

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第12期

Vol.36 No.12

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

2014年APEC前后北京城区PM _{2.5} 中水溶性离子特征分析	杨懂艳,刘保献,张大伟,石爱军,周健楠,景宽,富佳明	(4325)
2013年北京市不同方位PM _{2.5} 背景浓度研究	李云婷,程念亮,张大伟,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,陈晨	(4331)
APEC期间北京空气质量改善对比分析	李文涛,高庆先,刘俊蓉,李亮,高文康,苏布达	(4340)
嘉兴市春季PM ₁₀ 、主要污染气体和气溶胶粒径分布的周末效应	沈利娟,王红磊,吕升,李莉,张孝寒,章国骏,王翥	(4348)
烟花燃放对珠三角地区春节期间空气质量的影响	赵伟,范绍佳,谢文彰,孙家仁	(4358)
典型钢铁行业汞排放特征及质量平衡	张雅惠,张成,王定勇,罗程钟,杨熹,徐凤	(4366)
上海市公园绿地树叶对大气重金属污染的磁学响应	刘飞,褚慧敏,郑祥民	(4374)
重庆金佛山降雪中飞灰单颗粒特征及来源解析	于正良,杨平恒,景伟力,袁道先,任坤,李林立	(4381)
利用新型组合填料的生物滴滤塔净化混合废气研究	梅瑜,成卓韦,王家德,陆胤	(4389)
低浓度CO ₂ 在聚苯胺/Y分子筛复合材料上的吸附	刘凤玲,卢霞,张慧,葛鑫,刘杰,张泳真	(4396)
红壤丘陵区冬季大气湿沉降化学特征及森林冠层对其截留作用机制	郝卓,高扬,张进忠,于贵瑞	(4403)
中亚热带常绿阔叶林湿沉降过程中盐基离子变化特征	安思危,孙涛,马明,王定勇	(4414)
基于Landsat 8影像估算新安江水库光合有效辐射衰减系数	张毅博,张运林,查勇,施坤,周永强,刘明亮	(4420)
白石水库颗粒有机物及沉积物中碳、氮稳定同位素的空间分布特征	郭凯,赵文,王珊,戴玉新,张荣坤,李东明	(4430)
小关水库夏季浮游植物功能群对富营养化特征的响应	李磊,李秋华,焦树林,李钥,肖晶,邓龙,孙荣国,高永春,骆兰	(4436)
湖泊基质客土改良的环境效应:对芦苇生长及光合荧光特性的影响	余居华,钟继承,范成新,黄蔚,商景阁,古小治	(4444)
贵州纳朵洞洞穴水水文地球化学变化特征及其环境意义	沈蔚,王建力,王家录,蒋先淑,毛庆亚,陈挚秋,刘肖	(4455)
碧水岩地下河中微量金属元素对降雨的响应特征及来源分析	邹艳娥,蒋萍萍,张强,汤庆佳,康志强,龚晓萍,陈长杰,俞建国	(4464)
钱塘江(杭州段)表层水中全氟化化合物的残留水平及分布特征	张明,唐访良,俞雅雯,徐建芬,李华,吴敏华,张伟,潘见阳	(4471)
长江中游沉积物中多溴联苯醚的污染特征及风险评价	田奇昌,唐洪波,夏丹,王莎莎,高丽荣	(4479)
城市地表水表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评估:以永康市为例	齐鹏,余树全,张超,梁立成,车继鲁	(4486)
柠檬酸对三峡水库消落区土壤中汞活化及甲基化的影响	覃蔡清,梁丽,游蕊,邓晗,王定勇	(4494)
微生物对冰封期湖泊沉积物中有机磷降解释放的影响	左乐,吕昌伟,何江,王伟颖,颜道浩	(4501)
扰动和加藻共同作用下太湖沉积物中形态磷变化规律	陈俊,李大鹏,朱培颖,黄勇,王忍	(4509)
生态沟渠对氮、磷污染物的拦截效应	张树楠,肖润林,刘锋,吴金水	(4516)
开放系统下方解石对磷的去除	李振炫,刁家勇,黄利东,陈艳芳,刘大刚,许正文	(4523)
铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附:效能与表面性质的关系	李秋梅,陈静,李海宁,张晓蕾,张高生	(4531)
基于优质碳源提供的CMBR复合工艺短程硝化-反硝化除磷研究	程继辉,吴鹏,程朝阳,沈耀良	(4539)
ANAMMOX菌利用零价铁转化氨和硝酸盐实验	周健,黄勇,袁怡,刘忻,李祥,沈杰,杨朋兵	(4546)
基于GIS的天津市饮用水水质健康风险评价	符刚,曾强,赵亮,张玥,冯宝佳,王睿,张磊,王洋,侯常春	(4553)
北京自备井水源内毒素污染及与其他水质参数的相关分析	张灿,刘文君,敖澍,史云,安代志,刘治平	(4561)
广州市小学生多环芳烃内暴露水平	苏慧,赵波,张素坤,刘珊,任明忠,李杰,石小霞	(4567)
构建三元混合污染物的三维等效图	刘雪,刘树深,刘海玲	(4574)
化学提取法表征污染土壤中PAHs老化规律和蚯蚓富集特征	张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,刘总堂,李娇,王代长,蒋新	(4582)
不同取样尺度下华北落叶松人工林土壤呼吸的空间变异性	严俊霞,梁雅南,李洪建,李君剑	(4591)
基于环境效应的土壤重金属临界负荷制图	施亚星,吴绍华,周生路,王春辉,陈浩	(4600)
土壤中铅锌的稳定化处理及机制研究	谢伟强,李小明,陈灿,陈寻峰,钟宇,钟振宇,万勇,王琰	(4609)
纳米氧化锌、硫酸锌和AM真菌对玉米生长的影响	李帅,刘雪琴,王发园,苗艳芳	(4615)
蜈蚣草中砷与砷的赋存特征及其相互作用	张玉秀,马旭,廖晓勇,阎秀兰,马栋,龚雪刚	(4623)
纳米沸石对土壤Cd形态及大白菜Cd吸收的影响	熊仕娟,徐卫红,谢文文,陈蓉,陈永勤,迟苏琳,陈序根,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体	(4630)
黑麦草、丛枝菌根对番茄Cd吸收、土壤Cd形态的影响	陈永勤,江玲,徐卫红,迟苏琳,陈序根,谢文文,熊仕娟,张进忠,熊治庭	(4642)
耐盐类固醇激素降解菌交替赤杆菌MH-B5的降解特性、降解途径及其固定化	马聪,秦丹,孙倩,于昌平	(4651)
浙江省瓯江氨氧化古菌和氨氧化细菌分布及多样性特征	李虎,黄福义,苏建强,洪有为,俞慎	(4659)
缙云山马尾松林和柑橘林土壤微生物PLFA沿海拔梯度的变化	曾清苹,何丙辉,毛巧芝,吴耀鹏,黄祺,李源	(4667)
华北平原耕作土壤特性对基因工程菌迁移的影响	张静,刘平,刘春,陈晓轩,张磊	(4676)
再生铜冶炼过程多氯萘与二噁英类排放特征分析与控制技术评估	田亚静,姜晨,吴广龙,丁琼,王铁宇,吕永龙	(4682)
《环境科学》第36卷(2015年)总目录		(4690)
《环境科学》征订启事(4347)	《环境科学》征稿简则(4454)	信息(4463,4530,4573,4581)

纳米沸石对土壤 Cd 形态及大白菜 Cd 吸收的影响

熊仕娟¹, 徐卫红^{1*}, 谢文文¹, 陈蓉¹, 陈永勤¹, 迟荪琳¹, 陈序根¹, 张进忠¹, 熊治庭², 王正银¹, 谢德体¹

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079)

摘要: 通过室内培养试验研究了不同镉污染水平(1、5、10 和 15 mg·kg⁻¹ Cd)下, 不同施用量(0、5、10 和 20 g·kg⁻¹)的纳米沸石(NZ)和普通沸石(OZ)对土壤镉形态分配比例(FDC)随时间的变化情况, 并通过盆栽试验进一步研究纳米沸石和普通沸石对土壤镉形态和大白菜 Cd 吸收的影响。室内培养试验表明, 施用纳米沸石和普通沸石有效降低了土壤可交换态镉 FDC, 增加了铁锰氧化态镉 FDC, 在 0~28 d 的培养过程中, 可交换态镉 FDC 呈先降后增后趋于平缓最后增加的趋势。培养结束时, 沸石处理使可交换态镉 FDC 从 0 d 时的 72.0%~88.0% 降至 30.0%~66.4%, 各处理土壤镉主要以可交换态存在。盆栽试验表明, 施用纳米沸石和普通沸石均显著降低了土壤可交换态镉含量和 FDC, 增加了碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机态和残渣态镉含量和 FDC, 以高量纳米沸石处理(20 g·kg⁻¹)对可交换态镉的降低效果最好。土壤可交换态镉 FDC 与土壤 pH 呈显著负相关($P < 0.05$), 与大白菜地上部和根部镉含量呈极显著正相关($P < 0.01$)。施用沸石使 1 和 5 mg·kg⁻¹ Cd 水平土壤 pH 分别提高了 1.8%~45.5% 和 6.1%~54.3%, 土壤可交换态镉 FDC 分别降低了 16.3%~47.7% 和 16.2%~46.7%, 大白菜各部位镉含量分别降低了 1.0%~75.0% 和 3.8%~53.2%, 纳米沸石对土壤和植株镉的降低效果优于普通沸石。中低量(≤ 10 g·kg⁻¹)的沸石对大白菜生长有明显的促进作用, 而高量沸石(20 g·kg⁻¹)则抑制了大白菜的生长。与普通沸石相比, 纳米沸石显著提高大白菜生物量的同时, 也显著降低了土壤可交换态镉含量和大白菜镉含量及镉积累量。

关键词: 土壤镉污染; 纳米沸石; 土壤 Cd 形态; Cd 吸收; 大白菜

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)12-4630-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.12.040

Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Its Uptake by Cabbage

XIONG Shi-juan¹, XU Wei-hong^{1*}, XIE Wen-wen¹, CHEN Rong¹, CHEN Yong-qin¹, CHI Sun-lin¹, CHEN Xu-gen¹, ZHANG Jin-zhong¹, XIONG Zhi-ting², WANG Zheng-yin¹, XIE De-ti¹

