

介孔硅纳米颗粒对水稻镉吸收的影响

吴迎奔¹, 刘剑波², 贺月林¹, 陈 薇¹, 许丽娟¹, 王 震¹

(1. 湖南省微生物研究院, 湖南 长沙 410009;

2. 湖南大学化学生物传感器与计量学国家重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘 要: 采用盆栽试验研究了介孔硅纳米颗粒 (MSN) 对水稻 Cd 吸收的影响。结果表明, MSN 提高了土壤溶液的 pH 值, 从而显著降低了土壤 Cd 的生物有效性, 施用量为 0.5%、1.0% 和 2.0% 的 MSN 处理组土壤有效态 Cd 含量分别下降 63.07%、81.30% 和 93.02%。MSN 对 Cd 污染土壤上水稻生长也有一定的促进作用, 显著降低了盆栽水稻籽粒中 Cd 的含量, 0.5%、1.0% 和 2.0% MSN 处理组水稻籽粒中 Cd 含量从 0.363 mg/kg 分别下降到 0.045 5、0.032 5、0.020 7 mg/kg, 均达国家标准。因此, 介孔硅纳米颗粒可用于镉污染土壤的修复治理。

关键词: 介孔硅纳米颗粒; 水稻; 镉污染土壤

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1673-6257 (2016) 02-0145-04

我国重金属污染急剧恶化, 其中每年土壤重金属污染导致 Cd 超标农产品达 14.6 亿 kg^[1]。尤其稻田 Cd 污染影响水稻产量、品质及整个农田生态系统功能, 并可通过食物链传递而危害人体健康, 已成为我国水稻生产和提高稻米质量的主要限制因子之一^[2]。随着农田 Cd 污染的进一步加剧及污染农田的复杂性, 稻米 Cd 超标率逐年增长^[3], 此现状亟待解决。

寻求环境友好型高效修复剂是国内外环境科学研究的热点^[4-5]。随着化学和材料学的发展, 纳米材料在污染环境修复研究中的应用已成为新的热点^[6-8], 在重金属污染土壤及污水治理中有望发挥重要作用。例如, 王萌等^[9]通过盆栽试验研究了 4 种不同纳米修复剂对 Cd 污染土壤中胡萝卜对 Cd 吸收、转运的影响。Zeng 等^[10]正在进行磁性介孔硅固定钴的高级氧化技术研究, 为环境中有机污染物的去除提供新的选择和方法。

本研究通过制备介孔硅纳米材料 (Mesoporous silica nanoparticles, MSN) 并对其性质进行表征, 研究其对镉 (Cd) 污染土壤的修复效果, 以期找到一种安全、可行、高效的重金属污染农田修复技术。

收稿日期: 2015-01-20; 最后修订日期: 2015-05-16

作者简介: 吴迎奔 (1981-), 男, 湖南新化县人, 硕士研究生, 助理研究员, 主要从事微生物、土壤、肥料等相关研究。E-mail: wuyingben@163.com。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 介孔硅纳米材料

供试 MSN^[11] 来自湖南大学化学生物传感器与计量学国家重点实验室。MSN 为多孔性二氧化硅纳米材料, 对镉吸附容量达 54.4 mg/g。

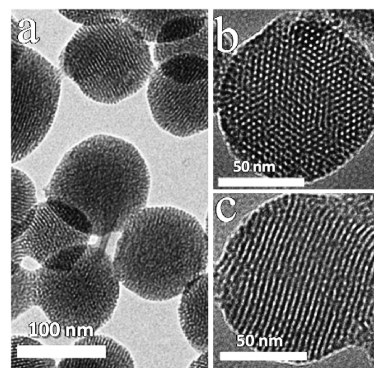


图 1 介孔硅纳米颗粒的电镜 TEM 图^[11]

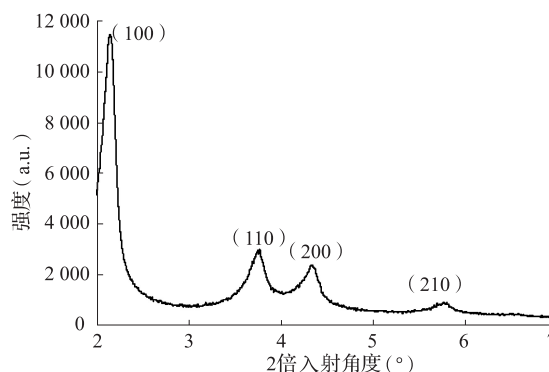


图 2 介孔硅纳米颗粒的 X 射线衍射 XRD 图谱^[11]

