

· 环境矿物学 ·

## 巯基改性凹凸棒石黏土对土壤有效态镉及油菜吸收镉的影响

付成<sup>1</sup>, 雷泞菲<sup>1</sup>, 裴向军<sup>1</sup>, 李军亚<sup>2</sup>, 徐欢<sup>2</sup>, 苏鑫<sup>3</sup>, 朱霞萍<sup>3</sup>

(1. 成都理工大学 环境与土木工程学院, 四川 成都 610059; 2. 四川省地质矿产勘查开发局 四〇五地质队, 四川 成都 611830; 3. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

**摘要:** 重金属不可降解, 长期存在于土壤环境会严重影响作物安全。添加巯基改性凹凸棒石黏土(ATP-SH)到不同Cd污染程度土壤中, 进行盆栽油菜实验, 以石墨炉原子吸收光谱法测定了土壤有效态Cd和油菜不同部位Cd的含量; 采用SPSS讨论了ATP-SH添加量、土壤有效态Cd、油菜不同部位Cd的相关性; 计算了油菜对Cd的富集系数及转运系数, 探究了ATP-SH对土壤Cd的钝化效果及对油菜富集和转运Cd的影响。实验结果显示, 添加ATP-SH后, 土壤有效态Cd、油菜各部位Cd含量显著降低, 土壤有效态Cd降低率为40.65%~74.27%, 油菜根、茎、枝、菜籽中Cd降低率分别为29.36%~79.46%、41.44%~88.45%、43.19%~95.89%和38.02%~95.81%; ATP-SH添加量与土壤有效态Cd、油菜各部位Cd含量均呈显著或极显著负相关, 土壤有效态Cd与油菜各部位Cd含量均呈显著或极显著正相关, 油菜各部位之间的Cd含量存在明显正相关关系; 对照组油菜根、茎、枝、菜籽对Cd的富集系数分别是实验组的1.42~4.87倍、1.71~8.66倍、1.92~24.43倍、1.61~23.76倍, 油菜各部位Cd的转运系数的大小是茎>枝>菜籽, 且茎远大于枝和菜籽, 是枝和菜籽转运系数的3.5~25倍。综上, ATP-SH能降低土壤Cd的生物有效性, 阻隔土壤Cd向油菜迁移。

**关键词:** 巯基改性; 凹凸棒石; 土壤修复; Cd; 油菜

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)05-0941-09

## Effects of sulfhydryl-modified attapulgite on available cadmium in soil and cadmium absorption by rape

FU Cheng<sup>1</sup>, LEI Ning-fei<sup>1</sup>, PEI Xiang-jun<sup>1</sup>, LI Jun-ya<sup>2</sup>, XU Huan<sup>2</sup>, SU Xin<sup>3</sup> and ZHU Xia-ping<sup>3</sup>

(1. College of Environment and Civil Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. 405 Geological Brigade of Sichuan Bureau of Geology & Mineral Resources, Chengdu 611830, China; 3. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** Heavy metals are non-degradable, they exist in the soil environment for a long time, seriously affecting the safety of crops. The sulfhydryl-modified attapulgite (ATP-SH) was added to the soils with different Cd pollution levels to conduct potted rape experiments, and the available Cd in soil and Cd in different parts of rape were determined by graphite furnace atomic spectrometry. The correlation among the addition amount of ATP-SH, the available Cd in soil, and Cd in different parts of rape were discussed by SPSS. The bioconcentration factors and translocation factors of Cd in rape were calculated, the passivation effect of ATP-SH on soil Cd and its effect on the

收稿日期: 2022-01-27; 接受日期: 2022-07-12; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 四川省科技支撑项目(2019YFN0148); 四川省地矿局405队创新基金项目(KJCX-2020-007)

作者简介: 付成(1994-), 男, 博士研究生, 从事土壤重金属污染修复研究, E-mail: fucheng18482175722@163.com; 通讯作者: 朱霞萍, 教授, 主要从事土壤、水体环境污染防控及修复技术研究, E-mail: zhuxiaping@cdut.edu.cn; 李军亚, 工程师, 从事地质环境保护与修复工作, E-mail: 1092956259@qq.com。

bioconcentration and translocation of Cd in rape were studied. After adding ATP-SH, the available Cd in soil and Cd in different parts of rape significantly reduce, variation range of available Cd reduction rate in soil are 40.65%~74.27%, and variation range of available Cd reduction rate in rape root, stem, limb and rapeseed were 29.36%~79.46%, 41.44%~88.45%, 43.19%~95.89% and 38.02%~95.81%, respectively. The addition of ATP-SH has significant or extremely significant negative correlation with available Cd in soil and the content of Cd in all parts of rape. There are significant or extremely significant positive correlation between soil available Cd and the content of Cd in all parts of rape. There are significant positive correlation among the content of Cd in all parts of rape. In the control group, the bioconcentration factors of Cd in rape roots, stems, limbs and rapeseed respectively are 1.42~4.87 times, 1.71~8.66 times, 1.92~24.43 times and 1.61~23.76 times higher than that of the experimental group. The order of translocation factors of Cd in rape is stem>limb>rapeseed, the translocation factors of Cd in stem are 3.5~25 times higher than that in limb and rapeseed. ATP-SH can reduce the activity of soil Cd and effectively prevent the migration of Cd from soil to rape.

**Key words:** sulfhydryl-modified; attapulgite; soil remediation; Cd; rape

**Fund support:** Science and Technology Support Program of Sichuan Province (2019YFN0148); Innovation Fund Project of 405 Geological Brigade of Sichuan Bureau of Geology & Mineral Resources (KJCX-2020-007)

重金属不可降解,一旦引入土壤,其总浓度在环境中长时间保持不变(Zeng *et al.*, 2017),对生态系统造成影响,进一步通过食物链对人体健康产生严重危害(Wang *et al.*, 2018)。因此,开发镉等重金属污染土壤治理的有效技术已经迫在眉睫。重金属的水溶态和可交换态具有更高的反应性和生物可利用性(Kim *et al.*, 2015; Gujre *et al.*, 2021),原位钝化法通过引入钝化剂,利用吸附、沉淀和络合等反应,使土壤重金属形态发生变化,降低其在土壤孔隙水中的迁移率、溶解度,阻隔其向植物、微生物和水转移(Tajudin *et al.*, 2016),具有操作简便、见效快、低投入和环境友好等特点,而开发具有显著钝化重金属能力的新型吸附材料是此项技术的重中之重。

