

DOI: 10.11766/trxb202205300286

王一锟, 梁婷, 周国朋, 常单娜, 高嵩涓, 付利波, 范洪黎, 曹卫东. 不同生物质炭的镉吸附特征及对云南土壤镉污染的调控效应[J]. 土壤学报, 2024, 61(1): 151–162.

WANG Yikun, LIANG Ting, ZHOU Guopeng, CHANG Danna, GAO Songjuan, FU Libo, FAN Hongli, CAO Weidong. Cadmium Adsorption Characteristics of Different Biochar and Their Regulatory Effects on Soil Cd Pollution, in Yunnan [J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(1): 151–162.

## 不同生物质炭的镉吸附特征及对云南土壤镉污染的调控效应\*

王一锟<sup>1</sup>, 梁婷<sup>1</sup>, 周国朋<sup>1</sup>, 常单娜<sup>1</sup>, 高嵩涓<sup>2</sup>, 付利波<sup>3</sup>, 范洪黎<sup>1</sup>, 曹卫东<sup>1†</sup>

(1. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/农业农村部植物营养与肥料重点实验室, 北京 100081; 2. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 3. 云南省农业科学院农业环境资源研究所, 昆明 650205)

**摘要:** 研究不同植物源生物质炭的性质, 评价其对云南东川地区镉(Cd)污染应用效果。开展了稻秆炭(RBC)、麦秆炭(WBC)、玉米秆炭(MBC)、麻秆炭(HBC)、田菁炭(TBC)、花生壳炭(PBC)的Cd吸附特征研究和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析、X射线衍射(XRD)分析; 通过盆栽试验分析了上述生物质炭对东川Cd污染土壤的Cd赋存形态和油麦菜Cd吸收的影响。结果表明, Langmuir吸附等温线及准二级动力学曲线能较好模拟生物质炭对Cd的吸附, TBC饱和和吸附量最大分别为37.1和27.9 mg·g<sup>-1</sup>; WBC、RBC、TBC解吸率较低, 各浓度梯度下均不超过10%; FTIR分析表明田菁炭含有较多的含氧官能团; XRD分析表明各生物质炭元素种类存在差异。与不添加生物质炭处理(CK)比较, TBC处理土壤有效Cd降幅最大为24.3%, 且达显著水平( $P < 0.05$ ); 同时土壤Cd形态由酸溶态向稳定态转化。与CK相比, HBC处理油麦菜地上Cd含量降幅最大为26.4%, 且达显著水平; WBC、HBC处理显著降低油麦菜体内Cd的转运系数, 转运系数分别为0.662 0、0.692 8。聚合增强树分析(ABT)分析结果表明, 土壤可溶性有机碳(DOC)与土壤pH是土壤有效Cd的主要影响因素, 呈极显著负相关, 贡献率分别为33.0%和21.9%。综上, 供试各植物源生物质炭能降低东川Cd污染土壤中Cd的有效性, 减少植物对Cd的吸收及转运, 不同生物质炭间存在差异。综合材料性质及试验结果, TBC是东川地区修复Cd污染土壤的较优材料选择。

**关键词:** 生物质炭; 重金属固定; 吸附-解吸; 镉吸收与转运

中图分类号: X53 文献标志码: A

## Cadmium Adsorption Characteristics of Different Biochar and Their Regulatory Effects on Soil Cd Pollution, in Yunnan

\* 国家重点研发计划项目(2021YFD1700200)、财政部和农业农村部-国家现代农业产业技术体系项目(CARS-22)和中国农业科学院科技创新工程项目共同资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFD1700200), the National Modern Agricultural Industrial Technology System of the Ministry of Finance and Ministry of Agriculture and Rural Affairs (No. CARS-22) and the Science and Technology Innovation Project of Chinese Academy of Agricultural Sciences

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: caoweidong@caas.cn

作者简介: 王一锟(1997—), 男, 山东临沂人, 博士研究生, 主要从事土壤重金属污染修复。E-mail: 910365451@qq.com

收稿日期: 2022-05-30; 收到修改稿日期: 2022-11-02; 网络首发日期(www.cnki.net): 2023-01-18

WANG Yikun<sup>1</sup>, LIANG Ting<sup>1</sup>, ZHOU Guopeng<sup>1</sup>, CHANG Danna<sup>1</sup>, GAO Songjuan<sup>2</sup>, FU Libo<sup>3</sup>, FAN Hongli<sup>1</sup>, CAO Weidong<sup>1†</sup>

(1. Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 3. Institute of Agricultural Environment and Resources, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650205, China)

**Abstract:** 【Objective】 Cadmium (Cd) is a harmful element to the human body and can cause many serious diseases. At present, many soils are faced with serious Cd contamination. For example, the soil in Yunnan Province highly polluted by Cd, and necessary steps need to be taken to remedy this situation. The application of biochar to soils is a common way to remedy soil Cd contamination, therefore, this research is designed to study the properties of biochar from different plant sources and evaluate their application effect on Cd pollution in the Dongchuan area, Yunnan Province. 【Method】The isothermal adsorption-desorption and adsorption kinetic characteristics of rice straw biochar (RBC), wheat straw biochar (WBC), corn straw biochar (MBC), hemp straw biochar (HBC), sesbania biochar (TBC) and peanut shell biochar (PBC) were studied; Through pot experiments, the effects of the above biochar on Cd fraction in Cd-contaminated soil and Cd uptake by *Lactuca sativa* L. in Dongchuan were analyzed. 【Result】 Fitting results of adsorption models showed that Langmuir adsorption isotherm and the pseudo-second-order model could better simulate the adsorption process of Cd by biochar. TBC's maximum saturated adsorption capacity was the highest, 37.1 mg·g<sup>-1</sup> in the isothermal adsorption model and 27.9 mg·g<sup>-1</sup> in the adsorption kinetic model, respectively. The desorption rates of WBC, RBC and TBC were lower than those of MBC, HBC and PBC, and no more than 10% under each concentration gradient. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis showed that TBC contained more oxygen-containing functional groups (OH-, C=O etc.). Also, the XRD analysis showed the biochars were mainly composed of C and Si elements, while different biochars also had some different elements (e.g. Fe, Mn etc.). Compared with the treatment without biochar (CK), WBC, MBC, HBC, TBC and PBC treatments significantly reduced the content of soil available Cd. Among them, the maximum decrease was observed for TBC (24.32%). At the same time, the Cd fraction changed from an acid soluble state to a reducible state, oxidizable state and residual state. Compared with the treatment without biochar, WBC, MBC, HBC and TBC treatments significantly reduced the Cd content in the aboveground parts of *Lactuca sativa* L. ( $P<0.05$ ), and the maximum decrease occurred in HBC (26.40%). In addition, WBC and HBC treatments significantly reduced the translocation factors of Cd in *Lactuca sativa* L., which were 0.662 0 and 0.692 8 respectively. The results of ABT (aggregated promoted tree) analysis showed that soil soluble organic carbon (DOC) and soil pH were the main influencing factors of soil available Cd, with a significant negative correlation, and the contribution rates were 33.0% and 21.9% respectively. 【Conclusion】 In conclusion, all the biochars from different plant sources can reduce the availability of Cd in Cd-contaminated soil in Dongchuan, change the Cd fraction in soil, and reduce the absorption and transport of Cd by plants. There are differences between different biochars. Moreover, TBC can be selected to remedy Cd-contaminated soil in the Dongchuan area through the results of the isothermal adsorption test, adsorption kinetics test and pot experiments.

