



请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染的快速钝化修复效应

何丽质, 徐应明, 宋常志, 吴义茜, 黄青青, 梁学峰

引用本文:

何丽质,徐应明,宋常志,等. 巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染的快速钝化修复效应[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 319-328.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1060

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

柱淋滤--巯基改性坡缕石钝化组合对弱碱性土壤镉铅污染控制效应

王雅乐,徐应明,彭云英,赵立杰,秦旭,黄青青 农业环境科学学报.2020,39(1):78-86 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0941

不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究

殷飞, 王海娟, 李燕燕, 李勤椿, 和淑娟, 王宏镔 农业环境科学学报. 2015(3): 438-448 https://doi.org/10.11654/jaes.2015.03.005

设施菜地土壤镉钝化剂筛选及应用效果研究

王云丽,石耀鹏,赵文浩,李令仪,乔建晨,王雨薇,梁淑轩,刘微 农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1503-1510 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0303

坡缕石钝化与喷施叶面硅肥联合对水稻吸收累积镉效应影响研究

徐奕,李剑睿,黄青青,梁学峰,彭亮,徐应明 农业环境科学学报. 2016, 35(9): 1633-1641 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0838

新型硅酸盐钝化剂对镉污染土壤的钝化修复效应研究

武成辉, 李亮, 晏波, 雷畅, 陈涛, 肖贤明 农业环境科学学报. 2017, 36(10): 2007-2013 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0471



关注微信公众号,获得更多资讯信息

农业环境科学学报 Journal of Agro-Environment Science



巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染的快速钝化修复效应

何丽质1,徐应明1,宋常志1,吴义茜2,黄青青1,梁学峰1*

(1.农业农村部产地环境污染防控重点实验室,农业农村部环境保护科研监测所,天津 300191;2.天津农学院工程技术学院,天 津 300384)

摘 要:为了探究巯基化坡缕石作为钝化剂在镉污染碱性土壤上的适用性及应用潜力,选取典型镉污染碱性土壤,以青菜和生菜 为模式作物开展盆栽试验和土壤培养试验,研究巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染的快速钝化修复效应。结果表明:巯基化坡缕 石在应用剂量为0.1%~0.3%(m/m)时可以使生育期内青菜地上部镉含量降低81.44%~93.44%,根系镉含量降低68.47%~85.63%, 生菜地上部镉含量降低65.11%~92.18%,根系镉含量降低57.77%~91.92%。收获时可食部位镉含量满足国家食品卫生标准限量 值要求,在极低的应用剂量下显著的钝化效应是其优势。巯基化坡缕石可使土壤DTPA浸提有效态镉含量降低68.57%~84.10%, 钝化过程速度快,5d左右达到平衡,可以用二级动力学拟合。连续浸提形态分析显示,巯基化坡缕石能够快速减少土壤中可交换 态和碳酸盐结合态镉含量,并显著提高易还原金属氧化物结合态镉含量,使镉由活泼态向不活泼态转化,从而减少作物吸收累 积。巯基化坡缕石同时抑制了青菜和生菜对镉的转运系数和生物累积系数,进一步降低了可食部位镉含量。研究表明巯基化坡 缕石是一种在镉污染碱性土壤上具有快速钝化作用和良好应用潜力的高效钝化剂。

关键词:镉;钝化;巯基化坡缕石;碱性土壤;青菜;生菜

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)02-0319-10 doi:10.11654/jaes.2020-1060

Using thiolated palygorskite to remediate Cd-contaminated alkaline soil via rapid immobilization

HE Li-zhi¹, XU Ying-ming¹, SONG Chang-zhi¹, WU Yi-qian², HUANG Qing-qing¹, LIANG Xue-feng^{1*}

(1. Key Laboratory of Original Environmental Pollution Control of MARA, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. School of Engineering and Technique, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China) **Abstract**: To investigate the applicability and potential of thiolated palygorskite as an immobilization amendment for Cd-contaminated alkaline soil, pot experiments were conducted with pak choi and lettuce as model plants cultivated in Cd-contaminated alkaline soil. These tests were combined with soil incubation experiments were conducted to investigate the rapid immobilization effect of thiolated palygorskite on the Cd in alkaline soil. Results showed that applications of thiolated palygorskite at dosages of 0.1%~0.3% could reduce Cd concentration by 81.44%~93.44% and 68.47%~85.63%, respectively, in the shoots and roots of pakchoi during its growth period. The Cd concentrations in the shoots and roots of lettuce decreased by 65.11%~92.18% and 57.77%~91.92%, respectively. The Cd concentration in the edible parts of the mature plants satisfied the maximum permitted level of the national standard, with another great advantage of thiolated palygorskite being a significant immobilization effect even at trace application dosages. Thiolated palygorskite can reduce DTPA (diethylene triamine pentaacetic acid) extractable Cd concentrations in the soil by 68.57%~84.10% in a rapid immobilization process that

收稿日期:2020-09-14 录用日期:2020-11-05

作者简介:何丽质(1994—),女,山东日照人,硕士研究生,从事土壤重金属镉污染修复研究。E-mail:1806587505@qq.com

^{*}通信作者:梁学峰 E-mail:liangxuefeng@caas.cn

基金项目:中国农业科学院科技创新工程项目(CAAS-CXGC-xym-2018);国家现代农业产业技术体系项目(CARS-03);国家重点研发计划项目 (2018YFD0800705)

