

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20211214003

李晓锋, 吴锋颖, 剧永望, 等. 石灰、羟基磷灰石、秸秆生物炭对烟草吸收镉的影响[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(1): 381-394

Li X F, Wu F Y, Ju Y W, et al. Effects of lime, hydroxyapatite and straw biochar on cadmium accumulation in tobacco [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(1): 381-394 (in Chinese)

石灰、羟基磷灰石、秸秆生物炭对烟草吸收镉的影响

李晓锋^{1,2}, 吴锋颖¹, 剧永望^{1,2}, 丁豪杰^{1,2}, 张慧娟^{1,2}, 刘雪^{1,2,*}

1. 西南林业大学生态与环境学院, 昆明 650224

2. 西南林业大学环境修复与健康研究院, 昆明 650224

收稿日期: 2021-12-14 录用日期: 2022-01-22

摘要: 烟草是我国重要经济作物且极易吸收镉(Cd), 如何降低烟草 Cd 含量已引起广泛关注。通过盆栽实验, 在 Cd(0.83 mg·kg⁻¹ 和 12 mg·kg⁻¹) 污染土壤中添加 2 g·kg⁻¹ 或 16 g·kg⁻¹ 石灰(Ca(OH)₂)、羟基磷灰石(HAP)或秸秆生物炭, 分析 3 种钝化材料对土壤 Cd 的钝化效率及烟草 Cd 吸收的降低效率。结果表明: (1) 种植 60 d 后, 施用 16 g·kg⁻¹ 石灰或 HAP 均显著($P < 0.05$)提高土壤 pH 值, 轻微(0.83 mg·kg⁻¹ Cd)、中度(12 mg·kg⁻¹ Cd) Cd 污染土壤 pH 值分别提高 1.98 ~ 2.84 和 1.99 ~ 3.06; (2) 3 种钝化材料均使土壤 Cd 有效态含量降低, 其中, 16 g·kg⁻¹ 石灰使土壤 Cd 有效态含量降低 69.7% ~ 71.5%; (3) 生物炭(2 g·kg⁻¹ 和 16 g·kg⁻¹) 显著($P < 0.05$)提高烟草生物量且降低烟草 Cd 含量, 轻微、中度 Cd 污染土壤烟草生物量分别提高 5.07 倍 ~ 18.5 倍和 5.00 倍 ~ 29.7 倍, 烟草根、茎、叶 Cd 含量分别降低 68.7% ~ 74.6%、32.1% ~ 50.7%、70.2% ~ 82.5% (轻微) 和 68.7% ~ 74.6%、51.4% ~ 59.3%、33.2% ~ 46.5% (中度), 根、茎、叶 Cd 富集系数亦显著降低, 根(Cd_{0.83}: 122 降至 31 ~ 38.1, Cd₁₂: 24.7 降至 12.2 ~ 16.8), 茎(Cd_{0.83}: 203 降至 35.6 ~ 60.6, Cd₁₂: 41.7 降至 17.6 ~ 23.1), 叶(Cd_{0.83}: 247 降至 100 ~ 120, Cd₁₂: 48.6 降至 26.0 ~ 32.5); (4) 溶液吸附实验发现, HAP 和生物炭均通过表面吸附 Cd²⁺, 且该吸附过程符合准二级动力学模型, 表明在钝化过程中这 2 种钝化剂与 Cd²⁺ 发生键能结合的化学吸附。研究表明, 3 种钝化剂在同等剂量水平下, 生物炭提高烟草生物量且降低 Cd 吸收最显著, 可优先选作降低烟草 Cd 吸收的钝化剂。

关键词: 镉; 烟草; 石灰; 羟基磷灰石; 生物炭; 生物量

文章编号: 1673-5897(2022)1-381-14 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Effects of Lime, Hydroxyapatite and Straw Biochar on Cadmium Accumulation in Tobacco

Li Xiaofeng^{1,2}, Wu Fengying¹, Ju Yongwang^{1,2}, Ding Haojie^{1,2}, Zhang Huijuan^{1,2}, Liu Xue^{1,2,*}

1. Institute of Ecology and Environment, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China

2. Institute of Environment Remediation and Health, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China

Received 14 December 2021 accepted 22 January 2022

Abstract: Tobacco is a cash crop which is readily to uptake and accumulate cadmium (Cd). Methods on decreasing Cd uptake and accumulation in tobacco have attracted increased attention. Effect of lime (Ca(OH)₂), hydroxyapatite (HAP) and straw biochar (2 g·kg⁻¹ or 16 g·kg⁻¹) on soil Cd passivation and uptake and accumula-

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1800504); 国家自然科学基金资助项目(41867066, 41907129); 云南省自然科学基金资助项目(2019FB032); 云南省高端外国专家项目(YNQR-GDWG-2018-017); 大学生创新创业训练计划项目

第一作者: 李晓锋(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为土壤污染与修复, E-mail: lixiaofeng_674@163.com

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: liuxue20088002@126.com

tion in tobacco was determined in slight and moderate Cd ($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) contaminated soils in pot experiments. The results showed that: (1) $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ lime or HAP significantly ($P < 0.05$) increased soil pH values after 60 d, which were increased by $1.98 \sim 2.84$ and $1.99 \sim 3.06$ units in slight and moderate Cd soils, respectively; (2) the three passivators can reduce soil available Cd concentrations, and specifically, $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ lime reached a reduction efficiency to $69.7\% \sim 71.5\%$; (3) $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ or $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ biochar significantly ($P < 0.05$) increased tobacco biomass and decreased Cd content, with the biomass being increased by $5.07 \sim 18.5$ and $5.00 \sim 29.7$ times and the Cd concentration in roots, stems and leaves being decreased by $68.7\% \sim 74.6\%$, $32.1\% \sim 50.7\%$, $70.2\% \sim 82.5\%$ ($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) and $68.7\% \sim 74.6\%$, $51.4\% \sim 59.3\%$, $33.2\% \sim 46.5\%$ ($12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) in slight and moderate Cd soils. The Cd bioconcentration factors were also decreased in root ($\text{Cd}_{0.83}$: 122 to $31 \sim 38.1$, Cd_{12} : 24.7 to $12.2 \sim 16.8$), stem ($\text{Cd}_{0.83}$: 203 to $35.6 \sim 60.6$, Cd_{12} : 41.7 to $17.6 \sim 23.1$), and leaf ($\text{Cd}_{0.83}$: 247 to $100 \sim 120$, Cd_{12} : 48.6 to $26.0 \sim 32.5$); (4) Cd^{2+} was shown to adsorb onto HAP and biochar surface following the pseudo-second-order kinetics, indicating these two passivators chemically bind Cd^{2+} with bond energy during the passivation process. The results showed that biochar was the best in improving plant biomass and reducing Cd accumulation in tobacco among the three passivators at the same application level, which can be a potential candidate in soil Cd passivation to reduce Cd accumulation in plants.

Keywords: cadmium; tobacco; lime; hydroxyapatite; biochar; biomass

采矿、冶炼、城市建设的快速发展及农业化肥的过度施用,使大量重金属进入土壤。我国农用地土壤重金属污染率高达 10.2% ^[1],土壤重金属污染已成为我国最突出的环境问题之一。镉(Cd)是有毒重金属元素,主要以 Cd^{2+} 形式存在于土壤中,易与 HS^- 、 OH^- 和 HCO_3^- 等离子或有机物结合,具有较高的溶解性和生物毒性^[2]。农田土壤中 Cd 通过作物吸收、富集及食物链传递进入人体,具有潜在食品安全风险和人体健康风险。云南省地处重金属高背景区且矿产资源丰富,誉为“有色金属王国”,其土壤母质中烃源岩含有较高浓度的微量金属,其土壤 Cd 含量为全国均值的 1.9 倍^[3]。此外,Zhang 等^[4]研究发现,云南省农用地在使用 5 ~ 10 年后土壤中 Cd 含量持续增加。

烟草是我国重要经济作物,据统计,2019 年烟草种植面积 102.7 万 hm^2 ,烟草产量 215 万 t,总产值为 10 062 亿元,具有极大的社会经济效益。云南烟草占全国市场的 45%,“十二五”期间云南烟草产业经济占全省 GDP 的 13.8%,2019 年,种植烤烟烟农达 60.8 万户,经济创收 251 亿元,目前,云南省大力培育千亿级烟草产业,预计到 2025 年,全省烟草产业创收将达 1 600 亿元。然而,烟草极易从土壤中吸收 Cd,积累量表现为叶>茎>根,影响烟叶品质及质量安全。Cd 胁迫对烟草整个生长周期均产生影响^[5-6],Cd 浓度 $> 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 可抑制烟草种子萌发,随浓度增加抑制作用增强^[7]。当土壤 Cd 浓度 > 1

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,烟草株高、叶片干质量及根、茎、叶中钙、磷、钾、锰含量显著降低^[8-9]。此外,Cd 强烈诱变和破坏烟草细胞亚显微结构,对烟草细胞的细胞膜、细胞核、叶绿体和线粒体均可产生不可逆破坏^[10],导致光合速率、气孔导度和蒸腾作用降低。

烟草成熟叶片富集 Cd 能力最强,约占烟草 Cd 总量的 50%^[11]。燃烧产生的烟气、香烟过滤嘴和烟灰中 Cd 占比分别为 33%、19% 和 48%^[12],经估算,每日吸 20 支香烟可吸收约 $1 \text{ } \mu\text{g Cd}$ ^[13]。吸入香烟燃烧产生的烟气已成为人体摄入 Cd 的主要途径之一,进入人体的 Cd 对肝脏、胎盘、肾脏、肺、大脑和骨骼等具有极强的毒性作用及致癌风险^[14],因此降低烟草中 Cd 含量已引起广泛关注。