凹凸棒石(ATP)具有吸附性和阳离子交换性(Zhang *et al.*, 2015),但天然 ATP 常常含有许多杂质,对重金属的吸附量不高,专性吸附不强,吸附后容易解吸。为增强其吸附能力,往往会对其进行改性处理,目前将改性 ATP 用于修复重金属污染土壤是研究热点。如高温改性 ATP 对污泥中 Cd 和 Zn 的钝化率分别达到 99.6%和 92.7%(殷萌等, 2017); Xu 等(2019)利用纳米零价铁改性 ATP 显著降低了土壤中可提取 Cd、Cr、Pb 的浓度。刘琴等(2008)以不同离子改性 ATP 降低了土壤离子交换态 Zn 和 Cd 的含量。

现有研究更多关注修复材料对重金属的钝化效果,但对作物的影响研究相对较少。Cao 等(2019)研究发现油菜对 Cd 和 Pb 的富集主要集中在根和茎部,与土壤有效态 Cd 和有效态 Pb 密切相关。刘艺

芸等(2021)利用巯基海泡石修复土壤重金属,使油菜籽的 Pb、Cd 含量分别降低了 67.6%、75.9%。本课题组前期研发了巯基改性凹凸棒石黏土(ATP-SH)(Fu *et al.*, 2021),为考察材料的实际应用效果,本研究开展了 ATP-SH 修复 Cd 污染土壤的盆栽油菜实验,测定了土壤有效态 Cd 含量和油菜各部位 Cd 含量,探讨了 ATP-SH 添加量、土壤有效态 Cd 和油菜各部位 Cd 含量之间的内在关系及对油菜富集和转运 Cd 的影响,证实了 ATP-SH 修复 Cd 污染土壤的有效性,为材料的实际应用提供有力的理论和技术支撑。

## 1 实验与方法

### 1.1 仪器与试剂

实验仪器有 AA1700 石墨炉原子吸收分光光度计(浙江福立分析仪器股份有限公司)、ZD-85 数显恒温水浴振荡器(郑州豫华仪器制造有限公司)、TDL-80-2B 低速离心机(上海安亭科学仪器厂)和 DX-2007 X 射线衍射仪(辽宁丹东方圆仪器有限公司)。

三疏丙基三甲氧基硅烷(纯度 98%,广州市聚成兆业有机硅原料有限公司),DTPA(二乙三胺五乙酸)、TEA(三乙醇胺)、CaCl<sub>2</sub>、Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O、HNO<sub>3</sub>(优级纯)、HCl(优级纯)、镉标准溶液、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等试剂均来自成都科龙化学试剂厂(成都,中国),除特别注明外,其他化学试剂均为分析纯。

## 1.2 实验材料

本实验使用的 ATP 来自甘肃省白银市,采用 X 射线荧光法测定其主要矿物成分为镁铝铁硅酸盐矿物,主要化学成分见组成为:  $\text{SiO}_2$  40.44%、 $\text{CaO}$  15.96%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  8.50%、 $\text{MgO}$  7.68%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5.02%、 $\text{SO}_3$  2.25%、 $\text{K}_2\text{O}$  1.47%、 $\text{TiO}_2$  1.38%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0.70%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0.53% (质量分数)。ATP-SH 的制备方法见文献(Fu *et al.*, 2021)。

ATP 和 ATP-SH 的 XRD 图谱如图 1, 可以看到  $2\theta=8.76^\circ$  处的 ATP (110) 晶面特征衍射峰, 其位置和间距( $d$ ) 没有明显变化, 表明对照原土, ATP-SH 的晶体结构和结晶度基本保持不变。在保证 ATP-SH 吸附能力的前提下, 为降低材料成本, 本实验未对改性的 ATP 进行提纯,  $2\theta=20.76^\circ$  和  $2\theta=30.84^\circ$  处出现的衍射峰是 ATP 中伴生的石英和碳酸盐杂质(Liu *et al.*, 2013)。

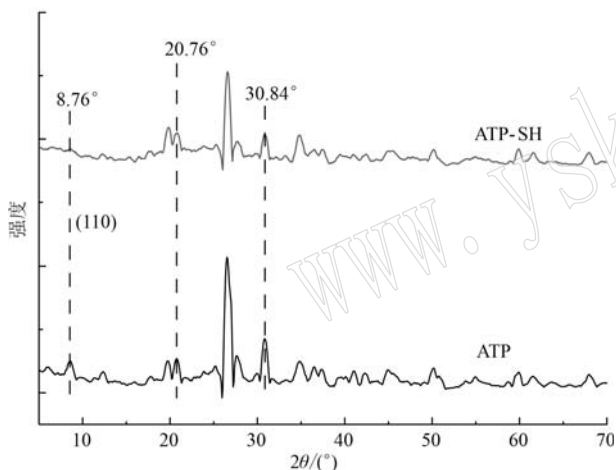


图 1 ATP 和 ATP-SH 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of ATP and ATP-SH

实验土壤采自四川省眉山市某镇重金属污染稻田土壤, 风干磨细过筛混匀。测定原土的理化性质及重金属含量如表 1。土壤为中等肥力的中性棕壤, 土壤中碱解氮、有效态磷、有效态钾、pH 值、Cd、Cu、Pb、As、Hg、Zn 和 Ni 测定结果见表 1, 按照《中国土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618-2018) 农用地土壤污染风险筛选值, Zn 稍微超过筛选值, Cd 超标较为严重, 是筛选值的 3.3 倍, 其余重金属含量均低于筛选值。

## 1.3 盆栽实验设计

采集的土壤分为 3 部分, 其中两部分土壤再添加外源 Cd 至其含量分别为 3.72 mg/kg、5.47 mg/kg (实测值,  $n=6$ ), 淹水培养 1 个月。

