

郑荧辉, 熊仕娟, 徐卫红, 等. 纳米沸石对大白菜镉吸收及土壤有效镉含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2353-2360.

ZHENG Ying-hui, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, et al. Effect of nano zeolite application amount on Cd up take by Chinese cabbage and soil available Cd content[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12): 2353-2360.

纳米沸石对大白菜镉吸收及土壤有效镉含量的影响

郑荧辉, 熊仕娟, 徐卫红*, 李欣忱, 罗瑜, 秦余丽, 赵婉伊

(西南大学资源环境学院, 重庆 400715)

摘要:通过大田试验研究了纳米沸石和普通沸石施用量(11 250、22 500、45 000 kg·hm⁻²)对大白菜产量、品质及镉吸收和土壤全镉及有效镉含量的影响。结果表明,施用纳米沸石和普通沸石显著提高了大白菜产量(鲜重),分别比对照增加了 21.3%~35.2%和 16.1%~31.8%。普通沸石以 45 000 kg·hm⁻²施用量处理产量最高,纳米沸石以 22 500 kg·hm⁻²施用量处理产量最高。纳米沸石和普通沸石中低施用量(≤22 500 kg·hm⁻²)提高了大白菜氨基酸、还原糖和 Vc 含量。纳米沸石和普通沸石分别使大白菜地上部镉含量降低了 19.3%~37.4%和 9.9%~16.2%,使根部镉含量分别降低了 8.1%~27.9%和 17.3%~25.4%。施用纳米沸石和普通沸石显著降低了土壤有效镉含量,且降低效果随沸石施用量的增加而增加。纳米沸石和普通沸石施用量与土壤有效镉含量存在极显著负相关关系($r=-0.591$, $P<0.01$),与大白菜地上部和根部镉含量也存在极显著的负相关关系($r=-0.697$, -0.766 ; $P<0.01$)。与普通沸石相比较,纳米沸石增加大白菜产量、降低大白菜镉含量及土壤有效镉含量的效果更好。

关键词:土壤镉污染;纳米沸石;土壤有效镉含量;镉吸收;大白菜

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)12-2353-08 doi:10.11654/jaes.2016-0717

Effect of nano zeolite application amount on Cd up take by Chinese cabbage and soil available Cd content

ZHENG Ying-hui, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong*, LI Xin-chen, LUO Yu, QIN Yu-li, ZHAO Wan-yi

(College of Resources and Environmental Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract:Field experiments were carried out to investigate the effect of nanozeolite and ordinary zeolite at the amounts of 11 250, 22 500 and 45 000 kg·hm⁻² on the yield and cadmium uptake by Chinese cabbage, and available cadmium contents in soil. The results showed that nanozeolite and ordinary zeolite could increase the yield of Chinese cabbage by 21.3%~35.2% and 16.1%~31.8%, respectively. The highest yield of Chinese cabbage was found at nanozeolite application amount of 22 500 kg·hm⁻² and ordinary zeolite application amount of 45 000 kg·hm⁻², respectively. Nanozeolite and ordinary zeolite(≤22 500 kg·hm⁻²) increased the contents of amino acids, reducing sugar and Vc in Chinese cabbage. The contents of cadmium in shoots and roots revealed the reduction by 19.3%~37.4% and 9.9%~16.2% after nanozeolite and ordinary zeolite treatments, respectively. The application of nanozeolite and ordinary zeolite significantly reduced available cadmium content in soil in a dose-dependent manner. The application amount of zeolite showed significantly negative relationships with available cadmium content in soil ($r=-0.591$, $P<0.01$), and were extremely negatively correlated with cadmium content in shoots and roots of Chinese cabbage($r=-0.697$, -0.766 ; $P<0.01$). More obvious effects on increasing the yield of Chinese cabbage, and reducing cadmium content in Chinese cabbage and available cadmium content in soil were observed during nanozeolite treatments than those during ordinary zeolite treatments.

Keywords: soil cadmium contamination; nanozeolite; available cadmium content in soil; cadmium uptake; Chinese cabbage

收稿日期:2016-05-25

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:郑荧辉(1995—),女,河北唐山人,本科生,主要从事土壤重金属污染修复技术研究。E-mail:1004199434@qq.com

* 通信作者:徐卫红 E-mail:xuwei_hong@163.com

镉(Cadmium, Cd)作为一种积累性的剧毒重金属元素,不仅能造成土壤严重污染,导致作物产量和品质的下降,还可通过食物链方式进入人体进而危害人类健康。近年来,与重金属镉污染相关的损害农业产量及农产品质量、饮用水安全及人民健康的毒害事件频频发生。目前,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^[1],前者主要是从土壤中去镉以减少土壤中镉的总量,后者主要通过改变镉在土壤中的化学形态和赋存形态来降低镉在环境中的迁移性和生物可利用性。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,越来越受到研究者的关注^[2]。