目前,降低烟草 Cd 吸收的常用土壤修复技术包括:化学淋洗^[15]、植物修复^[16]和钝化^[17]。化学清洗扰动土壤环境,导致土壤养分流失,且淋洗剂具有一定生物毒性,易造成二次污染^[18];植物修复过程时间长、修复效率低、植物生长易受环境条件影响,应用具有局限性^[19]。钝化技术通过向污染土壤中添加钝化材料,通过降低土壤重金属离子活动性和生物有效性,从而降低植物对重金属的吸收和富集,具有效率高、操作简单、环境友好等优势。目前使用较为广泛的钝化剂主要包括石灰类(消石灰)、磷酸盐类(羟基磷灰石)和有机类(生物炭)。研究表明,石灰类钝化剂通过提高土壤 pH 值,提高土壤颗粒表面负电荷量,与 Cd^{2+} 结合形成难溶性化合物,降低土壤

Cd 的溶解性和生物有效性。例如,张蕴睿^[20]通过向田间施加石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)使土壤 pH 从 4.52 升至 5.98,土壤有效态 Cd 含量降低 20.8%,进而使烟叶 Cd 含量降低 23.6%。磷酸盐类钝化剂可通过表面络合共沉淀降低 Cd 的活动性和生物有效性。例如,Lu 等^[21]发现,羟基磷灰石(HAP)可使土壤有效态 Cd 含量降低 14.1%,烟叶 Cd 含量降低 74.7%。有机类钝化剂通过吸附、氧化还原和络合等反应降低土壤 Cd 的生物有效性,实现土壤 Cd 固定化。其中,生物炭中有机质通过表面含氧官能团的络合作用络合土壤中 Cd^{2+} ,无机组分通过沉淀作用和离子交换作用吸附土壤中 Cd^{2+} 。例如,尤方芳等^[22]发现,施用生物炭可使土壤有效态 Cd 含量降低 56.3%,烟叶 Cd 含量降低 52.6%。前期研究表明,石灰、羟基磷灰石和生物炭是较常用钝化剂且均可降低烟草 Cd 吸收,但其不同施加量对不同污染程度土壤中 Cd 的钝化效率及烟草吸收 Cd 的影响尚不明确。因此,本文通过对比 3 种钝化剂不同施加量对不同浓度 Cd 污染土壤的钝化效率及烟草 Cd 吸收降低效率的影响,以期降低烟草 Cd 含量提供基础数据和技术参考。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 供试材料

供试烟草为云南省主要种植品种幼苗,株高 10 ~ 11 cm,鲜质量 1.4 ~ 1.7 g,叶片 2 片。供试土壤为云南省昆明市某农田土壤,采集表层 0 ~ 20 cm 土壤样品,风干后磨碎过 2 mm 尼龙筛。根据《全国土壤污染状况调查公报》,我国轻微 Cd 污染土壤占比 5.2%,中度 Cd 污染土壤占比 0.5%,依据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB5618—2018),农用地土壤 Cd 污染风险筛选值为 0.7 ~ 0.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (pH>6.5),Cd 污染风险管制值为 3 ~ 4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (pH>6.5),Cd 含量高于风险筛选值时具有潜在土壤污染风险,达到风险筛选值的 3 倍 ~ 5 倍时为中度污染。本研究模拟轻微污染和中度污染,加入计算出的定量 CdCl_2 溶液及蒸馏水,使土壤含水量达到最大持水量的 50%,充分搅拌均匀,每日搅拌并通过称重法补充蒸发水量,于室温老化 5 个月以保证老化充分。老化结束后自然风干、研磨、过 2 mm 尼龙筛,充分混匀后装袋备用。土壤 Cd 浓度实测值为 0.83 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 12 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总 N 含量为 0.19 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,总 P 含量为 1.77 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤最大持水率为 70%。

选取目前广泛应用的石灰类、磷酸盐类和有机类 3 类钝化剂,石灰(石灰类, $\text{Ca}(\text{OH})_2$;广东东华科技股份有限公司,粒径 $\leq 150 \mu\text{m}$,pH 值为 12.5,Cd 含量 0.09 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、羟基磷灰石(磷酸盐类,HAP;南京埃普瑞公司,粒径 $\leq 80 \mu\text{m}$,pH 值为 7.41,Cd 含量 0.04 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和玉米秸秆生物炭(有机类;郑州立泽环保科技有限公司,450 °C 裂解,粒径 1 ~ 2 mm,pH 值为 8.35,Cd 含量 0.21 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

1.2 实验方法

1.2.1 土培实验

为确定不同种类钝化剂及其施加量对中度(12 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、轻微(0.83 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)污染土壤 Cd 钝化和降低烟草吸收 Cd 的影响,本研究选取 3 种钝化剂(石灰、HAP 和玉米秸秆生物炭),各设置 2 个施加量(2 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 16 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)种植烟草^[23],无钝化剂无烟草作空白,无钝化剂有烟草作对照,共 14 个处理,每个处理设置 3 个重复。每盆加入土壤 3 kg(干质量),准确称取计算量钝化剂与土壤充分混匀后装入花盆(外口径(R)=24 cm,底径(r)=14 cm,高度(H)=29.6 cm),选取长势均匀一致的烟草幼苗记录鲜质量,移栽入盆,每盆 1 株。期间每日通过称重法补水,保持土壤含水量为最大持水量的 60%。

种植 60 d 后,每盆采集土壤约 50 g,自然风干后磨碎过 100 目筛,自封袋保存备用。烟草使用自来水、冰磷酸盐缓冲液(1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 , 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2-吗啉乙磺酸(MES), 0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pH 5.7)和蒸馏水清洗去除根表土壤及吸附元素,吸水纸吸干根系水分,记录鲜质量,将烟草分为根、茎和叶,-20 °C 冷冻后使用真空冷冻干燥机(GOLD-SIM,FD8-3P)冻干至恒重,记录干质量,液氮研磨并过 100 目筛,存入自封袋备测。

1.2.2 吸附动力学实验

为分析 3 种钝化剂对 Cd^{2+} 的吸附/络合效率,设置 Cd^{2+} 溶液初始浓度为 0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,初始 pH 均为 6.40,分别称取 20 mg 钝化剂与 10 mL Cd 溶液于离心管充分混合^[24],无钝化剂溶液为空白对照,共 7 个处理,每个处理设置 3 个重复,于 140 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、25 °C 恒温振荡(上海知楚仪器,ZQLY-180E),分别于 10 min、20 min、30 min、1 h、2 h、6 h、12 h 和 24 h 取样,8 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min(盐城市凯特实验仪器,TD5Z)后取上清液 5 mL 测定 Cd^{2+} 浓度,至溶液 Cd^{2+} 浓度不再降低达到吸附平衡。

1.3 分析方法

1.3.1 土壤 pH 值测定

参照《中华人民共和国国家环境保护标准(土壤 pH 值的测定电位法)》(HJ962—2018)中土壤 pH 值测定方法,土水比为 1:2.5($m:V$),200 $r \cdot \min^{-1}$ 振荡 2 min,静置 30 min,pH 计(Mettler Toledo, FE28)测定。土壤初始 pH 值为 5.3。

1.3.2 土壤有效态 Cd 含量及土壤/烟草 Cd 全量测定

土壤有效态 Cd 采用二乙基三胺五乙酸(DTPA)提取液(0.005 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DTPA+0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 +0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三乙醇胺(TEA),pH=7.3, $m(\text{土}):V(\text{提取剂})=1:2$)提取^[23],20 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $r \cdot \min^{-1}$ 振荡 2 h,8 000 $r \cdot \min^{-1}$ 离心 10 min,上清液过膜(0.45 μm)。

土壤/植物 Cd 全量分析依据 US EPA 3050B 方法,即称取 0.2 g 土壤或 0.05 g 烟草样品于消解管中,加入 10 mL HNO_3 ($V:V=1:1$),于聚四氟乙烯电热消解仪(LabTech,DigiBlock ED54)105 $^{\circ}\text{C}$ 消解 4~5 h,未消解完全样品另加 5 mL HNO_3 ($V:V=1:1$)继续消解至剩余消解液 2~3 mL。冷却后,加入 1~2 mL 30% H_2O_2 继续消解 0.5~1 h 至无气泡产生,常温冷却,蒸馏水冲洗回流盖后定容至 50 mL,过 0.45 μm 滤膜,0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 (Merck)稀释。

土壤及烟草消解液中 Cd 浓度使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, Thermo Scientific ICAP-RQ)测定。通过内标物质(In)和标准物质(坛墨质检,土壤 GBW07401/GSS-1、GBW07405/GSS-5、芹菜 GBW10048/GSB-26)对消解及分析过程进行质控(Q_a/Q_c)监测,内标回收率为 90%~110%,标准物质 Cd 回收率为 96%~104%。

1.3.3 烟草 Cd 富集系数

烟草根、茎、叶 Cd 富集系数分别为各部位 Cd 含量与土壤 Cd 含量的比值。

1.4 数据分析

1.4.1 吸附动力学模型

根据 C_e 和 C_0 计算各溶液体系中石灰、HAP 和生物炭对 Cd 的平衡吸附容量(q_e),并用准一级动力学模型(1)和准二级动力学模型(2)对吸附结果进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

