

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第10期

Vol.37 No.10

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

北京地区空气重污染下雾凇和偏东风对 PM _{2.5} 清除作用	孙兆彬, 廖晓农, 王占山, 李梓铭, 赵秀娟, 花丛 (3679)
降雨对不同粒径气溶胶粒子碰撞清除能力	董群, 赵普生, 陈一娜 (3686)
北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评价	刘丹, 解强, 张鑫, 王海林, 闫志勇, 杨宏伟, 郝郑平 (3693)
浙江省制鞋行业挥发性有机物污染特征及其排放系数	徐志荣, 姚轶, 蔡卫丹, 李嫣, 许明珠, 王浙明 (3702)
2014 年 APEC 期间北京市 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 氧化性损伤能力研究	郭茜, 邵龙义, 王文华, 侯聪, 赵承美, 幸娇萍, 马施民 (3708)
武汉市洪山区夏季 PM _{2.5} 浓度、水溶性离子与 PAHs 成分特征及来源分析	孙焰, 祁士华, 张莉, 邢新丽, 杨丹, 胡天鹏, 瞿程凯 (3714)
基于快速聚类方法分析常州市区 PM _{2.5} 的统计特性	王振, 余益军, 徐圆青, 李艳萍, 夏京, 殷磊 (3723)
PM _{2.5} 在线水溶性离子与滤膜采集-实验室检测的比对分析	杨懂艳, 刘保献, 石爱军, 张大伟, 丁萌萌, 周健楠, 富佳明, 景宽 (3730)
树木模拟燃烧排放烟尘中水溶性离子的组成	刘刚, 黄柯, 李久海, 徐慧 (3737)
轻型汽油车排放颗粒物数浓度和粒径分布特征	樊筱筱, 蒋靖坤, 张强, 李振华, 何立强, 吴烨, 胡京南, 郝吉明 (3743)
基于台架测试的我国船用柴油机废气排放因子	邢辉, 段树林, 黄连忠, 韩志涛, 刘勤安 (3750)
西安城区地表灰尘中邻苯二甲酸酯分布、来源及人群暴露	张文娟, 王利军, 王丽, 史兴民, 卢新卫 (3758)
生活垃圾焚烧厂垃圾的汞含量与汞排放特征研究	段振亚, 苏海涛, 王凤阳, 李智坚, 李韶璞, 王书肖 (3766)
三峡库区消落带土壤中硫酸盐还原菌对汞甲基化作用的影响	陈瑞, 陈华, 王定勇, 向玉萍, 申鸿 (3774)
城市化进程对地下河中溶解态正构烷烃来源的影响	廖昱, 孙玉川, 沈立成, 梁作兵, 王尊波 (3781)
基于 PMF 模型的长江流域水体中多环芳烃来源解析及生态风险评价	王成龙, 邹欣庆, 赵一飞, 李宝杰 (3789)
贡嘎山地区地表水化学特征及水环境质量评价	何晓丽, 吴艳宏, 周俊, 邝海健 (3798)
多元数理统计法研究太子河本溪城市段水体 DOM 紫外光谱特征	钱锋, 吴婕, 于会彬, 宋永会, 张美, 孔令昊, 何孟常 (3806)
地下水中溶解性有机物的垂直分布特征及成因	何小松, 张慧, 黄彩红, 李敏, 高如泰, 李丹, 席北斗 (3813)
昆明市不同功能区排水管道沉积物性质	常海东, 金鹏康, 付博文, 李雪兵, 贾锐珂 (3821)
滇池水生植物分布对沉积物间隙水磷浓度的影响	丁帅, 王圣瑞, 张蕊, 肖焱波, 焦立新, 李乐, 王忠诚, 尹诗诗 (3828)
紫色母岩覆盖层控制底泥磷释放的效果及机制	黄雪娇, 石纹豪, 倪九派, 李振轮 (3835)
排水循环灌溉下稻田磷素时空分布特征	焦平金, 许迪, 朱建强, 于颖多 (3842)
快速高效去除微囊藻的 GO/QPEI 复合纳米材料	李洁, 肖琳 (3850)
一体式生物净化-沉淀池对微污染水体污染物的强化去除性能	王文东, 刘荟, 马翠, 韩雨, 常妮妮 (3858)
生物粉末活性炭-超滤组合工艺对微污染水源水中臭味物质的去除效能及其微生物特性	宣雍祺, 周丽, 邓慧萍, 蔡宙, 李大鹏, 刘刚 (3864)
聚硅酸对不同形态铝沉积行为的影响	赵园园, 张玥, 李素英, 石宝友, 李贵伟, 孙改清 (3870)
典型南方水源氨基酸浓度变化与去除	刘伟, 蔡广强, 卢小艳, 刘丽君, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (3877)
O ₃ /UV 降解含氮杂环化合物喹啉	陈傲蕾, 常凤民, 汪翠萍, 徐恒, 吴静, 左剑恶, 王凯军 (3884)
蒽醌-2-磺酸钠促进 <i>Klebsiella oxytoca</i> GS-4-08 脱色产氢机制与产能分析	胡金梅, 虞磊, 黄天寅 (3891)
2-丁烯醛生产废水中溶解性有机物的分级解析	孙秀梅, 宋广清, 席宏波, 周岳溪, 牛远方 (3899)
不同缺氧段硝酸盐氮浓度条件下连续流单污泥污水处理系统 PHA、TP 代谢	王晓玲, 员东丹, 白莉, 李紫棋, 余勇, 秦旭东, 张晓旭, 赵可 (3906)
长江口邻近海域沉积物中厌氧氨氧化细菌分布特征研究	付璐璐, 甄毓, 贺惠, 张玉, 米铁柱 (3914)
焦化废水活性污泥细菌菌群结构分析	蒙小俊, 李海波, 曹宏斌, 盛宇星 (3923)
黄土高原不同植被类型下土壤细菌群落特征研究	刘洋, 黄懿梅, 曾全超 (3931)
苯酚对活性污泥活性及微型动物群落结构的影响	胡小兵, 饶强, 唐素兰, 姜晶, 谢瑞桃, 郝文静, 钟梅英 (3939)
城市生活污水和生活垃圾渗滤液抗生素抗性基因污染的比较研究	黄福义, 李虎, 安新丽, 欧阳纬莹, 苏建强 (3949)
菌株 <i>Desulfovibrio</i> sp. CMX 的 DNRA 性能和影响因素	谢柄柯, 张玉, 王晓伟, 孙超越, 周集体 (3955)
生活污水灌溉对麦秸还田稻田氨挥发排放的影响	徐珊珊, 侯朋福, 范立慧, 薛利红, 杨林章, 王绍华, 李刚华 (3963)
模拟氮沉降对重庆缙云山马尾松林土壤呼吸和酶活性的季节性影响	曾清苹, 何丙辉, 李源, 夏力文, 杨龙龙, 邓雪梅, 李川 (3971)
生物炭添加和灌溉对温室番茄地土壤反硝化损失的影响	张文娟, 余冬立, Gamareldawla H. D. Agbna, 夏永秋 (3979)
土壤质地对自养固碳微生物及其同化碳的影响	王群艳, 吴小红, 祝贞科, 袁红朝, 隋方功, 葛体达, 吴金水 (3987)
土壤-作物系统中重金属元素吸收、迁移和积累过程模拟	施亚星, 吴绍华, 周生路, 王春辉, 陈浩 (3996)
组配改良剂对稻田系统 Pb、Cd 和 As 生物有效性的协同调控	王英杰, 邹佳玲, 杨文强, 周航, 廖柏寒 (4004)
几种有机物料对设施菜田土壤 Cd、Pb 生物有效性的影响	周贵宇, 姜慧敏, 杨俊诚, 张建峰, 张水勤, 梁雷 (4011)
蒙脱石对有机物料施入土壤磷形态和有效性的影响	宋贤威, 赵秀兰, 张进忠, 胡梦坤, 徐艳昭, 王明禹 (4020)
不同镉浓度及 pH 条件下纳米沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收的影响	秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟荪琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (4030)
黑麦草和牵牛花对铬耐受能力和积累效果的指标表征研究	董冰冰, 陈友媛, 惠红霞, 陆维佳, 杨秀卿, 刘逸凡 (4044)
挥发性甲基硅氧烷的体外代谢行为	黎敏丹, 郑国贸, 万伟, 胡建英 (4054)
中药渣与城市污泥好氧共堆肥的效能	宿程远, 郑鹏, 阮祁华, 覃菁菁, 卢宇翔, 李俊兵 (4062)
《环境科学》征订启事 (3827)	《环境科学》征稿简则 (4053)
信息 (3736, 3930, 4043)	

不同镉浓度及 pH 条件下纳米沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收的影响

秦余丽¹, 熊仕娟¹, 徐卫红^{1*}, 赵婉伊¹, 王卫中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. 武汉大学资源环境学院, 武汉 430079)

摘要: 采用室内培养试验研究了不同镉浓度(1、5、10 和 15 mg·kg⁻¹)及 pH 条件下(4、5、6、7 和 8)纳米沸石和普通沸石施用量(0、5、10 和 20 g·kg⁻¹)对土壤镉形态分布和 CEC 的影响, 并通过盆栽试验研究了纳米沸石和普通沸石施用量对大白菜生长、镉含量及积累量的影响。结果表明, 施用纳米沸石和普通沸石均显著降低了土壤可交换态镉(EX-F)含量和 FDC(即土壤中镉的某种形态占总镉的质量分数), 增加了碳酸盐结合态(CAB-F)、铁锰氧化态(FMO-F)、有机态(OM-F)和残渣态(RES-F)镉含量和 FDC。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 2.4%~10.7%, 各处理土壤镉主要以可交换态存在。土壤 pH 与土壤 EX-F 镉含量存在极显著的负相关关系($P < 0.01$), 与 FMO-F 和 OM-F 镉含量存在极显著的正相关($P < 0.01$)。土壤 CEC 与土壤 EX-F 镉含量均存在极显著负相关关系($P < 0.01$)。施用沸石使大白菜植株各部位干重较对照增加了 14.3%~131.4%, 地上部和根镉含量分别降低了 1.0%~75.0% 和 3.8%~53.2%。新晋菜三号各部位镉含量和镉积累量明显高于山东四号品种。与普通沸石相比, 纳米沸石显著提高大白菜生物量的同时, 也显著降低了大白菜镉含量及镉积累量。

关键词: 纳米沸石; 镉浓度; 土壤 pH; 土壤镉形态; 镉吸收; 大白菜

中图分类号: X171.5; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)10-4030-14 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2016.10.047

Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Uptake by Chinese Cabbage at Different Soil pH and Cadmium Levels

QIN Yu-li¹, XIONG Shi-juan¹, XU Wei-hong^{1*}, ZHAO Wan-yi¹, WANG Wei-zhong¹, 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. College 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 fraction distribution coefficient (FDC) of Cd and soil CEC at different soil pH (4, 5, 6, 7 and 8) when exposed to different cadmium(Cd) levels(1, 5, 10 and 15 mg·kg⁻¹), and pot experiment were carried out to investigate the effects of nano zeolite(NZ) and ordinary zeolite(OZ) on the growth, Cd concentration and Cd accumulation of Chinese cabbage. The results showed that nano zeolite and ordinary zeolite decreased the concentration and FDC of exchangeable Cd (EX-F), and increased the concentration and FDC of carbonate(CAB-F), Fe-Mn oxide(FMO-F), organic matter (OM-F) and residual fraction(RES-F) in incubation experiments. At the end of incubation, the FDC of soil exchangeable Cd decreased from 72.0%-88.0% to 2.4%-10.7%. The decreasing effect of zeolite on the concentration and FDC of exchangeable Cd (EX-F) increased with the increase of zeolite, and the decreasing effect of nano zeolite (NZ) was better than that of ordinary zeolite (OZ). During the culture of 28 d, the concentration of different Cd fractions in soil was in order of EX-F > RES-F > FMO-F > CAB-F > OM-F under different pH conditions. Exchangeable fraction Cd was the dominant fraction of Cd in soil during the whole incubation. Soil CEC had significant negative correlation with soil exchangeable Cd (EX-F) ($P < 0.01$), and significant positive correlation with the concentrations of Fe-Mn oxide (FMO-F) and organic matter (OM-F) in soil($P < 0.01$). Nano zeolite and ordinary zeolite effectively increased soil CEC, and soil CEC increased with the increase of the pH value of soil in the zeolite treatments. Significant negative correlation was found in soil pH with soil exchangeable Cd (EX-F) ($P < 0.01$). The dry weight of plant tissues in Chinese cabbage increased by 14.3%-131.4% in the presence of nano zeolite(NZ) and ordinary zeolite(OZ), and Cd concentration of shoot and root decreased by 1.0%-75.0% and 3.8%-53.2%, respectively. Higher concentration and accumulation of Cd were observed in XJC3 variety than those in SD 4 variety. Compared with ordinary zeolite (OZ), nano zeolite (NZ) was better in increasing the biomass of Chinese cabbage as well as decreasing accumulation of Cd in Chinese cabbage.