表 1 土壤理化性质及重金属含量的测定结果 mg/kg  
Table 1 Determination results of physical, chemical properties and heavy metal content in soil

| 项目   | 含量          | 筛选值 |
|------|-------------|-----|
| 碱解氮  | 131.07±8.9  |     |
| 有效态磷 | 15.32±4.63  |     |
| 有效态钾 | 66.79±13.51 |     |
| pH 值 | 6.39±0.01   |     |
| Cd   | 1.32±0.02   | 0.4 |
| Cu   | 33.69±0.16  | 50  |
| Hg   | 0.11±0.01   | 0.5 |
| Zn   | 229.01±2.78 | 200 |
| Pb   | 54.18±0.89  | 100 |
| As   | 13.02±0.19  | 30  |
| Ni   | 30.40±0.34  | 70  |

取塑料花盆(高 35 cm, 直径 20 cm), 每盆装入 6 kg 镉含量分别为 1.32、3.72 和 5.47 mg/kg 的土壤, 分别表示为  $S_0$ 、 $S_1$  和  $S_2$  系列。 $S_0$  系列 ATP-SH 的添加量分别为污染土壤总量的 0.25%、0.5%,  $S_1$  和  $S_2$  系列 ATP-SH 的添加量分别为污染土壤总量的 0.25%、0.5%、1% 和 1.5%, 同时做对照, 每组处理平行样品 3 份, 共 39 个样本, 添加 ATP-SH 充分混匀后再淹水培养 1 个月。

选取长势大致相同的油菜株(川油 42)种植, 每盆一棵, 浇适量水, 确定油菜存活后加入适量的肥料, 期间定期定量浇水, 油菜成熟后采集油菜样和土壤样。油菜样分根、茎、枝和菜籽分别采样。

## 1.4 数据测定与分析

土壤有效态镉含量根据 GB/T 23739-2009(原子吸收法测定土壤有效态镉含量)进行测定。油菜各部位镉含量根据 GB 5009.15-2014(食品中镉的测定)进行测定。所有数据均以平均值±标准偏差的形式表示。IBM SPSS (version 24.0) 程序用于统计分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 油菜各部位镉含量的测定结果

图 2 是不同修复系列中油菜不同部位 Cd 含量的测定结果, 在  $S_0$ 、 $S_1$ 、 $S_2$  3 个 Cd 污染系列中, 对照组油菜根、茎、枝和菜籽的 Cd 含量分别为 1.03、1.50、1.85 mg/kg, 0.86、1.98、3.73 mg/kg, 0.30、0.56、1.09 mg/kg 和 0.20、0.27、0.32 mg/kg。而添加 0.25% 的 ATP-SH 后, 油菜根、茎、枝和菜籽的 Cd 含量分别为 0.61、1.06、1.31 mg/kg, 0.50、0.81、1.23 mg/kg, 0.17、0.28、0.42 mg/kg 和 0.11、0.15、

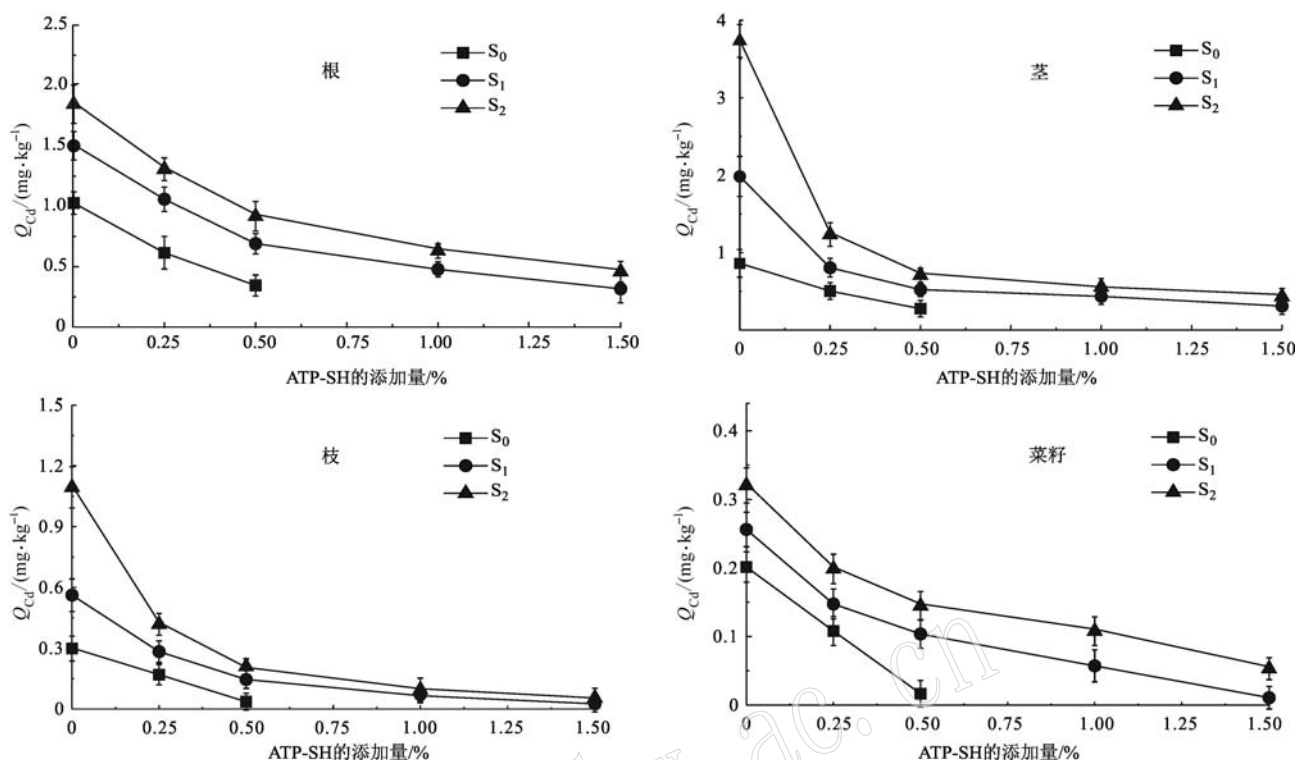


图2 油菜根、茎、枝和菜籽中的镉含量  
Fig. 2 Cadmium in the root, stem, limb and rapeseed of rape

0.20 mg/kg。从图2中可以得出, ① 污染土壤中Cd含量越高, 油菜各部位的Cd含量也越高, 油菜的Cd吸收量与土壤中Cd含量成正比。② 油菜各部位的Cd含量为茎>根>枝>菜籽, 枝和菜籽的Cd含量明显低于根和茎, 油菜籽的Cd含量是根和茎中Cd含量的1/10~1/5, 可见油菜籽对Cd的富集能力很弱, 成熟油菜中Cd主要集中在油菜下部(根和茎), 与Cao等(2019)的研究结果一致, 特别是茎的Cd含量最高, 并且生物量也最大, 对重金属的累积效应不容忽视, 在油菜收割后, 应妥善处理。③ 与对照组相比, 随着ATP-SH添加量增加, 油菜各部位Cd含量明显下降, 说明ATP-SH能够阻止Cd从土壤向油菜各部位转移, 减少油菜对Cd的吸收。