式中: q_t 为经过时间 $t(\text{h})$ 时,Cd 在单位质量钝化剂上的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_e 为吸附平衡后,钝化剂中 Cd 的饱和吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 为初始时溶液中 Cd 的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e 为平衡时溶液中 Cd 的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); k_1 为准一级动力学吸附速率常数(h^{-1}); k_2 为准二级动力学吸附速率常数($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$); V 为溶液体积(L); m 为钝化剂质量(g)。

1.4.2 数据处理

采用 Microsoft Excel 2019 进行数据处理与分析,采用 Origin 2021 拟合吸附动力学曲线,采用 GraphPad Prism 9 作图,分析结果为重复试验平均值 $\pm$ 标准偏差。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 不同钝化剂对土壤 pH 值的影响

土壤 pH 值是调控 Cd 形态、分配和生物有效性的重要参数^[25-26],不同施加量的 3 种钝化剂对不同浓度 Cd 污染土壤 pH 值的影响如图 1 所示。

轻微($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 污染土壤中,高施加量($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)的石灰和 HAP 钝化剂显著($P<0.05$)提高了土壤 pH 值,其中,石灰和 HAP 分别使土壤 pH 升高 2.84 和 1.98,生物炭作用不显著,使土壤 pH 值仅升高 0.16;低施加量($2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)钝化剂对土壤 pH 值的影响均不显著($P>0.05$),例如,石灰和生物炭分别使 pH 升高 0.1 和 0.11(图 1(a))。

中度($12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 污染土壤中,高施加量($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)的石灰和 HAP 钝化剂显著($P<0.05$)提高了土壤 pH 值,其中,石灰和 HAP 分别使土壤 pH 升高 3.06 和 1.99,生物炭作用不显著,使 pH 值仅提高 0.36;低施加量($2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)钝化剂对土壤 pH 值的影响均不显著($P>0.05$),例如,石灰和生物炭分别使 pH 升高 0.23 和 0.21(图 1(b))。综上,3 种钝化剂高施加量时对土壤(轻微、中度污染)pH 的提升作用较为显著,表现为:石灰(2.84、3.06)>HAP(1.98、1.99)>生物炭(0.16、0.36);反之,低施加量时对土壤(轻微、中度污染)pH 的提升作用不显著,表现为:石灰(0.1、0.23)>HAP(0.57、0.06)>生物炭(0.11、0.21)。

钝化剂对土壤 pH 的提高作用与其自身 pH 及施用量呈正相关。石灰为碱性材料,pH 通常为 12.4~12.6,可中和土壤中酸度从而提高土壤 pH。例如,王浩朴等^[23]向土壤中施加 $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 石灰,使土壤 pH 值提高 2.93,骆文轩等^[27]向水稻土壤中施加 $2\,500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 石灰,使土壤 pH 提高 1.84,与本文研

究结果相近。HAP 释放 PO_4^{3-} , PO_4^{3-} 在水相中转化为 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- , 并释放出大量 OH^- , 从而提升土壤 pH^[28]。唐守寅等^[29]向水稻土壤中分别施加 32 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ HAP 和 2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ HAP, 使 pH 分别提高 1.01 和 0.1, 表明高施加量钝化剂对提高土壤 pH 值影响显著。生物炭通过盐基离子的吸持作用降低土壤中 H^+ 含量, 并且生物炭自身呈碱性, 中和部分土壤酸度, 从而提升土壤 pH 值^[30]。杨惟薇等^[31]在土壤中施加 10 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 蚕沙生物炭(pH=8.87)、木薯秆生物炭(pH=9.33)、水稻秸秆生物炭(pH=9.75)和甘蔗叶生物炭(pH=10.4), 使土壤 pH 提高 0.52 ~ 0.98, 与本文结果相近, 由于生物炭自身 pH 值存在差异, 其对

土壤 pH 的影响亦存在差异。

2.2 不同钝化剂对土壤有效态 Cd 含量的影响

土壤 Cd 总量虽可影响烟草 Cd 吸收, 但产生直接影响的是土壤中有有效态 Cd 含量^[32]。因此, 为更准确地评估钝化剂对烟草吸收 Cd 的影响, 分析了其对土壤中有有效态 Cd 含量的影响(图 2)。

轻微($0.83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Cd 污染土壤中, 3 种钝化剂均显著($P<0.05$)降低土壤有效态 Cd 含量(13.1% ~ 71.5%), 施加量越高, 有效态 Cd 含量越低, 16 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 石灰对土壤有效态 Cd 降低效率最高, 由 0.061 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至 0.017 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 降低效率达 71.5% (图 2(a))。

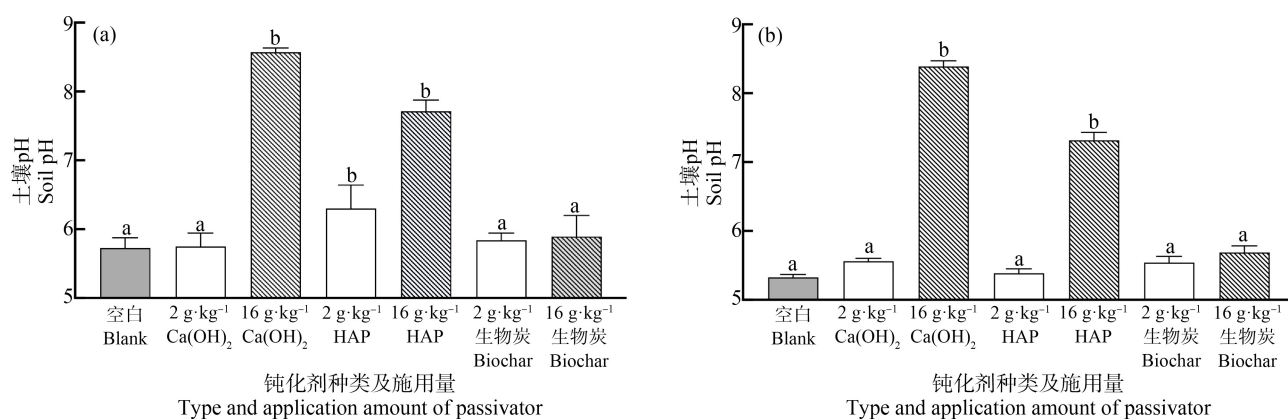


图1 不同钝化剂及其施加量对轻微 Cd($0.83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (a) 和适度 Cd($12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (b) 污染土壤 pH 值的影响

注: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表示石灰, HAP 表示羟基磷灰石; 不同字母表示显著差异($P<0.05$)。

Fig. 1 Effect of different passivators applied at two doses on pH changes in soils with slight ($0.83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (a) and moderate ($12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (b) concentration of Cd

Note: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ represents lime, and HAP represents hydroxyapatite; different letters indicate significant differences among treatments at $P<0.05$.

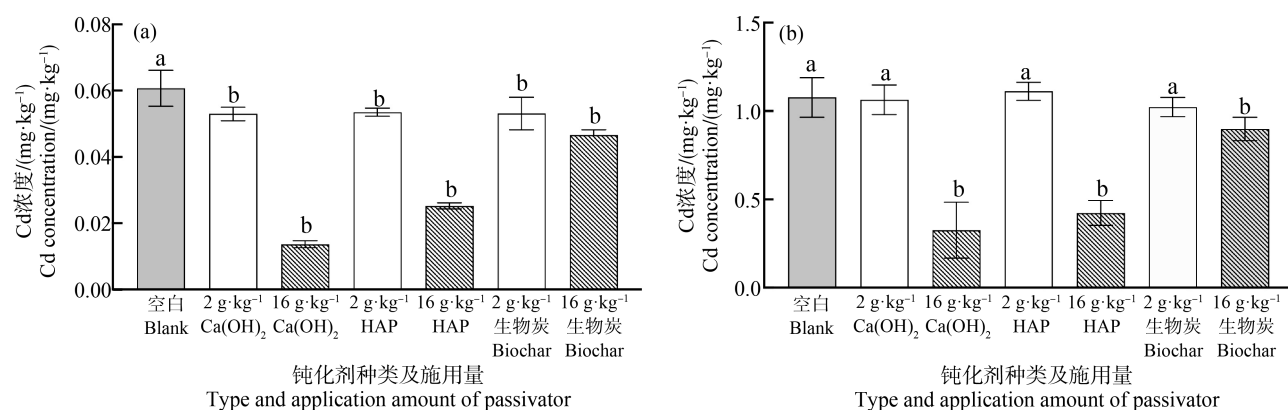


图2 不同钝化剂及其施加量对轻微 Cd($0.83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (a) 和适度 Cd($12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (b) 污染土壤有效态 Cd 含量的影响

注: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表示石灰, HAP 表示羟基磷灰石; 不同字母表示显著差异($P<0.05$)。

Fig. 2 Effect of different passivators applied at two doses on available Cd content in soils with slight ($0.83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (a) and moderate ($12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (b) concentration of Cd

Note: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ represents lime, and HAP represents hydroxyapatite; different letters indicate significant differences among treatments at $P<0.05$.