**Key words:** Biochar; Heavy metal fixation; Adsorption-desorption; Cd absorption and transport

土壤镉 (Cd) 污染是长期以来公众关注的热点问题, 受采矿与冶金、污水灌溉、长期大量施肥等人类活动的影响, 土壤 Cd 污染风险不断加大<sup>[1-2]</sup>。Cd 作为一种常见的重金属污染物, 其移动性强, 不易被降解, 易在土壤中累积<sup>[3]</sup>, 被水稻等农作物吸收后经食物链传递至人体, 危害人体健康<sup>[4]</sup>。物理吸附、化学钝化及生物修复等手段被广泛应用于农

田 Cd 污染治理中, 添加改良剂被认为是成本低且高效的修复方法<sup>[5]</sup>。

生物质炭是近年来较为热门的改良和修复土壤材料, 不仅可以提升土壤肥力, 同时对土壤重金属有较好的钝化效果, 被广泛用于重金属污染土壤治理<sup>[6-7]</sup>。相关研究表明, 添加生物质炭将土壤有效 Cd 含量降低 45%~62%<sup>[8]</sup>, 并且大幅降低 Cd 在植

物体内的含量。主要原因是生物质炭可提高土壤 pH<sup>[9]</sup>, 提高土壤可溶性有机碳含量<sup>[10]</sup>, 同时生物质炭具有高度多孔结构、丰富的化学官能团和较高的阳离子交换量<sup>[11]</sup>, 上述性质决定了生物质炭有较强的降 Cd 能力。生物质炭有着广泛的来源, 如小麦、玉米、水稻、花生等农作物收获后产生大量的秸秆均可用作生物质炭的原料, 不同原料生物质炭本身的理化性状不同, 因此对 Cd 的吸附能力存在差异<sup>[12-13]</sup>。

生物质炭对 Cd 的修复已有大量报道, 但是对不同植物源生物质炭修复效果对比的研究相对较少。云南东川地区大力发展蔬菜产业<sup>[14]</sup>, 但土壤全 Cd 含量较高<sup>[15]</sup>, 叶菜类蔬菜 Cd 超标风险大<sup>[16]</sup>, 因此需要重视当地叶菜类蔬菜安全问题, 修复该地区土壤 Cd 污染十分必要。鉴于上述背景, 考虑到生物质炭的来源, 选取了稻秆炭、麦秆炭、玉米秆炭、麻秆炭、田菁炭、花生壳炭等 6 种常见生物质炭, 研究其降 Cd 机制, 并通过盆栽试验评价 6 种生物

质炭修复 Cd 污染土壤的效果, 筛选降 Cd 效果较好的生物质炭种类, 研究结果将为东川地区 Cd 污染土壤治理提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

各生物质炭理化性质如表 1 所示。

供试土壤取自云南省昆明市东川区蔬菜种植基地 (25°57'N~26°32'N, 102°47'E~103°18'E) 耕作层, 该地海拔 695 m, 土壤类型为沉积土, 质地为砂土。全 Cd 含量 1.1 mg·kg<sup>-1</sup>, 属于中度 Cd 污染土壤。土壤样品经风干、混匀后过 2 mm 筛备用, 其基本理化性状: 土壤有机质 18.1 g·kg<sup>-1</sup>, 全氮 1.1 g·kg<sup>-1</sup>, 全磷 2.8 g·kg<sup>-1</sup>, 全钾 7.9 g·kg<sup>-1</sup>, 有效磷 200.1 mg·kg<sup>-1</sup>, 速效钾 180.2 mg·kg<sup>-1</sup>, pH 7.5, Fe 0.6 g·kg<sup>-1</sup>, Pb 0.0 g·kg<sup>-1</sup>, Cu 0.2 g·kg<sup>-1</sup>。

表 1 生物质炭基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of biochar

生物质炭 Biochar	有机碳 SOC/ (g·kg <sup>-1</sup> )	Cd/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Pb/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Cu/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	pH	Zeta 电位 Zeta potential/ mV	比表面积 BET/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
RBC	564.0	0.6	168.6	35.9	10.5	-30.5	32.9
WBC	672.0	0.7	268.4	40.9	8.7	-14.6	62.9
MBC	519.7	0.0	4.8	19.5	10.5	-23.8	46.3
HBC	759.9	0.0	0.4	29.3	9.9	-21.2	5.4
TBC	670.5	0.1	0.4	10.8	10.7	-36.3	14.8
PBC	191.2	0.2	35.0	44.3	7.5	-20.2	7.1

注: RBC: 稻秆炭, WBC: 麦秆炭, MBC: 玉米秆炭, HBC: 麻秆炭, TBC: 田菁炭, PBC: 花生壳炭。下同。Note: RBC: rice straw biochar, WBC: wheat straw biochar, MBC: corn straw biochar, HBC: hemp straw biochar, PBC: peanut shell biochar. The same as below.

### 1.2 试验设计

生物质炭吸附等温试验: 称取 0.050 g 生物质炭材料于 50 mL 离心管中, 分别加入 25 mL 不同浓度 Cd<sup>2+</sup>溶液 (0、5、10、20、50、100、200 mg·L<sup>-1</sup>, 供试药品为 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 以 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 为背景电解质), 置于恒温振荡器中以 25℃、180 r·min<sup>-1</sup> 振荡 24 h, 8 000 r·min<sup>-1</sup> 离心, 上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后测定滤液 Cd 浓度, 计算吸附量。每个处理设置 3 个重复。

生物质炭解吸试验: 吸附试验后, 在离心管中加入 25 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 溶液, 置于恒温振荡器中以 25℃、180 r·min<sup>-1</sup> 振荡 24 h, 8 000 r·min<sup>-1</sup> 离心, 上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后测定滤液 Cd 浓度, 计算解吸率。

生物质炭吸附动力学试验: 称取 0.050 g 生物质炭材料于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 100 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cd<sup>2+</sup>溶液 (供试药品为 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 以 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 为背景电解质), 在 25℃ 恒温摇

床中振荡, 分别于 1 min、5 min、10 min、30 min、60 min、2 h、4 h、8 h、12 h、24 h、48 h 取样, 8 000 r·min<sup>-1</sup> 离心后上清液经 0.45 μm 滤膜过滤, 测定滤液 Cd 浓度, 计算吸附量。每个处理设置 3 个重复。

盆栽试验: 设不添加生物质炭的对照 (CK)、添加稻秆炭 (RBC)、添加麦秆炭 (WBC)、添加玉米秆炭 (MBC)、添加麻秆炭 (HBC)、添加田菁炭 (TBC)、添加花生壳炭 (PBC) 7 个处理, 每处理重复 4 次, 共 28 盆, 完全随机排列。试验于 2020 年 11 月 12 日至 2021 年 1 月 10 日, 在中国农业科学院玻璃温室进行。供试叶菜为油麦菜 (*Lactuca sativa* L.), 品种为美利剑。

将 1.5 kg 过筛后的土壤样品与生物质炭混匀后装盆 (生物质炭用量均为 10 g·kg<sup>-1</sup>)。于 2020 年 11 月 14 日播种, 每盆均匀播种 15 粒种子, 待苗稳定后, 间苗至 3 棵, 生育期内各盆的管理保持一致, 采用称重法使土壤含水量保持田间持水量的 60%。基础土壤养分含量已满足作物生长需求, 因此不再施肥。

### 1.3 样品采集及指标测定

于 2021 年 1 月 10 日收获, 油麦菜生育期共 57 d。植株样品分为地上部、地下部, 称鲜物质量后于 105℃ 下杀青 30 min, 70℃ 烘至恒重, 粉碎备用。土壤样品整盆混匀, 四分法取样, 一部分鲜土于 -20℃ 下保存, 另一部分风干后过 20 目和 100 目尼龙网筛备用。