天然沸石具有孔道结构,具备良好的过滤功能和离子交换性能,对重金属 Pb、Hg、Cd、Cr 和 Ni 等有很强的吸附能,还可以改善土壤理化性质,提高土壤养分利用率,是一种优质高效的重金属修复材料^[3-4]。此外,我国沸石资源丰富,保有储量达 27.8 亿 t,资源总量大于 100 亿 t,居世界前三位^[5],选取沸石作为重金属修复材料经济可行,具有很大的应用价值。国内外大量研究已证实,添加沸石可降低土壤重金属 Cd 的活性,从而降低 Cd 的生物有效性。王秀丽等^[6]的研究表明,施用沸石有效降低了 Cd 在土壤中的有效性,与不施沸石的对照相比,施用沸石使土壤可交换态 Cd 含量降低 6.4%~23.2%,并促使可交换态 Cd 向碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态和残渣态 Cd 转化。李明遥等^[7]的研究也发现,施用 5% 的沸石明显提高了土壤 pH 值,使土壤有效态 Cd 含量降低了 21.77%。Paola 等^[8]发现施用沸石可以降低土壤中 Cd 和 Pb 的活性,显著增加豌豆和小麦地上、地下部的生物量,降低植株根和地上部的 Cd 含量。Hamidpour 等^[9]研究了沸石和膨润土对镉、铅复合污

染土壤的修复作用,结果表明,沸石有效降低了土壤镉、铅生物有效性和玉米地上部、根部镉含量,且其降低效果优于膨润土。Oste 等^[10]和 Fard 等^[11]对沸石进行研究也发现,沸石可有效降低土壤有效态 Cd 含量和植物对 Cd 的吸收。

但传统普通沸石结构性质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表现出一定的局限性^[3,12]。经改性后的纳米沸石,其孔道和孔隙结构有所改善,具有空旷的骨架结构、均匀的空穴结构、较大的内外比表面积和独特的吸附功能^[13],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。但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。本研究以纳米沸石和普通沸石为研究对象,通过大田试验探讨纳米沸石和普通沸石不同施用量对大白菜生长、镉吸收以及对土壤全镉、有效镉含量的影响,以期土壤镉污染修复与治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验地点为重庆市潼南县桂林街道办事处大坝村双坝蔬菜基地。土壤基本性质见表 1,纳米沸石和普通沸石性质见表 2。供试作物为大白菜(*Brassica peckinensis* L.),品种为新丰抗 90。

1.2 试验方案

试验设置 7 个沸石处理,分别为对照(CK)、普通沸石 11 250、22 500 和 45 000 kg·hm⁻²(OZ₁、OZ₂ 和 OZ₃),纳米沸石 11 250、22 500 和 45 000 kg·hm⁻²(NZ₁、NZ₂ 和 NZ₃)。大田中普通沸石和纳米沸石施用量同前期室内培养试验和土培试验^[2]施用量(均按每 666.7 m² 耕层土 15 万 kg 计)。每个小区面积为 8 m²

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Properties of studied soils

pH	有机质 Organic matter/g·kg ⁻¹	阳离子交换量 Cation exchange capacity/cmole(+)·kg ⁻¹	全氮 Total N/g·kg ⁻¹	碱解氮 Available N/mg·kg ⁻¹	有效磷 Olsen-P/mg·kg ⁻¹	速效钾 Available K/mg·kg ⁻¹
8.13	13.56	6.89	1.18	75.20	47.21	39.02

表 2 供试沸石基本理化性质

Table 1 Properties of studied soils

项目	pH	粒径	阳离子交换量 Cation exchange capacity/cmole(+)·kg ⁻¹	比表面积 Surface area/m ² ·g ⁻¹	全镉 Total cadmium/mg·kg ⁻¹
纳米沸石	9.2	60~70 nm	264	656	0.964
普通沸石	9.4	100 目	183	233	0.425

(2 m×4 m),小区间的间距为 40 cm,每个处理 3 个重复,随机排列。选定试验用地后,施入基肥(常规施肥)并与土壤充分混匀,一周后按试验设置的处理施入纳米沸石和普通沸石,再翻耕使沸石和土壤充分均匀混合。施入沸石 5 d 后,移栽大白菜幼苗,所选植株为 3~4 片真叶且长势大致相同的大白菜幼苗,每个小区移栽 32 株幼苗。其他田间操作遵循当地农户习惯,3 个月后收获大白菜。对每个小区进行测产,并于每个小区取土样和大白菜样品,土壤取样方法为每小区多点取样,大白菜取样方法为每小区取代表性植株 2 株。大白菜植株于 105 ℃杀青 15 min,在 65 ℃下烘干至恒重,将烘干植株磨碎,测定根和地上部镉含量。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