中度($12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 污染土壤中,3 种钝化剂对土壤有效态 Cd 含量的影响与轻微 Cd 污染土壤不同,低施加量($2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)3 种钝化剂对土壤有效态 Cd 含量无显著($P>0.05$)降低作用,高施加量($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)均显著($P<0.05$)降低土壤有效态 Cd 含量。与对照组相比, $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 石灰和 HAP 使土壤有效态 Cd 含量由 $1.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 分别降至 $0.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 2(b))。综上,3 种钝化剂低施加量时对土壤(轻微、中度污染)有效态 Cd 含量降低效率相对较低,表现为:石灰(12.8% 、 1.24%)>生物炭(12.6% 、 5.06%)>HAP(11.8% 、 3.28%);高施加量时均能降低土壤(轻微、中度污染)有效态 Cd 含量,其降低效率表现为:石灰(77.5% 、 70.0%)>HAP(58.5% 、 60.7%)>生物炭(23.3% 、 16.6%)。

钝化剂对土壤有效态 Cd 含量的降低作用与施用量呈正相关。石灰通过降低土壤 pH,且与 Cd^{2+} 形成 CdHCO_3 、 CdCO_3 ,降低土壤有效态 Cd 含量和生物有效性^[33]。张蕴睿^[20]通过施加 $3\ 000 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 石灰,使土壤有效态 Cd 含量降低 20.8% ,且随石灰施用量增加呈显著下降趋势。羟基磷灰石的晶体结构形式和离子半径与 Cd^{2+} 具有相似性,使土壤中 Cd^{2+} 与其晶格中 Ca^{2+} 发生交换,通过表面吸附与阳离子交换形成稳定磷酸盐^[34],降低土壤中有效态 Cd 含量。此外,施用磷酸盐可提高土壤 pH、增加磷酸盐表面负电荷,增强土壤成分对 Cd^{2+} 的吸附^[35]。唐守寅等^[29]施用 $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ HAP 使土壤有效态 Cd 含量降

低 8.5% ,而 $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ HAP 使土壤有效态 Cd 含量降低 31.7% ,与本研究中高施加量 HAP 可更显著地降低土壤 Cd 有效态含量的作用规律一致。生物炭通过自身的碱性物质如灰分提高土壤 pH,改变 Cd^{2+} 在土壤中的赋存形态,使其通过络合、沉淀等作用被固定^[36-38]。例如,杜彩艳等^[39]通过向土壤中施加 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 不同原材料生物炭,使土壤有效态 Cd 含量降低 40% 。

2.3 不同钝化剂对烟草生物量的影响

轻微($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 污染土壤中,低施加量($2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 HAP 和生物炭钝化剂显著($P<0.05$)提高了烟草鲜质量增长量,其中 HAP 和生物炭分别使烟草鲜质量增长量提高 7.97 倍和 5.07 倍,石灰作用不显著,仅使鲜质量增长量提升 1.14 倍;高施加量($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)仅生物炭使烟草鲜质量增长量显著提高 18.5 倍(图 3(a))。

中度($12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 污染土壤中,3 种钝化剂对烟草鲜质量增长量的影响与轻微 Cd 污染土壤类似,低施加量($2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)钝化剂显著($P<0.05$)提高了烟草鲜质量增长量,其中 HAP 和生物炭分别使烟草鲜质量增长量提升 3.29 倍和 5 倍;高施加量($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)仅生物炭使烟草鲜质量增长量显著提高 29.7 倍,石灰和 HAP 均使烟草鲜质量增长量降低,与空白相比,分别降低 80.1% 和 79.5% (图 3(b))。在实际种植过程中发现,高施加量($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)石灰和 HAP 处理的盆栽土壤发生板结现象,使烟草生长缓慢,鲜

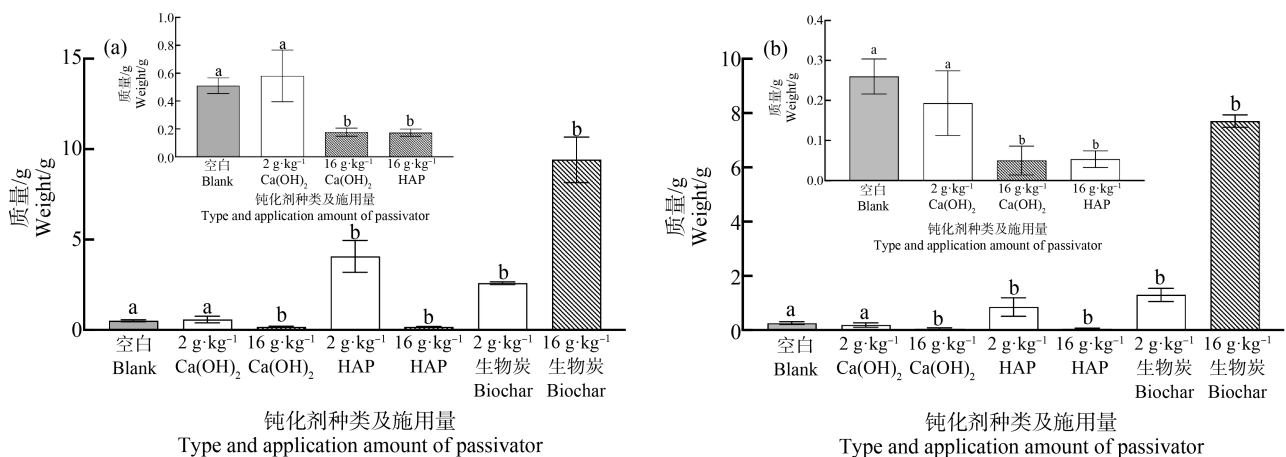


图3 不同钝化剂对轻微 Cd ($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (a) 和 中度 Cd ($12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (b) 污染土壤中烟草鲜质量增长量的影响

注: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表示石灰, HAP 表示羟基磷灰石; 不同字母表示显著差异 ($P<0.05$)。

Fig. 3 Effects of different passivators on increase of fresh weight of tobacco growing in soils with slight ($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (a) and moderate ($12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (b) concentration of Cd

Note: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ represents lime, and HAP represents hydroxyapatite; different letters indicate significant differences among treatments at $P<0.05$.

质量增长较低,这可能与石灰和 HAP 施用量过高,使土壤 pH 提升呈碱性,致使土壤中有机质含量降低,影响烟草生长发育,戴万宏等^[40]通过研究土壤有机质含量与酸碱度关系发现,有机质含量与 pH 呈显著负相关,随 pH 升高有机质含量降低 12.2% ~ 22.9%。同时,HAP 在土壤环境中其自身的磷酸根离子与土壤中 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子结合形成难溶性磷酸盐,致使土壤板结,影响烟草根系活力,导致烟草无法正常生长。

Cd 胁迫在烟草整个生长周期中均可产生影响^[6],导致植株生长缓慢,但施加生物炭可缓解毒性作用,使烟草的生长胁迫降低。例如,提高土壤 Cd 浓度,使烟草生物量显著降低,土壤 Cd 含量为 $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,施加 $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 生物炭使烟草地上部生物量提高 1.3 倍^[41-42]。生物炭具有多孔结构,在土壤中可为微生物提供附着环境和生长所需的营养物质^[43],此外,生物炭可显著增加土壤溶解性有机碳(SOC)、土壤阳离子交换容量(CEC)和土壤电导率(EC)^[44-47],从而提升土壤肥力。生物炭较大的比表面积、多孔结构、强离子交换能力可通过与土壤养分的相互作用,直接或间接降低土壤养分淋失^[48],进一步促进烟草生长,提升烟草对 Cd 胁迫的耐受能力。

2.4 不同钝化剂对烟草各部位 Cd 含量与富集的影响

2.4.1 对烟草根、茎、叶 Cd 含量的影响

轻微($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 污染土壤中,3 种钝化剂均显著($P < 0.05$)降低烟草根、茎、叶 Cd 含量,降低率分别为 38% ~ 98%、39.3% ~ 99.5%、13.2% ~ 99.9%。中度浓度($12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 污染土壤中,根、茎、叶 Cd 含量分别降低 17.2% ~ 97.4%、1.64% ~ 94.2%、12% ~ 88.5%。此外,钝化剂高施加量的 Cd 含量降低率高于低施加量的。 $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 石灰、HAP 使根、茎、叶 Cd 含量分别降低 87.7% ~ 98%、82.3% ~ 99.5%、77% ~ 99.9%,但此 2 种钝化剂使烟草无法正常生长(图 3)。轻微($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 污染土壤中,高施加量($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)生物炭亦可降低烟草 Cd 含量,根、茎、叶 Cd 含量分别降低 74.6%、82.5%、59.3%(图 4(a)、(c)和(e)),且可保证烟草正常生长和促进生物量提高。高施加量($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)生物炭使烟草根、茎、叶 Cd 含量分别降低 50.7%、57.9%和 46.5%(图 4(b)、(d)和(f))。低施加量($2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)HAP 土壤 pH 和有效态 Cd 含量较对照

组无显著变化,土壤呈弱酸性,但烟草根部 Cd 含量增加,可能原因是,HAP 含有 41.2% ~ 46.7% $\text{P}^{[49]}$,外源 P 可促使植物根系生长,增大其与土壤的接触面积,促进根系对 Cd 的吸收累积,导致根部 Cd 含量增加^[50-51]。