收稿日期: 2016-04-19; 修订日期: 2016-05-16

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项(Nycytx-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: 秦余丽(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染植物修复技术, E-mail: 18202306447@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xuwei_hong@163.com

Key words: nano zeolite; Cd level; soil pH; soil Cd fraction; Cd uptake; Chinese cabbage

镉(cadmium, Cd)是生物毒性最强的重金属之一。由于工业“三废”的排放、污水灌溉和农药化肥的使用等人类工农业生产活动的影响,重金属镉不断进入土壤,使我国土壤镉污染日趋严重。根据2014年环境保护部和国土资源部联合公布的全国土壤污染状况调查显示,我国土壤总的点位超标率(即土壤超标点位的数量占调查点位总数量的比例)为16.1%,耕地土壤点位超标率达19.4%,其中以镉污染最为严重,点位超标率达7.0%。我国26个城市土壤样品的重金属含量分析结果显示,各金属平均含量均超过了土壤环境背景值,其中以镉污染最为严重,是背景值的91.4倍^[1]。土壤镉污染修复方法主要有异位修复和原位钝化修复2种^[2]。原位钝化修复技术以其投资小、周期短、见效快、易实施等优势,被认为是一种经济高效的镉污染土壤修复技术^[2],越来越受到研究者的关注。

沸石作为一种多孔的铝硅酸盐矿物,具有比表面积大、矿物表面负电荷丰富、孔隙结构良好等特点,对镉等重金属元素有很强的吸附能力和离子交换能力,能有效固定土壤中的重金属镉,降低镉生物有效性,还可改善土壤理化性质,提高土壤养分利用率,是一种优质高效的重金属修复材料^[3]。已有大量的研究证实,沸石对土壤镉污染具有良好的修复效果。但由于传统普通沸石结构存在孔道易堵塞等缺陷,影响了沸石的离子交换能力和表面吸附能力,使沸石在土壤镉污染修复中也表现出一定的局限性^[4, 5]。纳米沸石与普通沸石相比,其颗粒更细致而均匀,具有更大的比表面积和阳离子交换量,理论上对重金属具有更大的吸附能力和吸附容量,在土壤重金属镉污染修复方面将更具优势。

镉在生态系统中的迁移转化及活性的高低与其在土壤中的赋存形态密切相关,环境中镉的生物有效性不仅取决于其总含量,更大程度上取决于镉在环境中的赋存形态^[6]。镉在土壤中的赋存形态及生物有效性受土壤pH值、有机质、氧化还原电位(Eh值)、共存重金属及微生物等很多因素的影响,其中,土壤pH值是影响土壤镉生物有效性的重要因素^[6]。大量研究表明^[7~9],土壤pH与土壤有效镉呈负相关关系。土壤pH值升高,土壤有机质、黏土矿物和水合氧化物表面的负电荷增多,土壤对Cd²⁺的吸附能力增强,而土壤pH降低时,碳酸盐溶解从而

使碳酸盐结合态镉释放转化为可溶性镉离子,导致镉的生物有效性增加^[10]。目前国内外关于纳米沸石在土壤重金属修复方面的研究报道甚少,更缺乏不同土壤pH条件下纳米沸石对土壤镉形态影响的研究报道。因此,采用室内培养试验,研究不同pH(4.0、5.0、6.0、7.0和8.0)条件下,不同纳米沸石和普通沸石施用量(0、5、10和20 g·kg⁻¹)对土壤镉形态和分布的影响,同时考察其对大白菜生长和镉吸收积累的影响,以期为纳米沸石修复土壤镉污染提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试作物为大白菜(*Brassica pekinensis* L.),品种为山东四号和新晋菜三号。供试土壤采自重庆市九龙坡含谷蔬菜基地,为酸性紫色土。采集菜园表层土(0~20 cm),自然风干,去除土样中的石粒及肉眼可见的有机物,研磨过筛(2 mm和0.25 mm)备用。土壤基本性质为pH 4.93,有机质15.2 g·kg⁻¹,阳离子交换量17.9 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。

供试纳米沸石和普通沸石均采自河北省某一矿厂。纳米沸石和普通沸石的粒径分别为60~70 nm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

试验设置1个镉污染水平(5 mg·kg⁻¹),7个沸石处理,5个pH梯度,每个处理3个重复,试验设计见表1。称取160 g过2mm筛自然风干土分装于300 mL的烧杯中,添加CdCl₂·2.5H₂O(分析纯)溶液,充分拌匀,使烧杯中土壤镉污染浓度5 mg·kg⁻¹。同时采用1 mol·L⁻¹的HCl溶液和1 mol·L⁻¹的NaOH溶液,人工调节土壤pH值为4、5、6、7和8。添加去离子水调节土壤含水量为田间最大持水量的70%,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70%的水

分含量,并进行土壤 pH 值测定,保证每个梯度的 pH 值控制在 ± 0.2 范围内,对没达到设定 pH 值的用 HCl 和 NaOH 溶液来调节. 经过 3 周的平衡后,取样测定各污染浓度土壤镉形态含量,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. 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 取样测定土壤各镉形态含量. 每次取样约 15 g,取出土样于室内自然风干,过 1 mm 筛,测定土壤镉形态含量.

表 1 试验设计

Table 1 Experimental design

沸石处理		pH 梯度				
种类	施用量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
普通沸石	0	$\text{pH}_4 + \text{Z}_0$	$\text{pH}_5 + \text{Z}_0$	$\text{pH}_6 + \text{Z}_0$	$\text{pH}_7 + \text{Z}_0$	$\text{pH}_8 + \text{Z}_0$
	5	$\text{pH}_4 + \text{OZ}_5$	$\text{pH}_5 + \text{OZ}_5$	$\text{pH}_6 + \text{OZ}_5$	$\text{pH}_7 + \text{OZ}_5$	$\text{pH}_8 + \text{OZ}_5$
	10	$\text{pH}_4 + \text{OZ}_{10}$	$\text{pH}_5 + \text{OZ}_{10}$	$\text{pH}_6 + \text{OZ}_{10}$	$\text{pH}_7 + \text{OZ}_{10}$	$\text{pH}_8 + \text{OZ}_{10}$
	20	$\text{pH}_4 + \text{OZ}_{20}$	$\text{pH}_5 + \text{OZ}_{20}$	$\text{pH}_6 + \text{OZ}_{20}$	$\text{pH}_7 + \text{OZ}_{20}$	$\text{pH}_8 + \text{OZ}_{20}$
纳米沸石	5	$\text{pH}_4 + \text{NZ}_5$	$\text{pH}_5 + \text{NZ}_5$	$\text{pH}_6 + \text{NZ}_5$	$\text{pH}_7 + \text{NZ}_5$	$\text{pH}_8 + \text{NZ}_5$
	10	$\text{pH}_4 + \text{NZ}_{10}$	$\text{pH}_5 + \text{NZ}_{10}$	$\text{pH}_6 + \text{NZ}_{10}$	$\text{pH}_7 + \text{NZ}_{10}$	$\text{pH}_8 + \text{NZ}_{10}$
	20	$\text{pH}_4 + \text{NZ}_{20}$	$\text{pH}_5 + \text{NZ}_{20}$	$\text{pH}_6 + \text{NZ}_{20}$	$\text{pH}_7 + \text{NZ}_{20}$	$\text{pH}_8 + \text{NZ}_{20}$

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 $\times$ 20 cm 的暗色塑料桶中. 向土壤中分别添加不同浓度的 Cd ($1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的形式加入),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. 幼苗培养 40 d 后收获. 将大白菜洗净后用去离子水滴洗,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,测得根和地上部镉含量. 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

土壤 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^[11];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^[12]的方法;纳米沸石粒径采用原子力显微镜(Dimension Icom Atomic Force Microscope, Bruker, USA)测定. 土样经 HCl - HNO_3 - HClO_4 消解后,用原子吸收分光光度计(Perkin Elmer SIMMA 6000, Norwalk, USA)测定土壤镉含量. 检测限为 0.005 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 采用中国标准化研究院提供的土壤标准物质(GBW 08303)对测定结果进行质量监控. 所有土壤样品的镉回收率均高于 95%,相对标准偏差(RSD)的精度在 10% 以内.

1.3.2 植株镉形态分级

采用连续浸取法浸取镉^[13],提取剂及提取顺序为 80% 乙醇(F_E ,提取硝酸盐、氯化物为主的无机盐以及氨基酸盐)、去离子水(F_W ,提取水溶性有机酸盐、重金属一代铁酸盐)、1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液(F_{NaCl} ,提取果胶盐,与蛋白质结合态或呈吸着态的重金属)、2% 醋酸(F_{HAC} ,难溶性重金属铁酸盐,包括二代铁酸盐)、0.6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸(F_{HCl} ,提取草酸盐). 具体操作步骤为:准确称取 2.000 g 大白菜地上部鲜样,置于烧杯中,加入 37.5 mL 提取剂,使样品保持浸透状态,并在 30℃ 恒温箱中放置过夜(约 17~18 h),次日回收提取液,再加入同体积的同样提取液,浸取 2 h 后再回收提取液,重复 2 次,即在 24 h 内提取 4 次,将 4 次提取液(共 150 mL)混合,经蒸干后,用体积比为 5:1 的 HNO_3 : HClO_4 混合液消解后,用原子吸收分光光度计(Perkin Elmer SIMMA 6000, Norwalk, USA)测定植株各形态镉含量.