Project supported: Program of Knowledge Innovation of the Chinese Academy of Agricultural Sciences (CAAS-CXGC-xym-2018); China Agricultural Research System(CARS-03); National Key R&D Program of China(2018YFD0800705)

reached equilibrium at approximately 5 d; this could be fitted with second-order kinetics. Sequential extraction analysis showed that thiolated palygorskite quickly reduced the concentrations of exchangeable and carbonate-bound Cd in alkaline soil and significantly increased the concentrations of the easily reducible metal oxide-bound Cd, thereby promoting the transformation of Cd from active species to non-active fractions and thus reducing its accumulation in the edible parts of plants. Thiolated palygorskite also simultaneously inhibited Cd transport factor and biological accumulation coefficient in both pakchoi and lettuce. This study thus confirms that thiolated palygorskite is an efficient immobilization amendment with a good potential for application in Cd-contaminated alkaline soil. **Keywords**; cadmium; immobilization; thiolated palygorskite; alkaline soil; pakchoi; lettuce

目前我国开展的农田土壤重金属污染修复以南 方酸性稻田为主,研发了多种修复治理模式,筛选 出一些效果显著的钝化剂四,如石灰类、磷酸盐类、黏 土类、金属氧化物类等[3-4],可以不同程度降低土壤中 有效态重金属含量及水稻籽粒重金属含量。我国北 方农田多为富含硅钙而缺少铝铁的石灰性土壤,pH 以碱性为主,显著区别于富含铁铝而少硅钙的南方酸 性土壤。虽然重金属在碱性土壤中的有效态与潜在 危害低于酸性土壤,但仍有一些生长于镉污染碱性土 壤上的农作物可食部位镉含量超标,影响农产品质量 安全[5-6],进而对人民群众身体健康和社会和谐稳定 产生威胁。有调查显示我国北方地区如甘肃中部、新 疆和江苏北部、河南与湖北交界处等区域出现镉含量 高值,可能存在明显的镉污染源四。受农业生产结构 和气候因素影响,北方耕地以旱田为主,土壤大部分 时间呈氧化状态,很难通过提高土壤 pH、持续淹水等 方法降低土壤重金属有效态含量。在中碱性土壤上 进一步施用高pH值的土壤调理剂或钝化剂,存在土 壤板结、肥力降低等风险。目前针对镉污染碱性土壤 适用的钝化剂较少,如褐煤改性材料¹⁸、磷酸盐配 合石灰或膨润土的、赤泥复配油菜秸秆的等材料展现 出良好的修复效果和应用潜力。但目前钝化剂的施 用剂量普遍为1%~5%,其性能有待进一步提升,对于 大面积中轻度受污染农田的安全利用,该剂量在实际 应用过程中仍然偏高,推广应用难度大,因此需要 研发对碱性土壤具有普遍适用性且更高效的钝化 材料。

目前巯基改性材料作为新型钝化剂越来越受到 关注,如巯基改性生物炭^[11]、巯基改性蒙脱土^[12]、巯基 接枝氧化硅^[13]、巯基改性黏土^[14]等。根据软硬酸碱理 论,在无机性材料表面通过化学修饰引入巯基官能 团,可以提高材料对重金属离子的选择性和络合能 力。巯基化黏土在南方酸性稻田应用时,可以在较低 应用剂量且不提高土壤pH情况下显著降低水稻籽粒 镉含量,有别于石灰等传统pH调节类钝化剂^[15]。该 类材料在碱性土壤上是否仍然具有良好的钝化效应, 尚不明确。

本研究在已有南方酸性水稻土镉污染高效钝化 修复材料筛选基础上,选择华北某镉污染碱性土壤, 以叶菜类蔬菜为模式植物,以巯基化坡缕石(Thiolated palygorskite,简称TP)作为钝化剂开展盆栽试验,并辅 以土壤培养试验,研究巯基化坡缕石对碱性土壤镉污 染的快速钝化修复效应及应用潜力,以期为碱性农田 土壤镉污染钝化修复提供理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采集自河南省新乡市某小麦田表层 20 cm,土壤类型为褐土,因污水灌溉等历史原因造成土 壤镉含量超标。采集的土壤经充分混匀,自然条件下 晾干后,过2 mm筛备用。其土壤基本理化性质为: pH 8.18,总镉含量 4.20 mg·kg⁻¹,有效态镉含量 2.22 mg·kg⁻¹,全氮 1.25 g·kg⁻¹,有效磷 14.53 mg·kg⁻¹,速效 钾 168.42 mg·kg⁻¹,有机质 20.42 g·kg⁻¹。

供试作物选择常见的叶用蔬菜。青菜(Brassica chinensis L.),十字花科芸薹属,品种为上海青;生菜 (Lactuca sativa L. var. ramosa Hort.),菊科莴苣属,品 种为大速生菜。种子购于天津市农业科学院。

供试钝化剂巯基化坡缕石为本实验室采用高速 剪切溶胶-凝胶法自主制备^[16]。以产地为江苏盱眙的 天然坡缕石和3-巯丙基三甲氧基硅烷为原料,经过 剪切接枝-挤压脱水-干燥粉碎等步骤制备巯基化坡 缕石,其中巯基以共价键形式连接到坡缕石表面。天 然坡缕石经X射线衍射分析确定其主要矿物成分为 坡缕石(Palygorskite, JCPDS No. 31-0783)。巯基化坡 缕石的结构、形貌等理化性质表征详见本课题组已发 文章^[16]。

1.2 盆栽试验

叶菜盆栽试验在智能温室中开展,分为青菜组和 生菜组,各设置4个处理:(1)CK,不添加任何钝化剂 的对照;(2)TP-1,巯基化坡缕石应用剂量0.1%(钝化 剂占土壤总质量的比例,下同);(3)TP-2,巯基化坡 缕石应用剂量0.2%;(4)TP-3,巯基化坡缕石应用剂 量0.3%。每个处理设置3个重复,2种叶菜共计24 盆。供试土壤10kg、钝化剂巯基化坡缕石与底肥充 分搅拌,混合均匀后装盆(底部直径30 cm、顶部直径 38 cm、高15 cm),浇入适量去离子水,每盆播撒约30 粒种子。在作物的整个生长期间,喷洒蒸馏水使土壤 含水量为田间持水量的70%~75%,直至成熟收获。 试验盆栽采用随机区组排列,每周调换位置以保证生 长环境一致。