土壤有机质、阳离子交换量及土壤全氮、有效磷、速效钾采用常规测定方法测定^[14];沸石阳离子交换量采用常规的 BaCl₂—三乙醇胺法测定^[14];纳米沸石粒径采用原子力显微镜(Dimension Icom Atomic Force Microscope, Bruker, USA)测定。沸石比表面积测定参考 Liu 等^[15]的方法。

1.3.2 土壤全镉和有效镉含量

土壤全镉含量测定^[14]:称取 1.000 0 g 风干土样于 150 mL 三角瓶中,加 10 mL 王水,在三角瓶口套上弯角小漏斗,于电炉上低温消解,待三角瓶内棕色淡去,加 5 mL 高氯酸(优级纯),适当调高电炉温度继续消解,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。取滤液用原子吸收分光光度计(Perkin Elmer SIMMA 6000, Norwalk, USA)测定镉含量。

土壤有效镉含量测定:测定方法参考国家标准^[16]。以二乙烯三胺五乙酸(DTPA)为提取剂,称取 5.00 g 风干土样,置于 150 mL 三角瓶中,保鲜膜封口,准确加入 25.00 mL DTPA 提取剂(浓度及配制方法参考文献[16]),25±2 ℃振荡 2 h,干过滤,最初 5~6 mL 滤液弃去,再滤下的滤液用原子吸收分光光度计(Perkin Elmer SIMMA 6000, Norwalk, USA)测定有效态镉含量。

上述测定中,原子吸收分光光度计(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)在 10%以内。

1.3.3 植株镉含量

称取 1.000 0 g 大白菜干样于 150 mL 三角瓶中,加入 15 mL HNO₃:HClO₄ 混合液(V:V, 5:1),在三角瓶口套上弯角小漏斗,于电炉上消解,待样品蒸冒白烟,溶液清亮无色后,冷却,转移、定容至 25 mL 容量瓶,上清液用原子吸收分光光度计(Perkin Elmer SIMMA 6000, Norwalk, USA)测定植株镉含量^[14]。检测限为 0.005 mg·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)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)在 10%以内。

1.3.4 大白菜品质分析

大白菜硝酸盐含量测定采用紫外分光光度法^[17],维生素 C 测定采用 2,6-二氯靛酚滴定法^[17],还原糖测定采用 3,5-二硝基水杨酸显色-分光光度法^[17],游离氨基酸含量测定采用茚三酮显色-分光光度法^[17]。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 进行数据处理和做图,SPSS23.0 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 大白菜产量

如表 3 所示,纳米沸石和普通沸石不同施用量处理显著提高了大田大白菜产量(鲜重),分别较对照增加了 21.3%~35.2%和 16.1%~31.8%,且大白菜产量在纳米沸石和普通沸石各处理间差异显著(P>0.05)。与普通沸石相比,纳米沸石对大白菜产量的提高幅度高于普通沸石。普通沸石以 45 000 kg·hm⁻²施用量处理产量最高,纳米沸石以 22 500 kg·hm⁻²施用量处理产量最高,而当施用量增至 45 000 kg·hm⁻²时,大白菜产量呈下降变化。

2.2 大白菜品质

纳米沸石和普通沸石处理对大白菜氨基酸、还原糖、Vc 和硝酸盐含量的影响见表 3。2 种沸石中、低施用量(≤22 500 kg·hm⁻²)处理均明显提高了大白菜氨基酸和还原糖含量,纳米沸石和普通沸石不同施用量处理均提高了大白菜 Vc 含量。沸石对大白菜氨基酸、还原糖、Vc 含量的提高效果以纳米沸石中、低施用量(≤22 500 kg·hm⁻²)处理最明显,分别较对照提高了 28.1%~29.6%、14.2%~20.8%和 55.7%~84.3%。大白菜硝酸盐含量随纳米沸石施用量的增加而先减后

增,随普通沸石施用量的增加而增加,施用纳米沸石和普通沸石仅普通沸石低施用量($11\ 250\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-1}$)显著降低了大白菜硝酸盐含量($P<0.05$),降幅为 25.0%,其余处理硝酸盐含量与对照无显著差异($P>0.05$)。