1.3.3 植株镉含量分析

大白菜地上部和根系镉含量测定采用 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 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 采用中国标准化研究院提供的植株标准物质(GBW 08513)对测定结果进行质量监控. 所有植物样品的镉回收率均高于 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 23.0 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 不同 pH 条件下土壤镉形态变化

不同土壤 pH(4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0)条件下,土壤镉各形态(EX-F、CAB-F、FMO-F、OM-F 和 RES-F)FDC(FDC 指土壤中镉的某种形态含量与总镉含量的比值)随时间的变化情况如图 1~5 所示. 在 28 d 的培养过程中,不同 pH 条件下各处理,土壤

镉形态含量表现为 $\text{EX-F} > \text{RES-F} > \text{FMO-F} > \text{CAB-F} > \text{OM-F}$,土壤镉主要以可交换态(EX-F)存在. 不同土壤 pH 条件下,不同镉形态随时间的变化趋势各不相同. 对于可交换态镉,在 pH 4.0、pH 5.0 和 pH 6.0 土壤中(图 1~3),可交换态镉 FDC 在培养 0~1 d 呈明显下降趋势,随后增加,在培养 4~28 d,呈轻微下降的变化趋势,在 pH 7.0 和 pH 8.0 的条件下(图 4、图 5),可交换态镉 FDC 在培养 0~4 d 不断下降,随后上升,在 7~14 d 变化平缓,21 d 时增加,随后至培养结束呈下降趋势. 碳酸盐结合态镉 FDC 随培养时间没有表现出明显的变化规律,但所有处理碳酸盐结合态镉 FDC 在 1~4 d 时最低. 铁锰氧化态镉 FDC 在不同 pH 条件下,变化规律略有不同. 在 pH 4.0 和 pH 5.0 土壤中,铁锰氧化态镉 FDC 在培养 0~7 d 变化不大,在培养 14 d 时增加,此时的分配比例明显高于其它时间点,随后降低并趋于平稳;在 pH 6.0 土壤中,铁锰氧化态镉 FDC 变化规律不明显;在 pH 7.0 和 pH 8.0 土壤中,铁锰氧化态镉 FDC 在培养 0~4 d 逐渐增加,随后降低,在 7~28 d 有轻微增加的趋势. 有机态镉在整个培养过程中含量最低,仅在培养 14~28 d 较多地被检测出. 不同 pH 条件下残渣态镉 FDC 在培养 0~14

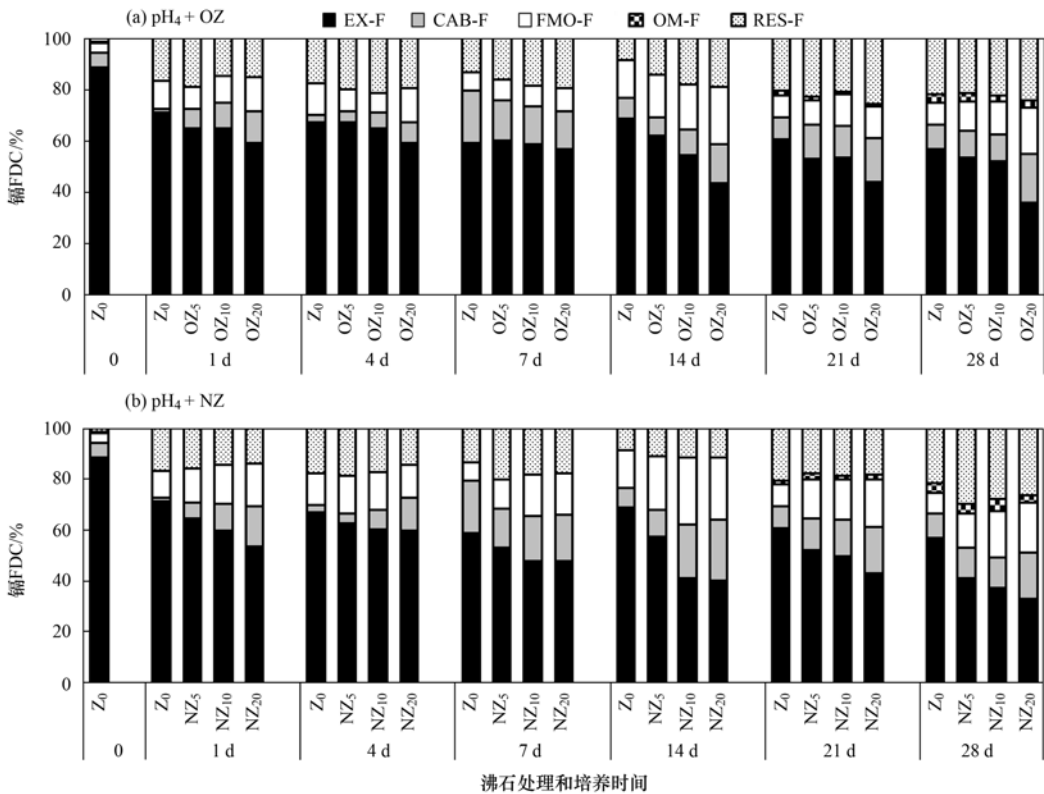


图 1 pH 4.0 条件下土壤镉形态分配比例(FDC)随培养时间的变化

Fig. 1 Variation of cadmium fraction distribution coefficient (FDC) with culture time in soil at pH 4.0

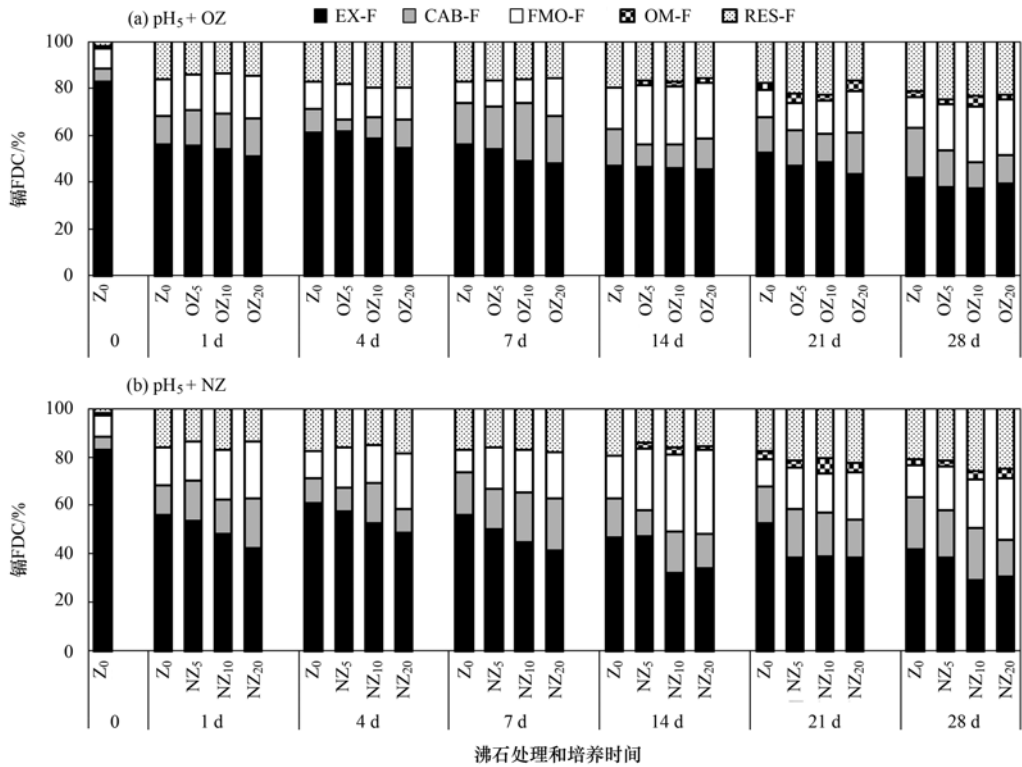


图 2 pH 5.0 条件下土壤镉形态分配比例 (FDC) 随培养时间的变化

Fig. 2 Variation of cadmium fraction distribution coefficient (FDC) with culture time in soil at pH 5.0

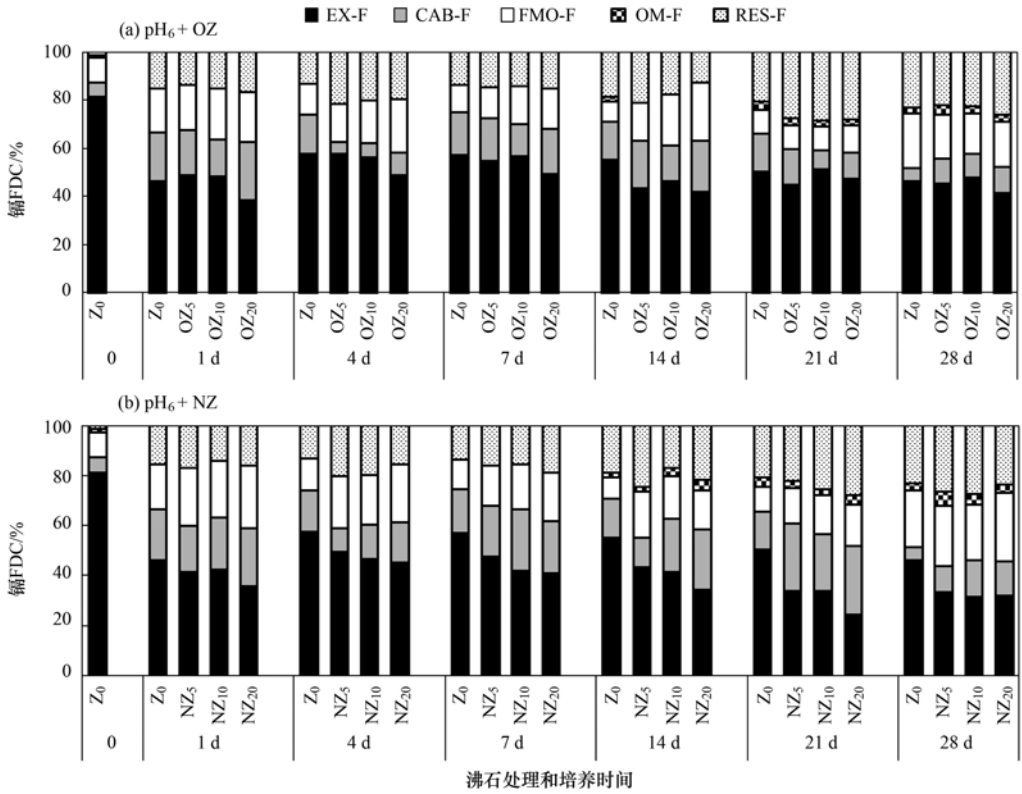


图 3 pH 6.0 条件下土壤镉形态分配比例 (FDC) 随培养时间的变化

Fig. 3 Variation of cadmium fraction distribution coefficient (FDC) with culture time in soil at pH 6.0

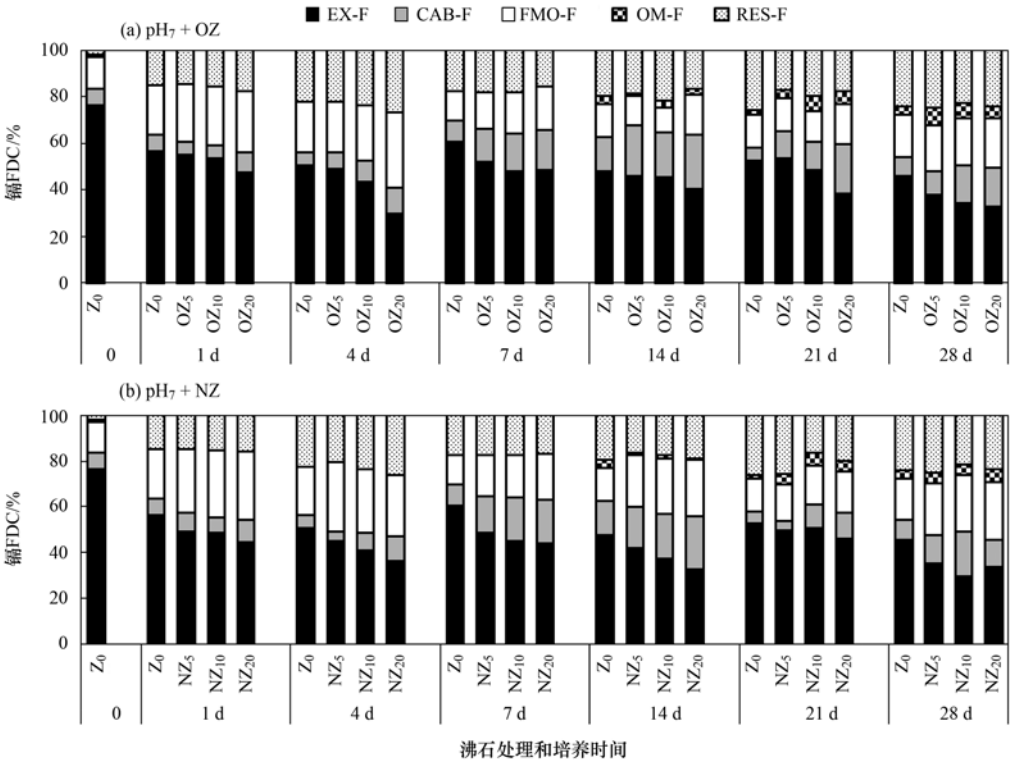


图 4 pH 7.0 条件下土壤镉形态分配比例 (FDC) 随培养时间的变化

Fig. 4 Variation of cadmium fraction distribution coefficient (FDC) with culture time in soil at pH 7.0