1.3 植物和土壤样品取样及分析

本试验从钝化剂添加及叶菜播种开始计时,每 10 d采样一次,共采样4次。每次采样时选取长势相 近的植株连根拔起,收集植株根系周围土壤,风干后 研磨过筛,储存备用。整株叶菜收获后,洗净擦干,分 为地上部及根系,并称质量,记录鲜质量。第一次采 样处于苗期,不区分地上部与根系。植株鲜样杀青后 烘干,磨碎备用。

植物样品中镉含量由植株干样消解定容后用电 感耦合等离子体质谱仪测定,地上部和根系镉含量分 别标记为Cd_{shoot}和Cd_{root}。消解与测试过程中选取菠菜 标准样品(SRM 1570a)和空白样品进行质量控制,回 收率为80%~120%。

土壤pH测定采用电位法,土壤样品与去离子水 按照质量体积比1:2.5浸提后,用pH计测定。土壤有 效态镉含量采用二乙烯三胺五乙酸(DTPA)浸提法, 采用 DTPA 溶液(0.005 mol·L⁻¹ DTPA+0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂+0.1 mol·L⁻¹ TEA,pH 7.3)提取^[17],其结果标记为 Cd_{DTPA},并通过其浓度变化计算钝化率(Immobilization efficiency,IE)

植物对镉的生物累积系数(Biological accumulation coefficient, BAC)和转移系数(Translocation factor, TF)按照以下公式计算:

$$BAC = \frac{Cd_{shoot}}{Cd_{DTPA}}$$
$$TF = \frac{Cd_{shoot}}{Cd_{root}}$$

式中:Cd_{shot}和Cd_{rot}分别是以鲜质量计算的植物地上 部和根系镉含量;Cd_{DTPA}是以DTPA浸提方法测定的 土壤有效态镉含量。

土壤重金属的分级提取形态采用顺序提取法^[18], 提取过程中每份土壤样品需0.5g,在每次提取后利 用高速离心机4300 r·min⁻¹离心10 min,移取上清液, 再用5mL去离子水清洗提取残留样两次,每次清洗 后再用高速离心机4300 r·min⁻¹离心10 min,所有上 清液全部混合后定容,然后再进行下一步的提取。共 分为8个形态:(1)可交换态(F1),加入5 mL1 mol· L⁻¹ Mg(NO₃)₂(pH 7)后 25 ℃振荡 4 h;(2)碳酸盐结合 态(F2),加入12.5 mL1 mol·L⁻¹ CH₃COONa(pH 5)后 25 ℃振荡 300 min;(3)金属-有机质络合态(F3),加 入15 mL 0.1 mol·L⁻¹ Na₂P₂O₄(pH 10)后25 ℃振荡600 min;(4)易还原金属氧化物结合态(F4),加入10 mL 0.1 mol·L⁻¹ NH₂OH+0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ 混合溶液后 25 ℃振荡 30 min; (5) 有机结合态(F5), 加入 2.5 mL 30% H₂O₂(pH 2)和1.5 mL 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃后85 ℃ 振荡120 min,再重复添加上述溶液并振荡1次,冷却 后再加入5 mL 2.0 mol·L⁻¹ NH₄NO₃+20% HNO₃, 25 ℃ 振荡 30 min;(6) 无定型铁结合态(F6), 加入 5 mL 0.2 mol·L⁻¹(NH₄)₂C₂O₄+0.2 mol·L⁻¹ H₂C₂O₄(pH 3)后置于 暗处 25 ℃振荡 240 min;(7) 晶体铁结合态(F7), 加入 12.5 mL 0.2 mol \cdot L⁻¹ (NH₄)₂C₂O₄+0.2 mol \cdot L⁻¹ H₂C₂O₄ (pH 3)+0.1 mol·L⁻¹ Vitamin-C 混合溶液后 95 ℃振荡 30 min;(8) 残渣态(F8), HF-HClO₄电热消解测定。

1.4 快速钝化土壤培养试验

根据盆栽试验的结果,开展快速钝化土壤培养试验,与盆栽试验设置相同的处理:(1)CK,不添加任何 钝化剂的对照;(2)TP-1,巯基化坡缕石应用剂量 0.1%;(3)TP-2,巯基化坡缕石应用剂量0.2%;(4) TP-3,巯基化坡缕石应用剂量0.3%。每个处理设置3次重复。供试土壤500g和钝化剂巯基化坡缕石充分 搅拌,混合均匀后装入试验塑料盆中,喷洒蒸馏水使 土壤含水量为田间持水量的70%~75%,并开始计时, 24h后记为第1d,采集土壤样品迅速完成前处理及 Cdorpa测定,并依次在第3、5、7d和第10d采集土壤样 品测定 Cdorpa,与各自对照比较并计算钝化率(Immobilization Efficiency,IE),完成钝化率随时间变化的动 态曲线并采用动力学方程进行拟合。

一级动力学方程:

$$IE_t = IE_{m1}(1 - e^{-k_t t})$$

二级动力学方程:
 $IE_t = \frac{IE_{m2}^2 k_2 t}{1 + IE_{m2} k_2 t}$

式中:*IE*₁、*IE*_{m1}、*IE*_{m2}分别为某一时间的钝化率(%)、一级和二级动力学拟合的最大钝化率;*k*₁、*k*₂分别为一级和二级动力学速率常数;*t*为时间,d。

