

李晓锋,丁豪杰,苏奇倩,等.降低烟草吸收土壤镉的钝化技术及其机理研究进展[J].环境工程技术学报,2022,12(3):893-904.

LI X F,DING H J,SU Q Q,et al.Research progress on passivation technologies and their mechanism of reducing soil cadmium uptake by tobacco[J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2022, 12(3): 893-904.

降低烟草吸收土壤镉的钝化技术及其机理研究进展

李晓锋^{1,2},丁豪杰^{1,2},苏奇倩^{1,2},赵宇^{1,2},徐其静^{1,2},刘雪^{1,2*}

1.西南林业大学环境修复与健康研究院

2.西南林业大学生态与环境学院

摘要 烟草是重要经济作物,且极易吸收镉(Cd),烟草中Cd已成为Cd进入人体的主要来源之一,通过调控措施降低烟草叶片Cd浓度,对保障烟草的品质安全与人体健康具有重要意义。综述了降低烟草Cd浓度的土壤Cd钝化技术,阐明了钝化剂的钝化机理(吸附、离子交换、沉淀、络合和离子拮抗作用等)及影响烟草Cd浓度的因素(包括土壤Cd浓度与化学形态、土壤pH、氧化还原电位、有机质浓度、阳离子交换容量、竞争性金属离子浓度等),阐述了常用钝化剂(石灰、羟基磷灰石、金属氧化物、生物炭、有机肥、海泡石、沸石和膨润土等)的钝化效率及其在实际应用的参数条件,并提出明晰烟草Cd含量标准体系、发展新型钝化材料、结合分子生物学技术调控等建议,以期降低烟草Cd含量提供基础数据和技术参考。

关键词 烟草;Cd;钝化剂;影响因素;机理;土壤

中图分类号:X53 文章编号:1674-991X(2022)03-0893-12 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20210227

Research progress on passivation technologies and their mechanism of reducing soil cadmium uptake by tobacco

LI Xiaofeng^{1,2}, DING Haojie^{1,2}, SU Qiqian^{1,2}, ZHAO Yu^{1,2}, XU Qijing^{1,2}, LIU Xue^{1,2*}

1.Institute of Environment Remediation and Health, Southwest Forestry University

2.Institute of Ecology and Environment, Southwest Forestry University

Abstract Tobacco is an important economic crop which is readily to uptake cadmium (Cd) from soils, rendering it to be one of the main source of Cd to human bodies. Therefore, reducing Cd content in tobacco leaves through regulation and control measures is important to ensure tobacco quality, safety and human health. The soil Cd passivation technologies to reduce Cd content in tobacco were summarized, and the passivation mechanism of passivators, including adsorption, ion exchange, precipitation, complexation and ion antagonism, was expounded. The factors affecting Cd content in tobacco were also analyzed, including soil Cd concentration and chemical forms, soil pH, redox potential, organic matter concentration, cation exchange capacity, and competitive metal ions. The passivation efficiencies of normal passivators and the parameter conditions in the applications were illustrated, including lime, hydroxyapatite, metal oxides, biochar, organic fertilizer, sepiolite, zeolite and bentonite. Some suggestions were proposed to provide basic data and technical reference for the reduction of Cd content in tobacco, including clarifying the standard system of tobacco Cd content, developing new passivation materials and using molecular biology technologies, etc.

Key words tobacco; cadmium; passivator; influence factor; mechanism; soil

镉(Cd)是一种有毒重金属元素,主要以 Cd^{2+} 形式存在于土壤中,并易与 HS^- 、 OH^- 、 HCO_3^- 等离子或有机物结合^[1]。由于其高溶解性和生物毒性,在20种有害化学物质中位列第7^[2]。土壤中Cd通过作

物吸收及食物链传递进入人体,具有潜在的食品安全风险和人体健康风险。烟草是一种重要的经济作物,在我国西南地区大量种植。关于作物吸收Cd及其风险的研究多集中于水稻^[2]。不同于水稻土间歇

收稿日期:2021-06-11

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1800504);国家自然科学基金项目(41867066;41907129);云南省自然科学基金项目(2019FB032);云南省高端外国专家项目(YNQR-GDWG-2018-017)

作者简介:李晓锋(1996—),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤污染与修复,lixiaofeng_674@163.com