图3是扣除对照后, 各修复系列中油菜根、茎、枝和菜籽的Cd含量降低幅度。① 不论土壤Cd含量的大小, 随着ATP-SH添加量的增加, 油菜各部位Cd含量降低幅度都增大, 对Cd的吸收明显降低, 说明ATP-SH的施用明显降低了Cd在油菜体内富集的风险, 其中根、茎、枝和菜籽的最大降低幅度分别是79.46%、88.45%、95.89%和95.81%。② 随着ATP-SH添加量的增加, Cd含量变化幅度的斜率越来越小, 说明随着ATP-SH添加量的增加, 虽然

对污染土壤中Cd的总体钝化能力增强了, 但单位量的ATP-SH对Cd的钝化能力减弱。因此在实际应用中可以根据土壤Cd含量确定ATP-SH的用量, 提高材料有效利用率。③ 对污染土壤中Cd含量越低的系列, 添加ATP-SH后Cd含量的降低幅度就越大, 表明污染土壤中Cd含量越低, ATP-SH的钝化效果越好。

## 2.2 污染土壤中有效态镉含量的测定结果

图4是种植一季油菜后, 盆栽中土壤有效Cd含量的测定结果, 在 $S_0$ 、 $S_1$ 、 $S_2$ 3个Cd污染系列中, 对照组污染土壤中有效态Cd含量分别为0.78、1.85、3.82 mg/kg, 而在添加0.25%的ATP-SH后, 污染土壤中有效态Cd含量分别降低至0.50、0.80、1.95 mg/kg。① 土壤Cd含量越高, 其有效态Cd含量也越高。②  $S_0$ 、 $S_1$ 、 $S_2$ 3个系列土壤有效态Cd含量均随着ATP-SH添加量增加而逐渐降低, ATP-SH能够显著降低土壤有效态Cd, 说明ATP-SH能够有效结合污染土壤中的Cd, 抑制土壤Cd的活性。

图5是各修复系列土壤有效态Cd含量的变化幅度。① ATP-SH的添加量越多, 土壤有效态Cd含量的降低幅度越大, 即材料添加量越多钝化效果越好, 对 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $S_2$ 3个Cd污染系列, 添加ATP-SH