1.5 数据处理

应用DPS数据处理系统(V17.0高级版)完成相关数据的统计分析,Duncan多重比较检验不同处理间差异程度。采用OriginPro(2020b,OriginLab)完成图形绘制和相关性分析。

2 结果与分析

2.1 植物地上部和根系镉含量

如图 1A 所示,青菜 CK 组第一次采样幼苗期地上 部镉含量为 1.67 mg·kg⁻¹,成熟收获时地上部镉含量 为 1.47 mg·kg⁻¹,虽然不同时期采样测定的数据略有 波动,但都远高于《食品安全国家标准 食品中污染物 限量》(GB 2762—2017)和联合国粮农组织食品法典 委员会《食品和饲料中污染物和毒素通用标准》 (Codex Stan 193—1995)的限量值 0.20 mg·kg⁻¹。添加 巯基化坡缕石后青菜地上部镉含量显著降低,即使幼 苗期第一次取样,TP-1、TP-2和 TP-3处理组镉含量 分布降低至 0.31、0.18 mg·kg⁻¹和 0.14 mg·kg⁻¹,青菜生 育期内4次采样的地上部镉含量较为稳定,最低含量 为 0.08 mg·kg⁻¹,满足国家标准限量值要求。TP-1、 TP-2和TP-3组中青菜地上部镉含量与CK相比分别降低81.44%~87.07%、89.12%~92.62%、91.15%~ 93.44%,而且呈现出随巯基化坡缕石剂量升高,地上部镉含量降幅增加的趋势。青菜根系镉含量在巯基 化坡缕石施用后降低68.47%~85.63%(图1B)。

农业环境科学学报 第40卷第2期

CK 组生菜地上部镉含量(图1C)在1.75~2.31 mg·kg⁻¹范围内,也远高于GB 2762—2017的限量值。 施用巯基化坡缕石后,地上部镉含量降低65.11%~ 92.18%,根系镉含量降低57.77%~91.92%,收获期地 上部镉含量均低于0.2 mg·kg⁻¹,满足国家标准限量值 要求。

2.2 土壤中有效态镉的含量

供试土壤总镉含量为4.20 mg·kg⁻¹,超过国家标 准《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试 行)》(GB 15618—2018)中pH>7.5时农田土壤污染风 险筛选值4.0 mg·kg⁻¹,该区域农田应该划分为严格管 控类。如图2所示,青菜和生菜CK组土壤Cdorpa在 1.75~2.04 mg·kg⁻¹范围内波动,整体呈稳定状态,占土 壤总镉含量的41.67%~48.57%。添加巯基化坡缕石 后土壤Cdorpa急剧下降,以青菜组第10 d幼苗期取样



不同小写字母表示不同处理间差异显著(P<0.05)。下同 The different letters indicate significant differences at the 0.05 level. The same below

图1 青菜和生菜地上部和根系镉含量

Figure 1 Cd concentration in the shoots and roots of pakchoi and lettuce

为例, TP-1、TP-2和TP-3组土壤CdDTPA分别降低 68.57%、80.01%和84.10%, 收获期土壤CdDTPA与CK 相比分别降低69.11%、74.02%和77.94%, 图2B所示 生菜组土壤CdDTPA变化情况与青菜组接近, 收获期土 壤CdDTPA的钝化率分别为70.83%、74.48%和82.29%。

快速钝化土壤培养试验中CK组土壤Cdorpa相对 稳定(图3A),但巯基化坡缕石使土壤Cdorpa呈快速衰 减趋势,符合一阶衰减指数方程特征,5d左右即趋于 平衡。TP-1、TP-2和TP-3组在第1d采样测定的钝 化率分别为38.87%、50.34%和56.07%。采用一级和 二级动力学方程拟合钝化率随时间的动态变化过程, 拟合曲线见图3B,相应的动力学参数列于表1。通过 决定系数可以判断,二级动力学方程可以更好地拟合 钝化率的动态变化过程。最大钝化率IEm2和钝化反 应动力学速率常数k2随巯基化坡缕石剂量增大而升 高;动力学平衡时的钝化率87.44%与盆栽试验40d 的最大钝化率82.29%较为接近。

2.3 土壤中镉的形态分布特征

巯基化坡缕石对碱性土壤中镉的连续浸提化学 形态的影响如图4所示。以青菜组为例,CK组土壤 在作物生育期4次采样测定的镉组分形态分布略有 波动,但整体上呈如下递减趋势:碳酸盐结合态 (57.07%~60.18%)>残渣态(10.74%~14.40%)>可交换 态>(8.94%~12.11%)>有机结合态(7.49%~8.39%)> 易还原金属氧化物结合态(5.14%~5.75%)。添加巯 基化坡缕石后各组分有不同程度的变化,以第一次采 样幼苗期为例,TP-1、TP-2、TP-3处理组可交换态降 低至2.13%、0.72%和0.36%,碳酸盐结合态降低至 42.17%、35.97%和30.14%,但易还原金属氧化物结合 态升高至16.76%、26.97%和29.42%。以最低剂量的 TP-1为例,成熟收获期,可交换态、碳酸盐结合态和 金属-有机质络合态三者之和由CK组的74.23%降低 至55.24%。