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. School of Resources and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Incubation experiments were carried out to investigate the influence of different nano zeolite(NZ) and ordinary zeolite(OZ) levels(0, 5, 10 and 20 g·kg⁻¹) on the change trends in fraction distribution coefficient (FDC) of Cd when exposed to different Cadmium(Cd)levels(1, 5, 10 and 15 mg·kg⁻¹), and pot experiments were carried out to investigate their influence on soil Cd fraction and Cd uptake by cabbage. The results in incubation experiments showed that the application of nano zeolite as well as ordinary zeolite effectively decreased the FDC of exchangeable Cd and increased the FDC of Fe-Mn oxide fraction. The FDC of soil Cd from 0 d to 28 d was decreased at first, then increased and tended to be stable, and finally increased. At the end of incubation, the FDC of soil exchangeable Cd decreased from 72.0%-88.0% to 30.0%-66.4%. Exchangeable fraction Cd was the most dominant Cd fraction in soil during the whole incubation. The results in pot experiment indicated that the application of nano zeolite and ordinary zeolite decreased the concentration and FDC of soil exchangeable Cd, and concurrently the concentration and FDC of Cd in carbonate, Fe-Mn oxide, organic matter and residual fraction were increased. The lowest EX-Cd was observed in the treatment with high dose of nano zeolite(20 g·kg⁻¹). The FDC of exchangeable Cd showed significant negative relationship with the soil pH($P < 0.05$), and was concurrently extremely positively correlated with Cd concentration in shoot and root of cabbage($P < 0.01$). Soil pH increased by 1.8%-45.5% and 6.1%-54.3% in the presence of zeolite when exposed to 5 mg·kg⁻¹ 1 and Cd, respectively; FDC of exchangeable Cd decreased by 16.3%-47.7% and 16.2%-46.7%; Cd concentration in each tissues of cabbage decreased by 1.0%-75.0% and 3.8%-53.2%, respectively. Moreover, the reduction effect of nano zeolite on soil and plant Cd was better than that of ordinary zeolite. The growth of cabbage was stimulated by low and medium zeolite doses (≤ 10 g·kg⁻¹), while inhibited by high zeolite doses (20 g·kg⁻¹). Compared to ordinary zeolite, the biomass of Chinese cabbage was significantly increased by Nano zeolite, while the exchangeable Cd in soil as well as Cd concentration and Cd accumulation of cabbage were significantly reduced.

Key words: soil Cd contamination; nano zeolite; soil Cd fraction; Cd uptake; cabbage

收稿日期: 2015-05-30; 修订日期: 2015-07-22

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项(Nycy-25); 国家自然科学基金项目(20477032); 国家科技支撑计划项目(2007BAD87B10)

作者简介: 熊仕娟(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为植物营养与农产品安全, E-mail: xiongshijuan5@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xuwei_hong@163.com

镉(cadmium, Cd)是一种剧毒元素,是土壤及蔬菜重金属污染中最为普通常见的重金属污染物。调查研究显示,中国有 19.4% 的农田土壤重金属含量超标,其中镉是主要的污染物^[1]。土壤镉主要来源于污水灌溉、农业施肥及农药使用、工业污染^[2~4],由于镉在土壤中很难被消化或降解,其总含量和生态毒性很难降低且还会随着工农业的发展而增加。镉在土壤具有较强的移动性,易通过食物链途径进入生物体从而威胁人类健康^[5, 6]。Wagner^[7]研究显示,人体中至少有 70% 镉是通过食物链积累。因此,降低土壤镉生物活性进而避免镉食物链污染危害已刻不容缓。

镉在土壤中以多种形态存在,不同的存在形态会直接影响镉在土壤中的移动性和生物有效性。甚至有研究指出,土壤中重金属有效态含量大小比重金属总量更能威胁环境和食物链安全^[8]。可见,将土壤中的镉由可交换态转变成其它活性更弱的形态对于降低镉的移动性和生物有效性有十分重要的意义。Tessier's 五步连续提取法是较为常用的土壤重金属形态分析方法,该法可将重金属形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机态和残渣态^[9, 10]。其中,可交换态为植物可直接吸收利用态,碳酸盐结合态、铁锰氧化态和有机态是潜在的植物可利用态,残渣态则是植物不可吸收利用的形态。原位钝化修复作为一种通过添加修复剂来改变重金属在土壤中的赋存形态从而降低植物对重金属的吸收以达到重金属修复目的的技术,不仅经济高效,且对环境污染小,越来越受到关注^[4, 11]。目前,重金属原位修复中常用的修复剂有赤泥、沸石、石灰、磷酸盐、膨润土、海泡石等^[11, 12]。

沸石作为一种多孔的铝硅酸盐矿物,其独特的三维空间架构造使其具有巨大的比表面积,对离子有很大的吸附容量和吸附交换能力,被认为是经济高效的重金属污染修复材料^[13]。此外,与磷酸盐和石灰等存在环境污染风险和易造成土壤 pH 偏高的修复剂相比,沸石不仅不会引入二次污染,而且能改善土壤理化性质,更适合于土壤重金属修复^[11, 14]。近年来,国内外关于沸石对土壤重金属污染治理方面的研究层出不穷,且卓有成效。金兰淑等^[15]采用室内土柱淋洗培养法研究发现,4A 沸石对土壤重金属铅有一定的钝化效果,可有效降低土壤可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态铅的浓度,明显抑制了铅在土壤中的迁移及生态有效性。李明遥等^[16]和谢飞等^[17]通过室内培养试验研究表明,5% ~ 6% 的

沸石处理可使土壤交换态镉含量降低 17.69% ~ 26.63%,并明显降低了可交换态镉的形态分配比例。Li 等^[18]的研究表明,10 ~ 20 g·kg⁻¹ 的沸石处理可显著降低土壤可溶态铅含量,有效降低了植物对铅的吸收和积累,当铅污染水平达 1 000 ~ 2 000 mg·kg⁻¹ 时仍表现出较好的修复效果。但沸石对重金属离子的吸附固定能力也存在一定的局限性,当重金属污染水平过高时,沸石的修复能力则降低甚至反而增强重金属的生物有效性^[19]。与普通沸石相比,纳米沸石颗粒更细致而均匀,具有更大的比表面积和阳离子交换量,理论上其对重金属具有更大的吸附能力和吸附容量,在土壤重金属污染修复方面应更具优势,但目前将纳米沸石用于土壤重金属修复的研究尚未见报道。因此,在本研究将室内培养试验和盆栽试验相结合。通过室内培养试验研究不同镉水平污染(1、5、10 和 15 mg·kg⁻¹ Cd)中施用不同量(0、5、10 和 20 g·kg⁻¹)的纳米沸石和普通沸石对土壤镉形态随时间变化的影响。并通过盆栽试验研究不同镉水平污染(1 mg·kg⁻¹ 和 5 mg·kg⁻¹ Cd)上施用不同量(0、5、10 和 20 g·kg⁻¹)的纳米沸石和普通沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收积累的影响。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试作物为大白菜(*Brassica pekinensis* L.),品种为山东四号。土样采自重庆市九龙坡含谷蔬菜基地。菜园表层土(0 ~ 20 cm)采集回来后,自然风干,去除土样中的石粒及肉眼可见的有机物,研磨过 2mm 筛备用。土壤基本理化性质为 pH 4.93,有机质 15.2 g·kg⁻¹,阳离子交换量 7.93 cmol·kg⁻¹,全氮 0.66 g·kg⁻¹,碱解氮 112.2 mg·kg⁻¹,有效磷 57.0 mg·kg⁻¹,速效钾 170.3 mg·kg⁻¹,全镉 0.307 mg·kg⁻¹。纳米沸石和普通沸石均采自河北省灵寿县某一矿厂。纳米沸石(NZ)和普通沸石(OZ)的粒径分别为 800 目和 100 目,纳米沸石和普通沸石 pH 分别为 9.2 和 9.4,阳离子交换量分别为 264 cmol·kg⁻¹和 183 cmol·kg⁻¹,比表面积分别为 656 m²·g⁻¹和 233 m²·g⁻¹,全镉含量分别为 0.964 mg·kg⁻¹和 0.425 mg·kg⁻¹。

1.2 试验方案

1.2.1 室内培养试验

称取 160 g 自然风干土分装于 300 mL 的烧杯中,加 CdCl₂·2.5H₂O(分析纯)溶液,充分拌匀,使

烧杯中土壤 Cd 污染浓度为 1、5、10 和 15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 调节土壤含水量为 17%, 于室内 25℃ 气候培养箱中恒温(25℃ ± 1℃), 12 h 的光周期, 70% 的空气湿度, 平衡 3 周, 期间每隔 2 d 用称重法补充维持 17% 的水分含量. 经过 3 周的平衡后, 取样测定各污染浓度土壤 Cd 形态含量, 作为第 0 d 时的数据. 其余烧杯土壤分别加入纳米沸石(NZ)和普通沸石(OZ), 添加量为 0、5、10 和 20 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 充分拌匀. 所有试验处理为: $\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$ (对照), $\text{Cd}_1 + \text{OZ}_5$, $\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{10}$, $\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{20}$, $\text{Cd}_1 + \text{NZ}_5$, $\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{10}$, $\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{20}$, $\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$ (对照), $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_5$, $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{10}$, $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{20}$, $\text{Cd}_5 + \text{NZ}_5$, $\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{10}$, $\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{20}$, $\text{Cd}_{10} + \text{Z}_0$ (对照), $\text{Cd}_{10} + \text{OZ}_5$, $\text{Cd}_{10} + \text{OZ}_{10}$, $\text{Cd}_{10} + \text{OZ}_{20}$, $\text{Cd}_{10} + \text{NZ}_5$, $\text{Cd}_{10} + \text{NZ}_{10}$, $\text{Cd}_{10} + \text{NZ}_{20}$, $\text{Cd}_{15} + \text{Z}_0$ (对照), $\text{Cd}_{15} + \text{OZ}_5$, $\text{Cd}_{15} + \text{OZ}_{10}$, $\text{Cd}_{15} + \text{OZ}_{20}$, $\text{Cd}_{15} + \text{NZ}_5$, $\text{Cd}_{15} + \text{NZ}_{10}$, $\text{Cd}_{15} + \text{NZ}_{20}$ (4 Cd 水平 × 7 沸石处理 × 3 重复). 于气候培养箱中继续培养一个月. 期间于培养第 1、4、7、14、21 和 28 d 取样测定土壤各 Cd 形态含量. 每次取样约 15 g, 取出土样于室内自然风干, 过 1 mm 筛, 测定土壤镉形态.