2.3 大白菜镉含量和镉积累量

如表 4 所示,施用纳米沸石和普通沸石显著降低了大白菜地上部和根部镉含量($P<0.05$)。与对照相比,纳米沸石和普通沸石处理分别使大白菜地上部镉含量降低了 19.3%~37.4%和 9.9%~16.2%,使根部镉含量分别降低了 8.1%~27.9%和 17.3%~25.4%。纳米沸石处理对大白菜地上部和根部镉含量的降低效果整体上优于普通沸石,且随着纳米沸石施用量的增加,大白菜地上部和根部镉含量呈下降的趋势,以高施用量($45\ 000\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)处理镉含量最低。普通沸石处理中,随着施用量的增加,地上部和根部镉含量呈先增后减的变化趋势,镉含量以高施用量($45\ 000\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)处理最低,但普通沸石不同施用量处理间地上部和根部镉含量无显著差异($P>0.05$)。

与大白菜镉含量不同,施用沸石仅低施用量($11\ 250$

$\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)的普通沸石和高施用量 $45\ 000\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 的纳米沸石处理较对照降低了大白菜各部位镉积累量,降幅分别为 3.7%~16.0%和 13.5%~19.2%(表 4)。其余沸石处理均提高了大白菜镉积累量,地上部和总植株镉积累量均以中施用量($22\ 500\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)的普通沸石处理最高,分别比对照高 11.1%和 11.0%。根部镉积累量则以纳米沸石中施用量($22\ 500\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)处理最高,比对照高出 24.0%。但进行显著差异比较发现,纳米沸石和普通沸石处理大白菜各部位镉积累量与对照差异不显著($P>0.05$),沸石施用量处理间镉积累量差异也不明显。

2.4 土壤全镉及有效镉含量

施用纳米沸石和普通沸石对土壤全镉和有效镉含量的影响见表 5。中、低施用量($11\ 250, 22\ 500\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)的纳米沸石及普通沸石处理使土壤全镉含量分别比对照降低了 3.5%~8.7%和 0.3%~3.5%,但当施用量增至 $45\ 000\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 时,纳米沸石和普通沸石处理土壤全镉含量均高于对照,以 $45\ 000\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 普通沸石处理土壤全镉含量最高。与普通沸石相比, $11\ 250$ 、

表 3 不同沸石施用量对大白菜产量(鲜重)、品质的影响

Table 3 Effect of different zeolite dose on yield (fresh weight) and quality of Chinese cabbage

处理 Treatments	产量 Yield/ $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	氨基酸 Amino acid/ $\text{mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$	还原糖 Reducing sugar/%	维生素 C Vitamin C/ $\text{mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$	硝酸盐 Nitrate/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
CK	90 212±398d	11.46±0.37bc	1.45±0.07b	16.9±1.4c	482.9±12.5ab
OZ ₁	110 681±412b	12.16±1.05bc	1.67±0.09a	19.3±1.7c	362.0±35.6c
OZ ₂	104 697±299c	14.33±0.59a	1.27±0.05c	20.1±1.4c	437.7±18.1b
OZ ₃	118 865±375a	10.92±1.03c	1.43±0.08bc	20.1±0.6c	504.9±31.3ab
NZ ₁	112 139±323b	14.68±0.81a	1.76±0.08a	26.4±1.4b	495.8±39.1ab
NZ ₂	121 998±377a	14.84±0.39a	1.66±0.06a	31.2±1.6a	476.9±25.0ab
NZ ₃	109 409±274c	13.19±0.80ab	1.43±0.07bc	25.8±1.2b	518.4±33.3a

注:不同小写字母表示不同处理间的差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters indicate significant differences between different treatments($P\leq 0.05$). The same below.

表 4 不同沸石施用量对大白菜镉含量和镉积累量的影响

Table 4 Effect of different zeolite dose on concentration and accumulation of Cd in cabbage

处理 Treatments	镉含量 Cd concentration/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		镉积累量 Cd accumulation/ $\text{mg}\cdot\text{小区}^{-1}$		
	地上部 Shoot	根部 Root	地上部 Shoot	根部 Root	总植株 Total plant
CK	3.17±0.06a	2.46±0.09a	9.16±0.28ab	0.13±0.01a	9.29±0.27ab
OZ ₁	2.83±0.12b	1.85±0.10bc	8.82±1.24ab	0.12±0.02a	8.92±1.26ab
OZ ₂	2.86±0.08b	2.03±0.05b	10.18±1.37	0.13±0.06a	10.31±1.43a
OZ ₃	2.66±0.05bc	1.84±0.09bc	9.82±0.22ab	0.15±0.00a	9.97±0.21ab
NZ ₁	2.56±0.09cd	2.26±0.12a	9.26±0.56ab	0.14±0.02a	9.40±0.53ab
NZ ₂	2.40±0.08d	1.95±0.07bc	9.61±0.37ab	0.16±0.02a	9.77±0.39ab
NZ ₃	1.99±0.12e	1.77±0.07c	7.93±0.90b	0.10±0.04a	8.03±0.86b