巯基化坡缕石高剂量组 TP-2 和 TP-3 可交换态











Figure 3 Dynamics of DTPA extractable Cd in the soil and immobilization efficiency affected by thiolated palygorskite

www.aer.org.cn

TP-3

	Table 1 Kinetics paramete	ers for Cd immobilization of t	thiolated palygorskite	
动力学方程 Kinetic model	参数Parameter	TP-1	TP-2	TP-3
一级动力学	<i>IE</i> _{m1} /%	73.21±1.28	77.71±1.09	80.29±1.09
First-order kinetic model	k_1	0.70±0.055	1.02 ± 0.08	1.17±0.09
	R^2	0.981 4	0.972 8	0.964 9
二级动力学	IE_{m2} /%	84.58±1.78	86.02±1.40	87.44±1.48
Second-order kinetic model	k_2	0.010±0.001	0.017±0.002	0.021±0.003
	R^2	0.988 9	0.983 8	0.974 9
A.青菜组 100 A.青菜组 80 Becies in the soil % 80 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60 60		B.≜ 100 08 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 0	主菜组	
	30 40 10 20 30 40 10 20		20 30 40 10 20 30 40 1	0 20 30 40 10 20 30 40
₩ 10 20 30 TO 10 20	10 20 30 40 10 20	20 TO		

表1 巯基化坡缕石对有效态镉的钝化动力学参数拟合

图4 巯基化坡缕石影响下土壤镉的形态分布

CK



镉降幅大于低剂量组TP-1,易还原金属氧化物结合态镉含量增幅也高于低剂量组,在第10d观测到各组分变化之后,各形态分布相对稳定,并未出现明显反弹。生菜组土壤添加巯基化坡缕石之后可交换态镉含量显著降低,易还原金属氧化物结合态镉含量大幅度升高,与青菜组土壤的变化特征相近。

TP-1

TP-2

处理与时间Treatments and time/d

TP-3

2.4 土壤 pH 变化

CK

表2所列为土壤pH的动态变化,可见CK组土壤 pH在作物生育期内并不是恒定不变,在7.88~8.22范 围内呈随时间延长略有升高趋势。巯基化坡缕石并 未明显提升土壤pH,第10dTP-1、TP-2和TP-3组土 壤pH仅比CK增加0.10、0.02和0.13个单位,第40d 收获时,土壤pH与CK相比升高0.04、0.08和0.07个 单位,无明显统计学差异(P>0.05)。生菜组土壤pH 动态变化特征与青菜组相近。

3 讨论

3.1 巯基化坡缕石的快速钝化效应

钝化剂是土壤重金属原位钝化修复成功与否的

关键因素。农田土壤重金属钝化剂的钝化修复效应 可以从农作物和土壤两方面来评估,尤其农作物可食 部位重金属含量是拥有一票否决权的最重要指标。 我国农业行业标准《耕地污染治理效果评价准则》 (NY/T 3343—2018)中也采用农产品可食部位污染物 含量这一指标。盆栽试验中青菜和生菜地上部镉含 量远高于 GB 2762—2017和 Codex Stan 193—1995的 限量值,说明该区域农田种植的叶用蔬菜存在通过食 物链危害人体健康的风险。巯基化坡缕石处理组成 熟收获期的青菜和生菜地上部镉含量低于 0.20 mg· kg⁻¹,表明巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染存在钝化 修复效应。第 10 d幼苗期青菜和生菜地上部镉含量 的大幅度降低,表明巯基化坡缕石快速钝化效应,在 重金属污染耕地安全利用中具有应用潜力。

TP-1

处理与时间 Treatments and time/d

植物对重金属的吸收累积取决于土壤中重金属的有效态,所以有效态含量的变化是判断钝化剂钝化效应的直接证据。作物苗期土壤Cdorpa含量大幅度降低表明了巯基化坡缕石的快速钝化效应。第1d采样测定的土壤有效态镉钝化率在38.87%~56.07%,其

2021年2月

何丽质,等:巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染的快速钝化修复效应

表2 巯基化坡缕石影响下的土壤 pH

Table 2 Soil pH values affected by thiolated palygorskite

		1	2 1 20		
分组 Group	时间Time/d	СК	TP-1	TP-2	ТР-3
青菜	10	$7.88 \pm 0.05 \mathrm{b}$	$7.98 \pm 0.02 \mathrm{b}$	$7.90\pm0.10\mathrm{b}$	8.01±0.11b
Pakchoi	20	8.12±0.08a	8.22±0.05ab	8.14±0.02a	$8.08\pm0.10b$
	30	8.32±0.11a	8.26±0.04a	8.27±0.02a	8.29±0.04a
	40	8.22±0.07a	8.26±0.01a	8.28±0.05a	8.29±0.03a
生菜 Lettuce	10	7.81±0.06b	$7.65 \pm 0.07 \mathrm{b}$	7.71±0.13b	7.76±0.03c
	20	$7.78 \pm 0.13 \mathrm{b}$	$7.69{\pm}0.09{\rm b}$	$7.72 \pm 0.09 \mathrm{b}$	$7.75 \pm 0.07 \mathrm{b}$
	30	8.11±0.04a	8.02±0.07a	8.04±0.04a	8.08±0.02a
	40	8.08±0.04a	8.07±0.07a	7.94±0.06a	8.04±0.02a

注:表中不同小写字母表示同一处理不同时间间差异显著(P<0.05)。 Note: The different letters indicate significant difference at the 0.05 level.