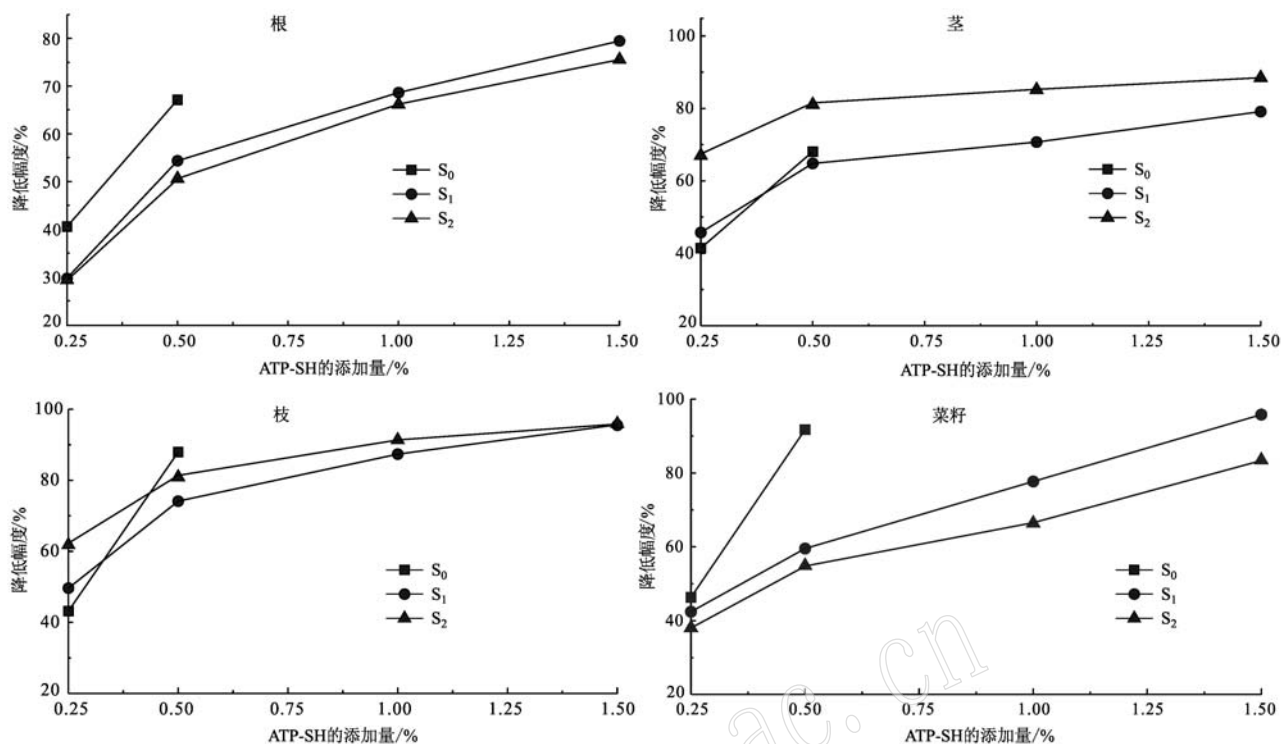


图3 油菜根、茎、枝和菜籽中镉含量的变化幅度

Fig. 3 Variation of cadmium in root, stem, limb and rapeseed

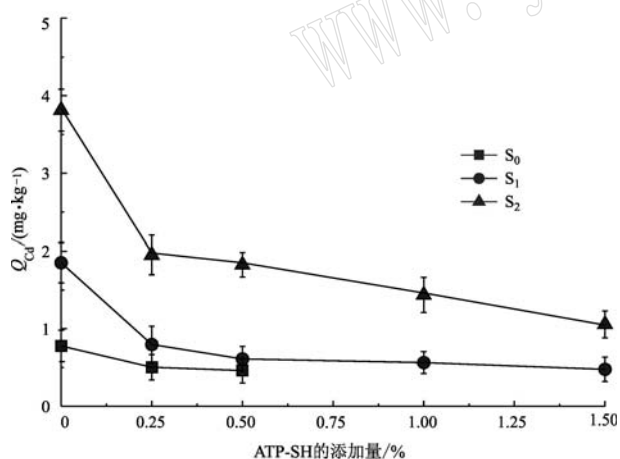


图4 各修复系列土壤中有有效态Cd的含量

Fig. 4 Content of available Cd in soil of each remediation series

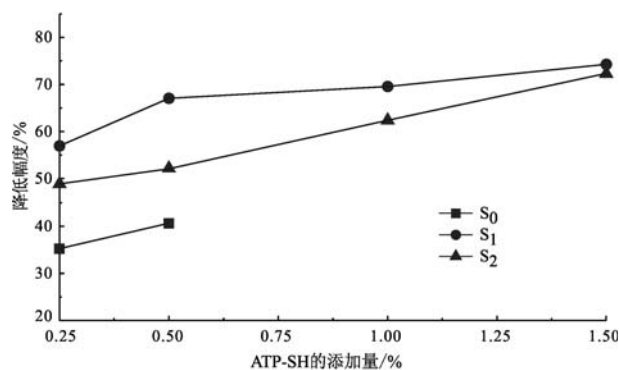


图5 各修复系列土壤中有有效态Cd含量的变化幅度

Fig. 5 Variation range of available Cd in soil of each remediation series

后土壤有效态 Cd 含量的最大降低幅度分别为 40.65%、74.27%和 72.29%。② 随着材料添加量的增多,单位量材料的有效态 Cd 降低幅度却在减少,说明材料的添加量越多,单位量材料的钝化效果在减弱,实际应用时需视具体污染情况来定,而非越多越好。③ S<sub>2</sub> 系列的有效态 Cd 的降低幅度略小于

S<sub>1</sub> 系列,但 S<sub>2</sub> 系列材料单位添加量的钝化效果明显更好。因此 ATP-SH 添加量越多有效态 Cd 的降低幅度越大,总体的钝化修复能力也在增强,但单位量的 ATP-SH 钝化修复效果会降低。

### 2.3 油菜各部位中镉含量以及土壤中有有效态镉的相关性分析

不同修复系列中 ATP-SH 添加量与油菜根、茎、枝、菜籽中 Cd 含量和土壤有效态 Cd 的相关性分析

结果如表 2。在  $S_0$  系列中, ATP-SH 添加量与油菜根、枝 Cd 含量、土壤有效态 Cd 的相关系数分别为 -0.905、-0.988 和 -0.852, 均呈极显著负相关; 与油菜茎和菜籽 Cd 含量的相关系数分别为 -0.686 和 -0.755, 呈显著负相关。在  $S_1$  和  $S_2$  系列中, ATP-SH 添加量与油菜根、茎、枝和菜籽 Cd 含量以及土壤

有效态 Cd 的相关系数分别为 -0.837、-0.681、-0.865、-0.895、-0.736 和 -0.855、-0.617、-0.679、-0.869、-0.830, 均呈极显著负相关。分析结果表明添加 ATP-SH 能显著降低土壤有效态 Cd 含量, 阻止 Cd 向油菜转移。

在  $S_0$  系列中, 土壤有效态 Cd 与油菜茎、枝中

表 2  $S_0$ 、 $S_1$  和  $S_2$  系列中 ATP-SH 添加量、油菜各部位镉含量和土壤有效态镉相关性分析表  
Table 2 Correlation analysis table of ATP-SH addition amount, Cd content in all parts of rape and soil available Cd content in  $S_0$ ,  $S_1$  and  $S_2$  series

|       | 参量     | 材料添加量 | 根         | 茎         | 枝         | 菜籽        | 有效态 Cd    |
|-------|--------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $S_0$ | 材料添加量  | 1     | -0.905 ** | -0.686 *  | -0.988 ** | -0.755 *  | -0.852 ** |
|       | 根      |       | 1         | 0.482     | 0.894 **  | 0.564     | 0.628     |
|       | 茎      |       |           | 1         | 0.743 *   | 0.883 **  | 0.818 **  |
|       | 枝      |       |           |           | 1         | 0.788 *   | 0.856 **  |
|       | 菜籽     |       |           |           |           | 1         | 0.776 *   |
|       | 有效态 Cd |       |           |           |           |           | 1         |
| $S_1$ | 材料添加量  | 1     | -0.837 ** | -0.681 ** | -0.865 ** | -0.895 ** | -0.736 ** |
|       | 根      |       | 1         | 0.709 **  | 0.881 **  | 0.878 **  | 0.883 **  |
|       | 茎      |       |           | 1         | 0.860 **  | 0.748 **  | 0.795 **  |
|       | 枝      |       |           |           | 1         | 0.914 **  | 0.837 **  |
|       | 菜籽     |       |           |           |           | 1         | 0.882 **  |
|       | 有效态 Cd |       |           |           |           |           | 1         |
| $S_2$ | 材料添加量  | 1     | -0.855 ** | -0.617 *  | -0.679 ** | -0.869 ** | -0.830 ** |
|       | 根      |       | 1         | 0.921 **  | 0.858 **  | 0.889 **  | 0.922 **  |
|       | 茎      |       |           | 1         | 0.926 **  | 0.811 **  | 0.901 **  |
|       | 枝      |       |           |           | 1         | 0.779 **  | 0.882 **  |
|       | 菜籽     |       |           |           |           | 1         | 0.958 **  |
|       | 有效态 Cd |       |           |           |           |           | 1         |