表 5 不同沸石施用量对土壤全镉和有效镉含量的影响

Table 5 Effect of different zeolite dose on total Cd and contents of available Cd in soil

处理 Treatments	全镉含量 Total Cd in soil/mg·kg ⁻¹	有效镉含量 Contents of available Cd in soil/mg·kg ⁻¹
CK	4.12±0.15b	0.63±0.05a
OZ ₁	3.98±0.10bc	0.52±0.04bc
OZ ₂	4.11±0.19b	0.56±0.03b
OZ ₃	4.42±0.07a	0.51±0.01bc
NZ ₁	3.76±0.19c	0.51±0.04bc
NZ ₂	3.98±0.17bc	0.49±0.02c
NZ ₃	4.22±0.12ab	0.48±0.03c

22 500、45 000 kg·hm⁻² 纳米沸石处理土壤全镉含量分别比对应施用量的普通沸石处理低 5.5%、3.2% 和 4.5%。

由表 5 还可见,施用沸石显著降低了土壤有效镉含量。与对照相比,纳米沸石和普通沸石处理分别使土壤有效镉含量降低了 19.1%~24.1% 和 11.1%~19.9%。纳米沸石和普通沸石施用量变化对土壤有效镉的影响规律不同。土壤有效镉含量随纳米沸石施用量的增加呈下降的趋势,随着普通沸石施用量的增加则先增加后减少,但两种沸石均以高施用量(45 000 kg·hm⁻²)处理对土壤有效镉的降低幅度最大。与普通沸石相比,纳米沸石处理土壤有效镉含量较低,整体上比普通沸石处理降低了 1.3%~12.2%。

2.5 土壤 pH 值

纳米沸石和普通沸石施用量对土壤 pH 值的影响如图 1 所示。普通沸石和纳米沸石不同施用量处理均显著提高了土壤 pH 值,与对照相比,分别提高了 0.16~0.18、0.18~0.25 个 pH 单位。普通沸石处理对土壤 pH 值的提高幅度大于纳米沸石,但除了普通沸石

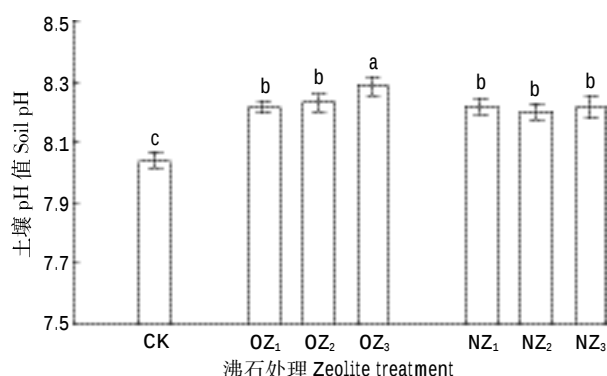


图 1 不同沸石施用量对土壤 pH 值的影响

Figure 1 Effect of different zeolite dose on soil pH value

高施用量(45 000 kg·hm⁻²)处理土壤 pH 值显著高于其他处理($P<0.05$)外,其余沸石处理间土壤 pH 值差异均不显著($P>0.05$)。

2.6 土壤阳离子交换量

纳米沸石和普通沸石施用量对土壤阳离子交换量的影响如图 2 所示。与对照相比,除了纳米沸石高施用量处理土壤阳离子交换量差异不显著($P>0.05$)外,其余普通沸石和纳米沸石不同施用量处理均显著提高了土壤阳离子交换量,提高幅度为 7.9%~14.8% ($P<0.05$)。普通沸石处理和纳米沸石中低施用量处理间土壤阳离子交换量无显著差异($P>0.05$),但可以看出,土壤阳离子交换量以纳米沸石中施用量处理最高,为 8.47 cmol(+)·kg⁻¹。