快速起效满足了生育期较短的叶用蔬菜类需求,可以 保障农产品安全生产。最大钝化率是钝化材料自身 的性能,因此对同一批次土壤,拟合的最大钝化率差 异不明显;钝化速率是基于钝化材料与污染土壤的共 同决定,在污染总量确定的情况下,一定范围内提高 钝化剂施用量会促使重金属与钝化剂充分接触从而 以更快的速率完成钝化修复。快速钝化土壤培养试 验的结果,对于指导受污染耕地安全利用过程中施用 土壤钝化剂或调理剂具有指导和参考意义。

本文采取的连续浸提是在Tessier五步浸提法基 础上将原铁锰氧化物结合态细分为易还原锰氧化物 结合态、无定形铁结合态和晶体铁结合态。重金属的 生物有效性及迁移性与其形态密切相关,可交换态和 碳酸盐结合态较其他形态更易被释放,有较大的可迁 移性和生物可利用性,可用二者之和表征重金属的可 迁移性[19];金属-有机质络合态也与重金属在植物中 的吸收累积有密切关系[20]。本研究中巯基化坡缕石 处理组可交换态、碳酸盐结合态和金属-有机质络合 态镉含量都呈现减少趋势,充分证明了巯基化坡缕石 对镉的钝化效应。巯基化坡缕石促使易还原金属氧 化物结合态镉含量显著升高,这一点不同于其他钝化 剂。如生物炭、鸡粪和褐煤可以使小麦不同生长期石 灰性土壤中的镉由可交换态向残渣态转化[21]。海泡 石应用于酸性水稻土后碳酸盐结合态镉含量升高。 形态变化的差异说明巯基化坡缕石的钝化修复机理 与酸性土壤适用的pH调节类钝化剂存在显著区别。 以往研究中,将巯基修饰海泡石、巯基化接枝的水稻 秸秆生物炭等材料应用于镉污染酸性土壤时,采用 Tessier连续浸提分析土壤中镉的形态,也发现铁锰氧 化物结合态镉含量显著升高[11,15],与本研究中易还原 金属氧化物结合态镉含量升高具有相似的特征。巯 基化坡缕石自身并不含有铁氧化物或锰氧化物等,其 快速钝化的过程应该是土壤中自身存在的铁锰氧化 物参与了钝化,但目前该过程的微观机理尚不清楚。 土壤中铁氧化物形态的变化以及对相应的电荷等土 壤电化学性质的影响有待于后续深入研究。

适用于中性或碱性镉污染农田土壤的钝化剂概 况列于表3。主要有不同原料制备的生物炭和海泡 石等黏土矿物,其能够不同程度地减少土壤有效态镉 含量,但应用剂量通常高于本研究中的巯基化坡缕 石。低剂量下对碱性土壤中镉仍具有显著钝化效应 是巯基化坡缕石的优势。

土壤 pH 是影响土壤重金属形态的重要参数,其 可以通过 Cd²⁺和 H⁺之间的竞争、无机矿物和有机成分 表面上各种官能团的去质子化以及促进沉淀反应等 多种方式影响镉的吸附与固定。本研究中巯基化坡 缕石并没有显著提升土壤的 pH,是由于其 pH 为6.8, 略低于本研究中碱性土壤的 pH,其次是由于土壤本 身具有 pH 缓冲能力。pH 没有明显改变也是巯基化 坡缕石显著区别于其他钝化剂的特征之一。在农业 农村部发布的《轻中度污染耕地安全利用与治理修复 推荐技术名录(2019 年版)》中,石灰调节技术是基于 pH 升高对重金属形态的影响,"VIP综合治理技术"也 采用了土壤 pH 调节。而本研究的巯基化坡缕石可以 归类到其中的"定向调控"技术。

重金属钝化剂进入土壤后,也会对种植的农作 物产生植物生理学上的影响。如表4所示,施用巯 基化坡缕石后,与各自CK相比,青菜和生菜对镉的 转移系数明显降低,说明镉从叶菜根系向地上部的 迁移受到了抑制。生物累积系数也明显降低,表明 在土壤镉有效态降低的情况下,地上部富集累积镉 的能力也进一步降低。转移系数和生物累积系数的

325

Table 3 Comparison of amendments for cadmium polluted alkaline soil								
序号 No	土壤 pH Soil pH	土壤总镉含量 Sail Cd concentration/(mg.kg ⁻¹)	钝化剂 Immobilization amondments	剂量 Docage	钝化率 Immobilization Efficiency/%	参考文献 Beference		
110.	501 p11	Son eu concentration/(ing·kg)	minobilization amenuments	Dusage	miniobilization Efficiency/76	neierence		
1	6.97	2.02	生物炭	2.5%	26	[22]		
2	8.34	2.73	生物炭	5%	26.9	[23]		
3	7.8	2.9	海泡石复配磷肥	24 t • hm ⁻²	39.73	[24]		
4	8.10	2.47	鱼骨粉	5%	49.7	[25]		
5	7.20	9	海泡石	1.5%	11.4	[26]		
6	8.05	29.35	接枝褐煤	1%~3%	21.30~44.63	[27]		
7	8.11	5.0	赤泥复配油菜秆	2%+0.4%	56	[28]		
8	7.8	4.22	巯基化坡缕石	0.1%~0.3%	69.11~77.94	本研究		

表3 几种适用于中性或碱性镉污染土壤的钝化剂比较

同步降低,进一步增强了巯基化坡缕石的钝化修复 效应,对于实现受污染耕地的安全利用具有积极的 促进作用。

3.2 相关性分析

试验测定的土壤和植物各参数之间的相关性分析如图5所示。以青菜组为例,地上部镉含量与以下参数显著正相关:土壤CdDTPA(r=0.94)、可交换态镉含量(r=0.92)和根系镉含量(r=0.87),但与易还原金属氧化物结合态呈显着负相关(r=-0.89)。地上部镉含量与土壤pH相关性不显著(r=0.084),表明碱性土壤中pH不是影响植物吸收累积重金属的关键因素,通过进一步调节pH实现钝化修复的目的难度较大。地上部镉含量与取样时间的相关性也不显著,并没有随时间延长出现加强或减弱的趋势,这与巯基化坡缕石的快速