土壤 DOC 采用超纯水按 5:1 水土比振荡、离心, 上清液过 0.45 μm 滤膜后, 用 TOC 分析仪 (Multi N/C2100, 德国) 测定; 土壤 pH 采用 5:1 水土比, 电位法测定; 有机碳采用重铬酸钾外加热法测定; 土壤全氮采用凯氏定氮法测定; 无机氮采用 2 mol·L<sup>-1</sup> 氯化钾浸提—连续流动分析仪 (AA3, SEAL, 德国) 测定; 土壤有效磷采用钼锑抗比色法测定; 土壤速效钾采用火焰光度法测定<sup>[17]</sup>; 土壤有效 Cd 含量采用 0.11 mol·L<sup>-1</sup> 乙酸提取、ICP-MS 电感耦合等离子体光谱仪 (Optima 8300, Perkin Elmer, 美国) 测定<sup>[18]</sup>, 采用 BCR (Community Bureau of Reference) 连续提取法分析土壤中的 Cd 形态<sup>[19]</sup>; 植株 Cd 含量采用 HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 消煮, ICP-MS 测定; 生物质炭及土壤 Cd、Pb、Cu 含量采用 HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-HCl 消煮, ICP-OES (PE Optima 5300DV ICP-OES, 美国) 测定。采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪

(Malvern Zetasizer Nano ZS90, 英国) 测定生物质炭 Zeta 电位; 采用全自动比表面及孔隙分析仪 BET (ASAP 2460 和 2425, 美国) 测定生物质炭比表面积; 利用傅里叶变换红外光谱仪 (VERTEX 70, 德国) KBr 混合压片法扫描生物质炭, 分析生物质炭表面官能团, 扫描范围为 4 500~400 cm<sup>-1</sup>。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Empyrea, 荷兰) 进行生物质炭成分分析。

### 1.4 计算公式

$$\text{Langmuir 吸附等温方程:} \quad (1)$$

$$Q_e = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$$

$$\text{Freundlich 吸附等温方程:} \quad (2)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

式中,  $Q_e$  表示平衡吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $C_e$  表示平衡后溶液中吸附质质量浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $Q_m$  表示 Langmuir 吸附等温线下的理论最大吸附容量, mg·g<sup>-1</sup>;  $K_L$  为 Langmuir 常数;  $K_F$  和  $n$  分别为 Freundlich 常数。

$$\text{解吸率} = CV/Q_e \quad (3)$$

式中,  $C$  表示解吸溶液中 Cd 浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $V$  表示解吸溶液体积, L。

$$\text{准一级动力学方程:} \quad (4)$$

$$Q_e = Q_t (1 - \exp(-K_1 t))$$

$$\text{准二级动力学方程:} \quad (5)$$

$$t/Q_t = (K_2 Q_e^2)^{-1} + t/Q$$

式中,  $Q_t$  为  $t$  时刻的平衡浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $t$  为吸附时间, min;  $K_1$  为准一级吸附速率常数, min<sup>-1</sup>,  $K_2$  为准二级吸附速率常数, g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>。

转运系数 (TF) = 植株地上部 Cd 含量 (mg·kg<sup>-1</sup>) / 植株地下部 Cd 含量 (mg·kg<sup>-1</sup>)

### 1.5 数据处理及统计分析

采用 SPSS26.0 软件进行方差分析和多重比较 (最小显著差异法), 使用 R 2.5.1 中的“gbmplus”包进行聚合增强树 (ABT) 分析。采用 Excel 2019 和 Origin2019b 软件进行数据处理和绘图。

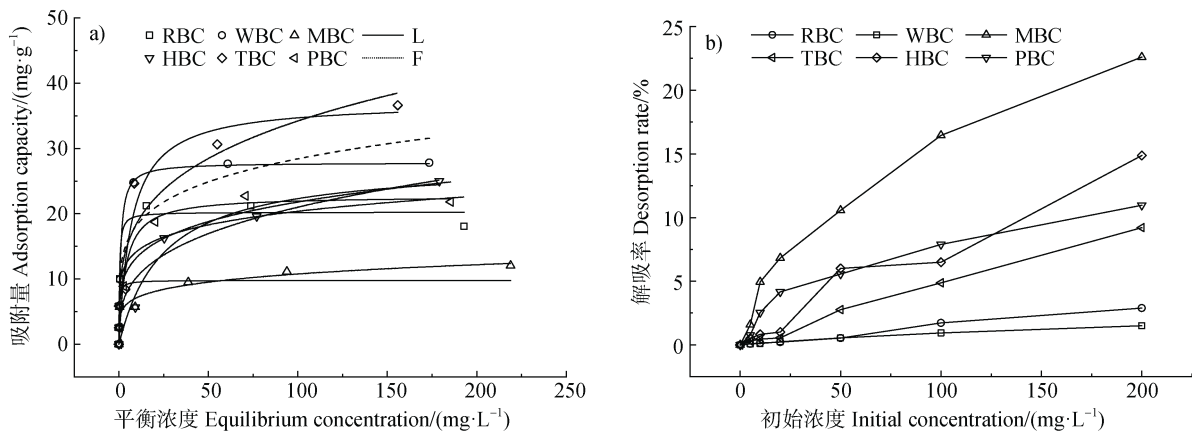
## 2 结果

### 2.1 不同生物质炭对溶液中 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附-解吸特性的影响

生物质炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附等温线如图 1a 所示。随着平衡浓度的升高, 6 种生物质炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量逐渐增加, 一定浓度后吸附达到饱和。6 种材料对溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力排序为:  $\text{TBC} > \text{WBC} > \text{HBC} > \text{PBC} > \text{RBC} > \text{MBC}$ , TBC 吸附能力最强, MBC 吸附能力最弱。吸附等温模型拟合分析结果(表 2)可以看出, 除 MBC、HBC 外, Langmuir 吸附等温模型对其他 4 种材料的实验数据拟合度高于 Freundlich

吸附等温模型, 表明生物质炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附以化学吸附为主。根据最大吸附量  $Q_m$  (表 2) 进行吸附能力大小排序为:  $\text{TBC} > \text{WBC} > \text{HBC} > \text{PBC} > \text{RBC} > \text{MBC}$ , TBC 最大吸附量最高, 为  $37.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , MBC 最大吸附量最低, 为  $9.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

不同初始溶液浓度下生物质炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的解吸率如图 1b 所示。随着初始浓度升高, 各生物质炭处理解吸率均升高, 初始浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时解吸率达到最大, 从高到低分别为:  $\text{MBC} > \text{HBC} > \text{PBC} > \text{TBC} > \text{RBC} > \text{WBC}$ , 其中 RBC、WBC、TBC 解吸率均不足 10%, 说明这三种炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的固持能力更强。



注: L: Langmuir 吸附等温线, F: Freundlich 吸附等温线。Note: L: Langmuir adsorption isotherms, F: Freundlich adsorption isotherms.

图 1 不同生物质炭的吸附等温线 (a) 及解吸率 (b)

Fig. 1 Adsorption isotherms (a) and desorption rate (b) of different biochar

表 2 吸附等温线模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherms

钝化材料 Immobilization material	Langmuir 吸附等温线模型 Langmuir adsorption isotherm model			Freundlich 吸附等温线模型 Freundlich adsorption isotherm model		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$n / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$R^2$
RBC	20.3	3.0	0.97	1.0	6.4	0.79
WBC	27.8	1.1	0.98	11.8	5.2	0.87
MBC	9.8	3.3	0.79	4.7	5.6	0.94
HBC	27.8	0.0	0.89	5.1	3.2	0.92
TBC	37.1	0.1	0.93	10.1	3.8	0.91
PBC	22.7	0.3	0.93	8.2	4.7	0.92

注:  $Q_m$ : 最大吸附容量,  $K_L$ : Langmuir 常数,  $K_F$  和  $n$ : Freundlich 常数,  $R^2$ : 拟合系数。Note:  $Q_m$ : maximum adsorption capacity,  $K_L$ : Langmuir constant,  $K_F$  and  $n$ : Freundlich constant,  $R^2$ : fitting coefficient.