1.2.2 盆栽试验

试验于 2014 年 9 月 15 日 ~ 12 月 1 日在西南大学资源环境学院玻璃温室内进行. 分别称取 2.5 kg 风干土分装于 17 cm × 20 cm 的暗色塑料桶中. 向土壤中分别添加 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 同时加入底肥 (N 180 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 P_2O_5 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 K_2O 150 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 以尿素、磷酸二氢铵和氯化钾的形式加入), 充分拌匀后, 于温室中平衡 3 周. 然后分别拌入纳米沸石(NZ)和普通沸石(OZ), 添加量为 0、5、10 和 20 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 所有试验处理为: $\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$ (自然对照), $\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$ (加镉对照), $\text{Cd}_1 + \text{OZ}_5$, $\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{10}$, $\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{20}$, $\text{Cd}_1 + \text{NZ}_5$, $\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{10}$, $\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{20}$, $\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$ (加镉对照), $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_5$, $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{10}$, $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{20}$, $\text{Cd}_5 + \text{NZ}_5$, $\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{10}$, $\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{20}$. 加沸石 5 d 后, 每盆土分别移栽 6 株长势均匀的大白菜幼苗, 每隔 2 d 用重量法测定土壤含水量, 并加水使土壤含水量保持田间持水量的 70%. 每个处理 3 个重复, 随机排列. 幼苗移栽 30 d 后取 3 株大白菜测定抗氧化酶活性, 最后每盆土定苗 3 株. 移栽 40 d 后收获. 将大白菜洗净后用去离子水冲洗, 将大白菜根和地上部分开并分别记录鲜重. 植株于 105℃ 下杀青 15 min, 在 65℃ 下烘干至恒重, 计算植株干重, 后将烘干植株打样磨碎, 测定根和地上部镉含量. 植株收获后, 采收盆栽土样, 于室内自然

风干, 过 1 mm 筛, 备用.

1.3 分析方法

1.3.1 土壤和沸石基本理化性质

pH 采用 1:2.5 的土(沸石)水比; 土壤有机质测定采用重铬酸钾氧化法^[20]; 土壤阳离子交换量采用 NH_4Cl - NH_4COOH 测定法; 土壤全氮、有效磷、速效钾采用常规元素测定方法; 沸石阳离子交换量采用常规的 BaCl_2 -三乙醇胺法测定; 沸石比表面积测定参考 Liu 等^[21]的方法; 植株全镉含量测定采用 HNO_3 : HClO_4 4:1 的混合酸消煮, 消煮得 Cd^{2+} 溶液采用原子吸收分光光度法测定 (Perkin Elmer SIMMA 6000, Norwalk, USA). 检测限为 0.005 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 采用国家标准与技术研究所提供的植株标准物质 (GBW # 08513) 及土壤标准物质 (GBW # 08303) 对测定结果进行质量监控. 所有植物及土壤样品的 Cd 回收率均高于 95%, 相对标准偏差 (RSD) 的精度在 10% 以内.

1.3.2 Tessier 法连续提取土壤 Cd^[9]

Cd 形态分级采用 Tessier 等提出的五步连续提取法, 具体步骤如下.

(1) 交换态 (EX-F) 加入 16 mL 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液 (用 HCl 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 至 7.0), 25℃ 下连续振荡 2 h, 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心分离 5 min, 过滤, 上层清液定容至 25 mL 容量瓶后加一滴浓硝酸, 测定.

(2) 碳酸盐结合态 (CAB-F) 上述残渣, 加 16 mL 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液 (用 HAc 调节 pH 至 5.0), 于 25℃ 下连续振荡 220 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 5 h, 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心分离 5 min, 过滤, 上层清液定容至 25 mL 容量瓶, 测定.

(3) 铁锰氧化物结合态 (FMO-F) 上述残渣, 加 30 mL 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液 [底液 25% (体积分数) HAc], 96℃ ± 3℃ 水浴加热浸提 6 h, 用 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ - CH_3COOH 溶液补充因加热损失的液体, 间歇摇动, 取出冷却, 3 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min, 取上清液定容至 25 mL 容量瓶, 测定.

(4) 有机结合态 (OM-F) 上述残渣, 加 4 mL 0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 和 6 mL 30% H_2O_2 (用 HNO_3 调节至 pH = 2), (85 ± 2)℃ 水浴加氧化 5 h, 期间补加 30% H_2O_2 (用 HNO_3 调节至 pH = 2), 间歇摇动, 水浴结束后, 冷却, 加入 8 mL 3.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Ac [20% (体积分数) HNO_3] 溶液, 25℃ 220 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 30 min, 3 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心分离 7 min, 去上清液

定容至 25 mL 容量瓶,测定。

(5)残渣态 (RES-F) 上述残渣,加 10 mL 王水和 3 mL 高氯酸,100℃ ±2℃ 水浴提取,间歇摇动,至样品变成乳白色(灰白)糊状,冷却,转移定容至 25 mL 容量瓶,过滤,测定。

上述提取镉采用原子吸收分光光度法测定 (Perkin Elmer SIMMA 6000, Norwalk, USA)。检测限为 0.005 mg·kg⁻¹。采用国家标准与技术研究所提供土壤标准物质 (GBW # 08303) 对测定结果进行质量监控。所有土壤样品的 Cd 回收率均高于 95%, 相对标准偏差 (RSD) 的精度在 10% 以内。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 进行数据处理和作图, SPSS 17.0 进行数据分析。数据间的显著差异性检验用单因素方差分析中的 Duncan 方法,显著差异水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 土壤镉形态分配比例 (FDC) 随培养时间的变化

土壤镉 FDC (FDC 指土壤中镉的某种形态含量与总镉含量的比值) 在 28 d 培养中随时间的变化情况见图 1。在 28 d 的培养过程中,大多数情况下各处理土壤镉主要以可交换态 (EX-F) 形式存在。随着培养时间的延长,可交换态镉先下降后趋于稳定最后增加,碳酸盐结合态 (CAB-F) 先明显增加后明显降低并趋于平缓,有机态镉 (OM-F) 呈轻微增加的变化趋势,残渣态 (RES-F) 镉先逐渐下降后逐渐升高,铁锰氧化态镉 (FMO-F) 则没有表现出明显的变化规律。随着土壤镉污染水平的增加,土壤各形态镉含量也明显增加 (数据未给出),而镉 FDC 没有表现出增加或降低的变化规律。

在 3 周的平衡结束时 (第 0 d), 1、5、10 和 15 mg·kg⁻¹ Cd 污染土壤的可交换态镉 FDC 分别为 72.0%、84.7%、86.2% 和 88.0%, 明显高于其它形态,而碳酸盐结合态镉 FDC 仅为 5.0% ~ 6.5%。在培养第 4 d, 1、5、10 和 15 mg·kg⁻¹ Cd 水平土壤中碳酸盐结合态 FDC 分别增加至 16.2% ~ 36.6%、36.0% ~ 41.8%、38.4% ~ 44.8% 和 39.6% ~ 46.4%, 成为土壤中镉的主要存在形态,而可交换态镉 FDC 分别降低至 4.8% ~ 20.9%、26.8% ~ 35.4%、34.9% ~ 44.1% 和 38.5% ~ 52.9% (对照处理为 52.9%)。在培养的第 7 d, 可交换态镉显著增加,同时碳酸盐结合态显著降低 ($P < 0.05$)。随后的培养第 7 ~ 21 d 可交换态镉 FDC 趋于稳定,但

在 28 d 时有所增加,且各镉水平土壤均以可交换态镉为主要存在形态。但值得注意的是,在培养第 7 ~ 21 d, 1 mg·kg⁻¹ Cd 水平土壤中镉形态分布与 5、10 和 15 mg·kg⁻¹ Cd 污染水平不同, 1 mg·kg⁻¹ Cd 水平土壤镉主要以碳酸盐态、铁锰氧化态和残渣态存在,可交换态镉 FDC 较小,而在其他镉水平土壤中,可交换态镉是主要存在形态,有机态镉 FDC 最低。由图 1 还可看出,在整个培养过程中, 1 mg·kg⁻¹ Cd 水平土壤中残渣态镉明显高于其他镉水平土壤。

施用纳米沸石和普通沸石在总体上降低了土壤可交换态镉,且纳米沸石的降低幅度大于普通沸石 (图 1)。如在 1 mg·kg⁻¹ Cd 污染水平中,与对照相比,在培养第 7 d 和 14 d 施用纳米沸石使可交换态镉的 FDC 分别降低了 42.0% ~ 57.0% 和 63.4% ~ 72.3%, 而普通沸石分别仅降低了 28.7% ~ 40.0% 和 12.1% ~ 30.0%; 在 5 mg·kg⁻¹ 和 10 mg·kg⁻¹ Cd 污染土壤中, 培养 7 ~ 28 d 施用纳米沸石使可交换态镉 FDC 分别降低了 13.4% ~ 33.4% 和 14.6% ~ 30.9%, 而普通沸石分别仅降低了 1.9% ~ 16.7% 和 0.1% ~ 8.2%; 在 15 mg·kg⁻¹ Cd 污染土壤中, 在培养第 1 ~ 28 d, 施用纳米沸石使可交换态镉 FDC 降低了 7.6% ~ 29.7%, 而施用普通沸石仅降低了 1.5% ~ 10.3%。施用沸石对铁锰氧化态的影响与可交换态相反。大多数情况下施用纳米沸石和普通沸石均增加了铁锰氧化态 FDC, 且纳米沸石的增加效果比普通沸石明显。此外,总体而言可交换态镉 FDC 随沸石施用量的增加而降低,铁锰氧化态镉则反之。与对照相比,施用沸石对土壤碳酸盐结合态、有机态和残渣态镉的增加或降低没有表现出明显的影响。

2.2 盆栽试验中土壤镉 FDC 和各形态镉含量

盆栽试验中各处理土壤镉形态含量见表 1。与室内培养试验结果类似,土壤各镉形态含量 (EX、CAB、FMO、OM 和 RES) 随着土壤镉污染水平的增加而增加,镉 FDC 则没有表现出相应的变化趋势,但与 1 mg·kg⁻¹ Cd 水平相比, 5 mg·kg⁻¹ Cd 污染水平中有机态镉 FDC 明显较低,而碳酸盐态镉 FDC 明显较高。土壤镉处理不同,土壤镉的形态分配情况也不同。在自然对照处理 (Cd₀ + Z₀) 中,残渣态镉是主要存在形态,其各形态镉 FDC 大小顺序为: RES-F (46.5%) > FMO-F (21.1%) > CAB-F (15.5%) > EX-F (12.7%) > OM-F (4.2%); 在 1 mg·kg⁻¹ Cd 水平中,土壤镉主要以可交换态存