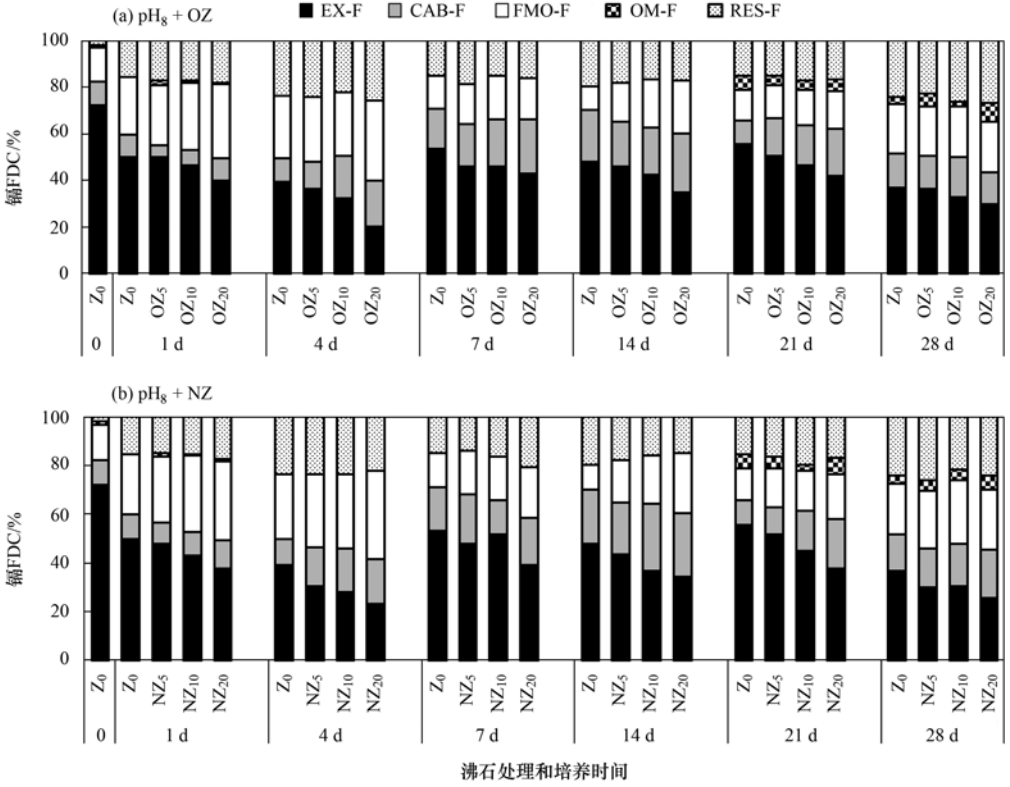


图 5 pH 8.0 条件下土壤镉形态分配比例 (FDC) 随培养时间的变化

Fig. 5 Variation of cadmium fraction distribution coefficient (FDC) with culture time in soil at pH 8.0

d 变化规律不一,但在 14 ~ 28 d 所有处理残渣态镉 FDC 呈逐渐增加的趋势。

与对照相比,施用纳米沸石和普通沸石有效降低了土壤可交换态镉含量和分配比例,增加了其余 4 种形态镉的含量和分配比例。培养结束时, pH 4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0 土壤中,施用纳米沸石和普通沸石使土壤可交换态镉 FDC 分别降低了 27.7% ~ 42.0% 和 6.3% ~ 37.1%、8.7% ~ 30.1% 和 6.1% ~ 11.2%、28.2% ~ 32.5% 和 2.4% ~ 10.7% (除 OZ₁₀ 处理)、26.3% ~ 35.0% 和 17.2% ~ 28.9%、17.0% ~ 30.6% 和 1.6% ~ 18.8%,施用纳米沸石和普通沸石使土壤铁锰氧化态镉 FDC 分别增加了 61.0% ~ 134.1% 和 40.2% ~ 118.0%、42.0% ~ 95.5% 和 51.2% ~ 85.6%、3.1% ~ 13.8% (除 pH 6.0 下普通沸石处理)、24.2% ~ 39.5% 和 10.1% ~ 20.1%、15.9% ~ 26.7% 和 2.2% ~ 9.5%。在整个培养过程中,土壤可交换态镉 FDC 随纳米沸石和普通沸石施用量的增加而降低,且沸石对可交换态镉的降低幅度以纳米沸石大于普通沸石。此外,铁锰氧化态镉含量和分配比例随纳米沸石和普通沸石施用量的增加也呈增加的趋势,碳酸盐结合态、有机态和残渣态镉随沸石施用量增加则没有表现出明显的变化规律。

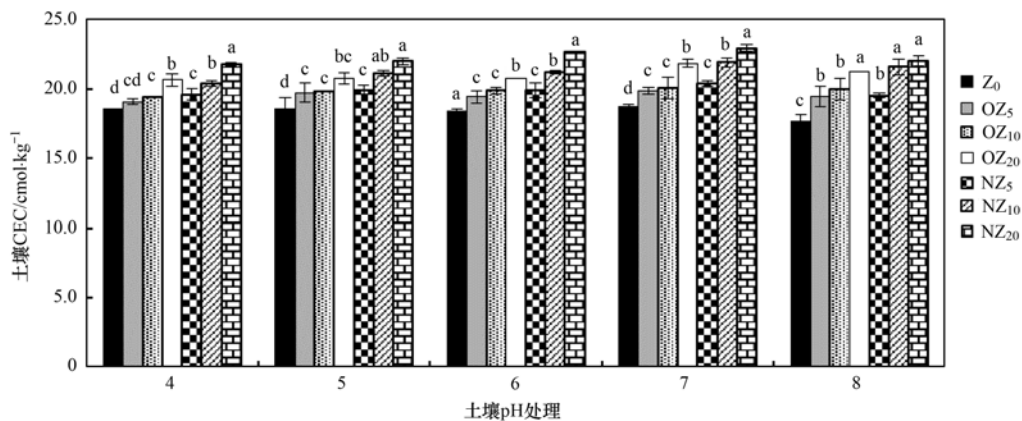
2.2 不同 pH 条件下土壤阳离子交换量(CEC)

如图 6 所示,在不施沸石(Z₀)的情况下,pH 为 4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0 的土壤 CEC 分别为 18.54、18.52、18.37、18.70 和 18.69 cmol·kg⁻¹。施用纳米沸石和普通沸石均显著提高了 5 个不同 pH 条件下的土壤阳离子交换量($P < 0.05$),且无论是哪种镉污染浓度下,土壤 CEC 的变化规律均表现

为随纳米沸石和普通沸石施用量的增加而增加。与对照(Z₀)相比,在 pH 为 4 的土壤中,施用 5、10 和 20 g·kg⁻¹ 的沸石分别使土壤 CEC 增加了 2.7% ~ 5.6%、4.5% ~ 9.9% 和 11.2% ~ 17.3%,土壤 pH 为 5 的条件下分别增加了 6.4% ~ 7.5%、6.9% ~ 14.0% 和 12.0% ~ 18.6%,土壤 pH 为 6.0 的条件下分别增加了 5.8% ~ 8.4%、8.1% ~ 15.3% 和 12.8% ~ 23.2%,土壤 pH 为 7 的条件下分别增加了 6.2% ~ 9.0%、7.3% ~ 17.1% 和 16.8% ~ 22.7%,土壤 pH 为 8.0 的条件下分别增加了 9.8% ~ 10.3%、12.9% ~ 22.0% 和 19.9% ~ 24.3%。对比 5 个 pH 条件下的土壤,施用纳米沸石和普通沸石,土壤 CEC 整体上随着土壤 pH 值的增加而呈上升趋势,而土壤 CEC 大小在 pH 4 ~ 7 之间也呈不断上升的趋势,但当 pH 升至 8.0 时,土壤 CEC 呈下降变化。将纳米沸石与普通沸石进行对比,在 pH 为 4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0 的土壤中,相同施用量的纳米沸石处理使土壤 CEC 比对应普通沸石处理分别增加了 2.8% ~ 5.5%、1.1% ~ 6.6%、2.4% ~ 9.2%、2.7% ~ 9.2% 和 0.5% ~ 8.0%,各 pH 土壤中,土壤 CEC 均以高量(20 g·kg⁻¹) 纳米沸石处理最高,其 CEC 分别为 21.75、21.97、22.63、22.94 和 21.98 cmol·kg⁻¹。且值得注意的是,无论在何种土壤 pH 条件下,普通沸石中低施用量(5 g·kg⁻¹ 和 10 g·kg⁻¹) 处理间土壤 CEC 均不存在显著差异($P > 0.05$),而增加纳米沸石处理除了 pH 5.0 和 pH 8.0 土壤,其余 pH 条件下土壤 CEC 在纳米沸石不同施用量处理间均存在显著差异($P < 0.05$)。

2.3 土壤 pH、土壤 CEC 与土壤镉形态含量的相关性

由图 7 可知,土壤 pH 与土壤 EX-F 镉含量存



* 不同小写字母表示同土壤 pH 在同一 pH 条件下不同沸石处理间的差异显著性($P < 0.05$)

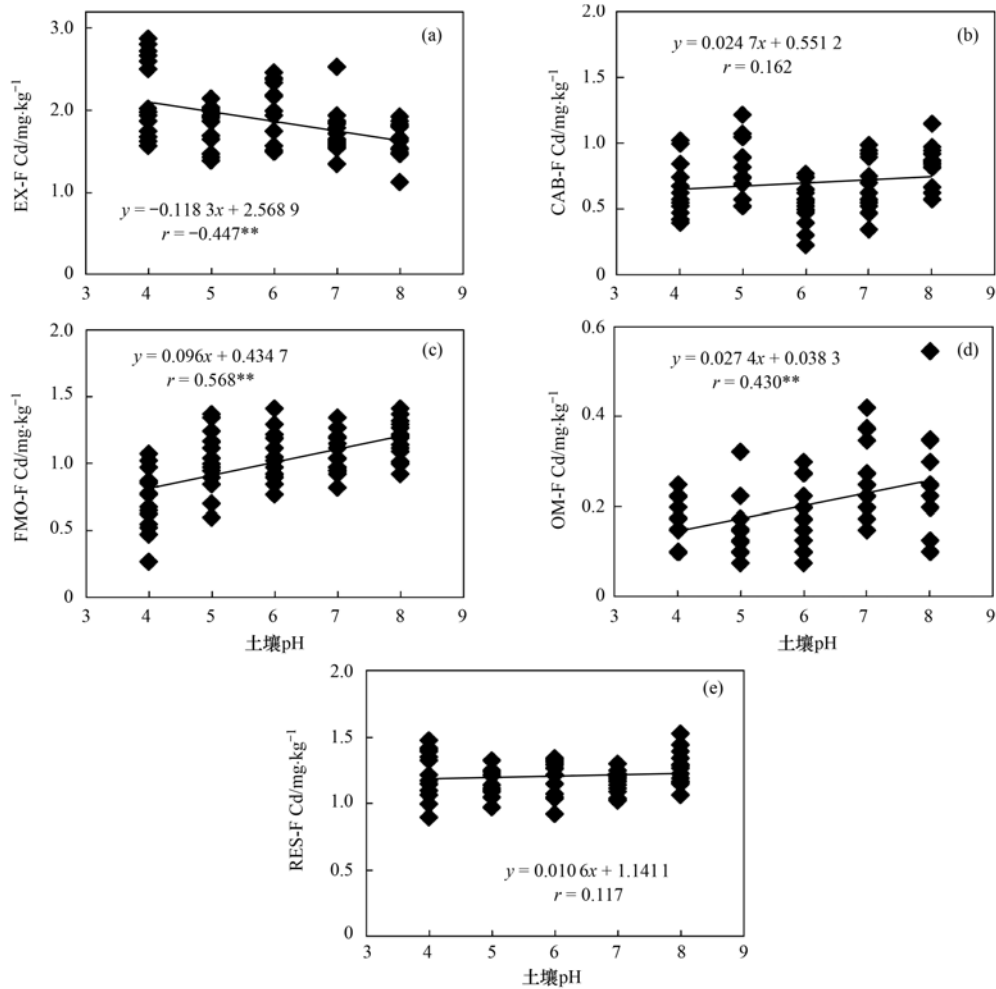
图 6 不同 pH 条件下沸石处理对土壤 CEC 的影响

Fig. 6 Effect of zeolite treatment on soil CEC under different pH conditions

在极显著的负相关关系 (r 为 -0.447^{**} ; $P < 0.01$), 同时与 FMO-F 和 OM-F 镉含量存在极显著的正相关 (r 为 0.568^{**} 、 0.430^{**} ; $P < 0.01$). 土壤 pH 与 CAB-F 和 RES-F 镉含量间不存在明显的相关关系.