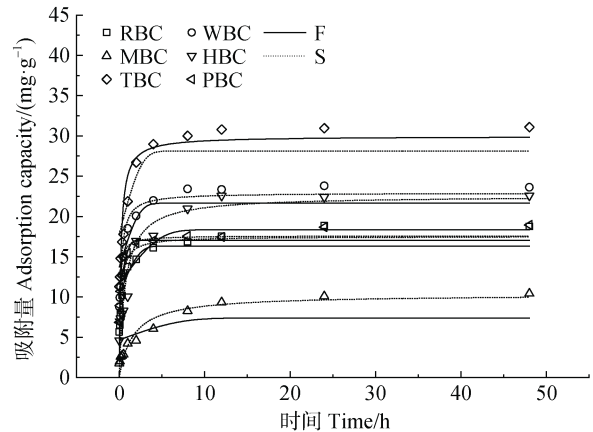
### 2.2 不同生物质炭对溶液中 Cd<sup>2+</sup>吸附动力学特性的影响

不同生物质炭对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附量随着时间的变化如图 2 所示, 相关参数见表 3。由图 2 可知, 几种生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>吸附量随时间先快速增加后趋于稳定, 在 12 h 或 24 h 后达到吸附平衡, TBC 饱和吸附量最大为 29.9 mg·g<sup>-1</sup>。由表 3 可知, 六种生物质炭的准二级动力学拟合系数高于准一级动力学拟合系数, 说明准二级动力学方程能更好地描述生物质炭对溶液中 Cd<sup>2+</sup>的吸附过程, 生物质炭对 Cd<sup>2+</sup>的吸附过程主要以化学吸附为主。饱和吸附量排序为 TBC>WBC>HBC>PBC>RBC>MBC, TBC 吸附能力最强。

### 2.3 不同生物质炭的官能团与元素组成特征

生物质炭的 FTIR 特征如图 3a 所示。在波长为 3 200~3 650 cm<sup>-1</sup> 的羟基 (-OH) 伸缩振动区域内, WBC、MBC、TBC 有较宽的吸收峰; WBC、TBC、HBC 在 1 589 cm<sup>-1</sup> 附近有强烈的吸收峰, 该峰由芳

香环 C=C、C=O 的伸缩振动产生。



注: F: 准一级动力学模型, S: 准二级动力学模型。Note: F: The pseudo-first-order model, S: The pseudo-second-order model.

图 2 不同生物质炭的吸附动力学曲线  
Fig. 2 Adsorption kinetic curves of different biochar

表 3 吸附动力学拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetics

钝化材料 Immobilization material	准一级动力学模型 The pseudo-first-order model			准二级动力学模型 The pseudo-second-order model		
	Q <sub>e</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> / min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> / min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
RBC	16.3	1.6	0.74	17.5	0.3	0.89
WBC	21.6	1.6	0.81	22.9	0.3	0.82
MBC	7.4	1.2	0.56	10.3	0.1	0.90
HBC	18.3	1.3	0.64	22.5	0.1	0.89
TBC	28.1	1.5	0.81	29.9	0.2	0.81
PBC	17.1	2.5	0.82	17.6	0.7	0.87

注: Q<sub>e</sub>: 平衡吸附量, K<sub>1</sub>: 准一级吸附速率常数, K<sub>2</sub>: 准二级吸附速率常数。Note: Q<sub>e</sub>: equilibrium adsorption capacity, K<sub>1</sub>: pseudo-first-order adsorption rate constant, K<sub>2</sub>: pseudo-second-order adsorption rate constant.

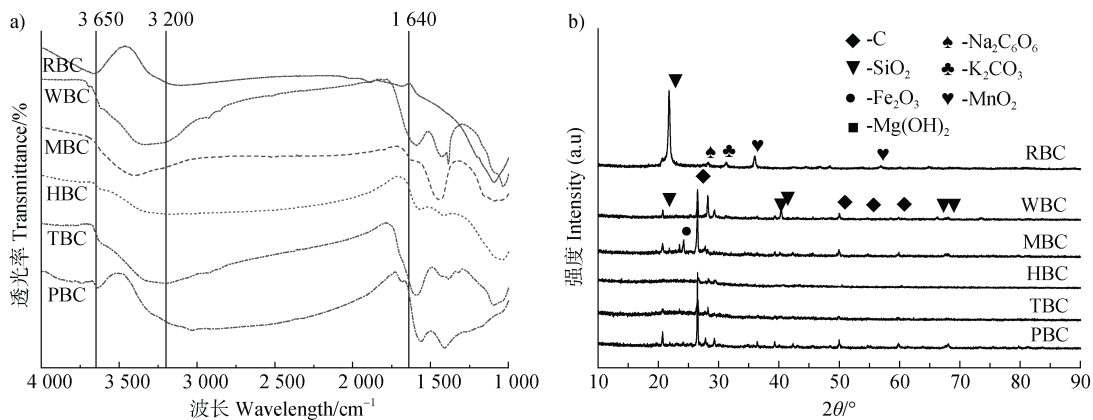


图 3 不同生物质炭的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) (a) 和 X 射线衍射 (XRD) (b)

Fig. 3 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (a) and X-ray diffraction (XRD) (b) of different biochar

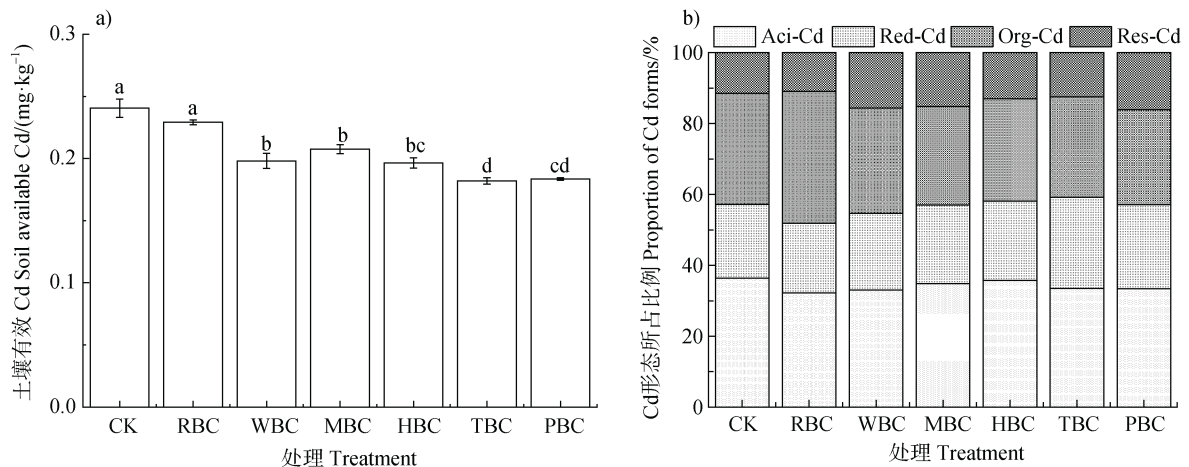
生物质炭的 XRD 衍射图谱如图 3b 所示。各生物质炭在 C、Si 衍射峰出现峰值, 说明生物质炭主要由 C、Si 化合物组成。此外, 各生物质炭在 28.3° 和 32.3° 附近出现  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  衍射峰, RBC、WBC、MBC、TBC、PBC 在 36.0° 出现  $\text{MnO}_2$  衍射峰, MBC 在 24.2° 出现  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  衍射峰。