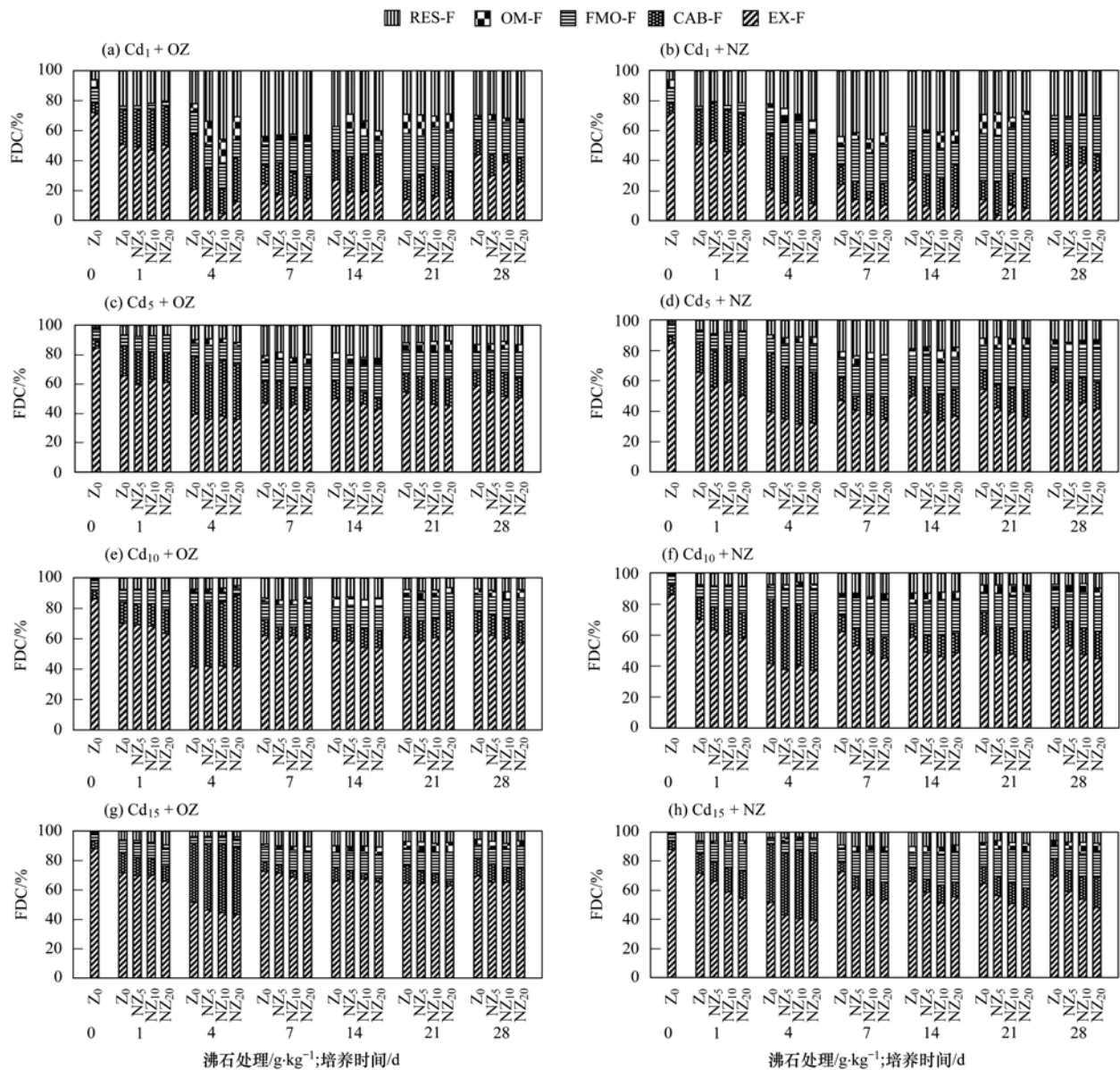


图1 1、5、10和15 mg·kg⁻¹ Cd污染水平中土壤各镉形态分配比例(FDC)随培养时间的变化

Fig. 1 Variation of fraction distribution coefficient (FDC) of Cd in soil containing 1, 5, 10, 15 mg·kg⁻¹ Cd with time

在,其含量为 0.243 ~ 0.476 mg·kg⁻¹, FDC 为 25.5% ~ 48.7%,其它形态 FDC 相差不大;在 5 mg·kg⁻¹ Cd 水平中,土壤镉主要以可交换态和碳酸盐结合态形式存在,其含量分别为 1.299 ~ 2.171 mg·kg⁻¹和 0.958 ~ 1.979 mg·kg⁻¹, FDC 分别为 26.3% ~ 49.3%和 21.7% ~ 40.0%,有机态镉 FDC 最低,且显著低于其他形态。

施用纳米沸石和普通沸石对土壤镉形态也表现出不同程度的影响。在1 mg·kg⁻¹和5 mg·kg⁻¹ Cd 水平中,与加镉对照相比,施用纳米沸石和普通沸石均显著降低了可交换态镉的含量和分配比例 ($P < 0.05$),整体上增加了 CAB-F、FMO-F、OM-F 和

RES-F 含量和对应的形态分配比例。但纳米沸石处理对土壤可交换态镉含量和 FDC 的降低幅度大于普通沸石处理,与加镉对照相比,添加纳米沸石和普通沸石分别使1 mg·kg⁻¹ Cd 水平土壤中可交换态镉含量降低了 28.6% ~ 48.8%和 15.2% ~ 39.1%,在 5 mg·kg⁻¹ Cd 土壤中分别降低了 27.0% ~ 40.2%和 14.2% ~ 25.2%。纳米沸石处理土壤可交换态镉含量和 FDC 均显著低于普通沸石处理 ($P < 0.05$)。与此同时,纳米沸石对碳酸盐态和铁锰氧化态的增加效果也优于普通沸石。与普通沸石相比,两个镉水平中纳米沸石处理使碳酸盐态和铁锰氧化态镉含量分别增加了 20.6% ~ 89.8%和 13.3% ~

58.8% ($\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{20}$ 除外).

不同的沸石施用量对土壤镉形态的变化也存在影响. 在 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 镉水平中, 可交换态镉含量和 FDC 随着纳米沸石和普通沸石施用量的增加而降低, 纳米沸石和普通沸石施用量与土壤可交换态镉 FDC 存在负相关关系(表 2). CAB 镉 FDC 随普通沸石施用量的增加没有表现出一致的变化规律, 但随纳米沸石施用量的增加而增加, 并与纳

米沸石用量存在正相关关系 ($R = 0.977, P < 0.05$; $R = 0.942, P > 0.05$). 除了 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 水平中 FMO-F 与 NZ, FMO 镉 FDC 也随沸石施用量的增加而增加, 且两者存在显著正相关 ($P < 0.05$). 虽然施用沸石增加了 OM 和 RES 镉 FDC, 但两者与沸石随沸石施用量没有明显的相关关系, 除了 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 水平中 RES-F 与纳米沸石施用量存在显著正相关.

表 1 不同镉污染水平中不同沸石处理对土壤镉形态含量的影响¹⁾/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Effect of different zeolite treatment on the chemical fractions of Cd in soil with different Cd concentrations in pot experiment¹⁾/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

试验处理	EX-F	CAB-F	FMO-F	OM-F	RES-F
$\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$	$0.028 \pm 0.013\text{g}$	$0.034 \pm 0.004\text{d}$	$0.047 \pm 0.005\text{e}$	$0.009 \pm 0.004\text{e}$	$0.103 \pm 0.004\text{d}$
$\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$	$0.476 \pm 0.002\text{a}$	$0.156 \pm 0.027\text{bc}$	$0.090 \pm 0.013\text{d}$	$0.109 \pm 0.014\text{d}$	$0.146 \pm 0.021\text{c}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_5$	$0.404 \pm 0.010\text{b}$	$0.161 \pm 0.026\text{bc}$	$0.102 \pm 0.004\text{d}$	$0.137 \pm 0.008\text{c}$	$0.186 \pm 0.009\text{a}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{10}$	$0.320 \pm 0.004\text{cd}$	$0.146 \pm 0.022\text{bc}$	$0.142 \pm 0.030\text{bc}$	$0.183 \pm 0.013\text{b}$	$0.180 \pm 0.009\text{ab}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{20}$	$0.290 \pm 0.031\text{de}$	$0.122 \pm 0.022\text{c}$	$0.162 \pm 0.018\text{b}$	$0.175 \pm 0.018\text{b}$	$0.175 \pm 0.009\text{ab}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_5$	$0.340 \pm 0.021\text{c}$	$0.153 \pm 0.023\text{bc}$	$0.131 \pm 0.018\text{c}$	$0.140 \pm 0.004\text{c}$	$0.178 \pm 0.004\text{ab}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{10}$	$0.255 \pm 0.018\text{ef}$	$0.189 \pm 0.022\text{ab}$	$0.161 \pm 0.009\text{b}$	$0.217 \pm 0.009\text{a}$	$0.165 \pm 0.013\text{abc}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{20}$	$0.243 \pm 0.040\text{f}$	$0.231 \pm 0.035\text{a}$	$0.225 \pm 0.022\text{a}$	$0.100 \pm 0.022\text{d}$	$0.156 \pm 0.009\text{bc}$
$\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$	$0.028 \pm 0.013\text{g}$	$0.034 \pm 0.004\text{g}$	$0.047 \pm 0.005\text{d}$	$0.009 \pm 0.004\text{f}$	$0.103 \pm 0.004\text{d}$
$\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$	$2.171 \pm 0.020\text{a}$	$1.093 \pm 0.036\text{e}$	$0.298 \pm 0.106\text{c}$	$0.149 \pm 0.070\text{e}$	$0.695 \pm 0.105\text{bc}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_5$	$1.821 \pm 0.032\text{b}$	$0.958 \pm 0.020\text{f}$	$0.547 \pm 0.107\text{b}$	$0.274 \pm 0.088\text{c}$	$0.808 \pm 0.051\text{bc}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{10}$	$1.863 \pm 0.050\text{b}$	$1.304 \pm 0.083\text{c}$	$0.570 \pm 0.104\text{b}$	$0.249 \pm 0.088\text{cd}$	$0.634 \pm 0.090\text{c}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{20}$	$1.623 \pm 0.009\text{c}$	$1.270 \pm 0.039\text{cd}$	$0.946 \pm 0.108\text{a}$	$0.374 \pm 0.072\text{b}$	$0.697 \pm 0.104\text{bc}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_5$	$1.585 \pm 0.033\text{d}$	$1.155 \pm 0.089\text{de}$	$0.869 \pm 0.106\text{a}$	$0.484 \pm 0.053\text{a}$	$0.782 \pm 0.087\text{bc}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{10}$	$1.389 \pm 0.014\text{e}$	$1.612 \pm 0.088\text{b}$	$0.775 \pm 0.035\text{a}$	$0.175 \pm 0.035\text{de}$	$0.850 \pm 0.035\text{ab}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{20}$	$1.299 \pm 0.006\text{f}$	$1.979 \pm 0.019\text{a}$	$0.448 \pm 0.036\text{bc}$	$0.224 \pm 0.070\text{cde}$	$0.995 \pm 0.018\text{a}$

1) 不同小写字母表示同一个镉污染水平下不同沸石处理间、不加镉对照与某一镉污染水平间的差异显著性 ($P < 0.05$), 下同

表 2 土壤镉 FDC 与纳米沸石和普通沸石施用量之间的相关关系¹⁾

Table 2 Correlation coefficient (R) between the FDC of Cd fractions in the cabbage-cultivated soil and treatment of ordinary zeolite (OZ) and nano zeolite (NZ)

镉形态	$R(\text{Cd}_1)$		$R(\text{Cd}_5)$	
	OZ	NZ	OZ	NZ
EX-F	-0.904	-0.864	-0.963 *	-0.834
CAB-F	-0.935	0.977 *	0.408	0.942
FMO-F	0.972 *	0.996 * *	0.965 *	-0.027
OM-F	0.878	-0.061	0.874	-0.149
RES-F	0.708	0.051	-0.566	0.980 *

1) * 表示相关水平 $P < 0.05$, * * 表示相关水平 $P < 0.01$, 下同

2.3 盆栽试验土壤 pH

盆栽试验土壤 pH 见图 2. 当土壤镉水平一定时, 土壤 pH 在不同纳米沸石和普通沸石处理间达到显著差异 ($P < 0.05$). 自然对照 ($\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$) 土壤 pH 值为 4.97, 加镉对照 $\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$ 和 $\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$ 土壤 pH 有所下降, pH 值分别为 4.94 和 4.67. 施用沸石显著增加了土壤 pH, 且纳米沸石对土壤 pH 的增加幅度大于普通沸石. 在 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 水平中, 添加普通沸石使土壤 pH 值分别增加至

5.03 ~ 5.78 和 4.96 ~ 5.97, 而纳米沸石处理土壤 pH 值显著高于普通沸石处理 ($P < 0.05$), 添加纳米沸石使土壤 pH 分别增至 5.85 ~ 7.19 和 6.23 ~ 7.21. 此外, 在 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 镉水平土壤中, 土壤 pH 值随沸石施用量的增加具有相同的变化趋势, 但普通沸石处理和纳米沸石处理对土壤 pH 的变化趋势影响不同, 土壤 pH 值随纳米沸石用量的增加而增加, 随普通沸石用量的增加则表现为先减后增的变化.