1.1.2 供试土壤和水稻品种

土壤采自湖南某金属冶炼厂附近 Cd 污染水稻田, 为红壤性水稻土。取 0 ~ 20 cm 处土壤, 经风干后过 2 mm 筛供盆栽用。其基本理化性质: pH 值 5.1, 有机质 31.5 g/kg, 阳离子交换量 8.33 cmol/kg, 铁氧化物 644.2 mg/kg, 总 Cd 含量 1.64 mg/kg。

水稻品种为 T 优 272, 购于湖南某种子有限公司。

1.2 盆栽试验方法

盆栽试验在湖南省微生物研究院温室进行, 选用钵钵为聚丙烯材质盆, 每盆装土 5.0 kg, MSN 加入量分别为土重的 0.5%、1.0% 和 2.0%, 以不加 MSN 为对照, 装土时埋入土壤溶液采集器^[12]。装盆时每千克土壤施入 N 0.08 g、P₂O₅ 0.016 g 和 K₂O 0.04 g 作为基肥, 移苗后 60 d 再按每千克土壤施入 N 0.08 g。淹水培养后 7 d 移栽水稻秧苗, 每盆 3 穴, 每穴 2 棵, 每个处理重复 3 次。水稻收获 (115 d) 时, 测定水稻株高、籽粒重和地上部总生物量。

1.3 分析项目与方法

土壤样品基本指标测定参照土壤农化分析的方法^[13]: 土壤有机质采用重铬酸钾-浓 H₂SO₄ 外加热法; 阳离子交换量采用醋酸铵交换法; 土壤溶液 pH 值直接用 pH 计 (PHS-3E 型, 雷磁) 测定。

土壤总 Cd 测定用 HF-HNO₃-HClO₄ 消化法^[13]; 土壤有效态 Cd 测定用 0.01 mol/L CaCl₂ 提取^[14]; 稻米中 Cd 在脱壳并粉碎后用 HNO₃ 和 H₂O₂ 加热消化。Cd 均用石墨炉原子吸收分光光度计 (ICE 3500, 赛默飞, 热电) 测定。植株各部位用去离子水洗净后烘干、称重, 统计生物量。

1.4 数据统计和分析

采用 SPSS 16.0 和 Excel 2003 软件对数据进行统计分析, 采用 LSD 法检验差异显著性。

2 结果与分析

2.1 MSN 对土壤溶液 pH 值的影响

pH 值对土壤中的 Cd 活性影响大, pH 值越小, 其迁移的能力越强, 就越容易被植物吸收^[6,9]。本试验通过直接测定水稻不同生育期根部附近土壤溶液的 pH 值, 监测 MSN 对土壤 pH 值的影响。从图 3 可知, MSN 加入盆栽土壤 7 d 后, 各 MSN 处理的土壤溶液 pH 值比对照分别提高 1.19、1.30、1.55 个单位; 到分蘖期和孕穗期时, 由于水稻生长旺

盛, 土壤溶液的 pH 值均略有下降。从水稻作物整个生长周期土壤溶液 pH 值的变化过程可知, 添加 MSN 能提高土壤溶液 pH 值, 且随添加量的增加土壤溶液 pH 值提升能力也越高, 对镉起到钝化作用, 从而阻碍植物的吸收^[9]。

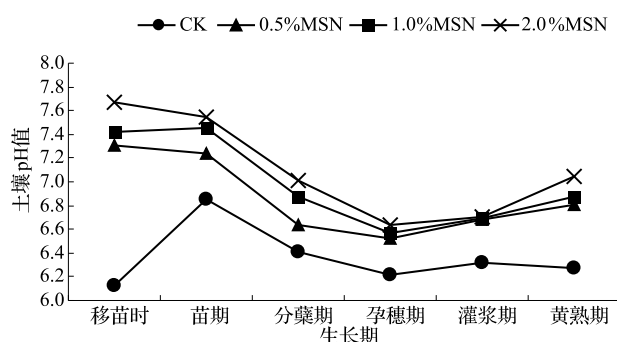


图 3 MSN 对盆栽水稻不同生育期土壤 pH 值的影响

2.2 MSN 对土壤中镉生物有效性的影响

从图 4 可以看出, 与对照相比, 2% MSN 处理下盆栽土壤的有效 Cd 含量降低幅度最大, 达 93.02%; 依次为 1.0% 和 0.5% 处理, 分别降低 63.07%、81.30%。各处理较对照组差异显著, 表明 MSN 对土壤 Cd 具有吸附作用^[15]。