#### 2.4 不同生物质炭对土壤 Cd 赋存形态的影响

土壤有效 Cd 是表征 Cd 有效性的重要指标之一, 生物质炭处理对土壤有效 Cd 的影响如图 4a 所示。与不添加生物质炭处理 (CK) 相比, 施用生物质炭降低土壤有效 Cd 含量, 以 TBC 处理降幅最大, 显著降低 24.3%。此外, WBC、MBC、HBC、PBC

处理有效 Cd 含量分别显著降低 17.6%、13.7%、18.2%、23.7%。

生物质炭的施用不仅降低土壤有效 Cd 含量, 同时也影响土壤 Cd 的赋存形态。如图 4b 所示, 本研究中土壤 Cd 赋存形态主要以酸溶态和可氧化态为主, 其次是可还原态和残渣态。与 CK 相比, 施用生物质炭后酸溶态 Cd 占比下降, 降幅为 4.7%~24.3%。同时, RBC、TBC 处理可还原态 Cd 含量提升但差异不显著, WBC、MBC、HBC、PBC 处理残渣态 Cd 含量显著提升 13.0%~23.0%。由此说明, 施用生物质炭后土壤中活性态 Cd 向稳定态转化, 使土壤中 Cd 的迁移性降低。



注: CK: 对照; Aci-Cd: 酸溶态 Cd, Red-Cd: 可还原态 Cd, Org-Cd: 可氧化态 Cd, Res-Cd: 残渣态 Cd。不同小写字母表示处理间差异显著 ( $P < 0.05$ )。下同。Note: CK: control, Aci-Cd: acid soluble Cd, Red-Cd: reducible Cd, Org-Cd: oxidizable Cd, Res-Cd: residual Cd. The different lowercase letters indicate significant differences among treatments ( $P < 0.05$ ). The same as below.

图 4 不同生物质炭处理下土壤有效 Cd (a) 及 Cd 形态的变化 (b)

Fig. 4 Changes in soil Cd availability (a) and Cd fraction (b) under different biochar treatments

#### 2.5 不同生物质炭对油麦菜 Cd 含量的影响

生物质炭处理对油麦菜 Cd 含量的影响如图 5 所示。与 CK 相比, 除 PBC 处理外, 施用生物质炭后, 各处理油麦菜地上部 Cd 含量均降低 (图 5a), WBC、MBC、HBC、TBC 处理显著降低 10.7%~27.6%, 其中 HBC 处理降幅最大, 达 27.6%; 地下部 Cd 含量无显著降低 (图 5b)。

转运系数可表示植物体内 Cd 从地下部至地上部的转运状况。不同生物质炭处理下 Cd 在油麦菜体内的转运系数如表 4 所示, 各处理转运系数均小于 1, 说明 Cd 主要集中于地下部。与 CK 相比, 施用生物质炭后转运系数降低, 降幅为 0.4%~

28.6%, 其中 WBC、HBC 处理显著降低 28.6%、25.3%, 转运系数分别为 0.662 0 和 0.692 8, 说明生物质炭能够在不同程度上减少 Cd 从地下部向地上部的转运, 从而降低油麦菜可食部分 Cd 污染的风险。

#### 2.6 不同生物质炭对土壤 DOC 和土壤 pH 的影响

生物质炭处理对土壤 DOC 和 pH 的影响如图 6 所示。与 CK 相比, 各处理土壤 DOC (图 6a) 与 pH (图 6b) 均升高, WBC、MBC、HBC、TBC、PBC 处理土壤 DOC 显著提高, 增幅为 22.1%~117.6%; HBC、TBC、PBC 处理土壤 pH 分别提高 0.2、0.1、0.1 个单位, 且均达显著水平。

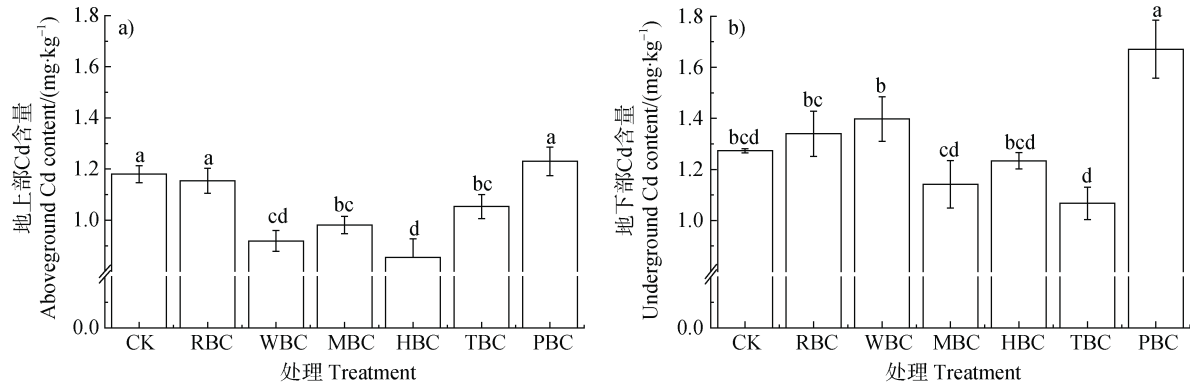


图 5 不同生物质炭处理下植物体内 Cd 含量的变化 (a.地上部, b.地下部)

Fig. 5 Changes in Cd content of plants under different biochar treatments (a. aboveground, b. underground)

表 4 不同生物质炭处理下 Cd 转运系数 (TF)

Table 4 Cd translocation factors (TF) under different biochar treatments

处理 Treatment	转运系数 Translocation factor	处理 Treatment	转运系数 Translocation factor
CK	0.927 6a	HBC	0.692 8b
RBC	0.819 6a	TBC	0.923 9a
WBC	0.662 0b	PBC	0.811 6a
MBC	0.875 9a		

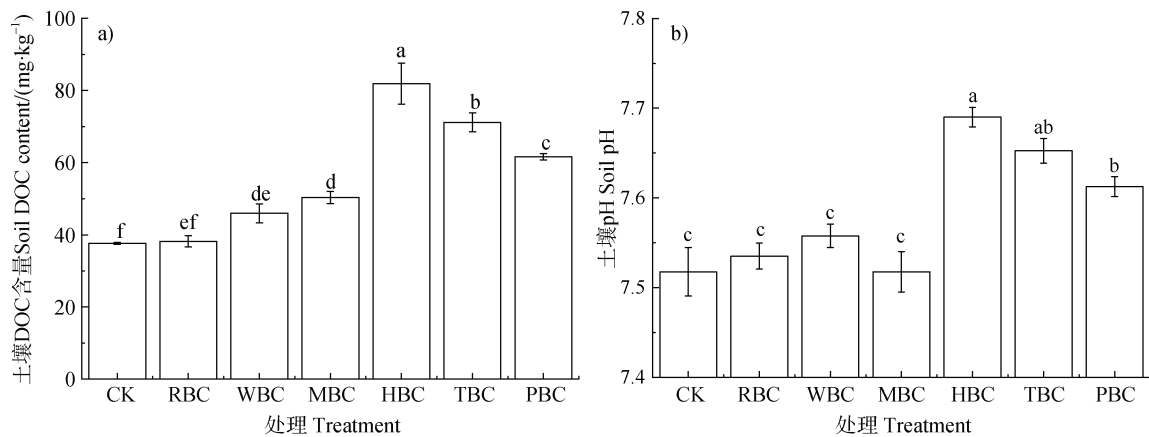


图 6 不同生物质炭处理下土壤可溶性有机碳 (DOC) (a) 及 pH (b) 的变化

Fig. 6 Changes in soil dissolved organic carbon (DOC) (a) and pH (b) under different biochar treatments