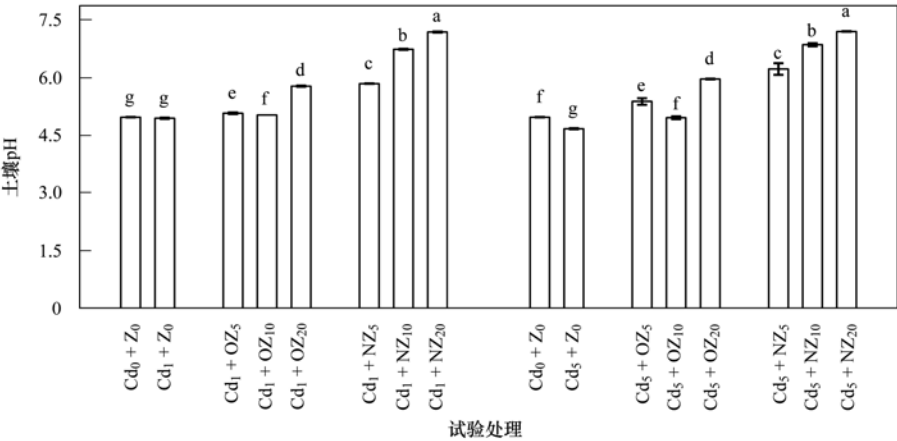


图2 不同处理土壤 pH
Fig. 2 pH of soil in different treatments

在 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 污染土壤中,土壤 pH 与可交换态镉呈显著负相关($R = -0.821$; $P < 0.05$),与碳酸盐态($R = 0.795$; $P < 0.05$)和铁锰氧化态($R = 0.852$; $P < 0.05$)呈显著正相关;在 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 污染土壤中,土壤 pH 也与可交换态镉呈显著负相关($R = -0.960$; $P < 0.051$),与碳酸盐态($R = 0.725$)和铁锰氧化态($R = 0.620$)呈正相关,但相关水平不显著(表3).

表3 土壤 pH 与土壤各形态镉 FDC 间的相关关系

Table 3 Correlation coefficient (R) between pH and the FDC of Cd fractions of cabbage-cultivated soil

镉形态	pH	
	Cd ₁	Cd ₅
EX-F	-0.821 *	-0.960 **
CAB-F	0.795 *	0.725
FMO-F	0.852 *	0.326
OM-F	0.060	0.059
RES-F	-0.232	0.620

2.4 大白菜生物量

各处理大白菜生物量见图3. 大白菜收获后,自然对照($\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$)大白菜地上部、根部及总植株生物量分别为 0.911 、 0.091 和 $1.002\text{ g}\cdot\text{pot}^{-1}$. 添加镉($1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)抑制了大白菜根部的生长,但 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 镉处理对大白菜地上部生长表现出一定的刺激作用. 如与自然对照($\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$)相比,加镉对照($\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$)大白菜地上部生物量增加了 20.5% ,从而使植株总生物量也增加了 18.4% . 而高镉($5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)处理抑制了大白菜的生长, $\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$ 处理大白菜根部和总植株生物量比 $\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$ 分别降低了 30.8% 和 1.2% . 此外,与 $\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$ 相比, $\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$ 处理地上部、根部以及总植株生物量也分别降低了 15.6% 、 28.4% 和 16.5% .

施用沸石($\leq 10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)促进了大白菜的生长,且纳米沸石对大白菜生长的促进效果优于普通沸石. 大白菜各部位生物量最大值均存在于纳米沸石处理中,生物量最低值均存在于普通沸石处理土壤中,除了 $\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{20}$ 根生物量最低(0.035 g)(图3). 总体而言, $5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 沸石用量对大白菜生长的促进作用最大,且以 $5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米沸石处理对生物量的增加最为明显. 与 $\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$ 相比, $\text{Cd}_1 + \text{NZ}_5$ 处理地上部、根和总植株生物量分别增加了 38.0% 、 20.5% 和 36.7% ; 与 $\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$ 相比, $\text{Cd}_5 + \text{NZ}_5$ 地上部、根部及植株总生物量分别增加了 79.8% 、 54.0% 和 78.2% . $5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米沸石处理使大白菜各部位生物量比 $5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 普通沸石处理增加了 $8.2\% \sim 47.0\%$. 但随着沸石用量的增加,大白菜生物量呈降低的变化趋势,除了在 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 污染土壤中,大白菜根生物量随普通沸石施用量的增加没有发生显著变化[图3(b)]. 沸石施用量为 $20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时大白菜生物量总是最低,但值得注意的是,当沸石用量为 $20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,普通沸石处理大白菜生物量比纳米沸石处理低,有的甚至低于自然对照. 例如,在 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 水平中, $20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 普通沸石处理地上部、根部和总植株生物量比 $\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$ 降低了 $3.3\% \sim 20.5\%$.

2.5 大白菜镉含量和镉积累量

各处理大白菜全镉含量和镉积累量见表4. 自然对照大白菜地上部和根部全镉含量仅为 $7.06\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5.69\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 镉积累量分别为 $6.430\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{pot}^{-1}$ 和 $0.521\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{pot}^{-1}$, 镉含量和镉积累量显著低于其他处理($P < 0.05$). 随土壤镉处理浓度的增加,全镉含量和镉积累量显著增加($P < 0.05$),随土

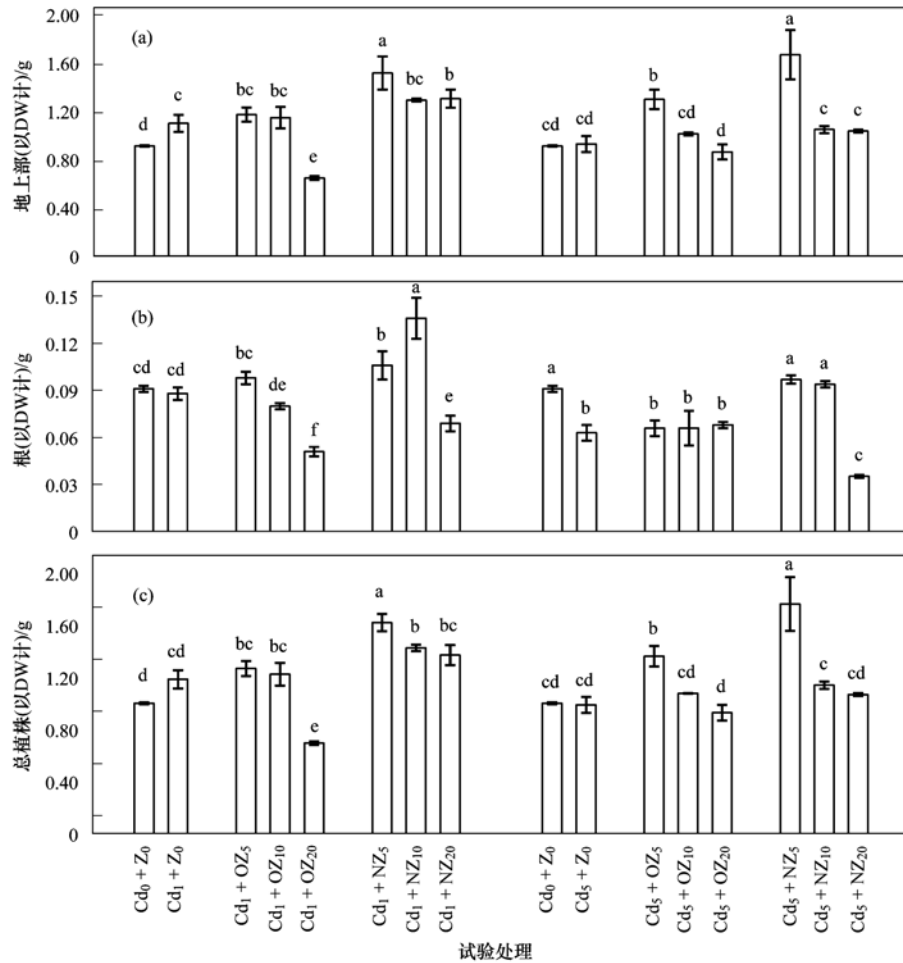


图 3 白菜地上部、根部及总植株的生物量

Fig. 3 Biomass of shoot, root and whole plant of cabbage

壤镉处理浓度的增加,全镉含量和镉积累量显著增加($P < 0.05$),Cd₁+Z₀和Cd₅+Z₀大白菜镉含量分别增至31.097~36.070 mg·kg⁻¹和77.102~120.240 mg·kg⁻¹,镉积累量分别增至2.732~42.325 μg·pot⁻¹和7.619~79.087 μg·pot⁻¹.从表4还可以看出,大白菜镉含量和镉积累量在沸石施用量间、纳米沸石和普通沸石处理间的差异达到显著水平($P < 0.05$).绝大多数情况下,施用纳米沸石和普通沸石显著降低了大白菜镉含量和镉积累量,且降低幅度随沸石施用量的增加而增加.在1 mg·kg⁻¹镉污染水平土壤中,施用5、10和20 g·kg⁻¹纳米沸石分别使大白菜各部位镉含量比对照降低了26.6%~35.9%、60.5%~70.4%和73.3%~75.0%,同时比对应普通沸石处理大白菜各部位镉含量降低了27.4%~35.3%、52.4%~60.0%和46.1%~64.6%;在5 mg·kg⁻¹镉污染水平土壤中,施用5、10和20 g·kg⁻¹纳米沸石分别使大白菜各部位镉含量比对照降低了17.0%~39.3%、39.4%