如表 2 所示, 在 pH 为 4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0 的土壤中, 土壤 CEC 与土壤 EX-F 镉含量均存在极显著负相关关系 (r 为 -0.903^{**} 、 -0.684^{**} 、

-0.709^{**} 、 -0.662^{**} 、 -0.678^{**} ; $P < 0.01$), 在 pH 4.0 土壤中, 土壤 CEC 与土壤 CAB-F 和 FMO-F 镉含量存在极显著正相关 (r 为 0.755^{**} 、 0.830^{**} ; $P < 0.01$), 在 pH 分别为 5.0 和 7.0 的土壤中, 土壤 CEC 与 FMO-F 镉含量也存在极显著的在相关关系 (r 为 0.717^{**} 、 0.808^{**} ; $P < 0.01$), 土壤 pH 为 6.0 时, 土壤 CEC 与 CAB-F 镉含量呈极显著正相关关系 (r 为 0.827^{**} ; $P < 0.01$).



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

图 7 土壤 pH 与土壤镉形态含量间的相关系数 (r)

Fig. 7 Correlation coefficient (r) between soil pH and the concentration of Cd fractions in soil

表 2 土壤 CEC 与土壤镉形态含量间的相关系数 (r)¹⁾

镉形态	土壤 pH				
	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
EX-F	-0.903 **	-0.684 **	-0.709 **	-0.662 **	-0.678 **
CAB-F	0.755 **	-0.185	0.827 **	0.504	0.381
FMO-F	0.830 **	0.717 **	0.375	0.808 **	0.436
OM-F	-0.141	0.152	-0.004	0.104	0.472
RES-F	0.360	0.632 *	0.200	-0.281	-0.006

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

2.4 大白菜生物量

由表 3 可知, 土培试验中, 外源镉 ($1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 抑制了山东四号品种大白菜根部的生长, 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, 大白菜地上部生物量较对照增加了 20.5%, 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较对照分别降低了 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($\leq 10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)促进了山东四号大白菜的生长,且纳米沸石对大白菜生长的促进效果优于普通沸石。以 $5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米沸石处理对大白菜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%~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。沸石施用量为 $20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时大白菜生物量总是最低,有的甚至低于对照。例如,在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%~20.5%。

外源镉($1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)显著促进了新晋菜三号品种大白菜的生长,在不施沸石的情况下,大白菜生物量随土壤镉浓度的增加而增加(表3)。施用纳米沸石和普通沸石后,新晋菜三号大白菜生物量均有明显提高,但其生物量的变化在镉污染水平间、纳米沸石和普通沸石间均有不同的表现。在低镉水平($1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd)条件下,大白菜各部位生物量随普通沸石施用量的增加而显著下降,与对照 $\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$ 和 $\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$ 相比,中低施用量($\leq 10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的普通沸石促进了山东四号大白菜的生

长,各部位干重比 $\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$ 对照增加了46.6%~98.0%(除了根干重)。而纳米沸石不同,低镉条件下,大白菜各部位生物量随纳米沸石施用量的增加呈先减后增的变化趋势,以低施用量($5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和高施用量($20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)处理对大白菜生物量的增加效果较为明显,植株各部位干重比对照 $\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$ 提高了14.3%~75.9%(除了根干重)。在高镉水平($5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd)条件下,大白菜各部位干重随着普通沸石施用量的增加先显著升高后显著下降(除了根干重呈逐渐增加的趋势),中高施用量($10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)处理显著促进了大白菜的生长,各部位干重比对照 $\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$ 增加了32.4%~131.4%。纳米沸石处理对大白菜生物量的影响与低镉条件下相似,大白菜各部位干重随着施用量的增加也呈先减后增的变化趋势(除了根干重先增后减),各施用量处理均对大白菜生长表现出促进作用,低施用量($5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和高施用量($20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)处理对大白菜生物量的增加效果较为明显,植株各部位干重比对照 $\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$ 增加了24.3%~76.0%。将纳米沸石与普通沸石进行对比,低镉($1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd)条件下,普通沸石处理大白菜生物量整体高于纳米沸石处理,而高镉($5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd)条件下,纳米沸石对大白菜生物量的增加效果略优于普通沸石,大白菜地上部和总植株干重以 $20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 纳米沸石处理最高, $10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 普通沸石处理次之。

表3 不同浓度镉污染条件下沸石施用量对大白菜生物量的影响¹⁾

Table 3 Effect of different zeolite doses on biomass of Chinese cabbage at different Cd levels

处理	植株干质量/ $\text{g}\cdot\text{pot}^{-1}$					
	地上部		根部		总植株	
	山东四号	新晋菜三号	山东四号	新晋菜三号	山东四号	新晋菜三号
$\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$	$0.91 \pm 0.01\text{d}$	$0.64 \pm 0.01\text{e}$	$0.09 \pm 0.00\text{cd}$	$0.03 \pm 0.00\text{d}$	$1.00 \pm 0.01\text{d}$	$0.67 \pm 0.01\text{e}$
$\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$	$1.10 \pm 0.07\text{c}$	$0.86 \pm 0.03\text{cd}$	$0.09 \pm 0.00\text{cd}$	$0.10 \pm 0.01\text{b}$	$1.19 \pm 0.01\text{cd}$	$0.95 \pm 0.03\text{cd}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_5$	$1.17 \pm 0.06\text{bc}$	$1.69 \pm 0.175\text{a}$	$0.10 \pm 0.00\text{bc}$	$0.10 \pm 0.00\text{b}$	$1.27 \pm 0.06\text{bc}$	$1.79 \pm 0.18\text{a}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{10}$	$1.15 \pm 0.09\text{bc}$	$1.33 \pm 0.08\text{b}$	$0.08 \pm 0.00\text{de}$	$0.07 \pm 0.01\text{c}$	$1.23 \pm 0.09\text{bc}$	$1.39 \pm 0.07\text{b}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{20}$	$0.65 \pm 0.02\text{e}$	$0.92 \pm 0.07\text{c}$	$0.05 \pm 0.00\text{f}$	$0.07 \pm 0.01\text{c}$	$0.70 \pm 0.01\text{e}$	$0.99 \pm 0.07\text{c}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_5$	$1.52 \pm 0.14\text{a}$	$1.39 \pm 0.06\text{b}$	$0.11 \pm 0.01\text{b}$	$0.11 \pm 0.01\text{a}$	$1.62 \pm 0.07\text{a}$	$1.50 \pm 0.06\text{b}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{10}$	$1.29 \pm 0.01\text{bc}$	$0.75 \pm 0.08\text{de}$	$0.14 \pm 0.01\text{a}$	$0.08 \pm 0.01\text{c}$	$1.43 \pm 0.03\text{b}$	$0.82 \pm 0.09\text{d}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{20}$	$1.30 \pm 0.08\text{b}$	$0.98 \pm 0.07\text{c}$	$0.07 \pm 0.00\text{e}$	$0.10 \pm 0.00\text{b}$	$1.37 \pm 0.08\text{bc}$	$1.08 \pm 0.07\text{c}$
$\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$	$0.91 \pm 0.01\text{cd}$	$0.64 \pm 0.01\text{d}$	$0.09 \pm 0.00\text{a}$	$0.03 \pm 0.00\text{e}$	$1.00 \pm 0.01\text{cd}$	$0.67 \pm 0.01\text{d}$
$\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$	$0.93 \pm 0.07\text{cd}$	$1.12 \pm 0.07\text{c}$	$0.06 \pm 0.01\text{b}$	$0.07 \pm 0.00\text{d}$	$0.99 \pm 0.06\text{cd}$	$1.19 \pm 0.07\text{c}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_5$	$1.30 \pm 0.08\text{b}$	$1.07 \pm 0.06\text{c}$	$0.07 \pm 0.00\text{b}$	$0.07 \pm 0.00\text{d}$	$1.36 \pm 0.08\text{b}$	$1.14 \pm 0.07\text{c}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{10}$	$1.01 \pm 0.01\text{cd}$	$1.91 \pm 0.34\text{a}$	$0.07 \pm 0.01\text{b}$	$0.09 \pm 0.00\text{c}$	$1.08 \pm 0.00\text{cd}$	$2.00 \pm 0.33\text{a}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{20}$	$0.86 \pm 0.06\text{d}$	$1.48 \pm 0.02\text{b}$	$0.07 \pm 0.002\text{b}$	$0.16 \pm 0.005\text{a}$	$0.93 \pm 0.06\text{d}$	$1.64 \pm 0.03\text{b}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_5$	$1.67 \pm 0.20\text{a}$	$1.75 \pm 0.15\text{ab}$	$0.10 \pm 0.003\text{a}$	$0.07 \pm 0.005\text{d}$	$1.76 \pm 0.21\text{a}$	$1.83 \pm 0.15\text{ab}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{10}$	$1.05 \pm 0.030\text{c}$	$1.61 \pm 0.14\text{b}$	$0.09 \pm 0.002\text{a}$	$0.12 \pm 0.009\text{b}$	$1.14 \pm 0.03\text{c}$	$1.73 \pm 0.13\text{b}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{20}$	$1.03 \pm 0.01\text{c}$	$1.97 \pm 0.11\text{a}$	$0.04 \pm 0.001\text{c}$	$0.09 \pm 0.005\text{c}$	$1.07 \pm 0.01\text{cd}$	$2.06 \pm 0.12\text{a}$

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、不加镉对照间的差异显著性($P < 0.05$),下同

2.5 大白菜镉含量及镉积累量

由表 4 可见,随着土壤镉处理浓度的增加,大白菜镉含量显著增加($P < 0.05$), $Cd_1 + Z_0$ 和 $Cd_5 + Z_0$ 处理中,2 个品种大白菜镉含量分别增至 $31.079 \sim 40.153 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $77.102 \sim 138.062 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 施用纳米沸石和普通沸石有效降低了 2 个品种大白菜镉含量,且降低幅度随沸石施用量的增加而增加,大白菜镉含量在沸石施用量间、纳米沸石和普通沸石处理间的差异达到显著水平($P < 0.05$). 低镉($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cd}$)条件下,对于山东四号品种大白菜,5、10 和 $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的沸石处理使大白菜各部位镉含量比对照($Cd_1 + Z_0$)分别降低了 1.0% ~ 35.9% (除了 $Cd_1 + OZ_5$ 根)、17.1% ~ 70.4% 和 24.6% ~ 75.0%,新晋菜三号大白菜各部位镉含量则分别降低了 9.6% ~ 47.5% (除了 $Cd_1 + OZ_5$ 地上部)、14.4% ~ 62.5% (除了 $Cd_1 + OZ_{10}$ 地上部)和 41.7% ~ 82.4%. 高镉水平($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cd}$)条件

下,与对照($Cd_5 + Z_0$)相比,5、10 和 $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的沸石处理使山东四号品种大白菜各部位镉含量分别降低了 7.2% ~ 39.2%、27.8% ~ 50.2% (除了 $Cd_5 + OZ_{10}$ 地上部)和 29.8% ~ 53.2%,使新晋菜三号大白菜各部位镉含量则分别降低了 5.4% ~ 39.2%、0.8% ~ 47.8% 和 21.0% ~ 68.7%. 在低镉($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cd}$)和高镉($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cd}$)条件下,无论是山东四号还是新晋菜三号品种,大白菜地上部和根部镉含量均以纳米沸石显著低于普通沸石,相同条件下,纳米沸石处理比普通沸石处理大白菜各部位镉含量低 10.5% ~ 65.7%,各处理大白菜地上部和根部镉含量均以纳米沸石高用量($20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)处理最低,如 $Cd_1 + NZ_{20}$ 处理使新晋菜三号大白菜根部镉含量降低至 $7.086 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 将 2 个大白菜品种进行对比,各处理大白菜地上部和根部镉含量以山东四号品种低于新晋菜三号.