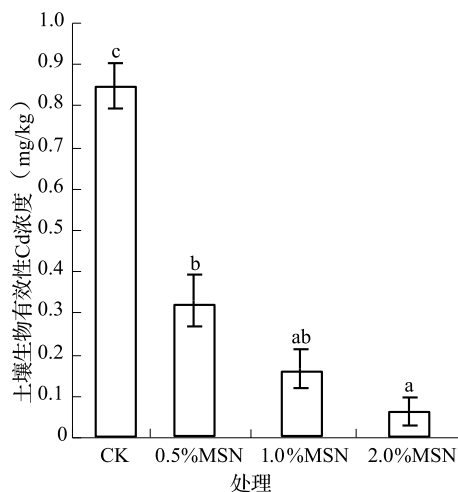


图 4 MSN 对盆栽土壤镉生物有效性的影响

2.3 MSN 对水稻生物量和镉吸收的影响

盆栽试验中 MSN 对水稻株高、产量和水稻植株生物量的影响如表 1 所示。MSN 对水稻株高的影响较小, 添加 2.0% MSN 的处理组比对照组提高 5.75%。MSN 对水稻有增产作用, 3 个添加量的 MSN 处理比对照依次增加 4.41%、9.80% 和 13.23%。MSN 对整个水稻植株的生物量有提高效果, 2.0% MSN 处理比对照组增加最大, 达 12.3 g, 增加幅度为 15.11%, 其次是 1.0% MSN 处理, 增加 7.2 g,

增加幅度为 8.84%；最后为 0.5% MSN 处理，增加 2.3 g，增加幅度为 2.82%。整体上添加 MSN 对水稻生长有一定促进作用。

表 1 MSN 对盆栽水稻生长的影响

处理	株高 (cm)	稻米产量 (g)	总生物量 (g)
CK	85.2 b	20.4 b	81.4 c
0.5% MSN	86.6 b	21.3 b	83.7 bc
1.0% MSN	86.5 b	22.4 a	88.6 ab
2.0% MSN	90.1 a	23.1 a	93.7 a

注：同列数据后小写英文字母不同者表示差异显著 ($P < 0.05$)。

从图 5 可以看出，2.0% MSN 处理水稻籽粒中 Cd 的含量降低最大，达 94.30%，其次为 1.0% 处理组，达 91.04%，水稻籽粒中 Cd 含量分别为 0.045 5 mg/kg (0.5% MSN)、0.032 5 mg/kg (1.0% MSN)、0.020 7 mg/kg (2.0% MSN)，均低于国家 GB 2762 - 2005 标准规定 (0.2 mg/kg)。该试验结果表明，0.5% 的 MSN 施用量就可以将稻米 Cd 含量降低到国家标准以内。

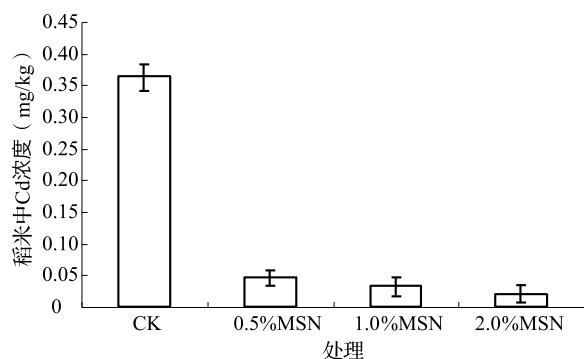


图 5 MSN 对稻米中镉积累的影响

3 结论与讨论

杜传宝^[16]在采自冶炼厂附近的重金属土壤中加入 4 个浓度的纳米羟基磷灰石，有效态 Cd 含量减少 27.45% 以上，微生物群落的组成有显著改善。本试验中采用的介孔硅纳米颗粒主要成分为二氧化硅，具有良好的生物活性和环境友好性，修复重金属土壤时不会引入新的污染物。由于 MSN 对 Cd 具有吸附特性，降低了土壤中 Cd 生物有效性，随之降低了稻米中 Cd 的含量，并达到国家标准。因此，MSN 对 Cd 污染土壤有良好的修复作用。

参考文献：

[1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2012 [M/

OL]. 北京：中国统计出版社，2012 [2013 - 07 - 13]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2012/indexch.htm>.