* 责任作者:刘雪(1987—),女,副研究员,主要研究方向为环境污染与食品安全,liuxue20088002@126.com

性淹水/排水的土壤环境,种植烟草的土地多为旱地土壤,目前关于烟草吸收土壤中 Cd 研究的综述性报道较少。近年来随着土壤 Cd 污染加剧及对烟草质量和人体健康的关注,降低烟草 Cd 浓度已成为一个亟待解决的问题。

烟草极易吸收 Cd,且 Cd 在烟草中的积累量表现为烟叶>茎>根,烟叶 Cd 分配率大于 78% 且 Cd 富集系数大于 1^[3]。Cd 胁迫可对烟草整个生长周期产生影响^[4],导致植株生长缓慢,烟叶变黄,叶片数、叶绿素浓度和生物量显著减少。Vera-Estrella 等^[5]发现,土壤 CdCl₂ 浓度达 0.5 mol/L 会使烟草种子萌发滞缓,大于 0.5 mol/L 则抑制烟草种子萌发,且随 Cd 浓度增加,抑制作用增强。张玉涛等^[6]发现烟草植株高度和叶片干质量随土壤 Cd 浓度增加而降低,当土壤 Cd 浓度超过 1 mg/kg,烟叶干质量由 286.9 g 降至 222 g。随着 Cd 积累量增加,烟草根、茎、叶内钙、磷、钾和锰含量显著降低^[7],表明 Cd 可抑制烟草对矿质元素的吸收及向地上部位的转运。Cd 胁迫不仅抑制烟草生理生化过程,对细胞亚显微结构也具有强烈的诱变和破坏作用。Cd 破坏细胞的正常生理结构,对细胞膜、细胞核、叶绿体和线粒体均产生不可逆破坏^[8],导致光合速率、气孔导度和叶片蒸腾作用降低。随着烟草 Cd 浓度增高,烟叶叶绿素和类胡萝卜素浓度下降,光合速率降低,叶片变黄^[9]。Cd 可能通过改变关键酶的活性并破坏叶绿体和线粒体导致代谢途径改变,低浓度 Cd 可促进叶片保护酶系统的酶活性,但不能避免细胞膜过氧化;高浓度 Cd 将极大抑制叶片保护酶系统的酶活性,破坏烟叶细胞膜系统,最终使烟叶细胞失去活性^[9-10]。

在烟草中,成熟烟叶富集 Cd 的能力最强^[11]。经估算每天吸 20 支香烟相当于吸收 1 μg Cd^[12],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%^[13],吸入香烟燃烧产生的烟雾已成为人体摄入 Cd 的主要途径之一。进入人体内的 Cd 对肝脏、胎盘、肾脏、肺、大脑和骨骼等具有极强的毒性作用^[14]。烟叶中 Cd 具有潜在致癌风险,其终生癌症增长率(ILCR)为 $9.8 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-2}$,超过美国国家环境保护局(US EPA)可接受限值(1.00×10^{-4})^[15]。

目前,Cd 引起的烟草质量安全问题已受到广泛关注^[16]。国内外学者已开展大量降低烟草 Cd 浓度的技术及其影响因素的研究。结果表明,植烟地土壤施加钝化剂是降低烟草吸收 Cd 的有效途径,其中主要包括有机、无机和矿物钝化剂,其通过吸附、离子交换、沉淀、络合、离子拮抗等方式固定 Cd,降低土壤 Cd 的活动性和生物有效性,从而降低烟草对

Cd 的吸收^[17]。在烟草吸收 Cd 的过程中,土壤 Cd 浓度及其生物有效性,土壤理化性质(pH、氧化还原电位、有机质浓度、阳离子交换容量、竞争性金属离子等),烟草种植农艺措施以及大气环境等对该过程均具有重要影响。目前,研发和使用的 Cd 钝化剂种类繁多,但对其钝化效率、实际应用条件及影响因素的系统性分析较少。因此,笔者针对土壤 Cd 钝化技术,综述了不同钝化剂对土壤 Cd 的钝化效率与机理、降低烟草吸收 Cd 的效率、使用条件(土壤 pH 值、土壤 Cd 浓度、施用量)及主要影响因素,以期降低烟草 Cd 浓度提供基础数据和技术参考。