表 4 不同浓度镉污染条件下沸石施用量对白菜镉含量的影响

Table 4 Effect of different zeolite doses on Cd concentration of Chinese cabbage at different Cd levels

处理	镉含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			
	地上部		根	
	山东四号	新晋菜三号	山东四号	新晋菜三号
$Cd_0 + Z_0$	$7.06 \pm 0.95g$	$6.83 \pm 0.08g$	$5.69 \pm 0.13f$	$10.92 \pm 0.98e$
$Cd_1 + Z_0$	$36.07 \pm 0.03a$	$34.83 \pm 0.20b$	$31.08 \pm 0.03a$	$40.15 \pm 2.19a$
$Cd_1 + OZ_5$	$35.70 \pm 0.14a$	$48.19 \pm 0.78a$	$31.40 \pm 0.14a$	$36.30 \pm 0.66b$
$Cd_1 + OZ_{10}$	$26.72 \pm 0.02b$	$47.69 \pm 0.72a$	$25.76 \pm 1.09b$	$34.35 \pm 0.95b$
$Cd_1 + OZ_{20}$	$16.74 \pm 0.37d$	$20.40 \pm 0.58d$	$23.44 \pm 0.48c$	$20.37 \pm 2.00c$
$Cd_1 + NZ_5$	$23.11 \pm 0.12c$	$28.02 \pm 0.84c$	$22.80 \pm 0.06c$	$21.07 \pm 0.65c$
$Cd_1 + NZ_{10}$	$10.69 \pm 0.85e$	$16.36 \pm 0.76e$	$12.27 \pm 0.43d$	$15.06 \pm 0.18d$
$Cd_1 + NZ_{20}$	$9.02 \pm 0.09f$	$10.83 \pm 0.01f$	$8.29 \pm 0.97e$	$7.09 \pm 0.05f$
$Cd_0 + Z_0$	$7.06 \pm 0.95g$	$6.83 \pm 0.08g$	$5.69 \pm 0.13f$	$10.92 \pm 0.98h$
$Cd_5 + Z_0$	$77.10 \pm 0.00b$	$101.07 \pm 0.10a$	$120.24 \pm 1.53a$	$138.06 \pm 0.99a$
$Cd_5 + OZ_5$	$71.51 \pm 0.25c$	$94.82 \pm 0.14b$	$97.73 \pm 0.39b$	$130.65 \pm 0.95c$
$Cd_5 + OZ_{10}$	$80.05 \pm 0.00a$	$100.38 \pm 0.64a$	$86.76 \pm 0.76c$	$135.26 \pm 0.86b$
$Cd_5 + OZ_{20}$	$54.10 \pm 0.27e$	$79.88 \pm 1.14d$	$71.43 \pm 0.30d$	$102.98 \pm 0.99d$
$Cd_5 + NZ_5$	$64.00 \pm 0.77d$	$83.89 \pm 0.75c$	$73.03 \pm 0.58d$	$83.89 \pm 0.53e$
$Cd_5 + NZ_{10}$	$46.73 \pm 0.64f$	$57.58 \pm 0.35e$	$59.87 \pm 1.34e$	$72.01 \pm 0.02f$
$Cd_5 + NZ_{20}$	$36.09 \pm 0.48g$	$37.36 \pm 1.40f$	$57.29 \pm 0.55f$	$43.26 \pm 1.17g$

如表 5 所示,镉处理显著提高了山东四号和新晋菜三号 2 个品种大白菜镉积累量($P < 0.05$), $Cd_1 + Z_0$ 和 $Cd_5 + Z_0$ 处理使大白菜镉积累量分别增至 $2.732 \sim 42.325 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$ 和 $7.619 \sim 122.758 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$. 但施用纳米沸石后,大白菜各部位镉积累量均有明显的降低. 低镉($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cd}$)条件下,与对照($Cd_1 + OZ_0$)相比,纳米沸石处理使山东四号和新晋菜三号品种大白菜各部位镉积累量分别降低了 11.3% ~ 79.1% 和 37.4% ~ 81.9% (除了

$Cd_1 + NZ_5$ 地上部和总植株),高镉($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cd}$)条件下则分别降低了 6.9% ~ 73.5% (除了 $Cd_5 + NZ_5$ 地上部和总植株)和 11.7% ~ 61.1% (除了 $Cd_5 + NZ_5$ 地上部和总植株). 无论在低镉还是高镉污染条件下,纳米沸石施用量对 2 个品种大白菜地上部、根部和总植株镉积累量的影响均表现为镉积累量随着施用量的增加而显著降低($P < 0.05$),以高施用量($20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)处理对大白菜镉积累量的降低效果最好. 普通沸石施用量处理对大白菜镉积累量

的影响规律与纳米沸石相似,除了高镉($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd)条件下的新晋菜三号品种,镉积累量的变化也表现为随着施用量的增加而显著降低($P < 0.05$),以高施用量($20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)处理大白菜镉积累量最低,比对照降低了 $34.7\% \sim 72.7\%$ (除了 $\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{20}$ 新晋菜三号). 与普通沸石相比较,在低镉($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd)条件下,纳米沸石处理大白菜镉积累量比普通

沸石降低了 $16.2\% \sim 80.7\%$ (除了 $\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{20}$ 山东四号地上部); 在高镉($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd)条件下,中高施用量($10 \sim 20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)纳米沸石处理大白菜镉积累量比普通沸石降低了 $1.7\% \sim 77.5\%$. 比较 2 个大白菜品种,整体上镉积累量以山东四号品种低于新晋菜三号,2 个品种镉积累量均以地上部远高于根部.

表 5 不同浓度镉污染条件下沸石施用量对大白菜镉积累量的影响

Table 5 Effect of different zeolite doses on Cd accumulation of Chinese cabbage at different Cd levels

处理	镉积累量/ $\mu\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$					
	地上部		根		总植株	
	山东四号	新晋菜三号	山东四号	新晋菜三号	山东四号	新晋菜三号
$\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$	$6.43 \pm 0.861\text{g}$	$4.35 \pm 0.05\text{g}$	$0.521 \pm 0.01\text{g}$	$0.37 \pm 0.03\text{g}$	$6.95 \pm 0.849\text{g}$	$4.72 \pm 0.02\text{h}$
$\text{Cd}_1 + \text{Z}_0$	$39.59 \pm 0.031\text{b}$	$29.79 \pm 0.17\text{d}$	$2.732 \pm 0.00\text{b}$	$3.84 \pm 0.21\text{a}$	$42.33 \pm 0.03\text{b}$	$33.63 \pm 0.38\text{d}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_5$	$41.79 \pm 0.167\text{a}$	$81.60 \pm 1.31\text{a}$	$3.08 \pm 0.01\text{a}$	$3.56 \pm 0.06\text{b}$	$44.87 \pm 0.18\text{a}$	$85.16 \pm 1.25\text{a}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{10}$	$30.61 \pm 0.019\text{d}$	$63.27 \pm 0.96\text{b}$	$2.05 \pm 0.09\text{d}$	$2.32 \pm 0.06\text{c}$	$32.66 \pm 0.07\text{d}$	$65.59 \pm 1.02\text{b}$
$\text{Cd}_1 + \text{OZ}_{20}$	$10.82 \pm 0.237\text{f}$	$18.73 \pm 0.53\text{e}$	1.19 ± 0.02	$1.41 \pm 0.14\text{d}$	$12.00 \pm 0.26\text{f}$	$20.14 \pm 0.67\text{e}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_5$	$35.02 \pm 0.019\text{c}$	$38.94 \pm 1.17\text{c}$	$2.42 \pm 0.00\text{c}$	$2.40 \pm 0.07\text{c}$	$37.44 \pm 0.20\text{c}$	$41.34 \pm 1.09\text{c}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{10}$	$13.80 \pm 1.095\text{e}$	$12.21 \pm 0.57\text{f}$	$1.67 \pm 0.06\text{e}$	$1.17 \pm 0.01\text{e}$	$15.48 \pm 1.16\text{e}$	$13.38 \pm 0.58\text{f}$
$\text{Cd}_1 + \text{NZ}_{20}$	$11.75 \pm 0.119\text{f}$	$10.58 \pm 0.01\text{f}$	$0.57 \pm 0.07\text{g}$	$0.70 \pm 0.00\text{f}$	$12.32 \pm 0.19\text{f}$	$11.27 \pm 0.02\text{g}$
$\text{Cd}_0 + \text{Z}_0$	$6.43 \pm 0.861\text{g}$	$4.35 \pm 0.05\text{h}$	$0.52 \pm 0.01\text{g}$	$0.37 \pm 0.03\text{g}$	$6.96 \pm 0.849\text{g}$	$4.72 \pm 0.02\text{h}$
$\text{Cd}_5 + \text{Z}_0$	$71.47 \pm 0.001\text{d}$	$113.09 \pm 0.11\text{d}$	$7.62 \pm 0.10\text{a}$	$9.67 \pm 0.07\text{c}$	$79.09 \pm 0.10\text{d}$	$122.76 \pm 0.18\text{d}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_5$	$92.73 \pm 0.325\text{b}$	$101.24 \pm 0.15\text{e}$	$6.49 \pm 0.03\text{c}$	$9.48 \pm 0.07\text{c}$	$99.23 \pm 0.30\text{b}$	$110.72 \pm 0.22\text{e}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{10}$	$81.02 \pm 0.004\text{c}$	$191.33 \pm 1.23\text{a}$	$5.72 \pm 0.05\text{d}$	$12.65 \pm 0.08\text{b}$	$86.74 \pm 0.05\text{c}$	$203.98 \pm 1.31\text{a}$
$\text{Cd}_5 + \text{OZ}_{20}$	$46.66 \pm 0.229\text{f}$	$118.36 \pm 1.69\text{c}$	$4.89 \pm 0.02\text{f}$	$16.73 \pm 0.16\text{a}$	$51.55 \pm 0.25\text{f}$	$135.09 \pm 1.85\text{c}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_5$	$106.67 \pm 1.280\text{a}$	$146.85 \pm 1.31\text{b}$	$7.09 \pm 0.06\text{b}$	$6.22 \pm 0.04\text{e}$	$113.78 \pm 1.22\text{a}$	$153.07 \pm 1.35\text{b}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{10}$	$48.90 \pm 0.673\text{e}$	$92.44 \pm 0.56\text{f}$	$5.62 \pm 0.13\text{e}$	$8.54 \pm 0.00\text{d}$	$54.52 \pm 0.55\text{e}$	$100.98 \pm 0.56\text{f}$
$\text{Cd}_5 + \text{NZ}_{20}$	$37.31 \pm 0.495\text{g}$	$73.53 \pm 2.76\text{g}$	$2.02 \pm 0.02\text{g}$	$3.76 \pm 0.10\text{f}$	$39.33 \pm 0.51\text{g}$	$77.29 \pm 2.86\text{g}$

3 讨论

众多研究显示,降低镉在土壤中的有效态含量和迁移性,从而减少镉向植物体内的迁移和积累,这是治理和控制土壤镉通过食物链产生危害的一个重要环节^[10, 14, 15]. 而 pH 的变化是影响土壤镉有效性的重要因素. 因此,研究 pH 对土壤镉形态变化的影响具有实际意义. 在 pH 对土壤镉修复方面已有过许多研究报道^[14~17]. 这些研究均表明, pH 在土壤镉形态的转化和物质镉吸附有重要影响. 虽然不同 pH 条件下,土壤镉形态和物质对镉吸附特性表现出不同的变化,但整体趋势均表现为,增加土壤 pH 有利于降低土壤等对镉的吸附,降低土壤有效镉含量^[7~9]. 与前人的研究结果相一致,本试验中,在土壤 pH 为 $4.0 \sim 8.0$ 条件下,无论施用纳米沸石和普通沸石与否,土壤可交换态镉含量和分配比例随着土壤 pH 的增加整体呈明显下降的趋势,土壤 pH 与土壤可交换态镉含量呈极显著的负相关关系(r 为 -0.447 ; $P < 0.01$, 图 7). 原因可能是由于 pH 值

增加时,土壤中黏土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷也增加,因而对 Cd^{2+} 的吸附力增强. 此外,土壤 pH 升高时 H^+ 浓度减小,降低了 H^+ 和 Cd^{2+} 在吸附点位上的竞争. 而低 pH 值土壤由于有更多的 H^+ 和 Cd^{2+} 竞争吸附点位,降低了对 Cd^{2+} 的吸附量^[14]. 本研究还发现,土壤 pH 与铁锰氧化态和有机态镉含量也存在极显著的正相关(r 为 0.568 、 0.430 ; $P < 0.01$). 表明提高土壤 pH 有利于促进土壤可交换态镉向铁锰氧化态镉和有机态镉转化,从而降低镉在土壤中的迁移性和有效性.

