1515-1522.
- 杜彩艳, 祖艳群, 李元. 2008. 石灰配施猪粪对 Cd、Pb 和 Zn 污染土壤中重金属形态和植物有效性的影响[J]. 植物科学学报, 26(2): 170-174.
- 杜瑞英, 王艳红, 唐明灯, 等. 2015. 石灰对铅污染土壤修复效果评价[J]. 生物技术进展, 5(6): 461-467.
- 方琳娜, 方正, 钟豫. 2016. 土壤重金属镉污染现状及其防治措施-以湖南省为例[J]. 资源与环境科学, 7(7): 212-213, 219.
- 高译丹, 梁成华, 裴中健, 等. 2014. 施用生物炭和石灰对土壤铜形态转化的影响[J]. 水土保持学报, 28(2): 258-261.
- 公众环境研究中心. 中国 2005—2015 年集体铅中毒事件报告[EB/OL]. [2016-06-06]. <http://www.etlead.org/Article/HTML/1944.html>.
- 顾继光, 林秋奇, 胡初, 等. 2005. 土壤-植物系统中重金属污染的治理途径及其研究展望[J]. 土壤通报, 36(1): 128-133.
- 顾巧浓, 金红丽, 周玲玲. 2015. 钝化剂对土壤重金属污染修复的实验研究[J]. 能源与节能, (11): 105-106.
- 郭晓方, 卫泽斌, 谢方文, 等. 2012. 过磷酸钙与石灰混施对污染农田低累

- 积玉米生长和重金属含量的影响[J]. 环境工程学报, 6(4): 1374-1380.
- 何冰, 陈莉, 李磊, 等. 2012. 石灰和泥炭处理对超积累植物东南景天清除土壤重金属的影响[J]. 安徽农业科学, 40(5): 2948-2951, 2954.
- 环境保护部, 国土资源部. 2014. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014(5): 10-11. 黄益宗, 郝晓伟. 2013. 赤泥、骨炭和石灰对玉米吸收积累 As、Pb 和 Zn 的影响[J]. 农业环境科学学报, 32(3): 456-462.
- 姜超强, 董建江, 徐经年, 等. 2015. 改良剂对土壤酸碱度和烤烟生长及烟叶中重金属含量的影响[J]. 土壤, 47(1): 171-176.
- 李鹏, 曾光明, 蒋敏, 等. 2010. pH 值对霞湾港沉积物重金属 Zn、Cu 释放的影响[J]. 环境工程学报, 4(11): 2425-2428.
- 李平, 王兴祥, 郎漫, 等. 2012. 改良剂对 Cu、Cd 污染土壤重金属形态转化的影响[J]. 中国环境科学, 32(7): 1241-1249.
- 刘玲, 刘海卿, 李喜林, 等. 2016. 熟石灰-矿渣联合修复重金属污染土壤强度及淋滤特性研究[J]. 硅酸盐通报, 35(7): 2065-2070.
- 刘玲, 刘海卿, 张颖, 等. 2015. 石灰和粉煤灰固化修复六价铬污染土试验研究[J]. 硅酸盐通报, (11): 3361-3365.
- 刘昭兵, 纪雄辉, 田发祥, 等. 2011. 石灰氮对镉污染土壤中镉生物有效性的影响[J]. 生态环境学报, 20(10): 1513-1517.
- 宁皎莹, 周根娣, 周春儿, 等. 2016. 农田土壤重金属污染钝化修复技术研究进展[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 15(2): 156-162.
- 欧根能, 宁平, 杨月红, 等. 2010. 污泥、粉煤灰和石灰改良土壤对小白菜的影响[J]. 武汉理工大学学报, 32(8): 84-88.
- 钱海燕, 王兴祥, 黄国勤, 等. 2007. 钙镁磷肥和石灰对受 Cu、Zn 污染的菜园土壤的改良作用[J]. 农业环境科学学报, 26(1): 235-239.
- 乔冬梅, 齐学斌, 庞鸿宾, 等. 2010. 不同 pH 值对重金属 Pb²⁺ 形态的影响研究[J]. 水土保持学报, 24(6): 173-176.
- 邱静, 李凝玉, 胡群群, 等. 2009. 石灰与磷肥对籽粒苋吸收镉的影响[J]. 生态环境学报, 18(1): 187-192.
- 孙波, 孙华, 张桃林. 2004. 红壤重金属复合污染修复的生态环境效应与评价指标[J]. 环境科学, 25(2): 104-110.
- 徐磊, 周静, 梁家妮, 等. 2014. 巨菌草对 Cu、Cd 污染土壤的修复潜力[J]. 生态学报, 34(18): 5342-5348.
- 徐明岗, 李菊梅, 张青. 2004. pH 对黄棕壤重金属解吸特征的影响[J]. 生态环境, 13(3): 312-315.
- 徐卫红. 2005. 锌胁迫下不同植物及品种根际效应及锌积累机理研究[D]. 武汉: 武汉大学: 99-109.
- 薛高尚, 胡丽娟, 田云, 等. 2012. 微生物修复技术在重金属污染治理中的研究进展[J]. 中国农学通报, 28(11): 266-271.
- 张良运, 李恋卿, 潘根兴. 2009. 南方典型产地大米 Cd、Zn、Se 含量变异及其健康风险探讨[J]. 环境科学, 30(9): 2792-2797.
- 张茜, 徐明岗, 张文菊, 等. 2008. 磷酸盐和石灰对污染红壤与黄泥土中重金属铜锌的钝化作用[J]. 生态环境, 17(3): 1037-1041.
- 赵小虎, 刘文清, 张冲, 等. 2007. 蔬菜种植前施用石灰对土壤中有态重金属含量的影响[J]. 广东农业科学, (7): 47-49.
- 甄燕红, 成颜君, 潘根兴, 等. 2008. 中国部分市售大米中 Cd、Zn、Se 的含量及其食品安全评价[J]. 安全与环境学报, 8(1): 119-122.
- 中国工程院, 环境保护部. 2011. 中国环境宏观战略研究: 战略保障卷[M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 周相玉, 冯文强, 秦鱼生, 等. 2012. 镁、锰、活性炭和石灰对土壤 pH 及镉有效性的影响[J]. 水土保持学报, 26(6): 199-203.
- 周相玉, 冯文强, 秦鱼生, 等. 2013. 镁、锰、活性炭和石灰及其交互作用对小麦镉吸收的影响[J]. 生态学报, 33(14): 4289-4296.
- 周长松, 邹胜章, 李录娟, 等. 2016. 岩溶区典型石灰土 Cd 形态指示意义及风险评价以桂林毛村为例[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 46(2): 552-562.

Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils by Lime: A Review

CHEN Yuanqi¹, ZHANG Yu², CHEN Guoliang¹

¹ Hunan Province Key Laboratory of Coal Resources Clean-utilization and Mine Environment Protection, Hunan University of Science and Technology,

Xiangtan 411201, China;

² School of Life Science, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

Abstract: With the rapid increase of global population, and rapid development of modern industry and agriculture, soil contamination has become an important global environmental problem. Lime, is also called burnt lime, calcium oxide, caustic lime, which is a white or grayish-white, odorless, lumpy, and very slightly water-soluble solid. In recent years, lime has raised widespread concerns on remediation of contaminated soil and has become one of the research focus as these advantages of good remediation effects, low costs and simple operation. This review summarized recent advances in the effects of lime on the heavy metal polluted soil remediation, discussed the possible factors of influencing the heavy metal polluted soil remediation, and illustrated the effect mechanisms of lime on heavy metal bioavailability in soils. Previous studies demonstrated that different calcareous materials showed the various effects of remediation on heavy metal in soils. Meanwhile, different soil types and heavy metals made diverse responses to additions of calcareous materials. In consequence, the remediation effects of lime were distinct. Heavy metal bioavailability and toxicity were decreased by ion absorption and complexation, and the soil pH, CEC, soil microbial communities and soil oxidation reduction potential were altered after liming. The impact of lime on heavy metal depends on the lime dosage, land-use type, soil pH, heavy metal contaminated types, heavy metal types, etc. When the remediation was conducted, the heavy metal contaminated types and land-use type should be considered for deciding the dosage of lime or which calcareous materials, so that the satisfactory results of remediation could be obtained. As long-term liming altered the soil aggregate structure and resulted in soil compaction, the lime or calcareous materials should be modified with nanotechnology and other advanced technology. The researches and developments of new lime and calcareous materials will be necessary urgently. At the same time, the mechanisms of remediation by lime will be revealed in the future studies. The combined remediation systems of lime and other repair agents should be built. They will provide the scientific basis and repair approaches for the remediation of heavy metal contaminated soils.

Key words: liming; heavy metal; remediation of contaminated soil; bioavailability of heavy metal; remediation mechanism; combined remediation