1 土壤 Cd 钝化机理

土壤 Cd 钝化是通过向土壤中施加一种或多种钝化物质,调节土壤理化性质或通过沉淀固定、吸附、离子交换、有机络合等系列反应,将土壤中活性态 Cd 转化为固定态或稳定态,降低 Cd 的移动性和生物有效性^[2,18-19]。不同钝化剂的钝化过程及作用机理不同,在实际应用中,大部分钝化剂是通过多种反应机制同时作用实现 Cd 钝化(图 1)。

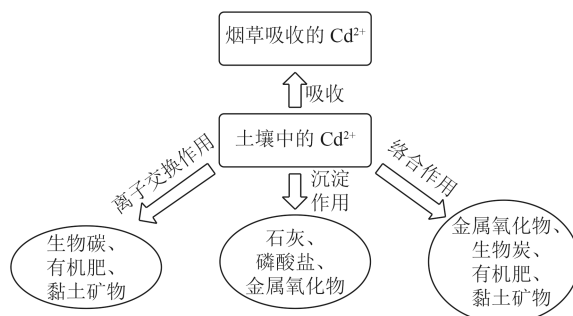


图 1 钝化剂降低土壤 Cd²⁺移动性和生物有效性的机制示意

Fig.1 Diagram of mechanism of passivators in reducing the mobility and bioavailability of Cd²⁺ in soil

1.1 吸附作用与离子交换作用

吸附作用与离子交换作用常见于具有较大比表面积、较强吸附能力的钝化剂,具体为通过静电作用,使钝化剂自身基本结构单元中的高价离子被 Cd²⁺替代,由于替代后电价没有得到完全中和,被 Cd²⁺替代后的原结构单元呈负电性,并存在带负电荷的表面羟基、CO₃²⁻等,钝化剂整体呈负电性,与土壤中的 Cd²⁺产生氢键、范德华力、阳离子建桥等物理吸附现象^[20]。吸附作用与离子交换作用可提高土壤对 Cd 的吸附容量和离子交换,从而降低 Cd 的生物有效性。Liang 等^[20]研究发现,施用海泡石降低了土壤 Cd 的生物有效性,从而降低了糙米中的 Cd 浓度。赤泥是一种富含 Fe/Al 氧化物的钝化剂,可通过吸附作用固定土壤中 Cd,研究发现,施用赤泥后土

壤中 Cd 的生物有效性降低 35.4%^[21]。

1.2 沉淀作用

沉淀作用是通过钝化剂表面带负电的基团与土壤中的 Cd^{2+} 进行反应形成沉淀。大部分钝化剂降低土壤中 Cd 的生物有效性主要通过沉淀作用实现。通过向土壤中施加含有 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 OH^- 等离子的钝化剂,与 Cd^{2+} 形成 CdCO_3 、 CdO_3Si 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 等沉淀,降低 Cd 的生物有效性,从而减少植物对 Cd 的吸收。pH 的提高对土壤中 Cd^{2+} 沉淀有一定促进作用,当 pH 升高时,土壤颗粒表面负电荷大量增加,利于与 Cd^{2+} 结合形成沉淀。

1.3 有机络合作用

有机钝化剂的表面含有大量羟基、羧基等官能团,可与 Cd^{2+} 络合形成溶解性低、稳定性高的络合物,降低土壤中 Cd 的生物有效性。土壤中有机质的主要组成为腐殖酸,腐殖酸中含有大量可为 Cd^{2+} 提供配体的羟基、羧基和酚羟基,与 Cd 形成稳定的、不易被生物吸收的镉氯络合物。此外,细菌和部分真菌也可通过其细胞壁上的活性基团(巯基、羧基、羟基等),使 Cd 螯合在细胞表面而被吸附固定。Karlsson 等^[22] 利用 X 射线吸收精细结构仪(XAFS)测定土壤样品发现,Cd 在土壤中可与有机质中的羧基与巯基形成络合物,其活动性和生物有效性显著降低。