研究表明,石灰可降低土壤中有效态 Cd 含量,亦可通过 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 的拮抗作用降低烟草对 Cd 的吸收^[52]。例如,施加不同剂量的石灰使烟草根、茎、叶 Cd 含量分别降低 18% ~ 46.3%、0% ~ 38.1%、48.7% ~ 56.3%^[53]。磷酸盐可提高土壤 pH,降低有效态 Cd 含量,进而降低烟草对 Cd 的吸收^[54-56]。例如,施加 $32 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ HAP 使烟草根、茎、叶 Cd 含量分别降低 76.7%、79.1%、82.2%^[23]。生物炭可通过提高土壤 pH,提高表面阳离子交换点位,提高其对 Cd^{2+} 的吸附作用,降低土壤有效态 Cd 含量,进而降低烟草对 Cd 的吸收与积累^[48]。例如,施加 $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 生物炭使烟草根、茎、叶 Cd 含量降低 56.8%、70.4%、67%^[57]。通常,通过钝化剂降低烟草 Cd 含量时,可根据土壤 Cd 污染程度选择适宜的钝化剂种类及施加量。然而,本研究表明, $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 石灰、HAP 虽可降低烟草 Cd 含量,但影响烟草正常生长,而生物炭在降低烟草 Cd 含量的同时可促进烟草生长,故相较于石灰和 HAP,生物炭更适于降低烟草 Cd 含量,同时提高烟草产量。

2.4.2 不同钝化剂对烟草 Cd 富集系数的影响

生物富集系数(bioconcentration factor, BCF)反映 Cd 在烟草各部位的转运、分配与累积趋势。不同程度 Cd 污染土壤、不同钝化剂处理前后烟草各部位 Cd 的富集系数如表 1 所示。整体上看,轻微污染土壤中烟草对 Cd 的富集系数较中度污染土壤更高,其中烟草叶片对 Cd 的富集能力最强,表现为:叶($\text{Cd}_{0.83}$: 247, Cd_{12} : 48.6) > 茎($\text{Cd}_{0.83}$: 203, Cd_{12} : 41.7) > 根($\text{Cd}_{0.83}$: 122, Cd_{12} : 24.7)。此外,3 种钝化剂均可显著降低烟叶 Cd 富集系数,表现为:生物炭($\text{Cd}_{0.83}$: 59.5%, Cd_{12} : 46.5%) > 石灰($\text{Cd}_{0.83}$: 32.4%, Cd_{12} : 18.5%) > HAP($\text{Cd}_{0.83}$: 16.6%, Cd_{12} : 13.2%)。

轻微($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 污染土壤中,3 种钝化剂使根、茎、叶富集系数分别降低 50.6% ~ 74.7%、44.3% ~ 82.5%、16.6% ~ 59.5%,且施加量与富集系数降低率呈正相关。3 种钝化剂中,生物炭对富集系数的降低率最高,分别使根、茎、叶富集系数降低 68.7% ~ 74.7%、70.1% ~ 82.5%、51.4% ~ 59.5%。

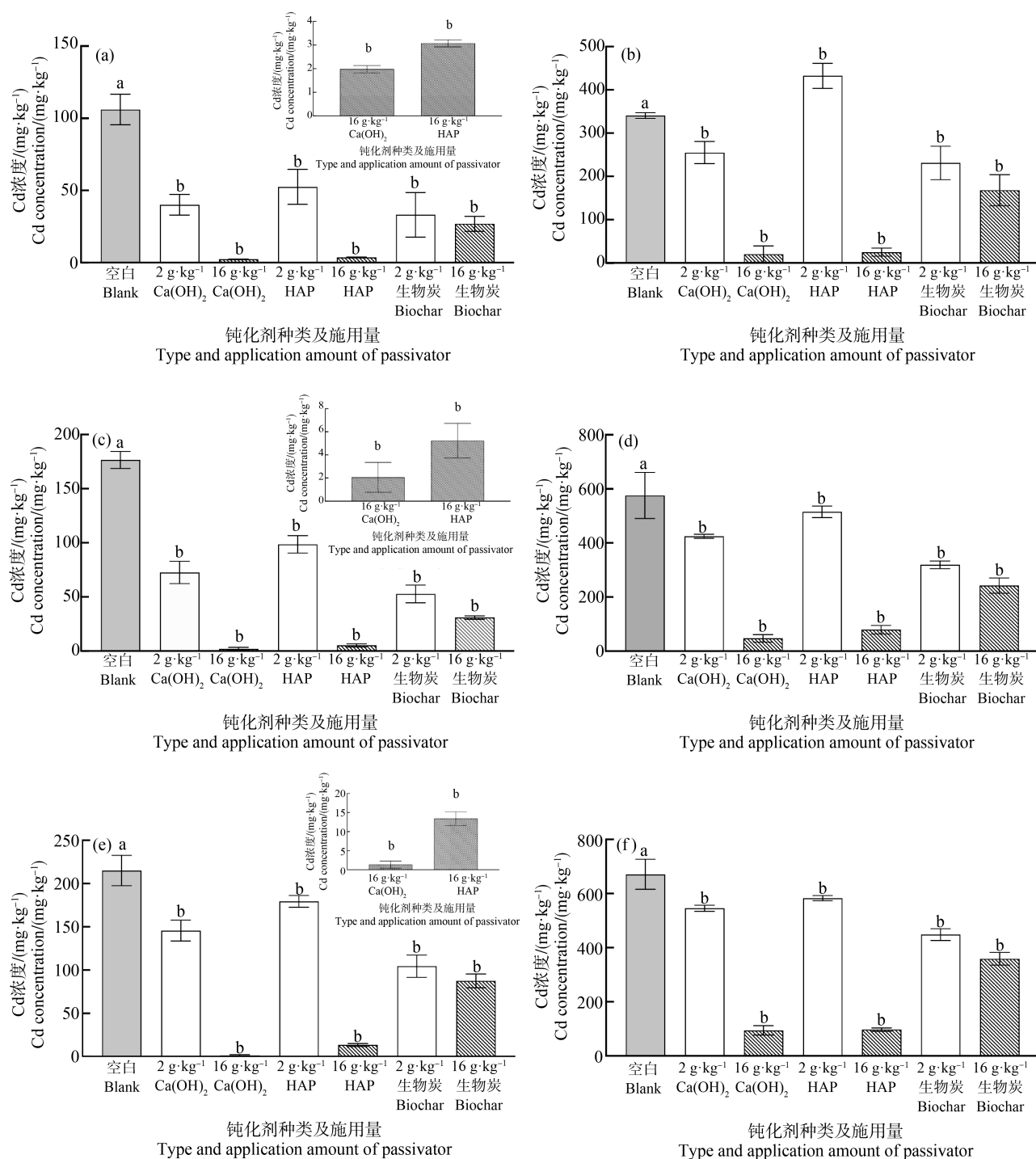


图 4 不同钝化剂对轻微 Cd ($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 中度 Cd ($12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 污染土壤中烟草根 (a)、(b), 茎 (c)、(d), 叶 (e)、(f) Cd 含量的影响

注: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表示石灰, HAP 表示羟基磷灰石, 不同字母表示显著差异 ($P < 0.05$)。

Fig. 4 Effects of different passivators on Cd concentration in tobacco roots (a), (b), stem (c), (d), and leaf (e), (f) growing in soils with slight ($0.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (a) and moderate ($12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) concentration of Cd

Note: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ represents lime, and HAP represents hydroxyapatite; different letters indicate significant differences among treatments at $P < 0.05$.

中度 ($12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Cd 污染土壤中, 3 种钝化剂使烟草根、茎、叶富集系数降低率比低 Cd 土壤低,

分别为 25.1% ~ 50.6%、10.6% ~ 57.8%、13.2% ~ 46.5%。同低 Cd 土壤, 生物炭的降低作用最为突

出,分别使根、茎、叶富集系数降低 32% ~ 50.6%、44.6% ~ 57.8%、33.1% ~ 46.5%。

综上,在中度、轻微 Cd 污染土壤中,烟草各部位对 Cd 的富集系数均表现为叶>茎>根,且随土壤 Cd 浓度升高而降低。此外,生物炭对富集系数的降低作用最显著。生物炭通过表面负电荷及含氧官能团与土壤中 Cd^{2+} 结合形成金属络合物,从而降低土壤有效态 Cd 含量,进而降低烟草对 Cd 的吸收和积

累^[41]。此外,生物炭通过提高土壤 SOC、CEC 和 EC,促进烟草生长和地上部生物量增长,在烟草体内起到“稀释效应”,亦可促进烟叶 Cd 浓度降低^[58]。

2.5 吸附动力学

对吸附实验的结果采用准一级动力学模型(式 1)和准二级动力学模型(式 2)进行拟合,不同钝化剂对 Cd 的吸附动力学曲线及拟合参数见图 5、图 6 和表 2。

表 1 烟草各部位对 Cd 的富集系数

Table 1 Bioconcentration factor of Cd in different tissues of tobacco

土壤 Cd 浓度/(mg·kg ⁻¹) Soil Cd concentration /(mg·kg ⁻¹)	钝化剂种类 Passivator type	钝化剂添加量/(g·kg ⁻¹) Passivator addition amount /(g·kg ⁻¹)	富集系数(BCF) Bioconcentration factor (BCF)		
			Bioconcentration factor (BCF)		
			根 Root	茎 Stem	叶 Leaf
0.83	空白 Blank	0	122±12.2 a	203±8.96 a	247±20.2 a
	Ca(OH) ₂	2	46.1±8.23 b	83.5±11.9 b	167 ±13.9 b
		16	2.74±0.22 b	2.37±1.48 b	1.54±1.10 b
	HAP	2	60.3±13.9 b	113±9.26 b	206±7.78 b
		16	4.25±0.21 b	6.01±1.72 b	15.4±2.05 b
	生物炭 Biochar	2	38.1±17.8 b	60.6±9.40 b	120±14.8 b
		16	31.0±5.97 b	35.6±1.85 b	100±9.13 b
12	空白 Blank	0	24.7±0.48 a	41.7±6.16 a	48.6±4.03 a
	Ca(OH) ₂	2	18.5±1.85 b	30.8±0.54 b	39.6±0.82 b
		16	1.48±1.35 b	3.45±1.01 b	6.82±1.24 b
	HAP	2	31.3±2.09 b	37.3±1.55 b	42.2±0.70 b
		16	1.81±0.69 b	5.78±1.11 b	7.04±0.48 b
	生物炭 Biochar	2	16.8±2.80 b	23.1±1.02 b	32.5±1.57 b
		16	12.2±2.61b	17.6±2.03b	26.0±1.71b

注:Ca(OH)₂ 表示石灰;HAP 表示羟基磷灰石。
Note: Ca(OH)₂ represents lime; HAP represents hydroxyapatite.