土壤阳离子交换量(CEC)也是影响土壤有效镉的另一重要因素^[18]. 本试验中,培养结束时,在 pH 4.0 、 5.0 、 6.0 、 7.0 和 8.0 土壤中,施用纳米沸石和普通沸石均增加了土壤 CEC,降低了土壤可交换态镉 FDC,且随着土壤纳米沸石和普通沸石施用量的增加,土壤 CEC 不断增加,土壤可交换态镉含量和分配比例也不断降低. 不同 pH 条件下,土壤 CEC 与土壤可交换态镉含量均存在极显著的负相关关系($P < 0.01$, 表 2). 这与 Mahabadi 等^[19] 的研究结果

相一致. 表明施用纳米沸石和普通沸石可通过提高土壤 CEC, 促进土壤对镉离子的吸附和交换, 从而降低土壤可交换态镉含量和分配比例. 而纳米沸石对土壤可交换态镉的降低效果优于普通沸石, 也是由于纳米沸石本身的特殊结构使其具有更强的离子交换能力和表面吸附能力所致. 此外, 在 pH 为 4.0、5.0 和 7.0 条件下, 土壤 CEC 与铁锰氧化态镉含量也存在极显著的正相关性 (r 为 0.755, 0.830; $P < 0.01$). 表明施用纳米沸石和普通沸石有利于使土壤可交换态镉向铁锰氧化态转化. 其原因也是由于沸石本身含有 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结合^[8], 从而促使镉由可交换态向铁锰氧化态转化.

在不同 pH 条件下, 土壤镉形态和含量在培养过程中也发生了改变, 但其变化在不同 pH 处理土壤中有所不同. pH 为 4.0、5.0 和 6.0 条件下, 土在培养 0~1 d, 土壤可交换态镉 FDC 大幅度降低, 土壤可交换态镉分配比例降低幅度随着土壤 pH 的增加而明显增加. 降低的土壤可交换态镉在 pH 为 4.0 土壤中主要转化为铁锰氧化态和残渣态, 在 pH 为 5.0 和 6.0 的土壤中主要转化为碳酸盐结合态、铁锰氧化态和残渣态. 在培养 4 d, 土壤可交换态镉含量和分配比例明显增加, pH 为 5.0 和 6.0 的土壤中主要转化为碳酸盐结合态明显降低. 培养 4~28 d, 土壤可交换态镉分配比例培养随时间增加呈略为降低趋势, 有机态和残渣态镉分配比例呈略增加的趋势. 在 pH 为 7.0 和 8.0 的土壤中镉形态和含量变化有所不同. 当土壤 pH 分别升至 7.0 和 8.0 时, 土壤镉形态在培养 0~4 d、7~14 d 和 21~28 d 均发生了形态转化. 如在培养 0~4 d 时, 土壤可交换态镉含量和分配比例不断降低, 铁锰氧化态和残渣态镉含量和分配比例则明显增加, 可交换态镉主要向铁锰氧化态和残渣态镉转化. 在培养第 7 d, 土壤可交换态镉分配比例急剧增加, 碳酸盐结合态镉分配比例也明显增加, 铁锰氧化态和残渣态镉含量则呈下降变化. 至培养 21 d 时, 土壤可交换态镉含量和分配比例又一次明显增加, 随后至培养 28 d 镉形态分布变化不大. 该结果与 Lu 等^[20]的报道类似.

镉对植物生长具有双重作用. 大多数研究表明, 镉胁迫条件下, 植物常表现出生长受抑制等镉毒害症状, 且毒害作用随着镉浓度的增加而增加^[21]. 但也有研究指出, 在一定低镉浓度条件下, 镉可刺激和促进植物生长^[22], 或对植物生长没有显著影

响^[21, 23]. 本试验中, 在不施用纳米沸石和普通沸石的情况下, 添加 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 外源镉刺激了大白菜的生长, 并提高了大白菜地上部、根部和总植株生物量. 但在土壤镉浓度提高至 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 开始表现出明显的抑制作用, 根生物量显著降低 ($P < 0.05$). 该结果与施宠等^[22]、Ding 等^[24]的报道一致. 本试验中, 无论是低镉 ($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cd}$) 和高镉 ($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cd}$) 污染条件下, 施用纳米沸石和普通沸石均不同程度上增加了大白菜生物量. 但沸石对大白菜生长的影响受沸石施用量、大白菜品种和镉污染浓度的影响. 以低用量 ($5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 沸石处理对大白菜生长的促进效果最好, 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, 生物量甚至显著低于对照. Damian 等^[5]的研究也表明, 在土壤重金属污染条件下, 中低施用量 (0.5% 和 1%) 的沸石可促进植物生长, 当沸石施用量增至 5% 时, 植物生长受到抑制.

本试验中, 与不施沸石的对照相比, 施用纳米沸石和普通沸石均显著降低了大白菜地上部和根部镉含量. 但由于施用沸石同时也明显增加了大白菜植株地上部和根部生物量, 纳米沸石和普通沸石处理在绝大多数情况下也较对照提高了大白菜地上部、根部和总植株镉积累量. 该结果与周坤等^[25]报道类似. 在镉污染条件下, 大白菜地上部镉含量略小于根部, 但由于地上部生物量大, 使其对镉的积累量远大于根部, 表明大白菜对重金属镉由根部向地上部转移的能力较强, 不利于蔬菜的安全生产. 与普通沸石相比, 相同施用量的纳米沸石在显著提高了大白菜生物量的同时, 也显著降低了大白菜镉含量及镉积累量.

4 结论

(1) 不同 pH 条件下, 施用沸石有效降低了土壤可交换态镉分配比例. 土壤 pH 与土壤 EX-F 镉含量存在极显著的负相关关系 ($P < 0.01$), 与 FMO-F 和 OM-F 镉含量存在极显著的正相关 ($P < 0.01$). 沸石对土壤可交换态镉含量和分配比例的降低作用随施用量的增加而增加, 降低效果以纳米沸石优于普通沸石.

(2) 不同 pH 条件下, 施用纳米沸石和普通沸石均可有效提高土壤 CEC, 降低了土壤可交换态镉含量和分配比例. 土壤 CEC 与土壤 EX-F 镉含量存在极显著负相关关系 ($P < 0.01$).

(3) 纳米沸石和普通沸石均显著降低了大白菜

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. 对比山东四号和新晋菜三号这2个品种,新晋菜三号各部位镉含量和镉积累量明显高于山东四号品种,其对镉吸收富集能力相对较强.

参考文献:

- [1] 熊仕娟, 徐卫红, 谢文文, 等. 纳米沸石对土壤 Cd 形态及大白菜 Cd 吸收的影响[J]. 环境科学, 2015, **36**(12): 4630-4641.
Xiong S J, Xu W H, Xie W W, *et al.* Effect of nano zeolite on chemical fractions of Cd and its uptake by cabbage in soil[J]. Environmental Science, 2015, **36**(12): 4630-4641.
- [2] 王美娥, 彭驰, 陈卫平. 水稻品种及典型土壤改良措施对稻米吸收镉的影响[J]. 环境科学, 2015, **36**(11): 4283-4290.
Wang M E, Peng C, Chen W P. Effects of rice cultivar and typical soil improvement measures on the uptake of Cd in rice grains[J]. Environmental Science, 2015, **36**(11): 4283-4290.
- [3] 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.
Wang X L, Liang C H, Ma Z H, *et al.* Effects of phosphate and zeolite on the transformation of Cd speciation in soil[J]. Environmental Science, 2015, **36**(4): 1437-1444.
- [4] 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.
Liu X Z, Zhao X J, Ma Z H. Application of bentonite and zeolite in dealing soil contaminated by Cd[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2007, **21**(6): 83-85, 91.
- [5] Damian F, Damian D. Detoxification of heavy metal contaminated soils[J]. American Journal of Environmental Sciences, 2007, **3**(4): 193-198.
- [6] 陈辉, 郑刘根, 程桦, 等. 淮南顾桥采煤沉陷区土壤中镉的赋存特征及其生物有效性[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, **45**(5): 388-396.
Chen H, Zheng L G, Cheng H, *et al.* Occurrences and bioavailability of cadmium in soils of Guqiao Mine subsidence area, Huainan[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, **45**(5): 388-396.
- [7] 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): 3505-3510.
Xie F, Liang C H, Meng Q H, *et al.* Effects of natural zeolite and lime on form transformation of cadmium in soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(8): 3504-3510.
- [8] 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.
- [9] 魏建宏, 罗琳, 刘艳, 等. 赤泥颗粒和赤泥对污染土壤镉形态分布及水稻吸收的效应[J]. 农业环境科学学报, 2012, **31**(2): 318-324.
Wei J H, Luo L, Liu Y, *et al.* Effects of red mud granules and red mud on the distribution of Cd fractions and cd uptake by the paddy rice in a contaminated soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, **31**(2): 318-324.
- [10] 朱健, 王平, 林艳, 等. 不同产地硅藻土原位控制土壤镉污染差异效应与机制[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 717-725.
Zhu J, Wang P, Lin Y, *et al.* Differential effect and mechanism of *in situ* immobilization of cadmium contamination in soil using diatomite produced from different areas[J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 717-725.
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [12] 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.
- [13] Alarcón A L, Madrid R, Romojaro F, *et al.* Calcium forms in leaves of muskmelon plants grown with different calcium compounds[J]. Journal of Plant Nutrition, 1998, **21**(9): 1897-1912.
- [14] 王洋, 刘景双, 王金达, 等. 土壤 pH 值对冻融黑土重金属 Cd 赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(2): 574-578.
Wang Y, Liu J S, Wang J D, *et al.* Effects of pH on the fraction transformations of Cd in phaeozem soil at the condition of freeze/thaw cycles[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(2): 574-578.
- [15] 刘丹青, 陈雪, 杨亚洲, 等. pH 值和 Fe、Cd 处理对水稻根际及根表 Fe、Cd 吸附行为的影响[J]. 生态学报, 2013, **33**(14): 4306-4314.
Liu D Q, Chen X, Yang Y Z, *et al.* Effects of pH, Fe and Cd concentrations on the Fe and Cd adsorption in the rhizosphere and on the root surfaces of rice[J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, **33**(14): 4306-4314.
- [16] 李程峰, 刘云国, 曾光明, 等. pH 值影响 Cd 在红壤中吸附行为的实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(1): 84-88.
Li C F, Liu Y G, Zeng G M, *et al.* A effect of pH on cadmium adsorption behavior in red soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, **24**(1): 84-88.
- [17] 廉梅花, 孙丽娜, 胡筱敏, 等. pH 对不同富集能力植物根际土壤溶液中镉形态的影响[J]. 生态学杂志, 2015, **34**(1): 130-137.
Lian M H, Sun L N, Hu X M, *et al.* Effect of pH on cadmium speciation in rhizosphere soil solutions of different cadmium accumulating plants[J]. Chinese Journal of Ecology, 2015, **34**(1): 130-137.
- [18] 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.
- [19] Mahabadi A A, Hajabbasi M A, Khademi H, *et al.* Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite[J]. Geoderma, 2007, **137**(3-4): 388-393.
- [20] 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.
- [21] 吴福忠, 杨万勤, 张健, 等. 镉胁迫对桂花生长和养分积累、分配与利用的影响[J]. 植物生态学报, 2010, **34**(10): 1220-1226.
Wu F Z, Yang W Q, Zhang J, *et al.* Effects of cadmium stress on growth and nutrient accumulation, distribution and utilization in Osmanthus fragrans var. thunbergii[J]. Chinese Journal of