~50.2%和52.4%~53.2%,同时比对应普通沸石处理大白菜各部位镉含量降低了10.5%~25.3%、31.0%~41.6%和19.8%~33.3%.由此也可以看出,高镉(5 mg·kg⁻¹)土壤中沸石对大白菜镉含量的降低幅度明显高于低镉(1 mg·kg⁻¹)土壤.但值得注意的是,Cd₅+OZ₁₀处理地上部镉含量(80.047 mg·kg⁻¹)显著高于Cd₅+Z₀对照,且在所有处理中最高.植株镉积累量大小与植株生物量和植株镉含量有直接的关系.与大白菜镉含量变化相同,沸石处理中大白菜镉积累量也随沸石用量的增加而显著降低,且纳米沸石处理镉积累量显著低于普通沸石施处理($P < 0.05$).但由于中低量(≤ 10 g·kg⁻¹)沸石处理另一方面也显著提高了大白菜生物量,故部分5或10 g·kg⁻¹沸石处理镉积累量高于加镉对照.例如,Cd₁+OZ₅处理大白菜各部位镉积累量比Cd₁+Z₀高出了5.5%~12.5%,Cd₅+OZ₅、Cd₅+OZ₁₀和Cd₅+NZ₅大白菜地上部镉积累量分别比Cd₅+Z₀增加了29.7%、13.3%和49.2%,总镉积累量也

分别增加了 25.6%、9.8% 和 44.0%。

大白菜镉含量随沸石用量的增加而降低的变化趋势与土壤可交换态镉相同,由表 5 可见,大白菜地上部和根部镉含量与土壤可交换态镉 FDC 之间均存在极显著的正相关关系 (R 为 0.932、0.879、

0.890、0.989; $P < 0.01$)。大白菜地上部和地下部镉含量与土壤碳酸盐结合态和铁锰氧化态镉 FDC 也存在负相关关系,且在 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 污染土壤中,铁锰氧化态与大白菜镉含量的负相关关系均达到 0.01 的极显著水平。

表 4 白菜镉含量和镉积累量

试验处理	Cd 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		Cd 积累量/ $\mu\text{g}\cdot\text{pot}^{-1}$		
	地上部	根	地上部	根	总植株
$\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$	$7.060 \pm 0.945\text{g}$	$5.694 \pm 0.134\text{f}$	$6.430 \pm 0.861\text{g}$	$0.521 \pm 0.012\text{g}$	$6.951 \pm 0.849\text{g}$
$\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$	$36.070 \pm 0.028\text{a}$	$31.079 \pm 0.028\text{a}$	$39.594 \pm 0.031\text{b}$	$2.732 \pm 0.003\text{b}$	$42.325 \pm 0.034\text{b}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_5$	$35.695 \pm 0.143\text{a}$	$31.401 \pm 0.141\text{a}$	$41.792 \pm 0.167\text{a}$	$3.081 \pm 0.014\text{a}$	$44.873 \pm 0.181\text{a}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{10}$	$26.723 \pm 0.017\text{b}$	$25.760 \pm 1.093\text{b}$	$30.607 \pm 0.019\text{d}$	$2.054 \pm 0.087\text{d}$	$32.661 \pm 0.068\text{d}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{20}$	$16.738 \pm 0.367\text{d}$	$23.438 \pm 0.475\text{c}$	$10.818 \pm 0.237\text{f}$	$1.186 \pm 0.024\text{f}$	$12.004 \pm 0.261\text{f}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_5$	$23.112 \pm 0.124\text{c}$	$22.803 \pm 0.059\text{c}$	$35.020 \pm 0.019\text{c}$	$2.424 \pm 0.006\text{c}$	$37.444 \pm 0.195\text{c}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{10}$	$10.691 \pm 0.849\text{e}$	$12.269 \pm 0.434\text{d}$	$13.802 \pm 1.095\text{e}$	$1.674 \pm 0.059\text{e}$	$15.476 \pm 1.155\text{e}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{20}$	$9.015 \pm 0.091\text{f}$	$8.290 \pm 0.974\text{e}$	$11.749 \pm 0.119\text{f}$	$0.572 \pm 0.067\text{g}$	$12.320 \pm 0.186\text{f}$
$\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$	$7.060 \pm 0.945\text{h}$	$5.694 \pm 0.134\text{g}$	$6.430 \pm 0.861\text{h}$	$0.521 \pm 0.012\text{h}$	$6.951 \pm 0.849\text{h}$
$\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$	$77.102 \pm 0.001\text{b}$	$120.240 \pm 1.525\text{a}$	$71.468 \pm 0.001\text{d}$	$7.619 \pm 0.097\text{a}$	$79.087 \pm 0.095\text{d}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_5$	$71.513 \pm 0.250\text{c}$	$97.732 \pm 0.386\text{b}$	$92.733 \pm 0.325\text{b}$	$6.492 \pm 0.026\text{c}$	$99.225 \pm 0.299\text{b}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{10}$	$80.047 \pm 0.004\text{a}$	$86.763 \pm 0.757\text{c}$	$81.021 \pm 0.004\text{c}$	$5.719 \pm 0.050\text{d}$	$86.740 \pm 0.054\text{c}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{20}$	$54.098 \pm 0.265\text{e}$	$71.425 \pm 0.297\text{d}$	$46.659 \pm 0.229\text{f}$	$4.891 \pm 0.020\text{f}$	$51.549 \pm 0.249\text{f}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_5$	$64.003 \pm 0.768\text{d}$	$73.03 \pm 0.581\text{d}$	$106.688 \pm 1.280\text{a}$	$7.091 \pm 0.056\text{b}$	$113.779 \pm 1.224\text{a}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{10}$	$46.732 \pm 0.643\text{f}$	$59.872 \pm 1.342\text{e}$	$48.895 \pm 0.673\text{e}$	$5.623 \pm 0.126\text{e}$	$54.518 \pm 0.547\text{e}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{20}$	$36.085 \pm 0.479\text{g}$	$57.288 \pm 0.552\text{f}$	$37.309 \pm 0.495\text{g}$	$2.017 \pm 0.019\text{g}$	$39.326 \pm 0.515\text{g}$

表 5 土壤各形态镉 FDC 与白菜地上部或地下部镉含量间的相关关系

镉形态	$R(\text{Cd}_1)$		$R(\text{Cd}_5)$	
	地上部	根	地上部	根
EX-F	0.932 **	0.879 **	0.890 **	0.989 **
CAB-F	-0.565	-0.789 *	-0.778 *	-0.669
FMO-F	-0.910 **	-0.885 **	-0.215	-0.534
OM-F	-0.332	-0.143	0.094	-0.199
RES-F	0.056	0.246	-0.613	-0.318

3 讨论

本研究通过室内培养试验研究了不同污染水平土壤中各形态镉随时间的变化情况,并通过盆栽试验进一步研究了沸石施用对土壤镉形态和作物镉吸收的影响.室内培养试验表明,施用纳米沸石和普通沸石均有效降低了土壤可交换态镉含量,且随着沸石施用量的增加呈下降趋势.这与王秀丽等^[22]的研究结果相一致.随着土壤镉污染水平的增加,土壤各形态镉含量也明显增加,各形态镉 FDC 没有表现出相应的变化规律,但镉 FDC 随沸石施用量的增加而降低.这与 Yang 等^[8]的研究有所不同,该研究中土壤可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态镉含量在随土壤镉污染水平增加的同时,可交换态和

碳酸盐结合态镉 FDC 也明显增加.土壤有一定的自净能力,其自身含有的矿物质、有机质和土壤胶体等物质对镉有一定的吸附能力.培养试验也发现,经过 3 周的平衡后,镉在土壤中的有效性有所降低,1、5、10 和 15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 水平土壤可交换态镉 FDC 依次为 72.0%、84.7%、86.2% 和 88.0%.但镉在土壤中仍具有很高的活性,这是由于试验中土壤镉是以活性最高的镉溶液形式加入,自然条件下土壤镉由活性态向非活性态的转化较为缓慢,且外源添加的镉浓度越高,转化进程会越慢^[23].施用沸石后,在培养 0~4 d、7~21 d 和 28 d,土壤中镉形态发生了重新分配.在培养 0~4 d,土壤镉形态分布进程较快,土壤镉主要由可交换态向碳酸盐结合态转化,表现为在培养第 4 d 可交换态镉显著减少,

碳酸盐结合态显著增加成为土壤镉的主要存在形态. 在培养 7~21 d, 土壤镉形态再分配进程较慢. 此期间可交换态镉先增加后趋于平缓, 残渣态则先增后减, 有机结合态轻微增加. 沸石对低水平镉 ($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd) 污染的修复效果较为明显, 土壤中碳酸盐态、铁锰氧化态和残渣态镉是土壤镉的主要存在形态, 而其它镉处理土壤中镉主要以可交换态存在. 在 28 d 的培养结束时, 可交换态镉 FDC 明显增加, 铁锰氧化态和残渣态略有降低. 表明土壤重金属镉形态在培养第 28 d 仍有变化, 土壤镉形态分配未达到平衡.

本研究结果与 Lu 等^[23]的研究报道相类似, 该研究以黏土、砂土和壤土这 3 种土壤为研究对象, 外源添加重金属使土壤 Cd 的污染水平为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cu、Zn 和 Pb 均为 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 于室内培养 8 周, 研究培养第 3 h、3 d、8 周时土壤重金属形态随时间的变化情况, 结果发现, 在培养过程中, 重金属 Cd、Cu、Zn 和 Pb 形态在培养前 3 h、3 h~3 d、3 d~3 周时均发生了重新分配, 且越往后形态分配进程越慢, 经过 8 周的培养后, 3 种土壤重金属 Cd、Cu、Zn 和 Pb 主要以可交换态形式存在, 且在培养 8 周时, 重金属形态变化均未达到平衡, 研究还指出, 造成土壤可交换态重金属含量较高的原因是, 在高污染水平的土壤中重金属由活性态(可交换态)向铁锰氧化态和有机态等非活性态转化的速度较缓慢, 加上土壤含水量较低不利重金属在土壤中的迁移和转化. 李明遥等^[16]和王秀丽等^[22]的研究也表明, 施用沸石可有效降低土壤可交换态镉含量, 但分别经沸石处理 50 d 和 60 d 后, 土壤中有效态镉含量较对照显著降低, 但土壤镉主要以可交换态存在. Lim 等^[24]和 Mann 等^[25]的研究也发现, 重金属在土壤由可交换态向其他形态的转化较少, 在培养过程中有效态含量较高.