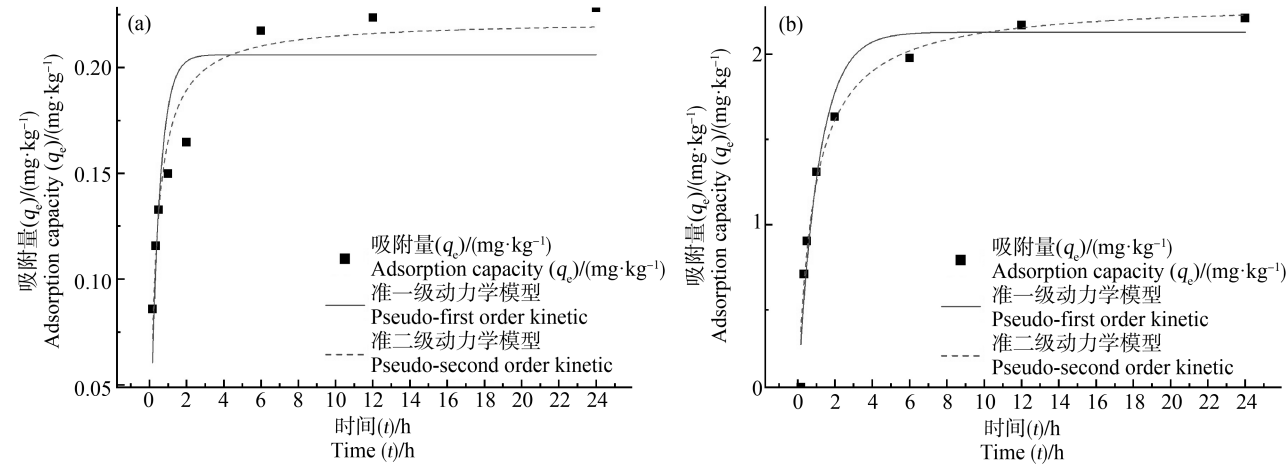


图 5 HAP 对 Cd 的吸附动力学曲线(初始浓度为 0.5 mg·L⁻¹(a)、5 mg·L⁻¹(b))

Fig. 5 Adsorption kinetics of Cd on HAP at initial Cd concentration of 0.5 mg·L⁻¹(a) and 5 mg·L⁻¹(b)

吸附动力学模型反映不同因素对钝化剂吸附重金属速率的影响,准一级动力学模型假设未吸附位点与吸附速率成正比,吸附受扩散速率的影响较大^[59-60]。准二级动力学模型假设吸附速率与溶液中污染物浓度的平方成正比,吸附速率主要受化学吸附过程的影响^[60-61]。结果表明,石灰对溶液中 Cd²⁺ 无吸附,HAP 和生物炭对 Cd 的吸附规律相似,2 h 内以快吸附为主,之后为慢速吸附,24 h 后溶液中 Cd²⁺ 去除率无明显变化且大于 90%,达到表观吸附平衡;且均符合准二级动力学模型,表明 HAP 和生物炭对 Cd²⁺ 具有化学吸附作用;低浓度(0.5 mg·kg⁻¹)Cd 溶液中,平衡时 Cd 饱和和吸附量表现为生物炭(0.234 mg·kg⁻¹)>HAP(0.222 mg·kg⁻¹);高浓度(5 mg·kg⁻¹)Cd 溶液中,则为 HAP(2.31 mg·kg⁻¹)>生物炭(2.03 mg·kg⁻¹)。

吸附初期,溶液中 Cd²⁺ 浓度相对较高,溶液中 Cd²⁺ 与 HAP 和生物炭表面充分接触,从而产生快速

吸附现象,随反应时间增加,Cd²⁺ 由吸附材料表面向内部扩散,导致吸附速率减缓^[62]。吸附材料对溶液中金属离子的吸附包括快速吸附、慢速吸附和吸附平衡 3 个阶段。慢速吸附阶段溶液中 Cd²⁺ 与钝化剂之间的传质动力随溶液中 Cd²⁺ 的减少而下降。HAP 和生物炭表面均带负电荷,吸附过程中溶液 Cd²⁺ 减少,其表面电性被中和最终达到吸附平衡^[63]。例如,秸秆生物炭对 Cr 的吸附试验结果与本文一致,且符合准二级动力学模型^[63-64]。

通过盆栽实验,研究石灰、HAP 和玉米秸秆生物炭对植烟地土壤 Cd 钝化和烟草 Cd 吸收的降低作用。通过分析土壤 pH、有效态 Cd 含量、烟草生长量及烟草根、茎、叶 Cd 含量,以及吸附动力学实验,得到的主要结论如下。

(1)3 种钝化剂均能提高土壤 pH 且降低有效态 Cd 含量。对土壤 pH 的提升作用表现为:石灰(0.02 ~ 3.06)>HAP(0.06 ~ 1.99)>生物炭(0.11 ~ 0.36)。高施

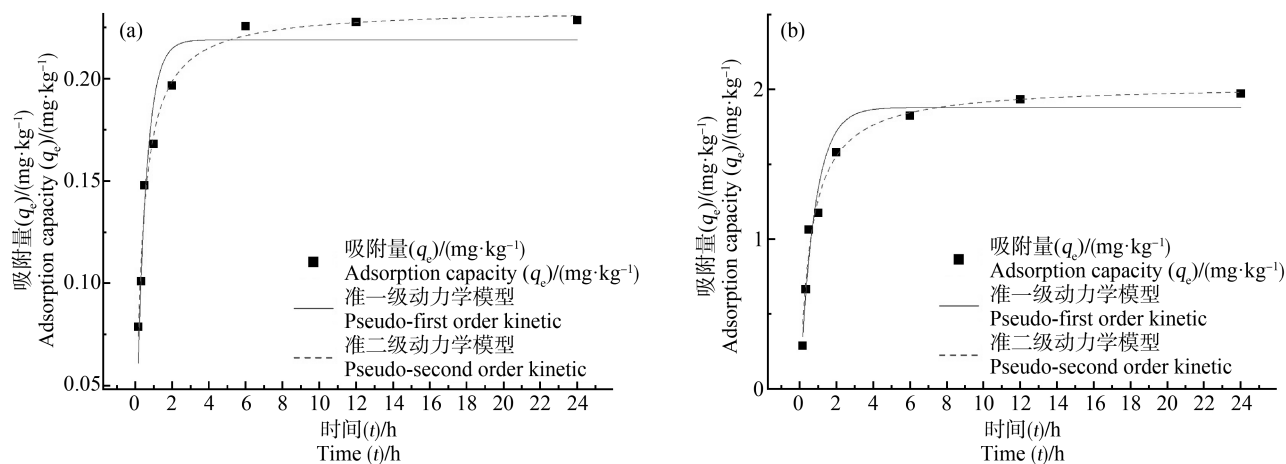


图 6 生物炭对 Cd 的吸附动力学曲线(初始浓度为 0.5 mg·L⁻¹(a)、5 mg·L⁻¹(b))
Fig. 6 Adsorption kinetics of Cd on biochar at initial Cd concentration of 0.5 mg·L⁻¹(a) and 5 mg·L⁻¹(b)

表 2 HAP 和生物炭对 Cd 的吸附动力学模型拟合参数
Table 2 Kinetic parameters of Cd adsorption on HAP and biochar

Cd ²⁺ 初始浓度/(mg·L ⁻¹) Cd ²⁺ initial concentration /(mg·L ⁻¹)	钝化剂种类 Passivator type	准一级动力学 Pseudo-first-order kinetic			准二级动力学 Pseudo-second-order kinetic		
		Pseudo-first-order kinetic			Pseudo-second-order kinetic		
		q _e /(mg·g ⁻¹)	k ₁ /(h ⁻¹)	R ²	q _e /(mg·g ⁻¹)	k ₂ /(g·(mg·h) ⁻¹)	R ²
0.5	HAP	0.206±0.013	2.08±0.504	0.760	0.222±0.009	12.9±2.71	0.926
	生物炭 Biochar	0.219±0.008	1.96±0.258	0.933	0.234±0.005	11.9±1.22	0.983
5	HAP	2.13±0.119	0.898±0.171	0.931	2.31±0.104	0.501±0.105	0.966
	生物炭 Biochar	1.88±0.064	1.23±0.146	0.965	2.03±0.073	0.802±0.139	0.970

注:HAP 表示羟基磷灰石。
Note: HAP represents hydroxyapatite.