- Plant Ecology, 2010, **34**(10): 1220-1226.
- [22] 施宠, 王纯利, 黄长福, 等. 镉胁迫对野燕麦幼苗生长及其生理特性的影响[J]. 草地学报, 2015, **23**(3): 526-532.
- Shi C, Wang C L, Huang C F, *et al.* Effects of Cd stress on the growth and physiological characteristics of *Avena fatua* seedlings [J]. Acta Agrestia Sinica, 2015, **23**(3): 526-532.
- [23] 刘柿良, 石新生, 潘远智, 等. 镉胁迫对长春花生长, 生物量及养分积累与分配的影响[J]. 草业学报, 2013, **22**(3): 154-161.
- Liu S L, Shi X S, Fan Y Z, *et al.* Effects of cadmium stress on growth, accumulation and distribution of biomass and nutrient in *Catharanthus roseus* [J]. Acta Prataculturae Sinica, 2013, **22**(3): 154-161.
- [24] 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.
- [25] 周坤, 刘俊, 徐卫红, 等. 外源锌对不同番茄品种抗氧化酶活性、镉积累及化学形态的影响[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(6): 1592-1599.
- Zhou K, Liu J, Xu W H, *et al.* Effect of exogenous zinc on activity of antioxidant enzyme, accumulation and chemical forms of cadmium in different varieties of tomato [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(6): 1592-1599.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2015 年 10 月 21 日, 中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了 2014 年度中国科技论文统计结果. 统计结果显示 2014 年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

《环境科学》综合评价总分 76.00, 排名第一, 总被引频次 7 733, 影响因子 1.294.

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系, 计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等), 采用层次分析法确定重要指标的权重, 分学科对每种期刊进行综合评定, 计算出每个期刊的综合评价总分. 这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异, 使科技期刊可以进行跨学科比较. 根据发布的统计结果, 2014 年度《环境科学》综合评价总分 76.00, 在被统计的 33 种环境科学技术及资源科学技术类期刊中名列第一.

CONTENTS

Scavenging Effect of Rime and East Wind on PM _{2.5} Under Air Heavy Pollution in Beijing	SUN Zhao-bin, LIAO Xiao-nong, WANG Zhan-shan, <i>et al.</i> (3679)
Impact of Collision Removal of Rainfall on Aerosol Particles of Different Sizes	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (3686)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of VOCs During the Haze Period in the Winter in Beijing	LIU Dan, XIE Qiang, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (3693)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Shoe-making Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, YAO Yi, CAI Wei-dan, <i>et al.</i> (3702)
Oxidative Capacity of the PM ₁₀ and PM _{2.5} in Beijing During 2014 APEC	GUO Qian, SHAO Long-yi, WANG Wen-hua, <i>et al.</i> (3708)
Concentration, Water-Soluble Ionic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Composition and Sources of PM _{2.5} During Summer in Hongshan District, Wuhan	SUN Yan, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (3714)
Statistical Characteristics of Urban Changzhou PM _{2.5} Based on <i>k</i> -means Analysis	WANG Zhen, YU Yi-jun, XU Pu-qing, <i>et al.</i> (3723)
Comparison Test Between On-line Monitoring of Water-soluble Ions and Filter-based Manual Methods for PM _{2.5}	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, SHI Ai-jun, <i>et al.</i> (3730)
Chemical Composition of Water-soluble Ions in Smoke Emitted from Tree Branch Combustion	LIU Gang, HUANG Ke, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (3737)
Number Concentration and Size Distribution of Particles Emitted by Light-duty Gasoline Vehicles	FAN Xiao-xiao, JIANG Jing-kun, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (3743)
Testbed-Based Exhaust Emission Factors for Marine Diesel Engines in China	XING Hui, DUAN Shu-lin, HUANG Lian-zhong, <i>et al.</i> (3750)
Distribution, Source and Human Exposure of Phthalic Acid Esters (PAEs) in Surface Dust in Urban Area of Xi'an City, China	ZHANG Wen-juan, WANG Li-jun, WANG Li, <i>et al.</i> (3758)
Mercury Emission Characteristics and Mercury Concentrations of Municipal Solid Waste in Waste Incineration Plants	DUAN Zhen-ya, SU Hai-tao, WANG Feng-yang, <i>et al.</i> (3766)
Role of Sulfate-Reducing Bacteria in Mercury Methylation in Soil of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Rui, CHEN Hua, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3774)
Impact of Urbanization on the Sources of Dissolved <i>n</i> -alkane in Underground River	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, <i>et al.</i> (3781)
Source Apportionment and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water from Yangtze River, China; Based on PMF Model	WANG Cheng-long, ZOU Xin-qing, ZHAO Yi-fei, <i>et al.</i> (3789)
Hydro-chemical Characteristics and Quality Assessment of Surface Water in Gongga Mountain Region	HE Xiao-li, WU Yan-hong, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (3798)
UV-Visible Spectra Properties of DOM from Taizi River in Benxi City Section by Multivariable Analysis	QIAN Feng, WU Jie-yun, YU Hui-bin, <i>et al.</i> (3806)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter in Groundwater and Its Cause	HE Xiao-song, ZHANG Hui, HUANG Cai-hong, <i>et al.</i> (3813)
Sediment Characteristics of Sewer in Different Functional Areas of Kunming	CHANG Hai-dong, JIN Peng-kang, FU Bo-wen, <i>et al.</i> (3821)
Concentration of Phosphorus in Sediments Interstitial Water as Affected by Distribution of Aquatic Plants in Dianchi Lake	DING Shuai, WANG Sheng-rui, ZHANG Rui, <i>et al.</i> (3828)
Efficiency and Mechanism of Capping with Purple Parent Rocks to Control Phosphorus Release from Sediments	HUANG Xue-jiao, SHI Wen-hao, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (3835)
Temporal and Spatial Distribution of Phosphorus in Paddy Fields Under Cyclic Irrigation of Drainage Water	JIAO Ping-jin, XU Di, ZHU Jian-qiang, <i>et al.</i> (3842)
GO/QPEI Nanocomposite for Fast and High-capacity Removal of <i>M. Aeruginosa</i>	LI Jie, XIAO Lin (3850)
Enhanced Pollutant Removal Performance of an Integrated Biological Settling Tank from Micro-polluted Water Bodies	WANG Wen-dong, LIU Hui, MA Cui, <i>et al.</i> (3858)
Odorants Removal and Microbial Characteristics in Treatment of Micro-polluted Source Water with Biological Powdered Activated Carbon-Ultrafiltration Combined Process	XUAN Yong-qi, ZHOU Li, DENG Hui-ping, <i>et al.</i> (3864)
Effect of Polysilicic Acid on the Deposition Behavior of Different Aluminum Species	ZHAO Yuan-yuan, ZHANG Yue, LI Su-ying, <i>et al.</i> (3870)
Concentration Variation and Removal of Amino Acids in Typical Drinking Sources in the South of China	LIU Wei, CAI Guang-qiang, LU Xiao-yan, <i>et al.</i> (3877)
Degradation of the Nitrogenous Heterocyclic Compound Quinoline by O ₃ /UV	CHEN Ao-lei, CHANG Feng-min, WANG Cui-ping, <i>et al.</i> (3884)
Impact of Anthraquinone-2-sulfonic Acid on the MO Decolorization, Hydrogen Production and Energy Creation During Anaerobic Fermentation of <i>Klebsiella oxytoca</i> GS-4-08 with Sucrose	HU Jin-mei, YU Lei, HUANG Tian-yin (3891)
Classification and Analysis of Dissolved Organic Matter in 2-Buternal Manufacture Wastewater	SUN Xiu-mei, SONG Guang-qing, XI Hong-bo, <i>et al.</i> (3899)
Concentration of Nitrate in Main Anoxic Stage and PHA, TP Metabolism for Nitrogen and Phosphorus Removal in Single Sludge System with Continuous Flow	WANG Xiao-ling, YUAN Dong-dan, BAI Li, <i>et al.</i> (3906)
Distribution Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Bacteria in Sediments from the Adjacent Seas of Yangtze Estuary	FU Lu-lu, ZHEN Yu, HE Hui, <i>et al.</i> (3914)
Bacterial Community Composition of Activated Sludge from Coking Wastewater	MENG Xiao-jun, LI Hai-bo, CAO Hong-bin, <i>et al.</i> (3923)
Soil Bacterial Communities Under Different Vegetation Types in the Loess Plateau	LIU Yang, HUANG Yi-mei, ZENG Quan-chao (3931)
Effects of Phenol on Activity and Microfauna Community Structure of Activated Sludge	HU Xiao-bing, RAO Qiang, TANG Su-lan, <i>et al.</i> (3939)
Comparative Investigation of Antibiotic Resistance Genes Between Wastewater and Landfill Leachate	HUANG Fu-yi, LI Hu, AN Xin-li, <i>et al.</i> (3949)
Performance and Influencing Factors of Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium Process by the Strain <i>Desulfonitrospira</i> sp. CMX	XIE Bing-ke, ZHANG Yu, WANG Xiao-wei, <i>et al.</i> (3955)
Effect of Straw Incorporation and Domestic Sewage Irrigation on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	XU Shan-shan, HOU Peng-fu, FAN Li-hui, <i>et al.</i> (3963)
Seasonal Effect of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Respiration and Soil Enzyme Activity in Masson Pine Forest in Mt. Jinyun, Chongqing, China	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Biochar Amendment and Irrigation on Denitrification Losses in Greenhouse Tomato Fields	ZHANG Wen-juan, SHE Dong-li, Gamareldawla H. D. Agbna, <i>et al.</i> (3979)
Effects of Soil Texture on Autotrophic CO ₂ Fixation Bacterial Communities and Their CO ₂ Assimilation Contents	WANG Qun-yan, WU Xiao-hong, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3987)
Simulation of the Absorption, Migration and Accumulation Process of Heavy Metal Elements in Soil-crop System	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (3996)
Synergetic Control of Bioavailability of Pb, Cd and As in the Rice Paddy System by Combined Amendments	WANG Ying-jie, ZOU Jia-ling, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (4004)
Effects of Different Organic Materials on Bio-availability of Cd, Pb in a Contaminated Greenhouse Soil	ZHOU Gui-yu, JIANG Hui-min, YANG Jun-cheng, <i>et al.</i> (4011)
Effect of Montmorillonite on Fractions and Availability of Phosphorus in Soils Applied with Organic Fertilizer	SONG Xian-wei, ZHAO Xiu-lan, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4020)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Uptake by Chinese Cabbage at Different Soil pH and Cadmium Levels	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4030)
Characterization of Cr Tolerance and Accumulation in <i>Lolium perenne</i> L. and <i>Pharbitis purpurea</i> (L.) Voigt	DONG Bing-bing, CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, <i>et al.</i> (4044)
<i>In vitro</i> Metabolism of Volatile Methyl Siloxanes	LI Min-dan, ZHENG Guo-mao, WAN Yi, <i>et al.</i> (4054)
Efficiency of Aerobic Co-composting of Urban Sludge and Chinese Medicinal Herbal Residues	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, RUAN Qi-hua, <i>et al.</i> (4062)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2016年10月15日 第37卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 10 Oct. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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

国内外公开发行