与培养试验结果一致, 盆栽试验中, 施用沸石显著降低了土壤可交换态镉含量, 但各处理土壤镉也仍主要以可交换态(FDC 为 25.5%~49.3%)存在, 且镉污染浓度越高, 土壤中可交换态镉含量也越大. 而在不加镉的自然对照土壤中, 土壤镉主要以残渣态存(FDC 为 46.5%). 说明人为向土壤中添加镉引起了土壤中镉形态的重新分配. 土壤 pH 是影响土壤重金属有效性的重要因素, 通常土壤 pH 与土壤有效镉呈负相关关系^[17, 26]. 本研究也发现, 土壤 pH 与土壤可交换态镉 FDC 存在显著负相关关系($R = -0.821, P < 0.05$; $R = -0.955, P < 0.01$) (表

3), 施用沸石分别使 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 土壤 pH 增加了 0.09~2.25 和 0.29~2.54 个 pH 单位, 对应土壤可交换态镉含量分别降低了 15.2%~48.9% 和 14.3%~40.2%, 且沸石施用量越大, 土壤 pH 值越高, 土壤可交换态镉含量降幅越大. 这与 Li 等^[18]、王秀丽等^[22]和 Rebedea 等^[27, 28]的研究结果相类似. 而 $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{10}$ 处理土壤可交换态镉含量 ($1.863 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 之所以高于 $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_5$ ($1.821 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{20}$ ($1.623 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 也主要是因为该处理土壤 pH (4.96) 显著低于 $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_5$ (5.38) 和 $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{20}$ (5.97). 至于两个镉污染水平土壤中 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 普通沸石处理土壤 pH 值均反而显著低于 $5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其原因有待进一步研究. 施用沸石在提高土壤 pH 及降低可交换态镉的同时, 总体上也增加了碳酸盐态、铁锰氧化态、有机态及残渣态镉含量^[22]. 由表 3 还看出, 沸石施用量与可交换态镉 FDC 存在明显的负相关关系, 大多情况下与碳酸盐态、铁锰氧化态及残渣态镉 FDC 呈正相关关系. 说明施用纳米沸石和普通沸石可促进土壤中镉由生物有效态(可交换态)向非生物有效态(碳酸盐态、铁锰氧化态、有机态及残渣态镉)转化, 有效钝化了土壤中的镉. 纳米沸石和普通沸石对土壤镉钝化作用的可能机制是沸石特殊的铝硅酸盐网状结构对重金属的吸附固定和沸石对土壤 pH 值的提高^[14, 16, 29]. 沸石具有很大的比表面积和阳离子交换量, 因而有很强的吸附性能和交换性能, 施入土壤中可吸附固定大量的重金属离子, 且吸附量随着 pH 值的增加而增加, 而纳米沸石由于具有更大的比表面积和阳离子交换量, 因而其对重金属的吸附能力比普通沸石强; 另一方面, 沸石本身含有 Fe、Al、Mg、Mn 等元素, 施入沸石提高土壤 pH 可使土壤中 CdOH^+ 与吸附点位的亲和力增强, 促使重金属离子和铁锰氧化物及碳酸盐的结合及土壤有机质等对重金属离子的吸附, 从而促使重金属由可交换态向其它形态转化^[26, 30]. 但值得注意的是, 沸石施入土壤中并未降低土壤中的重金属总量, 只是改变了重金属在土壤中的赋存形态, 暂时性地降低了重金属的有效态含量, 当环境条件变化时, 重金属在土壤中的存在形态也可能会发生变化甚至使其生物有效性变得更高^[31]. 因此, 增强沸石对重金属的吸附固定并使重金属形态保持长期稳定性对重金属修复意义重大, 而关于沸石等修复剂对土壤重金属钝化效果的长期作用还有待深入研究.

土壤可交换态镉含量是影响植物镉吸收的一个

重要因素。许多研究表明^[8, 30, 32], 土壤可交换态镉含量与植物镉含量呈正相关关系。本研究也发现, 大白菜地上部和根部镉含量与土壤可交换态镉 FDC 存在显著正相关(表 5), 随着沸石施用量的增加, 土壤可交换态镉含量和大白菜各部位镉含量呈下降趋势, 中低量($\leq 10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)的沸石处理促进了大白菜的生长。沸石对大白菜镉含量的降低首先是由于沸石提高了土壤 pH 值, 从而使土壤可交换态镉含量降低, 最终降低了大白菜对镉的吸收。而对于不加沸石的 $\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$ 处理, 在大白菜移栽 20 d 之后, 叶片表现出黄化的镉中毒现象, 且白菜根部生物量显著降低。这与 Yang 等^[8]的研究结果相类似。Ding 等^[33]的研究也发现, 低浓度 Cd ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 对水稻幼苗根生长有刺激作用并提高了根部生物量, 而高浓度镉($12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)抑制了水稻幼苗根部和地上部的生长, 甚至在受镉胁迫 14 d 后, $\text{Cd}_{12} + \text{Se}_{0.8}$ 处理水稻幼苗中毒死亡。而值得注意的是, 大白菜移栽 20 d 正好是沸石施用第 25 d, 结合室内培养试验可知, 此时大白菜出现镉中毒症状是由于土壤可交换态镉含量大幅度增加所致。但本研究也发现, 低镉 ($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 处理对大白菜生长还有一定的刺激作用, 表现为大白菜地上部及总植株生物量均高于不加镉的对照。

施用沸石增加了大白菜生物量, 但随着沸石施用量的增加, 大白菜生物量呈下降趋势。低用量 ($5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的纳米沸石对大白菜生长促进作用最突出, 与对照 $\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$ 和 $\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$ 相比, $\text{Cd}_1 + \text{NZ}_5$ 和 $\text{Cd}_5 + \text{NZ}_5$ 处理大白菜生物量分别增加了 20.5% ~ 38.0% 和 54.0% ~ 79.8%。当沸石施用量高至 $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 大白菜生长开始受到抑制, 其中普通沸石的抑制作用最为明显, $\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{20}$ 处理大白菜各部位生物量甚至比对照减少了 29.1% ~ 42.0%。Rebedea 等^[27, 28]的研究也表明, 土壤重金属可交换态含量和植株重金属吸收量随沸石施用量的增加而降低, 而植物生长的促进效果也表现为中低用量 (0.5% 和 1%) 优于高施用量 (5%)。中低用量的沸石处理可促进植物生长, 原因除了沸石可降低重金属对植株的毒害以外, 还可能是由于沸石本身也是一种良好的土壤改良剂, 施入土壤中可改善土壤的理化性质, 如增加土壤团聚体, 增强土壤对铵离子、钾离子等的吸附能力, 提高养分有效性等, 此外, 沸石本身也含有很多有益元素 (如 K、Ca、Mg、Si 等), 施入土壤中可提高土壤养分, 从而促进植物的生长。而当沸石施用量过高时, 土壤 pH 被大幅度提

升, 使土壤环境中可能存在局部 pH 偏高的情况, 从而对植物生长不利, 另一方面也可能是由于高施用量的沸石在更有效地吸收固定重金属的同时, 也过多地吸附了土壤中的养分, 使植物所需养分急剧减少, 从而对植物生长产生负面影响。因此, 当人们在评估沸石适宜施用量时, 不仅要考虑沸石对土壤重金属移动性和生物有效性的影响, 还应同时考虑沸石对植物生长的影响。但值得注意的是, 植物生物量及其镉含量与植物镉积累量存在因果关系, 在某些情况下过高的生物量也可能会因此促使植物吸收积累更多的镉而影响重金属修复效果。如 $5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 纳米沸石和普通沸石处理由于显著提高了大白菜生物量, 从而导致大白菜各部位镉积累量大多高于对照(表 4)。可喜的是, 与普通沸石相比, 相同施用量的纳米沸石在更显著地提高了大白菜生物量的同时, 也更显著地降低了土壤可交换态镉含量和大白菜镉含量及镉积累量。可见, 纳米沸石在重金属修复方面更具优势。

4 结论

(1) 室内培养试验中, 施用纳米沸石和普通沸石有效降低了土壤可交换态镉 FDC, 增加了铁锰氧化态镉 FDC。各处理土壤镉主要以可交换态存在。在培养结束 (28 d) 时土壤镉形态变化并未达到平衡。

(2) 盆栽试验中, 纳米沸石和普通沸石处理均显著降低了土壤可交换态镉含量, 增加了碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机态和残渣态镉含量, 以高量纳米沸石 ($20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 对可交换态镉的降低效果最好。低镉 ($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd) 土壤主要以可交换态 Cd 存在, 高镉 ($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd) 土壤主要以可交换态 Cd 和碳酸盐结合态 Cd 存在。

(3) 纳米沸石和普通沸石处理可显著降低大白菜镉含量及镉积累量, 以高量纳米沸石 ($20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的降低效果最优。中低施用量沸石处理 ($\leq 10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 明显促进了大白菜生长, 而高量的沸石处理 ($20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 则对大白菜生长有抑制作用。两种沸石对土壤镉的修复效果以纳米沸石优于普通沸石。

参考文献:

- [1] Wang X, Liang C H, Yin Y. Distribution and transformation of cadmium formations amended with serpentine and lime in contaminated meadow soil[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(7): 1531-1537.
- [2] Garau G, Castaldi P, Santona L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable

- heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil[J]. *Geoderma*, 2007, **142**(1-2): 47-57.
- [3] Liu W, Yang Y S, Li P J, *et al.* Risk assessment of cadmium-contaminated soil on plant DNA damage using RAPD and physiological indices[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(2-3): 878-883.
- [4] Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, *et al.* Assessment of sepiolite for immobilization of cadmium-contaminated soils[J]. *Geoderma*, 2013, **193-194**: 149-155.
- [5] Jolly Y N, Islam A, Akbar S. Transfer of metals from soil to vegetables and possible health risk assessment[J]. *SpringerPlus*, 2013, **2**(1): 385-385.
- [6] Liu X M, Song Q J, Tang Y, *et al.* Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system; a multi-medium analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **463-464**: 530-540.
- [7] Wagner G J. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health[J]. *Advances in Agronomy*, 1993, **51**: 173-212.
- [8] Yang Y M, Nan Z R, Zhao Z J, *et al.* Bioaccumulation and translocation of cadmium in cole (*Brassica campestris* L.) and celery (*Apium graveolens*) grown in the polluted oasis soil, Northwest of China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, **23**(8): 1368-1374.
- [9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [10] Silveira M L, Alleoni L R F, O'Connor G A, *et al.* Heavy metal sequential extraction methods—a modification for tropical soils[J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(11): 1929-1938.
- [11] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. *应用生态学报*, 2009, **20**(5): 1214-1222.
- [12] Shin W S, Kang K, Kim Y K. Adsorption characteristics of multi-metal ions by red mud, zeolite, limestone, and oyster shell[J]. *Environmental Engineering Research*, 2014, **19**(1): 15-22.
- [13] Merrikhpour H, Jalali M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2013, **15**(2): 303-316.
- [14] Shi W Y, Shao H B, Li H, *et al.* Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(1): 1-6.
- [15] 金兰淑, 佟亚欧, 林国林, 等. 4A 沸石对土壤铅浓度及形态的影响[J]. *水土保持学报*, 2010, **24**(6): 177-180.
- [16] 李明遥, 张妍, 杜立宇, 等. 生物炭与沸石混施对土壤 Cd 形态转化的影响[J]. *水土保持学报*, 2014, **28**(3): 248-252.
- [17] 谢飞, 梁成华, 孟庆欢, 等. 添加天然沸石和石灰对土壤镉形态转化的影响[J]. *环境工程学报*, 2014, **8**(8): 3504-3510.
- [18] Li H, Shi W Y, Shao H B, *et al.* The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 1106-1111.
- [19] 刘秀珍, 赵兴杰, 马志宏. 膨润土和沸石在镉污染土壤治理中的应用[J]. *水土保持学报*, 2007, **21**(6): 83-85, 91.
- [20] Ma Q Y, Traina S J, Logan T J, *et al.* In situ lead immobilization by apatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(9): 1803-1810.
- [21] Liu X M, Li H, Li R, *et al.* Combined determination of surface properties of nano-colloidal particles through ion selective electrodes with potentiometer[J]. *Analyst*, 2013, **138**(4): 1122-1129.
- [22] 王秀丽, 梁成华, 马子惠, 等. 施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响[J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1437-1444.
- [23] Lu A X, Zhang S Z, Shan X Q. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils[J]. *Geoderma*, 2005, **125**(3-4): 225-234.
- [24] Lim T T, Tay J H, Teh C I. Contamination time effect on lead and cadmium fractionation in a tropical coastal clay[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, **31**(3): 806-812.
- [25] Mann S S, Ritchie G S P. Changes in the forms of cadmium with time in some western Australian soils[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1994, **32**(2): 241-250.
- [26] Kashem M A, Kawai S, Kikuchi N, *et al.* Effect of lherzolite on chemical fractions of Cd and Zn and their uptake by plants in contaminated soil[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2010, **207**(1-4): 241-251.
- [27] Rebedea I. An investigation into the use of synthetic zeolites for in situ contaminated land remediation[D]. United Kingdom: Liverpool John Moores University, 1997.
- [28] Rebedea I, Lepp N W. The use of synthetic zeolites to reduce plant metal uptake and phytotoxicity in two polluted soils[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 1995, **16**: 81-88.
- [29] Abbaspour A, Golchin A. Immobilization of heavy metals in a contaminated soil in Iran using di-ammonium phosphate, vermicompost and zeolite[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, **63**(5): 935-943.
- [30] Lombi E, Zhao F J, Zhang G Y, *et al.* In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2002, **118**(3): 435-443.
- [31] 徐露露, 马友华, 马铁铮, 等. 钝化剂对土壤重金属污染修复研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2013, **30**(6): 25-29.
- [32] Castaldi P, Santona L, Melis P. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth[J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(3): 365-371.
- [33] Ding Y Z, Feng R W, Wang R G, *et al.* A dual effect of Se on Cd toxicity: evidence from plant growth, root morphology and responses of the antioxidative systems of paddy rice[J]. *Plant and Soil*, 2014, **375**(1-2): 289-301.

CONTENTS

Characterization of Water-soluble Ions in PM _{2.5} of Beijing During 2014 APEC	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4325)
PM _{2.5} Background Concentration at Different Directions in Beijing in 2013	LI Yun-ting, CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4331)
Comparative Analysis on the Improvement of Air Quality in Beijing During APEC	LI Wen-tao, GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, <i>et al.</i> (4340)
Weekend Effect in Distributions of Particulate Matters, Main Gas Pollutants and Aerosol Size in Spring of Jiaxing	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (4348)
Influence of Burning Fireworks on Air Quality During the Spring Festival in the Pearl River Delta	ZHAO Wei, FAN Shao-jia, XIE Wen-zhang, <i>et al.</i> (4358)
Characteristic of Mercury Emissions and Mass Balance of the Typical Iron and Steel Industry	ZHANG Ya-hui, ZHANG Cheng, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4366)
Magnetic Response of Dust-loaded Leaves in Parks of Shanghai to Atmospheric Heavy Metal Pollution	LIU Fei, CHU Hui-min, ZHENG Xiang-min (4374)
Characteristics and Resources of Fly Ash Particles in the Snowpack of Jinfo Mountain, Chongqing	YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, JING Wei-li, <i>et al.</i> (4381)
Removal of Mixed Waste Gases by a Biotrickling Filter Packed with a Novel Combined Packing Material	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4389)
Low-Concentration CO ₂ Adsorption on Polyaniline/Zelite Y Composites	LIU Feng-ling, LU Xia, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4396)
Chemical Characteristics of Atmospheric Wet Deposition in Winter and Its Forestry Canopy Interception Mechanism in Red Soil Hilly Area	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4403)
Dynamic Characteristics of Base Cations During Wet Deposition in Evergreen Broad-leaf Forest Ecosystem	AN Si-wei, SUN Tao, MA Ming, <i>et al.</i> (4414)
Estimation of Diffuse Attenuation Coefficient of Photosynthetically Active Radiation in Xin'anjiang Reservoir Based on Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i> (4420)
Spatial Distribution of Stable Isotopes in Particle Organic Matters and Sediments from Baishi Reservoirs	GUO Kai, ZHAO Wen, WANG Shan, <i>et al.</i> (4430)
Response of Phytoplankton Functional Groups to Eutrophication in Summer at Xiaoguan Reservoir	LI Lei, LI Qiu-hua, JIAO Shu-lin, <i>et al.</i> (4436)
Environmental Effect of Substrate Amelioration on Lake; Effects on <i>Phragmites communis</i> Growth and Photosynthetic Fluorescence Characteristics	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, <i>et al.</i> (4444)
Variation Characteristics of Cave Water Hydrogeochemistry in Naduo Cave of Guizhou and Its Implications for Environment Research	SHEN Wei, WANG Jian-li, WANG Jia-lu, <i>et al.</i> (4455)
Response Mechanism of Trace Metals in the Bishuiyan Subterranean River to the Rainfall and Their Source Analysis	ZOU Yan-e, JIANG Ping-ping, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4464)
Residue Concentration and Distribution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Surface Water from Qiantang River in Hangzhou Section	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> (4471)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Surface Sediments from Middle Reaches of the Yangtze River	TIAN Qi-chang, TANG Hong-bo, XIA Dan, <i>et al.</i> (4479)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Urban Surface Water Sediments from Yongkang	QI Peng, YU Shu-quan, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4486)
Effects of Citric Acid on Activation and Methylation of Mercury in the Soils of Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	QIN Cai-qing, LIANG Li, YOU Rui, <i>et al.</i> (4494)
Impacts of Microorganisms on Degradation and Release Characteristics of Organic Phosphorus in Lake Sediments During Freezing Season	ZUO Le, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (4501)
Sedimentary Phosphorus Forms Under Disturbances and Algae in Taihu Lake	CHEN Jun, LI Da-peng, ZHU Pei-ying, <i>et al.</i> (4509)
Interception Effect of Vegetated Drainage Ditch on Nitrogen and Phosphorus from Drainage Ditches	ZHANG Shu-nan, XIAO Run-lin, LIU Feng, <i>et al.</i> (4516)
Removal of Phosphate by Calcite in Open-System	LI Zhen-xuan, DIAO Jia-yong, HUANG Li-dong, <i>et al.</i> (4523)
Adsorption of Cu on Core-shell Structured Magnetic Particles: Relationship Between Adsorption Performance and Surface Properties	LI Qiu-mei, CHEN Jing, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4531)
Shortcut Nitrosation-Denitrifying Phosphorus Removal Based on High-quality Carbon Source in Combined Process of CAMBR	CHENG Ji-hui, WU Peng, CHENG Chao-yang, <i>et al.</i> (4539)
Simultaneous Biotransformation of Ammonium and Nitrate via Zero-Valent Iron on Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4546)
Health Risk Assessment of Drinking Water Quality in Tianjin Based on GIS	FU Gang, ZENG Qiang, ZHAO Liang, <i>et al.</i> (4553)
Endotoxin Contamination and Correlation with Other Water Quality Parameters of Groundwater from Self-Contained Wells in Beijing	ZHANG Can, LIU Wen-jun, AO Lu, <i>et al.</i> (4561)
Internal Exposure Levels of PAHs of Primary School Students in Guangzhou	SU Hui, ZHAO Bo, ZHANG Su-kun, <i>et al.</i> (4567)
Construction of Three-Dimensional Isobologram for Ternary Pollutant Mixtures	LIU Xue, LIU Shu-shen, LIU Hai-ling (4574)
Aging Law of PAHs in Contaminated Soil and Their Enrichment in Earthworms Characterized by Chemical Extraction Techniques	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (4582)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Larch Plantation of North China at Different Sampling Scales	YAN Jun-xia, LIANG Ya-nan, LI Hong-jian, <i>et al.</i> (4591)
Mapping Critical Loads of Heavy Metals for Soil Based on Different Environmental Effects	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (4600)
Stabilization Treatment of Pb and Zn in Contaminated Soils and Mechanism Studies	XIE Wei-qiang, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (4609)
Effects of ZnO Nanoparticles, ZnSO ₄ and Arbuscular Mycorrhizal Fungus on the Growth of Maize	LI Shuai, LIU Xue-qin, WANG Fa-yuan, <i>et al.</i> (4615)
Occurrence Characteristics of Pyrene and Arsenate and Their Interaction in <i>Pteris vittata</i> L.	ZHANG Yu-xiu, MA Xu, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (4623)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Its Uptake by Cabbage	XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, XIE Wen-wen, <i>et al.</i> (4630)
Effect of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhizal on Cd Absorption by Varieties of Tomatoes and Cadmium Forms in Soil	CHEN Yong-qin, JIANG Ling, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4642)
Degradation of Steroidal Hormones by Salt-tolerant <i>Altererythrobacter</i> Strain MH-B5; Degradation Characteristics, Metabolites and Its Immobilization	MA Cong, QIN Dan, SUN Qian, <i>et al.</i> (4651)
Distribution and Diversity of Ammonium-oxidizing Archaea and Ammonium-oxidizing Bacteria in Surface Sediments of Oujiang River	LI Hu, HUANG Fu-yi, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4659)
Effects of Different Altitudes on Soil Microbial PLFA and Enzyme Activity in Two Kinds of Forests	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, MAO Qiao-zhi, <i>et al.</i> (4667)
Effects of Cultivation Soil Properties on the Transport of Genetically Engineered Microorganism in Huabei Plain	ZHANG Jing, LIU Ping, LIU Chun, <i>et al.</i> (4676)
Assessment of Emission and Co-Reduction of PCDD/Fs and PCNs in the Secondary Copper Production Sector	TIAN Ya-jing, JIANG Chen, WU Guang-long, <i>et al.</i> (4682)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年12月15日 第36卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 12 Dec. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