表4 巯基化坡缕石影响下作物对镉的转移系数和生物累积系数

Table 4 Transfer factor and bioaccumulation coefficient of the

pl	ants f	or (Cd	af	fected		by t	hiol	lated	l pa	lygors	kite	
----	--------	------	----	----	--------	--	------	------	-------	------	--------	------	--

参数	作物	时间 Time/d	处理Treatments					
Parameter	Model plant		СК	TP-1	TP-2	TP-3		
转移系数	青菜	20	0.70	0.68	0.36	0.32		
TF		30	0.79	0.33	0.37	0.34		
		40	0.81	0.50	0.38	0.35		
	生菜	20	1.43	0.50	1.14	1.01		
		30	1.82	1.20	0.80	0.73		
		40	1.53	0.84	0.67	0.56		
生物累积 系数 BAC	青菜	10	0.95	0.56	0.51	0.50		
		20	0.60	0.34	0.24	0.24		
		30	0.71	0.42	0.36	0.32		
		40	0.72	0.37	0.30	0.29		
	生菜	10	1.13	1.25	0.75	0.53		
		20	1.14	0.54	0.48	0.53		
		30	0.97	0.58	0.48	0.42		
		40	0.93	0.38	0.37	0.41		

钝化效应相对应。土壤可交换态(r=-0.87)、碳酸盐 结合态(r=-0.89)、金属有机物络合结合态(r=-0.96) 与巯基化坡缕石剂量呈负相关,但易还原金属氧化物 结合态与巯基化坡缕石剂量呈正相关(r=0.91)。

巯基修饰坡缕石属于新型钝化剂,相似的巯基类 功能材料在土壤重金属污染钝化修复中的研究还处 于起步阶段。参考借鉴土壤胶体与界面化学的基本 原理,研究发现巯基修饰坡缕石自身对重金属具有极 强的吸附固定能力,可以快速高效吸附溶液中的 Cd^{2+[29]},借助于表面络合模型和密度泛函理论的分析 证实了巯基官能团是Cd²⁺的吸附位点^[30],可以通过单 齿配位或双齿配位等形式络合固定镉。同时另有研 究发现巯基化坡缕石可以降低土壤zeta电位,诱导土 壤颗粒表面产生更多的负电荷^[14],有利于吸附固定 Cd²⁺以减少其向土壤溶液中迁移释放。本研究中巯 基化坡缕石显著改变了易还原金属氧化物结合态镉 含量,表明土壤中的铁氧化物在巯基化坡缕石钝化修 复过程中发挥了作用,但该作用的形式和机理,都有 待于进一步深入研究。

4 结论

(1)巯基化坡缕石可以显著降低镉污染碱性土壤 上栽培的青菜和生菜地上部镉含量,并满足国家食品 卫生标准。

(2)巯基化坡缕石可以快速并大幅度降低镉污染 碱性土壤中DTPA浸提有效态镉含量,表现出快速钝 化修复效应。

(3)巯基化坡缕石能够快速减少碱性土壤中可交 换态和碳酸盐结合态镉含量,并显著提高易还原金属 氧化物结合态镉含量。

(4)巯基化坡缕石是一种在镉污染碱性土壤上具 有良好应用潜力的高效钝化剂。







参考文献:

- [1] 杜志鹏,苏德纯. 稻田重金属污染修复治理技术及效果文献计量分析[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11):58-66. DU Zhi-peng, SU De-chun. Bibliometric analysis of the effects of heavy metal pollution remediation technologies on paddy fields[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(11):58-66.
- [2]李昂,侯红,苏本营,等.基于 CNKI 文献分析的镉污染土壤钝化技 术概况及效果评估研究[J].农业环境科学学报,2019,38(8):1677-1684. LI Ang, HOU Hong, SU Ben-ying, et al. Assessment of heavy metal passivation technology and evaluation of cadmium-contaminated soil based on CNKI literature analysis[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(8):1677-1684.
- [3] Hamid Y, Tang L, Sohail M I, et al. An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain[J]. Sci-

ence of the Total Environment, 2019, 660:80-96.

- [4] 李英,朱司航,商建英,等.土壤镉和砷污染钝化修复材料及科学计量研究[J].农业环境科学学报,2019,38(9):2011-2022. LI Ying, ZHU Si-hang, SHANG Jian-ying, et al. Immobilization materials for cadmium and arsenic contaminated soil remediation and their scientific metrology research[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(9):2011-2022.
- [5]张春燕,王学锋,王建玲.土壤中Cd高浓度污染背景下小麦幼苗富集Cd特征[J].土壤通报,2011,42(4):973-975. ZHANG Chunyan, WANG Xue-feng, WANG Jian-ling. Enrichment characteristics of cadmium in wheat seedling in the soil polluted heavily by cadmium [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011,42(4):973-975.
- [6] 熊孜, 李菊梅, 赵会薇, 等. 不同小麦品种对大田中低量镉富集及转运研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1): 36-44. XIONG Zi, LI Ju-mei, ZHAO Hui-wei, et al. Accumulation and translocation of cadmium in different wheat cultivars in farmland[J]. Journal of Agro-Envi-

www.aer.org.cn

ronment Science, 2018, 37(1):36-44.