## 2.6 土壤有效 Cd 与土壤理化指标的相关性

将土壤理化指标定义为解释变量,通过 ABT 分析,评估土壤理化指标对土壤有效 Cd 的重要性。ABT 分析结果如图 7 所示,DOC、pH、TN、IN、SOC、AK、AP 对土壤有效 Cd 的贡献率分别为 33.0%、21.9%、16.7%、16.5%、4.7%、4.4%、2.9%,由此可知土壤 DOC 及 pH 是土壤有效 Cd 的主要影响因素。

将土壤有效 Cd 分别与土壤 DOC、土壤 pH 线

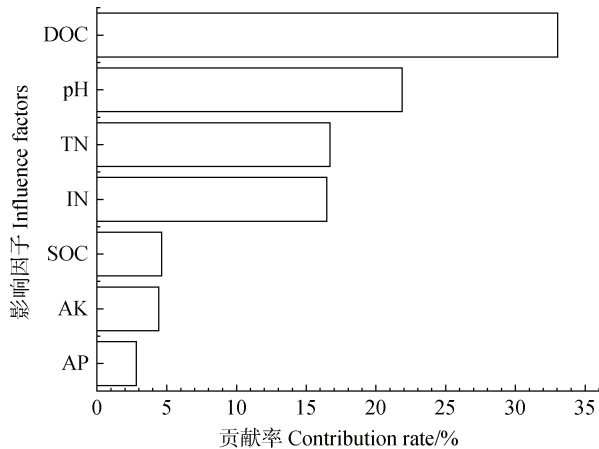
性拟合,结果如图 8 所示,土壤有效 Cd 与土壤 DOC、pH 呈极显著的负相关关系 ( $P < 0.01$ )。

## 3 讨论

### 3.1 生物质炭对 Cd 的吸附机制

生物质炭表面存在羟基、酚羟基、羧基等多种含氧官能团<sup>[20]</sup>,并附着大量的负电荷,对阳离子有





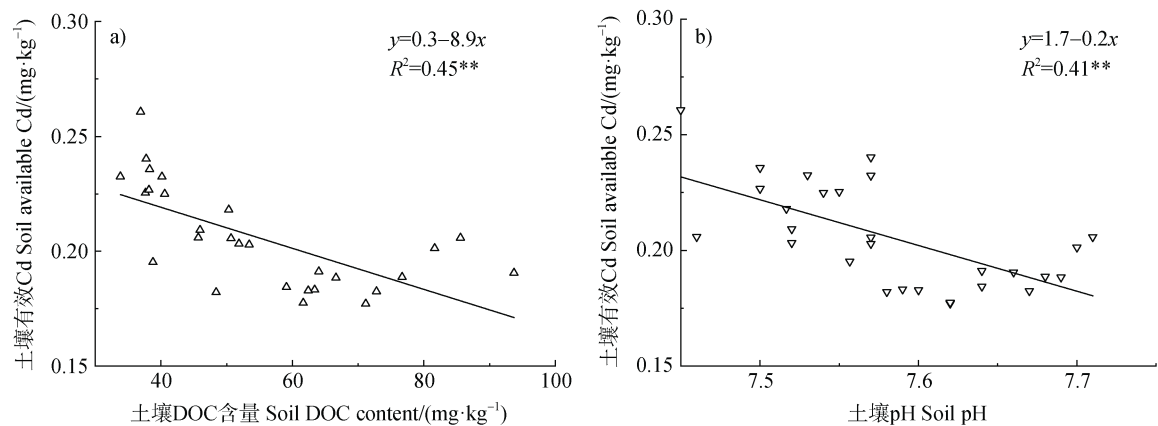
注: DOC: 可溶性有机碳, TN: 全氮, IN: 无机氮, SOC: 土壤有机碳, AK: 速效钾, AP: 有效磷。Note: DOC: dissolved organic carbon, TN: total nitrogen, IN: inorganic nitrogen, SOC: soil organic carbon, AK: available potassium, AP: available phosphorus.

图7 土壤理化指标对有效Cd的贡献率

Fig. 7 Contribution rate of soil physical and chemical indexes to available Cd

较强的吸附能力, 可通过离子交换、静电吸附、络合等多种机制与Cd发生吸附作用<sup>[9]</sup>。吸附等温试验结果表明生物质炭可吸附溶液中的Cd<sup>2+</sup>(图1a), 除玉米秆炭、麻秆炭外, Langmuir吸附等温模型对其他4种生物质炭拟合度更高(表2), 说明生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附反应是以化学吸附为主导的非均匀多表面的吸附过程, 并且不同植物源生物质炭吸附能力不同, 田菁炭表现出较强的吸附能力(图1a)。

肖光莉等<sup>[21]</sup>通过吸附等温试验对比了四种生物质炭对溶液Cd<sup>2+</sup>的吸附能力, 采用Langmuir和Freundlich吸附等温模型进行拟合, 结果发现Langmuir吸附等温模型能较好拟合生物质炭对溶液中Cd<sup>2+</sup>的吸附, 与本研究结果(表2)一致。解吸率可以表示生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的固持能力<sup>[22]</sup>, 不同生物质炭对Cd<sup>2+</sup>固持能力不同, 这可能与生物质炭比表面积、表面电荷等理化性质有关<sup>[23]</sup>, 本研究中麦秆炭、田菁炭、稻秆炭表现出对Cd较强的固持能力(图1b)。吸附动力学曲线可以表示生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附随时间的变化<sup>[24]</sup>, 本研究中试验结果表明, 准二级动力学方程拟合度高于准一级动力学方程(表3), 表明生物质炭对Cd<sup>2+</sup>的吸收以化学吸附为主, 这与前人<sup>[24]</sup>研究结果一致。田菁炭的饱和吸附量最大, 说明田菁炭对Cd有较强的吸附能力(图2, 表3), 此结果与上述吸附等温试验结果(图1a)一致。FTIR分析表明本研究中生物质炭在羟基、羰基等伸缩振动区域<sup>[25]</sup>附近产生较广泛或尖锐的吸收峰, 说明生物质炭含有大量的含氧官能团<sup>[20]</sup>, 几种生物质炭相比, 田菁炭有最广泛的羟基伸缩振动区域及尖锐的羰基伸缩振动峰, 推测其含氧官能团含量较高; 同时田菁炭Zeta电位(表1)绝对值最高, 说明其含有较多的负电荷, 这可能是田菁炭对Cd<sup>2+</sup>吸附效果最好的原因。此外, XRD图谱表明, 生物质炭组成中含有CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等(图3b), 推测这可能是生物质炭高效吸Cd的原因<sup>[26]</sup>。



注 Note: \*\* $P < 0.01$ .