注: \* 在  $P<0.05$  水平(双侧)上显著相关, \*\* 在  $P<0.01$  水平(双侧)上显著相关。

Cd 含量呈极显著正相关, 相关系数分别为 0.818 和 0.856; 与菜籽中 Cd 含量呈显著正相关, 相关系数为 0.776; 与根中 Cd 含量呈正相关, 相关系数为 0.628。在  $S_1$  和  $S_2$  系列中, 土壤有效态 Cd 与油菜根、茎、枝和菜籽中的 Cd 含量呈极显著正相关, 相关系数分别为 0.883、0.795、0.837、0.882 和 0.922、0.901、0.882、0.958。结果表明土壤有效态 Cd 含量与油菜各部位富集的 Cd 含量有明显的正相关关系, 与 Cao 等 (2019) 的研究结果一致。

土壤中 Cd 的存在形态包括水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、弱有机质结合态、铁锰结合态、强有机结合态和残渣态, 而有效态是各形态 Cd 的综合体现, 是影响作物富集 Cd 的一个重要因素(吴玉俊等, 2016; Rehman *et al.*, 2017)。油菜主要吸收

土壤中的有效态 Cd, 添加 ATP-SH 后, ATP-SH 通过静电引力、离子交换、羟基和巯基络合等作用固定 Cd, 使土壤中的有效态 Cd 含量明显降低, 减少了油菜对 Cd 的吸收。

在  $S_0$  系列中, 油菜根与油菜枝的 Cd 含量呈极显著正相关, 相关系数为 0.894; 与油菜茎和菜籽的 Cd 含量呈正相关, 相关系数分别为 0.482 和 0.564; 油菜茎与油菜枝的 Cd 含量呈显著正相关, 相关系数为 0.743, 与油菜籽呈极显著正相关, 相关系数为 0.883; 油菜枝与油菜籽的 Cd 含量呈显著正相关, 相关系数为 0.788。在  $S_1$  和  $S_2$  系列中, 油菜各部位之间的 Cd 含量均呈极显著正相关, 相关系数均大于 0.7, 表明油菜各部位之间的 Cd 含量存在明显正相关关系, 并且随着污染土壤中 Cd 含量的增大, 其

相互之间的相关系数越大, 正相关的关系越显著。也就是说 Cd 在油菜中的富集是从土壤-根-茎-枝-菜籽的一个迁移过程。

## 2.4 油菜各部位中镉的富集系数及转运系数

富集系数(BF)代表某种植物在其体内浓缩目标污染物的有效性(Zhao *et al.*, 2019)。油菜各部位 Cd 的富集系数是油菜各部位中的 Cd 浓度除以土壤中的 Cd 浓度(陶玲等, 2021)。图 6 显示了 3 个 Cd 污染系列油菜各部位 Cd 的富集系数。① 在 3 个 Cd 污染系列对照组油菜根、茎、枝、菜籽对 Cd 的富集系数分别为 0.34~0.67、0.40~0.68、0.15~0.20、0.06~0.13, 添加 ATP-SH 后, 油菜根、茎、枝、菜籽对 Cd 的富集系数明显减小, 分别为 0.08~0.40、0.08~0.33、0.01~0.10、0.01~0.07, 根和茎的富集系数较为接近且远大于枝和籽实, 油菜根和茎对 Cd 起了主要的富集作用, 这也印证了 2.1 节中所得到的结论。对照组油菜根、茎、枝、菜籽对 Cd 的富集系

数分别是 ATP-SH 添加组的 1.42~4.87 倍、1.71~8.66 倍、1.92~24.43 倍、1.61~23.76 倍, 添加 ATP-SH 对油菜各部位富集 Cd 有明显的抑制作用。② 对比油菜同一部位对 Cd 的富集系数, 随着 ATP-SH 添加量的增加, 富集系数明显减小, ATP-SH 添加量越多, 抑制作用越强。③ 随着土壤 Cd 浓度的增大, 油菜各部位的富集系数有所减小, 说明随着土壤 Cd 污染的加重, 油菜对 Cd 的富集能力逐渐减弱, 笔者认为这是由于土壤 Cd 浓度的增大影响了油菜的正常生长, 导致其富集能力的减弱, 与王宁等(2012)研究结果相似。

转运系数(TF)用于评估污染物从植物根部向地上部位的转运能力(Cao *et al.*, 2019)。油菜各部位 Cd 的转运系数为地上各部位的 Cd 浓度与根部的 Cd 浓度之比(陶玲等, 2021)。图 7 是 3 个 Cd 污染系列中油菜地上各部位 Cd 的转运系数。① 对比油菜同一部位 Cd 的转运系数, 随着 ATP-SH 添加量的