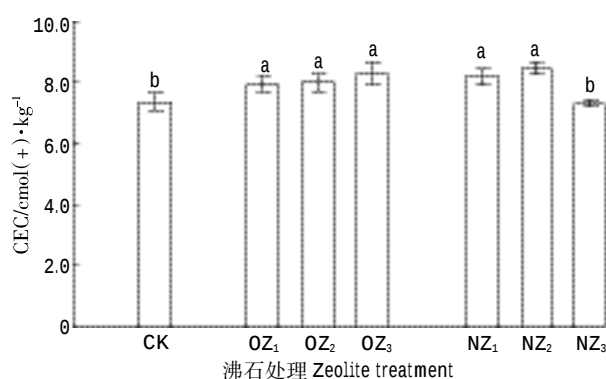


图 2 不同沸石施用量对土壤阳离子交换量的影响

Figure 2 Effect of different zeolite dose on soil cation exchange capacity

2.7 沸石施用量、土壤有效镉含量、大白菜镉含量间的相关性

纳米沸石和普通沸石施用量分别与土壤有效镉含量、大白菜镉含量间的相关关系如表 6 所示。纳米沸石和普通沸石施用量均分别与土壤有效镉含量存在(极)显著负相关关系($r=-0.635, P<0.05; r=-0.731, P<0.01$),与大白菜地上部和根部镉含量也分别存在(极)显著的负相关关系(表 6)。在普通沸石和纳米沸石处理土壤中,土壤有效镉含量均分别与大白菜地上部镉含量和根部镉含量存在极显著的正相关关系($r>0.739; P<0.01$)。

3 讨论

本试验中,施用纳米沸石和普通沸石显著提高了大白菜产量。纳米沸石以中用量(22 500 kg·hm⁻²)处理大白菜产量最高,普通沸石以高施用量(45 000 kg·hm⁻²)产量最高(表 3)。施用纳米沸石和普通沸石不同

程度地提高了大白菜氨基酸、还原糖和 Vc 含量,以纳米沸石中、低施用量 ($\leq 22\ 500\ \text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$) 处理提高效果最显著。值得注意的是,本试验中,纳米沸石和普通沸石对大白菜硝酸盐含量的影响不明显,但纳米沸石处理大白菜硝酸盐含量较对照有一定的提高作用。这可能是由于施用纳米沸石增强了土壤对铵离子的吸附能力,减少田间氨挥发损失,提高了土壤氮素利用率,促进大白菜对氮的吸收积累,而大白菜本身是一种易积累硝酸盐的作物,随着沸石施用量的增加,大白菜对氮的吸收积累量越大,植物体内的硝酸盐来不及还原和转化,从而增加了硝酸盐含量。本试验中沸石导致大白菜硝酸盐含量增加的具体原因还有待进一步研究。

研究表明^[18-20],当植物体内镉积累到一定程度时,植物就会表现出生长迟缓、植株矮小、叶片黄化等镉毒害症状,最终降低作物产量和品质。向土壤中添加修复剂可通过有效固定重金属镉来降低镉向植物的迁移及对植物的毒害,从而促进植物的生长发育^[21-23]。本试验中,纳米沸石和普通沸石对大白菜产量和品质的提高,与纳米沸石和普通沸石对大田土壤 Cd 污染的修复作用有重要关系。施用纳米沸石和普通沸石均显著降低了土壤有效 Cd 含量(表 5),从而有效阻止了 Cd 向大白菜的迁移,降低了大白菜地上部和根部 Cd 含量(表 4),减少了 Cd 对大白菜的毒害,且纳米沸石和普通沸石施用量均分别与土壤有效 Cd 含量、大白菜地上部、根部 Cd 含量之间均存在极显著的负相关关系,土壤有效 Cd 含量和大白菜 Cd 含量之间存在极显著的正相关关系(表 6)。另一方面,纳米沸石和普通沸石对大白菜生长的促进作用也可能与沸石对土壤理化性质的改善有关^[24-25]。沸石本身是一种良好的土壤改良剂,施入土壤中能促使团聚体形成^[26]、调

节土壤 pH 值和阳离子交换量^[26-27],以及增加土壤对铵离子、钾离子等阳离子的吸附能力,从而提高养分有效性,促进植物生长^[25]。熊仕娟等^[28]利用普通沸石和纳米沸石进行大白菜土培试验的研究结果也表明,纳米沸石和普通沸石对土壤镉的修复和对土壤理化性质的改善是沸石处理提高大白菜产量和品质的两个重要原因,该研究中,与不施沸石的对照相比,不同施用量的纳米沸石和普通沸石处理均明显提高了土壤 pH 值和阳离子交换量,有效降低了土壤可交换态镉含量,抑制镉向大白菜体内的迁移,缓解了镉对大白菜的毒害,提高了大白菜生物量和品质,且与普通沸石相比,纳米沸石由于对土壤镉的修复效果及对土壤理化性质的改善效果更明显,其对大白菜生物量和品质的提高效果也更突出。本试验中,施用纳米沸石和普通沸石也显著提高了土壤 pH 值和土壤阳离子交换量,改善了土壤理化性质。但本试验中,纳米沸石和普通沸石施用量对土壤 pH 值和阳离子交换量的影响趋势与熊仕娟等^[2,28]的试验结果不同,其原因与土壤理化性质以及试验环境条件有关。此外,值得注意的是,本试验中,纳米沸石和普通沸石均在高施用量 ($45\ 000\ \text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$) 条件下对土壤有效 Cd 含量的降低效果最好,而此时纳米沸石处理大白菜产量反而下降。这是因为纳米沸石比普通沸石具有更大的重金属吸附能力和阳离子交换能力,高施用量的纳米沸石在更有效地吸收固定重金属的同时,也过多吸附了土壤中的养分,不利于植物养分吸收,从而对植物生长产生负面影响^[29]。普通沸石由于对土壤养分的吸附固定较少,在高施用量 ($45\ 000\ \text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$) 条件下对大白菜仍有良好的增产效果。可喜的是,施用纳米沸石在更有效地降低土壤有效 Cd 含量和大白菜 Cd 含量的同时,也更显著地提高了大白菜产量和品质。