图8 土壤有效Cd与土壤DOC(a)、土壤pH(b)的相关性

Fig. 8 Correlation analysis of soil available Cd with soil DOC (a) and soil pH (b)

### 3.2 生物质炭对土壤理化性状及 Cd 有效性的影响

生物质炭影响土壤理化性状。前人研究表明添加生物质炭可提高土壤有机质含量和 pH, 主要原因是生物质炭含有较多的有机碳, 可以提高土壤 DOC 含量<sup>[27]</sup>, 并且生物质炭有较高的 pH 和 CEC (阳离子交换量), 可以释放大量  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$  等碱性阳离子进而提高土壤 pH<sup>[28]</sup>, 在本研究中, 添加生物质炭后, 土壤 DOC 含量与 pH 提高 (图 6), 该结果与前人<sup>[27-28]</sup>研究一致。

土壤 Cd 有效性受生物质炭的吸附能力及土壤理化性状的影响<sup>[29]</sup>, 众多土壤理化性状中, 有机质和 pH 是 Cd 有效性的主要影响因素<sup>[30]</sup>。本研究通过 ABT 分析 (图 7) 及相关性分析 (图 8) 发现, 在多种土壤理化性状中, 土壤 DOC 与 pH 是土壤 Cd 有效性的主要影响因素, 存在显著的负相关性, 该结果与前人一致: 前人<sup>[31]</sup>研究表明, 添加生物质炭后提高了土壤 DOC 含量和 pH, 降低土壤 Cd 有效性。DOC 含有丰富的活性含氧官能团可以与重金属离子形成金属-有机络合物, 影响重金属形态, 促进重金属向更稳定的残渣态转化<sup>[32]</sup>; pH 升高促进了土壤胶体和黏粒负电荷对重金属离子的吸附, 另一方面促进  $Cd^{2+}$  与土壤中  $OH^-$  形成沉淀, 降低 Cd 的有效性<sup>[33]</sup>。本研究中与 CK 相比, 添加生物质炭后各处理土壤有效 Cd 有不同程度的降低 (图 4a), 其中田菁炭处理有效 Cd 降幅最大, 较强的吸附和固持 (低解吸率) 能力是该处理下土壤有效 Cd 含量较低的一个重要原因 (图 1)。同时, 添加生物质炭引起土壤 Cd 形态发生变化<sup>[34]</sup>, 本研究发现, 添加生物质炭后土壤弱酸可提取态 Cd 含量降低, 活性较低的可还原态、可氧化态、残渣态 Cd 含量升高 (图 4b)。生物质炭的吸附能力及对土壤 DOC 和 pH 的提高可能是影响土壤有效 Cd 及 Cd 形态的原因。此外, 油麦菜地上部 Cd 含量在不同处理中变化趋势不同 (图 6), 该结果与前人认为生物质炭能降低地上部 Cd 含量<sup>[35]</sup>并不一致, PBC 处理土壤有效 Cd 含量较低, 但地上部 Cd 含量较 CK 处理有所提升, 其原因可能是生物质炭能够通过改变土壤微生物数量、群落结构及功能等影响植物根系活力<sup>[36]</sup>, 并且不同植物源生物质炭结构特性、理化性质不同, 因此对植物根系活力影响不同, 进而导致油麦菜地上部 Cd 含量变化趋势不一致, 田菁炭处理地上部 Cd 含量

也有一定程度的降低, 原因可能与土壤有效 Cd 的变化有关。转运系数可以表明植物体内 Cd 的转运状况<sup>[30]</sup>, 本研究中, 添加生物质炭后, Cd 转运系数均降低, 各处理油麦菜 Cd 均主要集中在地下部, 该结果与前人<sup>[37]</sup>研究一致。

## 4 结 论

Langmuir 吸附等温模型及准二级动力学模型较好地拟合生物质炭对  $Cd^{2+}$  的吸附过程, FTIR 分析表明田菁炭含有较多的含氧官能团, 对  $Cd^{2+}$  有较强的吸附和固持能力, 添加后显著降低土壤有效 Cd 及油麦菜地上部 Cd 含量, 同时可引起 Cd 形态发生变化。众多土壤理化指标中, 土壤 DOC 及 pH 是土壤 Cd 有效性的关键影响因素。综合以上试验结果, 在东川地区 Cd 污染土壤的农业生产中, 田菁生物质炭可作为 Cd 污染修复的优良材料。

### 参考文献 (References)

- [1] Wang Y N, Xu J, Hao L J, et al. Effects of soil remediation agents on the phytoremediation efficiency of cadmium-polluted salinized soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (2): 464—475. [王亚男, 许静, 郝利君, 等. 修复剂对镉污染盐渍化土壤植物修复效率的影响[J]. *土壤学报*, 2021, 58 (2): 464—475.]
- [2] Zhong S X, Li X M, Li F B. Cadmium isotopes fractionation in soil-plant systems: A review[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (4): 825—836. [钟松雄, 李晓敏, 李芳柏. 镉同位素分馏在土壤-植物体系中的研究进展[J]. *土壤学报*, 2021, 58 (4): 825—836.]
- [3] Wang Y, Liang H, Li S, et al. Co-utilizing milk vetch, rice straw, and lime reduces the Cd accumulation of rice grain in two paddy soils in South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150622.
- [4] Zhang Z L, Lin J, Dong M Y, et al. Survey of cadmium and mercury pollution and assessment of health risk of crops in polluted farmland in southern Jiangsu[J]. *Soils*, 2022, 54 (1): 206—210. [张梓良, 林健, 冬明月, 等. 苏南某区污染耕地农产品镉汞状况调查及健康风险评估[J]. *土壤*, 2022, 54 (1): 206—210.]
- [5] Luo H L, Chen J, Zhang Y H, et al. Responses of Cd accumulation in rice and spectral characteristics of soil dissolved organic matter regulated by soil amendments[J]. *Environmental Science*, 2022, 43 (6): 3315—3327. [罗会龙, 陈娟, 张云慧, 等. 改良剂调控下水稻镉累积和土壤溶解性有机质光谱特征的响应[J]. *环境科学*, 2022, 43 (6): 3315—3327.]