加量($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)时,对土壤有效态 Cd 含量的降低作用表现为:石灰($5.6\% \sim 77.5\%$)>HAP($0\% \sim 60.7\%$)>生物炭($5.06\% \sim 23.3\%$)。

(2)高施加量($16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)石灰、HAP 对烟草 Cd 含量降低作用较高,但影响烟草正常生长,而生物炭在降低烟草各部位 Cd 吸收的同时,可提高烟草生物量。3 种钝化剂对烟草各部位 Cd 含量降低表现为叶($\text{Cd}_{0.83}: 215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}; \text{Cd}_{12}: 671 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>茎($\text{Cd}_{0.83}: 177 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}; \text{Cd}_{12}: 542 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>根($\text{Cd}_{0.83}: 106 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}; \text{Cd}_{12}: 341 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),根 Cd 含量降低率为生物炭($\text{Cd}_{0.83}: 51.9\% \sim 80.2\%; \text{Cd}_{12}: 20.0\% \sim 62.8\%$)>石灰($\text{Cd}_{0.83}: 54.8\% \sim 68.0\%; \text{Cd}_{12}: 17.2\% \sim 32.1\%$)>HAP($\text{Cd}_{0.83}: 38.0\% \sim 60.2\%; \text{Cd}_{12}: 0$);茎 Cd 含量降低率为生物炭($\text{Cd}_{0.83}: 65.5\% \sim 83.5\%; \text{Cd}_{12}: 38.7\% \sim 60.0\%$)>石灰($\text{Cd}_{0.83}: 53.3\% \sim 65.0\%; \text{Cd}_{12}: 20.5\% \sim 23.1\%$)>HAP($\text{Cd}_{0.83}: 39.3\% \sim 48.4\%; \text{Cd}_{12}: 1.64\% \sim 9.31\%$);叶 Cd 含量降低率为生物炭($\text{Cd}_{0.83}: 45.6\% \sim 63.3\%; \text{Cd}_{12}: 39.2\% \sim 49.1\%$)>石灰($\text{Cd}_{0.83}: 26.2\% \sim 37.2\%; \text{Cd}_{12}: 16.8\% \sim 20.1\%$)>HAP($\text{Cd}_{0.83}: 13.2\% \sim 19.5\%; \text{Cd}_{12}: 12.0\% \sim 14.8\%$)。综合考虑 Cd 吸收降低率和生物量增长率,生物炭较石灰和 HAP 更适于植烟地土壤 Cd 钝化和烟草 Cd 吸收阻控,可根据土壤 Cd 污染程度选择适宜的生物炭施加量。

(3)HAP 和生物炭均能吸附溶液中 Cd^{2+} ,达到吸附平衡时,溶液中 Cd^{2+} 去除率均>90%,且符合准二级动力学模型,表明 HAP 和生物炭对 Cd^{2+} 具有化学吸附作用;低浓度($0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 溶液中,Cd 饱和吸附量为生物炭($0.234 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>HAP($0.222 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);高浓度($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Cd 溶液中,则为 HAP($2.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>生物炭($2.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

通讯作者简介:刘雪(1987—),女,博士,副研究员,主要研究方向为环境污染与食品安全。

参考文献 (References):

- [1] Zhang X Y, Zhong T Y, Liu L, et al. Impact of soil heavy metal pollution on food safety in China [J]. PLoS One, 2015, 10(8): e0135182
- [2] Shahid M, Dumat C, Khalid S, et al. Cadmium bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 241: 73-137
- [3] 中华人民共和国国家环境保护局主持,中国环境监测总站主编. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 331-337
- [4] Zhang H D, Huang B, Dong L L, et al. Accumulation, sources and health risks of trace metals in elevated geochemical background soils used for greenhouse vegetable production in southwestern China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 137: 233-239
- [5] 张成尧. 主要植烟土壤中烟草镉生物有效性及影响因素研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013: 3-4
Zhang C Y. The cadmium bioavailability of tobacco in major tobacco-growing soil and its influencing factors [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2013: 3-4 (in Chinese)
- [6] 刘义新, 陶涌, 孟丽华, 等. 烤烟品种 K326 和云烟 87 对镉胁迫的生理响应及抗性差异[J]. 中国烟草科学, 2008, 29(4): 1-5
Liu Y X, Tao Y, Meng L H, et al. Physiological response and resistance of K326 and Yunyan87 to cadmium [J]. Chinese Tobacco Science, 2008, 29(4): 1-5 (in Chinese)
- [7] Vera-Estrella R, Gómez-Méndez M F, Amezcua-Romero J C, et al. Cadmium and zinc activate adaptive mechanisms in *Nicotiana tabacum* similar to those observed in metal tolerant plants [J]. Planta, 2017, 246(3): 433-451
- [8] 张玉涛, 杨兴平, 李琳, 等. 重金属 Pb、Cr、Cd 对烟草生长的影响及其分布规律[J]. 南方农业学报, 2012, 43(11): 1697-1702
Zhang Y T, Yang X P, Li L, et al. Physiological action, growth, and accumulation rules of Pb, Cr, and Cd in tobacco [J]. Journal of Southern Agriculture, 2012, 43(11): 1697-1702 (in Chinese)
- [9] 袁祖丽, 马新明, 韩锦峰, 等. 镉污染对烟草叶片超微结构及部分元素含量的影响[J]. 生态学报, 2005, 25(11): 2919-2927
Yuan Z L, Ma X M, Han J F, et al. Effect of Cd contamination on ultramicroscopic structure and some elements content of tobacco leaves [J]. Acta Ecologica Sinica, 2005, 25(11): 2919-2927 (in Chinese)
- [10] DomaZlická E, Opatrný Z. The effect of cadmium on tobacco cell culture and the selection of potentially Cd-resistant cell lines [J]. Biologia Plantarum, 1989, 31(1): 19-27
- [11] Rosén K, Eriksson J, Vinichuk M. Uptake and translocation of ^{109}Cd and stable Cd within tobacco plants (*Nicotiana sylvestris*) [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2012, 113: 16-20
- [12] Galazyn-Sidoreczuk M, Brzóska M M, Moniuszko-Jakoniuk J. Estimation of Polish cigarettes contamination with

- cadmium and lead, and exposure to these metals via smoking [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 137(1-3): 481-493
- [13] Järup L, Åkesson A. Current status of cadmium as an environmental health problem [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2009, 238(3): 201-208
- [14] Sobha K, Poornima A, Harini P, et al. A study on biochemical changes in the fresh water fish, *Catla catla* (Hamilton) exposed to the heavy metal toxicant cadmium chloride [J]. *Kathmandu University Journal of Science, Engineering and Technology*, 1970, 3(2): 1-11
- [15] Yi Y M, Sung K. Influence of washing treatment on the qualities of heavy metal-contaminated soil [J]. *Ecological Engineering*, 2015, 81: 89-92
- [16] Malik B, Pirzadah T B, Tahir I, et al. Recent trends and approaches in phytoremediation [J]. *Soil Remediation and Plants*, 2015, 75(4): 131-146
- [17] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils: To mobilize or to immobilize? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 141-166
- [18] 于艺彬, 李亦然, 高柏, 等. 重金属土壤清洗技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(3): 129-137
- Yu Y B, Li Y R, Gao B, et al. Research progress of heavy metal bearing soil cleaning technology [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(3): 129-137 (in Chinese)
- [19] 任志盛, 刘数华. 重金属污染土壤修复研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(6): 2042-2051
- Ren Z S, Liu S H. Research progress on remediation of heavy metal contaminated soil [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 40(6): 2042-2051 (in Chinese)
- [20] 张蕴睿. 钝化剂对烟草中镉的消减效果研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013: 21-30
- Zhang Y R. The reduction effect research of Cd amendments on tobacco [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2013: 21-30 (in Chinese)
- [21] Lu Y G, Ma J, Teng Y, et al. Effect of silicon on growth, physiology, and cadmium translocation of tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) in cadmium-contaminated soil [J]. *Pedosphere*, 2018, 28(4): 680-689
- [22] 尤方芳, 赵铭钦, 孙翠红, 等. 生物炭与不同肥料配施对镉胁迫下烟叶和土壤中镉含量的影响[J]. 中国农业科技导报, 2016, 18(4): 115-123
- You F F, Zhao M Q, Sun C H, et al. Effects of combined application of biochar and different fertilizers on cadmium content in tobacco and soil under cadmium stress [J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2016, 18(4): 115-123 (in Chinese)
- [23] 王浩朴, 胡丽, 冯莲莲, 等. 石灰、硅酸钠和羟基磷灰石对烟草吸收镉的影响[J]. 热带作物学报, 2017, 38(8): 1434-1440
- Wang H P, Hu L, Feng L L, et al. Effects of slaked lime, sodium silicate and hydroxyapatite on cadmium accumulation in tobacco plant [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2017, 38(8): 1434-1440 (in Chinese)
- [24] 张玥雯. 磁性生物炭的制备及其对地下水铬污染的PRB修复效果与机理研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2021: 11-12
- Zhang Y W. The preparation of magnetic biochar and its PRB remediation effect and mechanism on groundwater chromium pollution [D]. Shenyang: Shenyang University, 2021: 11-12 (in Chinese)
- [25] Ardestani M M, van Gestel C A M. Using a toxicokinetics approach to explain the effect of soil pH on cadmium bioavailability to *Folsomia candida* [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 180: 122-130
- [26] Qin S Y, Liu H E, Nie Z J, et al. Toxicity of cadmium and its competition with mineral nutrients for uptake by plants: A review [J]. *Pedosphere*, 2020, 30(2): 168-180
- [27] 骆文轩, 宋肖琴, 陈国安, 等. 田间施用石灰和有机肥对水稻吸收镉的影响[J]. 水土保持学报, 2020, 34(3): 232-237
- Luo W X, Song X Q, Chen G A, et al. Effects of applying lime and organic fertilizer on cadmium uptake by rice [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2020, 34(3): 232-237 (in Chinese)
- [28] 陈杰华, 王玉军, 王汉卫, 等. 基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4): 645-648
- Chen J H, Wang Y J, Wang H W, et al. Assessment of remediation of soil heavy metals with nano-particle hydroxyapatite by toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(4): 645-648 (in Chinese)
- [29] 唐守寅, 董海霞, 赵明柳, 等. 羟基磷灰石对铅、镉在土壤-水稻体系中吸收和转移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(2): 266-273
- Tang S Y, Dong H X, Zhao M L, et al. Effects of hydroxyapatite on absorption and transfer of Pb and Cd in soil-rice system [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(2): 266-273 (in Chinese)
- [30] van Zwieten L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronom-