- [7] 陈文轩,李茜,王珍,等.中国农田土壤重金属空间分布特征及污染 评价[J]. 环境科学, 2020, 41(6):2822-2833. CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, et al. Spatial distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in arable land soil of China[J]. Environmental Science, 2020, 41(6):2822-2833.
- [8] 赵珂,杨秋云,化党领,等. 褐煤基改良剂对石灰性土壤复合体镉赋 存形态的影响[J]. 中国水土保持科学, 2016, 14(3):93-100. ZHAO Ke, YANG Qiu-yun, HUA Dang-ling, et al. Effects of lignitebased amendments on cadmium chemical speciation in calcareous soil complexes[J]. Science of Soil and Water Conservation, 2016, 14(3):93-100.
- [9] 邢维芹, 张纯青, 周冬, 等. 磷酸盐、石灰和膨润土降低冶炼厂污染 石灰性土壤重金属活性的研究[J]. 土壤通报, 2019, 50(5):1245-1252. XING Wei-qin, ZHANG Chun-qing, ZHOU Dong, et al. Immobilization of heavy metals in a lead-smelting contaminated calcareous soil by phosphate, lime or bentonite[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, 50(5):1245-1252.
- [10] 丁琼,杨俊兴,华珞,等.不同钝化剂配施硫酸锌对石灰性土壤中 镉生物有效性的影响研究[J].农业环境科学学报,2012,31(2): 312-317. DING Qiong, YANG Jun-xing, HUA Luo, et al. Cadmium phytoavailability to cowpea decreased by rape straw and red mud with zinc sulphate in a calcareous soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(2):312-317.
- [11] Fan J, Cai C, Chi H, et al. Remediation of cadmium and lead polluted soil using thiol-modified biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388:122037.
- [12] 陈泽雄,朱凰榕,周志军,等.改性蒙脱石修复镉污染对水稻根际 土壤酶活性的影响[J].农业资源与环境学报,2019,36(4):528-533. CHEN Ze-xiong, ZHU Huang-rong, ZHOU Zhi-jun, et al. Effects of functionalized montmorillonite on rhizospheric enzyme activities in Cd contaminated soil[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019, 36(4):528-533.
- [13] Lian M, Feng Q, Wang L, et al. Highly effective immobilization of Pb and Cd in severely contaminated soils by environment-compatible, mercapto-functionalized reactive nanosilica[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 235:583–589.
- [14] Liang X, Li N, He L, et al. Inhibition of Cd accumulation in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in alkaline soil using mercaptomodified attapulgite[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 818-826.
- [15] Liang X, Qin X, Huang Q, et al. Mercapto functionalized sepiolite: A novel and efficient immobilization agent for cadmium polluted soil[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(63):39955–39961.
- [16] Liang X, Xu Y, Tan X, et al. Heavy metal adsorbents mercapto and amino functionalized palygorskite: Preparation and characterization
 [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 426:98–105.
- [17] Amacher M C. Nickel, cadmium, and lead[M]//Bartels J M. Methods of soil analysis part 3 chemical methods. Madison, Wisconsin Soil Science Society of America, Inc. American Society of Agronomy, Inc. 1996:739-768.

- [18] Krishnamurti G S R, Naidu R. Solid solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(12):2645-2651.
- [19] Bacon J R, Davidson C M. Is there a future for sequential chemical extraction?[J]. Analyst, 2008, 133(1):25-46.
- [20] Krishnamurti G S R, Naidu R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils[J]. Geoderma, 2003, 113(1):17–30.
- [21] 张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 等. 不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(1):460-468. ZHANG Jing-jing, ZHU Shuang-ge, ZHU Li-nan, et al. Effects of different amendments on fractions and uptake by winter wheat in slightly alkaline soil contaminated by cadmium and nickel[J]. Environmental Science, 2020, 41(1):460-468.
- [22] Yasmin Khan K, Ali B, Cui X, et al. Impact of different feedstocks derived biochar amendment with cadmium low uptake affinity cultivar of pak choi (*Brassica rapa ssb. chinensis* L.) on phytoavoidation of Cd to reduce potential dietary toxicity[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 141:129–138.
- [23] Cai J-F, Zhang L, Zhang Y, et al. Remediation of cadmium-contaminated coastal saline-alkaline soil by *Spartina alterniflora* derived biochar[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 205:111172.
- [24] 梁学峰, 徐应明, 王林, 等. 天然黏土联合磷肥对农田土壤镉铅污染原位钝化修复效应研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5):1011-1018. LIANG Xue-feng, XU Ying-ming, WANG Lin, et al. In-situ immobilization of cadmium and lead in a contaminated agricultural field by adding natural clays combined with phosphate fertilizer[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(5):1011-1018.
- [25] 纪艺凝,徐应明,王农,等.鱼骨粉对土壤Cd污染钝化修复效应及 其理化性质的影响[J].水土保持学报,2019,33(3):312-319. JI Yi-ning, XU Ying-ming, WANG Nong, et al. Effect of fish bone meal on immobilization remediation of cadmium contaminated soil and its physiochemical properties[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2019, 33(3):312-319.
- [26] Bashir S, Ali U, Shaaban M, et al. Role of sepiolite for cadmium (Cd) polluted soil restoration and spinach growth in wastewater irrigated agricultural soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 258: 110020.
- [27] 丁满,杨秋云,化党领,等. 褐煤基材料对石灰性土壤铅镉生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4):678-685. DING Man, YANG Qiu-yun, HUA Dang-ling, et al. Effects of amendments derived from lignite on Pb, Cd bioavailability of lettuce in calcareous soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(4):678-685.
- [28] Yang J, Wang L, Li J, et al. Effects of rape straw and red mud on extractability and bioavailability of cadmium in a calcareous soil[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2015, 9 (3):419-428.
- [29] Liang X, Han J, Xu Y, et al. Sorption of Cd²⁺ on mercapto and amino functionalized palygorskite[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 322: 194-201.
- [30] Wang L, Shi Y, Yao D, et al. Cd complexation with mercapto-functionalized attapulgite (MATP): Adsorption and DFT study[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366:569–576.