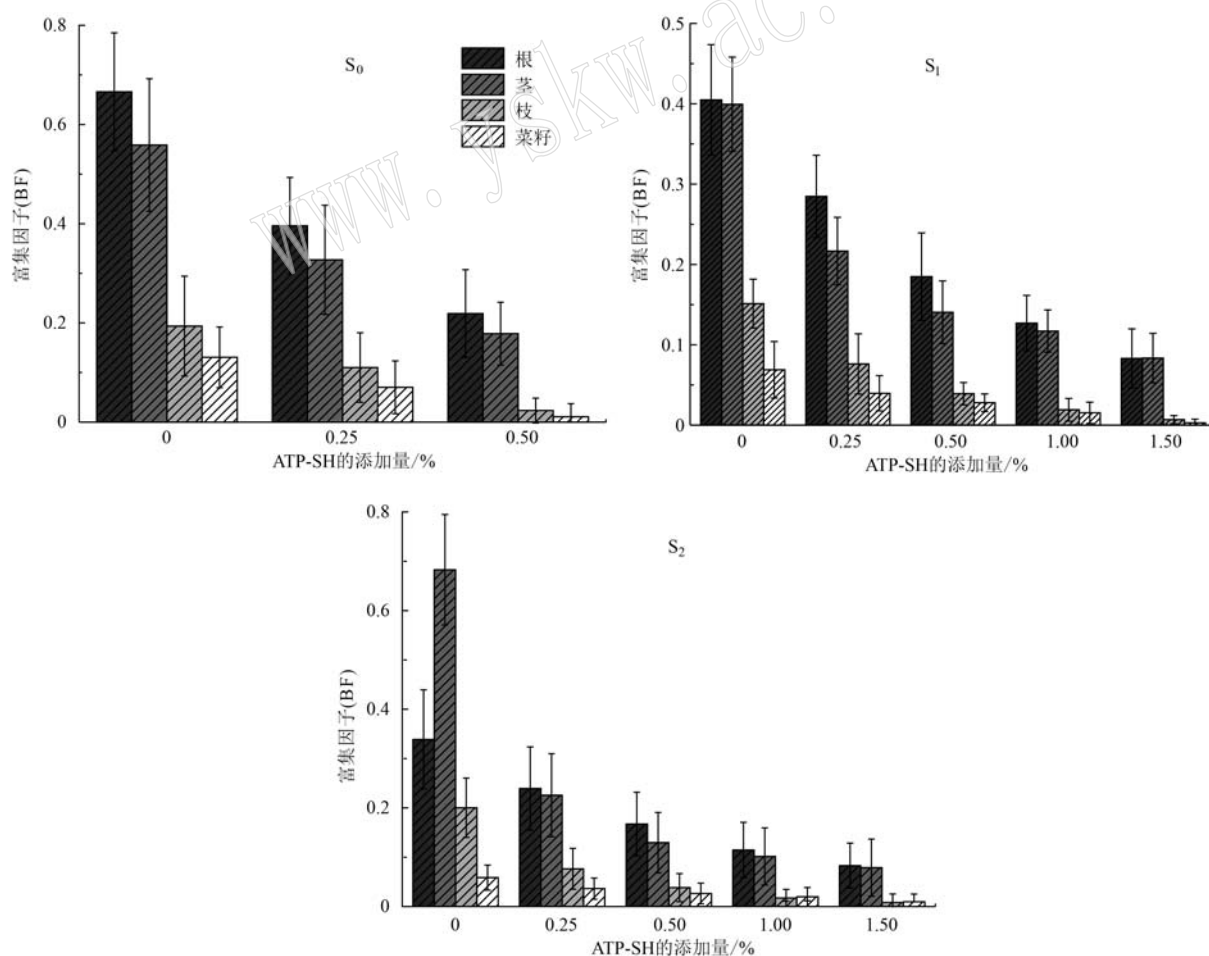


图 6 S<sub>0</sub>、S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub> 污染系列中油菜各部位镉的富集系数

Fig. 6 Bioconcentration factors of Cd in different parts of rape in S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> series

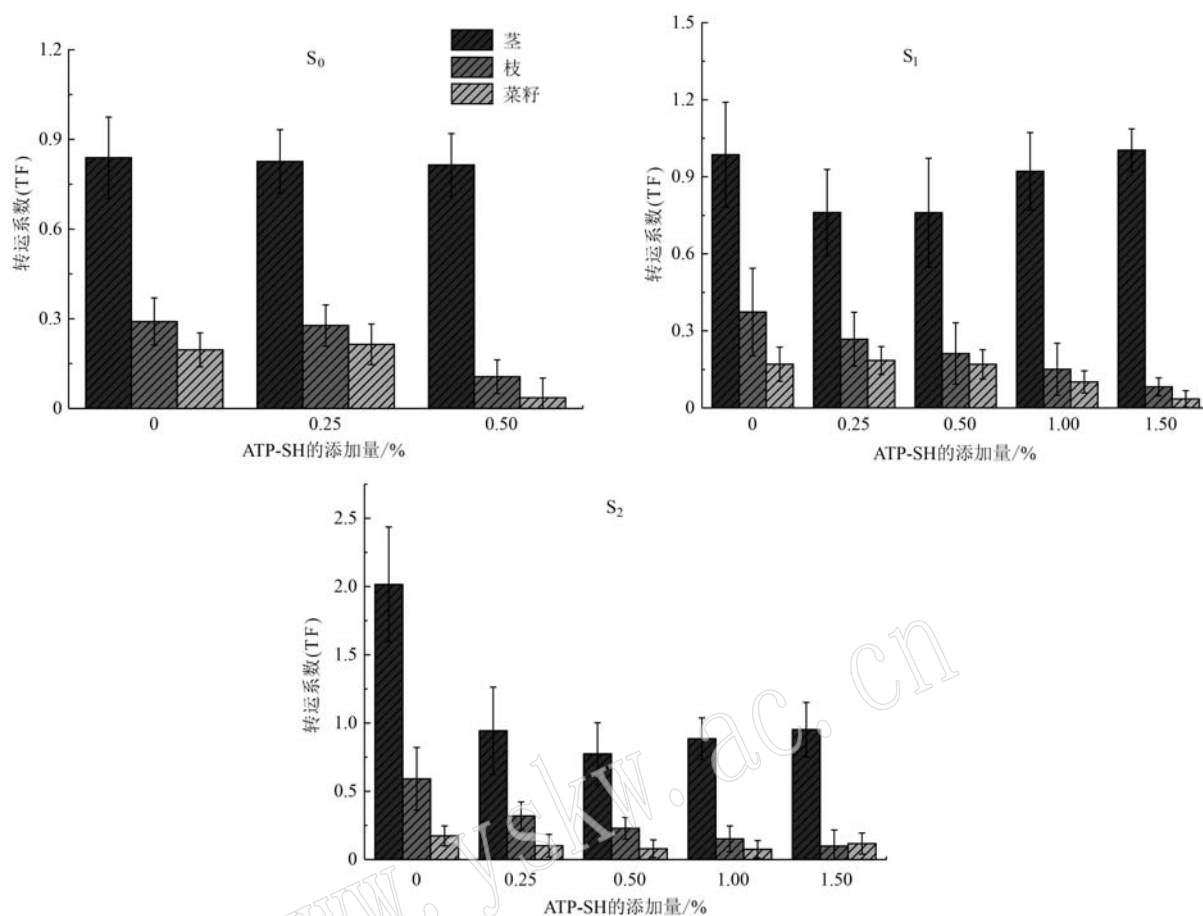


图 7  $S_0$ 、 $S_1$ 、 $S_2$  污染系列中油菜各部位镉的转运系数

Fig. 7 Translocation factors of Cd in different parts of rape in  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  series

增大,油菜根向地上各部位转运 Cd 的能力也不断减弱,说明 ATP-SH 能抑制 Cd 从油菜根到菜籽的转运。② 在 3 个污染系列中, Cd 在茎、枝和菜籽的转运系数为 0.76~2.02、0.08~0.59 和 0.03~0.21, 转运系数的大小是茎>枝>菜籽,且茎远大于枝和菜籽,是枝和菜籽转运系数的 3.5~25 倍。距离根越远的部位, Cd 的转运能力也就越弱, Cd 从油菜根部向地上部位的转运主要集中在茎部。