表 6 沸石施用量、土壤有效镉含量、大白菜镉含量间的相关系数(r)

Table 6 Correlation coefficient (r) among the treatment of zeolite dose, available Cd contents in soil and Cd concentration in Chinese cabbage

沸石种类 Zeolite type	项目指标 Indicators	沸石施用量 Zeolite dose	土壤有效 Cd 含量 Available Cd contents in soil	地上部 Cd 含量 Cd concentration in shoot	根部 Cd 含量 Cd concentration in root
普通沸石 Ordinary zeolite	沸石施用量 Zeolite dose	1			
	土壤有效镉含量 Available Cd contents in soil	-0.635*	1		
	地上部镉含量 Cd concentration in shoot	-0.865**	0.739**	1	
	根部镉含量 Cd concentration in root	-0.691*	0.784**	0.944**	1
纳米沸石 Nano zeolite	沸石施用量 Zeolite dose	1			
	土壤有效镉含量 Available Cd contents in soil	-0.731**	1		
	地上部镉含量 Cd concentration in shoot	-0.946**	0.863**	1	
	根部镉含量 Cd concentration in root	-0.947**	0.762**	0.930**	1

植株生物量及其镉含量与植株镉积累量存在直接的因果关系。在植物镉含量降低的情况下,由于植株生物量的明显增加,也可能随之导致镉在植物体内积累量的增加^[2,30]。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。对比大白菜地上部和根部镉积累量,由于地上部生物量远高于根部,其积累量也明显更高。对土壤全镉含量进行分析发现,2种沸石中、低施用量($\leq 22\ 500\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)处理不同程度地降低了土壤全镉含量,但高施用量处理土壤全镉含量有所增加。沸石对土壤全镉含量的影响可能与沸石本身的性质、田间管理方法(农户施肥和喷农药等)、田间气候及土壤环境等多种因素有关,具体原因还有待深入研究。

4 结论

(1)施用纳米沸石和普通沸石均提高了大田大白菜产量,以中量($22\ 500\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)纳米沸石处理最高,高量($45\ 000\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)普通沸石处理次之。但普通沸石和纳米沸石处理间大白菜产量差异不显著。

(2)纳米沸石和普通沸石中、低施用量($\leq 22\ 500\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)提高了大白菜氨基酸、还原糖和 Vc 含量。纳米沸石处理大白菜氨基酸、还原糖、Vc 和硝酸盐含量整体高于普通沸石处理。

(3)施用纳米沸石和普通沸石显著降低了土壤有效镉含量,从而明显降低了大白菜各部位镉含量,且降低效果随沸石施用量的增加而增加。在相同施用量下,以纳米沸石对土壤镉污染的修复效果优于普通沸石。

参考文献:

- [1] 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.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2009, 20(5): 1214-1222.
- [2] 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 Shi-juan, XU Wei-hong, XIE Wen-wen, 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.
- [3] Damian F, Damian D. Detoxification of heavy metal contaminated soils [J]. American Journal of Environmental Sciences, 2007, 3(4): 193-198.
- [4] 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.
XIE Fei, LIANG Cheng-hua, MENG Qing-huan, 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.
- [5] 解占军, 王秀娟, 牛世伟, 等. 沸石与改性沸石在土壤质量改良中的应用研究进展[J]. 杂粮作物, 2006, 26(2): 142-144.
XIE Zhan-jun, WANG Xiu-juan, NIU Shi-wei, et al. Zeolite and modified application as soil amendment[J]. Rain Fed Crops, 2006, 26(2): 142-144.
- [6] 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 Xiu-li, LIANG Cheng-hua, MA Zi-hui, et al. Effects of phosphate and zeolite on the transformation of Cd speciation in soil[J]. Environmental Science, 2015, 36(4): 1437-1444.
- [7] 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.
LI Ming-yao, ZHANG Yan, DU Li-yu, et al. Influence of biochar and zeolite on the fraction transform of cadmium in contaminated soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2014, 28(3): 248-252.
- [8] Paola, Pietro, Margherita, et al. Influence of pea and wheat growth on Pb, Cd, and Zn mobility and soil biological status in a polluted amended soil [J]. Geoderma, 2009, 151(3): 241-248.
- [9] Hamidpour M, Afyuni M, Kalbasi M, et al. Mobility and plant-availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite and bentonite[J]. Applied Clay Science, 2010, 48(3): 342-348.
- [10] Oste L A, Lexmond T M, Van Riemsdijk W H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites[J]. Journal of Environmental Quality, 2002, 31(3): 813-821.
- [11] Fard N E, Givi J, Houshmand S. The effect of zeolite, bentonite and sepiolite minerals on heavy metal uptake by sunflower[J]. Journal of Science and Technology of Greenhouse Culture, 2015, 6(21): 55-64.
- [12] Kashem M A, Kawai S, Kikuchi N, et al. Effect of Iherzolite 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.
- [13] 李翔. 纳米沸石在动态动力学拆分中的应用研究[D]. 上海: 复旦大学, 2013.
LI Xiang. Study on the application of nano zeolite in dynamic kinetic resolution[D]. Shanghai: Fudan University, 2013.
- [14] 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.
LU Ru-kun. Methods of soil agricultural chemistry analysis method[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [15] 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.
- [16] GBT 23739—2009 土壤质量-有效态铅和镉的测定-原子吸收法[S].
GBT 23739—2009 Soil quality-Determination of available lead and cadmium-atomic absorption spectrometry[S].

- [17] 李合生. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- LI He-sheng. The experiment principle and technique on plant physiology and biochemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999.
- [18] 高芳, 林英杰, 张佳蕾, 等. 镉胁迫对花生生理特性、产量和品质的影响[J]. 作物学报, 2011, 37(12): 2269-2276.
- GAO Fang, LIN Ying-jie, ZHANG Jia-lei, et al. Effects of cadmium stresses on physiological characteristics, pod yield, and seed quality of peanut[J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2011, 37(12): 2269-2276.
- [19] 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 Shi-liang, SHI Xin-sheng, PAN Yuan-zhi, 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.
- [20] Hasan S A, Fariduddin Q, Ali B, et al. Cadmium: Toxicity and tolerance in plants[J]. *Journal of Environmental Biology*, 2009, 30(2): 165-174.
- [21] Cui L, Pan G, Li L, et al. The reduction of wheat Cd uptake in contaminated soil via biochar amendment: A two-year field experiment[J]. *Bioresources*, 2012, 7(4): 5666-5676.
- [22] Eshghi S, Mahmoodabadi M R, Abdi G R, et al. Zeolite ameliorates the adverse effect of cadmium contamination on growth and nodulation of soybean plant (*Glycine max* L.)[J]. *Journal of Biological and Environmental Sciences*, 2010, 4(10): 43-50.
- [23] Sun Y, Wu Q T, Lee C C C, et al. Cadmium sorption characteristics of soil amendments and its relationship with the cadmium uptake by hyperaccumulator and normal plants in amended soils[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2014, 16(5): 496-508.
- [24] 李华兴, 李长洪, 张新明, 等. 沸石对土壤养分生物有效性和土壤化学性质的影响研究[J]. 应用生态学报, 2001, 12(5): 743-745.
- LI Hua-xing, LI Chang-hong, ZHANG Xin-ming, et al. Effect of natural zeolite on soil nutrient bioavailability and soil chemical properties[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2001, 12(5): 743-745.
- [25] 张莉, 赵保卫, 李瑞瑞. 沸石改良土壤的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(1): 39-43.
- ZHANG Li, ZHAO Bao-wei, LI Rui-rui. Research progress of soil amelioration with zeolite[J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(1): 39-43.
- [26] 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(1/2/3): 1106-1111.
- [27] Merrikhpour H, Jalali M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite[J]. *Clean Tech Environ Policy*, 2013, 15(2): 303-316.
- [28] 熊仕娟. 纳米沸石对Cd污染土壤的修复效应及机理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2016.
- XIONG Shi-juan. Studies on mechanism and remediation of nano zeolite in Cd contaminated soils[D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [29] 祁娜, 孙向阳, 张婷婷, 等. 沸石在土壤改良及污染治理中的应用研究进展[J]. 贵州农业科学, 2011, 39(11): 133-135.
- QI Na, SUN Xiang-yang, ZHANG Ting-ting, et al. Advances in the application of zeolite in soil improvement and pollution control[J]. *Guizhou Agricultural Science*, 2011, 39(11): 133-135.
- [30] 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 Kun, LIU Jun, XU Wei-hong, 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.