- [ 6 ] Liang T, Li L F, Zhu C X, et al. Cerium-manganese modified biochar immobilizes arsenic in farmland soils[J]. *Environmental Science*, 2019, 40( 11 ): 5114—5123. [梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 等. 铈锰改性生物炭对土壤 As 的固定效应[J]. *环境科学*, 2019, 40( 11 ): 5114—5123.]
- [ 7 ] Liang T, Li L F, Zhu C X, et al. Adsorption of arsenic ( V ) by a novel efficient adsorbent: Cerium-manganese modified biochar[J]. *Water*, 2020, 12: 2720.
- [ 8 ] Zhang R H, Li Z G, Liu X D, et al. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 98: 183—188.
- [ 9 ] Yu Y L, Xue L H, Yang L Z, et al. Effect of biochar application on pakchoi ( *Brassica chinensis* L. ) utilizing nitrogen in acid soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52( 4 ): 759—767. [俞映惊, 薛利红, 杨林章, 等. 生物炭添加对酸化土壤中小白菜氮素利用的影响[J]. *土壤学报*, 2015, 52( 4 ): 759—767.]
- [ 10 ] Turan V. Potential of pistachio shell biochar and dicalcium phosphate combination to reduce Pb speciation in spinach, improved soil enzymatic activities, plant nutritional quality, and antioxidant defense system[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125611.
- [ 11 ] Li X N, Song Y, Jia M Y, et al. A review of researches on biochar adsorbing organic contaminants and its mechanism[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54( 6 ): 1313—1325. [李晓娜, 宋洋, 贾明云, 等. 生物质炭对有机污染物的吸附及机理研究进展[J]. *土壤学报*, 2017, 54( 6 ): 1313—1325.]
- [ 12 ] Pang F H, Wu X J, Kong X F, et al. Functional stability and applicability of heavy metal passivators in reducing Cd uptake by lettuce[J]. *Environmental Science*, 2021, 42( 5 ): 2502—2511. [庞发虎, 吴雪姣, 孔雪菲, 等. 重金属钝化剂阻控生菜 Cd 吸收的功能稳定性和适用性[J]. *环境科学*, 2021, 42( 5 ): 2502—2511.]
- [ 13 ] Wang Y Q, Wu D, Zhang X F, et al. Multi-stage screening of biochar and its effect on remediation of nickel and cadmium contaminated acidic soil in a cold region[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39( 4 ): 785—797. [王雨琦, 吴迪, 张秀芳, 等. 生物炭修复寒区镍和镉复合污染酸性土壤的多级筛选及其作用特征研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2022, 39( 4 ): 785—797.]
- [ 14 ] Ouyang Z D. The research on industry development of feature agricultural in Dongchuan District, Kunming[D]. Wuhan: Central China Normal University. 2015. [欧阳兆东. 昆明市东川区特色农业产业发展研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2015.]
- [ 15 ] Chen W X, Li Q, Wang Z, et al. Spatial distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in arable land soil of China[J]. *Environmental Science*, 2020, 41( 6 ): 2822—2833. [陈文轩, 李茜, 王珍, 等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. *环境科学*, 2020, 41( 6 ): 2822—2833.]
- [ 16 ] Ma Q Q, Fasih U H, Muhammad F, et al. Selenium treated foliage and biochar treated soil for improved lettuce ( *Lactuca sativa* L. ) growth in Cd-polluted soil[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.130267.
- [ 17 ] Bao S D. Soil and agrochemical analysis [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [ 18 ] Zhao H, Huang X, Liu F, et al. A two-year field study of using a new material for remediation of Cd contaminated paddy soil[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114614.
- [ 19 ] Peng O, Zhou J H, Yu W L, et al. Effects of silicon-and sulfur-containing materials on the dynamics of cadmium and arsenic species in compound polluted soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39( 2 ): 294—303. [彭鸥, 周靖恒, 喻崑伦, 等. 硅硫材料对复合污染土壤镉砷赋存形态的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39( 2 ): 294—303.]
- [ 20 ] Zhao M, Zhang X P, Wang L R. Characteristics of phosphorus adsorption in aqueous solution by Si-modified peanut shell biochar[J]. *Environmental Science*, 2021, 42( 11 ): 5433—5439. [赵敏, 张小平, 王梁嵘. 硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性[J]. *环境科学*, 2021, 42( 11 ): 5433—5439.]
- [ 21 ] Xiao G L, Guo X X, Han X, et al. Study on adsorption characteristics of cadmium by thermal air oxidation modified biochar[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2021, 34( 12 ): 2765—2774. [肖光莉, 郭新欣, 韩熙, 等. 热空气氧化改性生物炭对镉的吸附特性研究[J]. *西南农业学报*, 2021, 34( 12 ): 2765—2774.]
- [ 22 ] Hu S M, Chen X M, Jing F, et al. Effects of biochar amendment on adsorption and desorption characteristics of Cd<sup>2+</sup> in red paddy soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2020, 34( 2 ): 360—364, 371. [胡世民, 陈效民, 景峰, 等. 添加生物质炭对红壤性水稻土 Cd<sup>2+</sup> 吸附解吸特性的影响[J]. *水土保持学报*, 2020, 34( 2 ): 360—364, 371.]
- [ 23 ] Chen X J, Lin Q M, Xiao H Y, et al. Characteristics of Cd<sup>2+</sup> sorption/desorption of modified oilrape straw biochar[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35( 18 ): 220—227. [陈雪娇, 林启美, 肖弘扬, 等. 改性油菜秸秆生物质炭吸附/解吸 Cd<sup>2+</sup> 特征[J]. *农业工程学报*, 2019, 35( 18 ): 220—227.]
- [ 24 ] He Y L, Song N N, Lin D S, et al. Oxidative aging process of biochar and its adsorption mechanism for cadmium[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40( 9 ): 1877—1887. [何玉垒, 宋宁宁, 林大松,

- 等. 氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40 ( 9 ): 1877—1887.]
- [ 25 ] Gui X Y, Liu C, Xu J H, et al. Two-dimensional perturbation correlation infrared spectroscopy analysis of animal manure biochar[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40 ( 11 ): 3606—3612. [桂向阳, 刘晨, 许吉宏, 等. 畜禽粪便生物炭的二维红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40 ( 11 ): 3606—3612.]
- [ 26 ] Li M L. Study on preparation of hydroxyapatite modified sludge-based biochar and its removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  from Water[D]. Changsha: Hunan University, 2021. [李镁玲. 羟基磷灰石改性污泥基生物炭的制备及其去除水中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2021.]
- [ 27 ] Wang Y, Xu Y, Li D, et al. Vermicompost and biochar as bio-conditioners to immobilize heavy metal and improve soil fertility on cadmium contaminated soil under acid rain stress[J]. Science of the Total Environment, 2018, 621: 1057—1065.
- [ 28 ] Luo H, Du P, Shi J, et al. DGT methodology is more sensitive than conventional extraction strategies in assessing amendment-induced soil cadmium availability to rice[J]. Science of the Total Environment, 2021, 760: 143949.
- [ 29 ] Sun Q C, Wang X D, Qiao J C, et al. Study on Cd adsorption characteristics and influencing factors of soils with different textures[J]. Soils, 2020, 52 ( 3 ): 545—551. [孙庆超, 王旭东, 乔建晨, 等. 不同质地土壤对镉的吸附特性及影响因子研究[J]. 土壤, 2020, 52 ( 3 ): 545—551.]
- [ 30 ] Wang Y, Fu L B, Liang H, et al. Effects of green manure crops on cadmium availability in dryland soils in Yunnan, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40 ( 10 ): 2124—2133. [王赟, 付利波, 梁海, 等. 绿肥作物对云南旱地土壤镉有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40 ( 10 ): 2124—2133.]
- [ 31 ] Chen X. The effects of different carbon-based materials returning on soil and peanuts in Cd contaminated soil[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2017. [陈璇. 不同碳基物料还田对镉污染土壤及花生的影响[D]. 广州: 华南农业大学, 2017.]
- [ 32 ] Khan M A, Khan S, Khan A, et al. Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments[J]. Science of the Total Environment, 2017, 601/602: 1591—1605.
- [ 33 ] Zou Z J, Zhou H, Wu Y J, et al. Effects of hydroxyapatite plus zeolite on bioavailability and rice bioaccumulation of Pb and Cd in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35 ( 1 ): 45—52. [邹紫今, 周航, 吴玉俊, 等. 羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉有效性及糙米中铅镉累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35 ( 1 ): 45—52.]
- [ 34 ] Liu R F. Biochar of the wheat straw amends heavy metals pollution of Pb, Cd in soil[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology. 2018. [刘瑞凡. 小麦秸秆生物炭修复污染土壤重金属 Pb、Cd 的研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2018.]
- [ 35 ] Liu Ch, Liu X W, Nan Zh R, et al. Effect of biochar and biochar based fertilizer on growth of *Lactuca sativa* L. and absorption of heavy metals[J]. China Environmental Science, 2016, 36 ( 10 ): 3064—3070. [刘冲, 刘晓文, 南忠仁, 等. 生物炭及炭基肥对油麦菜生长及吸收重金属的影响[J]. 中国环境科学, 2016, 36 ( 10 ): 3064—3070.]
- [ 36 ] Chen Y, Chen W, Lin Y C, et al. Effects of biochar on the micro-ecology of tobacco-planting soil and physiology of fluecured tobacco[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2015, 26 ( 12 ): 3781—3787. [陈懿, 陈伟, 林叶春, 等. 生物炭对植烟土壤微生态和烤烟生理的影响[J]. 应用生态学报, 2015, 26 ( 12 ): 3781—3787.]
- [ 37 ] Liu A M, Xiang Y C, Tian D K, et al. Effects of biochar on plant growth and uptake of heavy metal cadmium[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2013, 27 ( 5 ): 193—198, 204. [刘阿梅, 向言词, 田代科, 等. 生物炭对植物生长发育及重金属镉污染吸收的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27 ( 5 ): 193—198, 204.]

(责任编辑: 陈荣府)