### 3 结论

(1) 添加 ATP-SH 显著降低了土壤有效态 Cd 和油菜各部位中 Cd 的含量,添加量越多降低幅度越大,但单位量的 ATP-SH 钝化修复效果会降低。Cd 污染越重,油菜各部位 Cd 含量也越高,成熟油菜各部位 Cd 含量大小顺序为茎>根>枝>菜籽。

(2) ATP-SH 添加量与油菜不同部位 Cd 含量和土壤有效态 Cd 含量均呈显著的负相关关系;土壤

有效态 Cd 与油菜各部位 Cd 含量有较明显的正相关关系,并且随着 Cd 污染的加重而增大,这种正相关关系越明显;随着 Cd 污染的加重,油菜各部位之间 Cd 含量的正相关关系越明显。

(3) ATP-SH 对油菜富集 Cd 有明显的抑制作用,添加量越多,抑制作用越强,油菜根和茎对 Cd 的富集作用最强。Cd 污染的加重将影响油菜的正常生长,导致其富集能力的减弱。

### References

- Cao X R, Wang X Z, Tong W B, *et al.* 2019. Distribution, availability and translocation of heavy metals in soil-oilseed rape (*Brassica napus* L.) system related to soil properties[J]. *Environmental Pollution*, 252: 733~741.
- Fu C, Zhu X P, Dong X, *et al.* 2021. Study of adsorption property and mechanism of lead(II) and cadmium(II) onto sulfhydryl modified

- attapulgite[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(2): 102960.
- Gujre N, Mitra S, Soni A, *et al.* 2021. Speciation, contamination, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils dumped with municipal solid wastes [J]. *Chemosphere*, 262: 128013.
- Kim R Y, Yoon J K, Kim T S, *et al.* 2015. Bioavailability of heavy metals in soils: Definitions and practical implementation—A critical review[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 37 (6): 1 041~1 061.
- Liu H B, Chen T H, Chang D Y, *et al.* 2013. The difference of thermal stability between Fe-substituted palygorskite and Al-rich palygorskite [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(1): 409~415.
- Liu Qin, Qiao Xianliang, Wang Yicheng, *et al.* 2008. Remediation of chemical passivation of soils contaminated with zinc/cadmium [J]. *Soils*, 40(1): 78~82 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yiyun, Chen Zhiguo, Wang Xiumei, *et al.* 2021. Remediation of lead and cadmium contaminated farmland soil in battery dismantling area[J]. *Environmental Chemistry*, 40(4): 1 138~1 146 (in Chinese with English abstract).
- Rehman M Z U, Khalid H, Akmal F, *et al.* 2017. Effect of limestone, lignite and biochar applied alone and combined on cadmium uptake in wheat and rice under rotation in an effluent irrigated field[J]. *Environmental Pollution*, 227(4): 560~568.
- Tajudin S A A, Azmi M A M and Nabila A T A. 2016. Stabilization/solidification remediation method for contaminated soil: A review [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 136: 012043.
- Tao Ling, Liu Wei, Liu Ruizhen, *et al.* 2021. The effect of palygorskite modified by acid on stabilization of Cd in soil[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 40(4): 795~803 (in Chinese with English abstract).
- Wang Ning, Nan Zhongren, Wang Shengli, *et al.* 2012. Distribution, enrichment and migration characteristics of heavy metals in rape under Cd/Pb stress[J]. *Journal of Lanzhou University(Natural Sciences)*, 48(3): 18~22 (in Chinese with English abstract).
- Wang X X, Liu Y, Pang H W, *et al.* 2018. Effect of graphene oxide surface modification on the elimination of Co(II) from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 334: 380~390.
- Wu Yujun, Zhou Hang, Yang Wentao, *et al.* 2016. Comparison of the persistence of a combined amendment stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in polluted paddy soil[J]. *Environmental Science*, 37(7): 2 791~2 798 (in Chinese with English abstract).
- Xu C B, Qi J, Yang W J, *et al.* 2019. Immobilization of heavy metals in vegetable-growing soils using nano zero-valent iron modified attapulgite clay[J]. *Science of the Total Environment*, 686: 476~483.
- Yin Meng, Liu Hong, Liu Mengjia, *et al.* 2017. Study on the passivation of heavy metals in municipal sludge by attapulgite modified at high tempera[J]. *Environmental Science and Technology*, 40(6): 93~97 (in Chinese with English abstract).
- Zeng G M, Wan J, Huang D L, *et al.* 2017. Precipitation, adsorption and rhizosphere effect: The mechanisms for phosphate-induced Pb immobilization in soils—A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 339: 354~367.
- Zhang Y, Wang W B, Zhang J P, *et al.* 2015. A comparative study about adsorption of natural palygorskite for methylene blue [J]. *Chemical Engineering Journal*, 262: 390~398.
- Zhao X, Joo J C, Lee J K, *et al.* 2019. Mathematical estimation of heavy metal accumulations in *Helianthus annuus* L. with a sigmoid heavy metal uptake model[J]. *Chemosphere*, 220: 965~973.

## 附中文参考文献

- 刘 琴, 乔显亮, 王宜成, 等. 2008. Zn/Cd 污染土壤的化学钝化修复[J]. *土壤*, 40(1): 78~82.
- 刘艺芸, 陈志国, 王秀梅, 等. 2021. 蓄电池拆解区铅、镉复合污染农田土壤钝化修复[J]. *环境化学*, 40(4): 1 138~1 146.
- 陶 玲, 刘 伟, 刘瑞珍, 等. 2021. 酸活化坡缕石对土壤中 Cd 的钝化效果研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 40(4): 795~803.
- 王 宁, 南忠仁, 王胜利, 等. 2012. Cd/Pb 胁迫下油菜中重金属的分布、富集及迁移特征[J]. *兰州大学学报: 自然科学版*, 48(3): 18~22.
- 吴玉俊, 周 航, 杨文毅, 等. 2016. 组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较[J]. *环境科学*, 37(7): 2 791~2 798.
- 殷 萌, 刘 红, 刘梦佳, 等. 2017. 高温改性凹凸棒土钝化城市污泥中重金属研究[J]. *环境科学与技术*, 40(6): 93~97.