- [2] 杨祥田，周翠，何贤彪，等. 田间试验条件下不同基因型水稻对 Cd 和 Pb 的吸收分配特征 [J]. 农业环境科学学报，2013，32 (3)：438 - 444.
- [3] 张良运，李恋卿，潘根兴. 南方典型产地大米 Cd，Zn，Se 含量变异及其健康风险探讨 [J]. 环境科学，2009，30 (9)：2792 - 2797.
- [4] Kassaei M Z, Masrouji H, Movahedi F. Sulfamic acid - functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one - pot synthesis of α - amino nitriles in water [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 395 (1 - 2)：28 - 33.
- [5] Zhang F W, Niu J R, Wang H B, et al. Palladium was supported on superparamagnetic nanoparticles: A magnetically recoverable catalyst for Heck reaction [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47 (2)：504 - 507.
- [6] 钱羿，褚兴飞. 纳米羟基磷灰石修复镉铅污染土壤的效果评价 [J]. 环境科学与技术，2011，(11)：176 - 179.
- [7] Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano - crystalline calcium hydroxyapatite [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2011, 15 (2)：105 - 112.
- [8] Masciagnoli T, Zhang W X. Environmental technologies at the nanoscale [J]. Environment Science Technoogy, 2003, 37 (5)：102 - 108.
- [9] 王萌，刘继芳，陈世宝，等. 不同纳米修复剂对污染土壤中胡萝卜吸收、转运 Cd 的影响 [J]. 环境工程学报，2013，7：2738 - 2744.
- [10] Zeng G M, Pang Y, Zeng Z, et al. Removal and recovery of Zn²⁺ and Pb²⁺ by imine - functionalized magnetic nanoparticles with tunable selectivity [J]. Langmuir, 2012, 28 (1)：468 - 473.
- [11] Liu W, Liu J B, Yang X H, et al. pH and ion strength modulated ionic species loading in mesoporous silica nanoparticles [J]. Nanotechnology, 2013, 24 (41)：415 - 501.
- [12] 罗小三，仓龙，郝秀珍，等. 原位土壤溶液采样及可溶性有机碳 (DOC) 的紫外吸收光谱直接测定探讨 [J]. 土壤，2007，39 (6)：943 - 947.
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京：科学出版社，2000.
- [14] Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, et al. Soil analysis procedures using 0.01M calcium chloride as extraction reagent [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2000, 31 (9 - 10)：1299 - 1396.
- [15] Reeves P G, Chaney R L. Bioavailability as an issue in risk assessment and management of food cadmium: A review [J]. Science of Total Environment, 2008, 398 (1 - 3)：13 - 19.
- [16] 杜传宝. 纳米羟基磷灰石固定污染土壤重金属的应用研究 [D]. 南京：南京农业大学，2010.

Effect of mesoporous silica nanoparticles on Cd accumulation in rice

WU Ying-ben¹, LIU Jian-bo², HE Yue-lin¹, CHEN Wei¹, XU Li-juan¹, WANG Zhen¹ (1. Hunan Province Microbiology Institute, Changsha Hunan 410009; 2. State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, Hunan University, Changsha Hunan 410082)

Abstract: The effects of mesoporous silica nanoparticles (MSN) on the Cd accumulation in rice were investigated by pot experiments. The results showed that MSN significantly increased the pH of soil solution and inhibited Cd bioavailability. Soil available Cd concentration in soil decreased by 63.07%, 81.30% and 93.02% under the 0.5%, 1.0% and 2.0% MSN treatments, respectively. MSN significantly reduced the Cd content in rice grain. The Cd content of fresh rice sample decreased from 0.363 mg/kg to 0.045 5 mg/kg, 0.032 5 mg/kg and 0.020 7 mg/kg under the 0.5%, 1.0% and 2.0% MSN treatments, respectively. The Cd content in all rice grain met the edible standards. It was concluded that MSN could be used to restore Cd contaminated soil.

Key words: mesoporous silica nanoparticles; rice; cadmium pollution soil

[上接第 129 页]

of shoot increased by 71.8% ~ 143.0%. However, application effect of different K-bearing materials varied, the treatment of citrate acid-soluble potassium fertilizer was the best, followed by the straw ash and KCl treatment compared with CK treatment. Additionally, potassium use efficiency in treatments of the citrate acid-soluble potassium fertilizer, straw ash and KCl treatments was significant higher than those of Si-Ca-K fertilizer and straw. Besides, effects of the type of K-bearing materials on soil potassium supply were different, the KCl treatment and straw ash treatment had the higher soil available K and citrate acid-soluble potassium fertilizer had the higher soil slowly available K than the others after the oilseed rape harvest significantly. The results showed that the straw ash and citrate acid-soluble potassium fertilizer had the same effect of application with potassium chloride under the same potassium nutrient supply.

Key words: K-bearing material; winter oilseed rape; yield; potassium uptake; soil K status