- ic performance and soil fertility [J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1-2): 235-246
- [31] 杨惟薇, 张超兰, 曹美珠, 等. 4种生物炭对镉污染潮土钝化修复效果研究[J]. *水土保持学报*, 2015, 29(1): 239-243
- Yang W W, Zhang C L, Cao M Z, et al. Immobilization and remediation of cadmium contaminated soil with four kinds of biochars [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(1): 239-243 (in Chinese)
- [32] Choppala G, Saifullah, Bolan N, et al. Cellular mechanisms in higher plants governing tolerance to cadmium toxicity [J]. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 2014, 33(5): 374-391
- [33] Sauvé S, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(7): 1125-1131
- [34] Takeuchi Y, Arai H. Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1990, 23(1): 75-80
- [35] 杨国航, 李合莲, 李菊梅, 等. 污泥农用对碱性土壤重金属元素形态分布的影响[J]. *济南大学学报: 自然科学版*, 2018, 32(2): 124-133
- Yang G H, Li H L, Li J M, et al. Effect of agricultural application of sludge on forms of heavy metal elements in alkaline soil [J]. *Journal of University of Jinan: Science and Technology*, 2018, 32(2): 124-133 (in Chinese)
- [36] 李衍亮, 黄玉芬, 魏岚, 等. 施用生物炭对重金属污染农田土壤改良及玉米生长的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(11): 2233-2239
- Li Y L, Huang Y F, Wei L, et al. Impacts of biochar application on amelioration of heavy metal-polluted soil and maize growth [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11): 2233-2239 (in Chinese)
- [37] 李英, 朱司航, 商建英, 等. 土壤镉和砷污染钝化修复材料及科学计量研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(9): 2011-2022
- Li Y, Zhu S H, Shang J Y, et al. Immobilization materials for cadmium and arsenic contaminated soil remediation and their scientific metrology research [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(9): 2011-2022 (in Chinese)
- [38] Gonzaga M I S, Mackowiak C, Quintão de Almeida A, et al. Assessing biochar applications and repeated *Brassica juncea* L. production cycles to remediate Cu contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 278-285
- [39] 杜彩艳, 王攀磊, 杜建磊, 等. 生物炭、沸石与膨润土混施对玉米生长和吸收 Cd、Pb、Zn 的影响研究[J]. *生态环境学报*, 2019, 28(1): 190-198
- Du C Y, Wang P L, Du J L, et al. Influence of fixed addition of biochar, zeolite and bentonite on growth and Cd, Pb, Zn uptake by maize [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(1): 190-198 (in Chinese)
- [40] 戴万宏, 黄耀, 武丽, 等. 中国地带性土壤有机质含量与酸碱度的关系[J]. *土壤学报*, 2009, 46(5): 851-860
- Dai W H, Huang Y, Wu L, et al. Relationships between soil organic matter content (SOM) and pH in topsoil of zonal soils in China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(5): 851-860 (in Chinese)
- [41] 岳昊. 不同烟草品种的耐镉性差异及其耐性机理研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2015: 27-33
- Yue H. The study on different tolerance and mechanism of Cd in tobacco [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2015: 27-33 (in Chinese)
- [42] 刘领, 悦飞雪, 李继伟, 等. 镉胁迫下生物炭与锌/钾叶面肥促进烟草生长降低镉富集的协同效应[J]. *植物营养与肥料学报*, 2019, 25(6): 982-990
- Liu L, Yue F X, Li J W, et al. Interaction between biochar and Zn or K foliar fertilizer on the growth and Cd uptake of tobacco under cadmium stress [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2019, 25(6): 982-990 (in Chinese)
- [43] Cheng J Z, Li Y L, Gao W C, et al. Effects of biochar on Cd and Pb mobility and microbial community composition in a calcareous soil planted with tobacco [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2018, 54(3): 373-383
- [44] Li H Y, Ye X X, Geng Z G, et al. The influence of biochar type on long-term stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 40-48
- [45] Ye L L, Camps-Arbestain M, Shen Q H, et al. Biochar effects on crop yields with and without fertilizer: A meta-analysis of field studies using separate controls [J]. *Soil Use and Management*, 2020, 36(1): 2-18
- [46] Xiao R, Wang P, Mi S S, et al. Effects of crop straw and its derived biochar on the mobility and bioavailability in Cd and Zn in two smelter-contaminated alkaline soils [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 181: 155-163
- [47] Zhao W, Zhou Q, Tian Z Z, et al. Apply biochar to ameliorate soda saline-alkali land, improve soil function and increase corn nutrient availability in the Songnen Plain [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137428
- [48] Albert H A, Li X, Jeyakumar P, et al. Influence of biochar

- and soil properties on soil and plant tissue concentrations of Cd and Pb: A meta-analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 755: 142582
- [49] 杨晓华, 史佩红, 刘英华, 等. 容量法测定羟基磷灰石中磷含量的不确定因素分析[J]. *河北科技大学学报*, 2003, 24(4): 57-60
- Yang X H, Shi P H, Liu Y H, et al. Uncertain factor for the analysis of phosphorus in the hyroxylapatite with capacity method [J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2003, 24(4): 57-60 (in Chinese)
- [50] Gao X P, Flaten D N, Tenuta M, et al. Soil solution dynamics and plant uptake of cadmium and zinc by durum wheat following phosphate fertilization [J]. *Plant and Soil*, 2011, 338(1-2): 423-434
- [51] Seshadri B, Bolan N S, Wijesekara H, et al. Phosphorus-cadmium interactions in paddy soils [J]. *Geoderma*, 2016, 270: 43-59
- [52] 陈涛, 吴燕玉, 张学询, 等. 张士灌区镉土改良和水稻镉污染防治研究[J]. *环境科学*, 1980, 1(5): 7-11
- [53] 淡俊豪, 齐绍武, 朱益, 等. 生石灰对镉胁迫下土壤酸碱度和烟叶镉含量的影响[J]. *中国农学通报*, 2017, 33(28): 19-25
- Dan J H, Qi S W, Zhu Y, et al. Effects of quicklime application on soil pH and the cadmium content in tobacco under cadmium stress [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2017, 33(28): 19-25 (in Chinese)
- [54] 雷鸣, 曾敏, 胡立琼, 等. 不同含磷物质对重金属污染土壤-水稻系统中重金属迁移的影响[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6): 1527-1533
- Lei M, Zeng M, Hu L Q, et al. Effects of different phosphorus-containing substances on heavy metals migration in soil-rice system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6): 1527-1533 (in Chinese)
- [55] 王林, 徐应明, 孙国红, 等. 海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(2): 314-320
- Wang L, Xu Y M, Sun G H, et al. Effect and mechanism of immobilization of paddy soil contaminated by cadmium and lead using sepiolite and phosphate [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(2): 314-320 (in Chinese)
- [56] 周航, 周歆, 曾敏, 等. 2种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(2): 437-444
- Zhou H, Zhou X, Zeng M, et al. Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(2): 437-444 (in Chinese)
- [57] 梁仲哲, 齐绍武, 淡俊豪, 等. 生物炭对镉胁迫下烟草镉含量动态变化及土壤理化性质的影响[J]. *江苏农业科学*, 2018, 46(1): 56-59
- [58] 许超, 欧阳东盛, 朱乙生, 等. 叶面喷施铁肥对菜心重金属累积的影响[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(11): 20-25
- Xu C, Ouyang D S, Zhu Y S, et al. Influence of foliar application of iron fertilizer on heavy metal accumulation in *Brassica parachinensis* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(11): 20-25 (in Chinese)
- [59] Dotto G L, Vieira M L G, Pinto L A A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(19): 6862-6868
- [60] 李明. 木质素基活性炭对水中重金属离子吸附的研究[D]. 南京: 东南大学, 2018: 32-33
- Li M. Research on the adsorption of heavy metal ions in water by lignin-based activated carbon [D]. Nanjing: Southeast University, 2018: 32-33 (in Chinese)
- [61] Hu X J, Wang J S, Liu Y G, et al. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 306-314
- [62] Anirudhan T S, Jalajamony S, Suchithra P S. Improved performance of a cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 335(1-3): 107-113
- [63] 王曦. 不同改性木屑水热炭对土壤中铬稳定性研究[D]. 上海: 东华大学, 2020: 31-34
- Wang X. Study on the stability of chromium in soil with different modified sawdust hydrochar [D]. Shanghai: Donghua University, 2020: 31-34 (in Chinese)
- [64] 沈贤城, 司马小峰, 孟玉, 等. 两种秸秆生物炭对Cd的吸附特征研究[J]. *安徽农业大学学报*, 2021, 48(5): 829-833
- Shen X C, Sima X F, Meng Y, et al. Study on cadmium adsorption characteristics of two kinds of straw biochar [J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2021, 48(5): 829-833 (in Chinese) ◆