1.4 离子拮抗作用

离子拮抗作用是通过与 Cd^{2+} 具有类似物理化学性质和化学行为的其他离子竞争吸附点位,从而影响植物对 Cd 的吸收。金属氧化物中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 可与 Cd^{2+} 竞争吸附点位^[23]。土壤中 Cd^{2+} 通过 Mn^{2+} 通道被烟草根系吸收,因此,向土壤中施加锰氧化物(如水钠锰矿、钙锰矿、隐锰矿和黑锰矿等)可与土壤中 Cd^{2+} 形成吸收竞争,从而降低烟草对 Cd 的吸收。土壤 Fe 缺乏可显著提高烟草细胞壁和细胞内可溶性 Cd 浓度^[24],证明降低 Fe 与 Cd 的吸收竞争可导致烟草吸收 Cd 的能力增强。

2 土壤 Cd 钝化剂种类

2.1 无机钝化剂

减少烟草吸收和积累 Cd 的无机钝化剂主要包括石灰、磷酸盐混合物、Fe/Mn/Al 化合物^[25]。其对 Cd 的钝化主要通过吸附、沉淀和络合反应实现,使 Cd 从液相重新分配到固相,降低其在环境中的活动性和生物有效性^[26]。

2.1.1 石灰

石灰类钝化剂是目前广泛使用的土壤(胶体)

Cd 无机钝化剂,主要包括碳酸钙(CaCO_3)/石灰石、氧化钙(CaO)/生石灰、氢氧化钙[$\text{Ca}(\text{OH})_2$]/熟石灰^[27]。Huang 等^[28] 通过连续 4 年向田间施用石灰,使土壤中水溶性可交换态 Cd 降低 17%,并且使土壤中 Cd 的碳酸盐结合态、Fe/Mn 氧化物结合态、有机结合态分别增加 23%、41% 和 10%。王浩扑等^[29] 通过烟草盆栽试验发现,向土壤中施用石灰时,土壤有效态 Cd 浓度降低 37%,烟叶 Cd 浓度降低 87%。向田间施用石灰可提高土壤 pH,并且由于石灰中含有 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 OH^- 等离子,可提高土壤颗粒表面的负电荷量,使 Cd^{2+} 与其结合形成沉淀,从而降低土壤 Cd 的生物有效性,降低烟草对 Cd 的积累。

2.1.2 磷酸盐

磷酸盐类材料是一种土壤 Cd 污染钝化剂,其钝化效率与磷酸盐的溶解性及土壤 pH 有密切的关系。研究表明,水溶性和非水溶性磷化合物(如磷酸氢二铵和磷灰石)通过表面络合和共沉淀降低 Cd 的活动性和生物有效性,从而降低烟草对 Cd 的吸收^[30-31]。施用磷酸盐可提高土壤 pH 和表面负电荷,增强土壤成分对 Cd^{2+} 的吸附^[32]。武晓微等^[33] 向 Cd 污染土壤中添加羟基磷灰石(HAP),钝化处理后土壤中 DTPA(二乙烯三胺五乙酸)-Cd 降低 5%,XRD 特征峰分析表明,添加到土壤中的 HAP 通过水解反应释放 PO_4^{3-} ,诱导土壤中 Cd^{2+} 形成 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀,此外, HAP 也可通过其表面晶格吸附 Cd^{2+} ,从而降低土壤中 Cd 的生物有效性。添加 HAP 能够显著提高土壤 pH,毛志强等^[34] 发现添加量为 50 g/kg 时, pH 升高 0.21,有效态 Cd 浓度降低 90.2%。综合得出,磷酸盐类钝化剂是一种有效的土壤 Cd 污染钝化剂,在酸性状态下($\text{pH} \leq 5$),磷酸盐通过其自身携带的 PO_4^{3-} 与土壤中的 Cd^{2+} 形成 $\text{Cd}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;在中性条件下($\text{pH} \approx 7$),还可生成部分 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[30,35-36],降低土壤中 Cd 的有效态浓度,从而降低烟草对 Cd 的吸收。

2.1.3 金属及其氧化物

Fe、Mn、Al 等金属氧化物在土壤中具有重要作用,是一种具有较大比表面积的高效土壤 Cd 钝化剂,可显著降低 Cd 的生物有效性^[37]。金属氧化物通过特定的吸附、共沉淀和形成络合物与 Cd 相结合。土壤中常见的金属氧化物包括氧化铁(赤铁矿、磁赤铁矿和磁铁矿),羟基氧化物(亚铁矿、针铁矿、赤铁矿、纤铁矿和铁矿石)和锰氧化物(叶锰矿、水钠锰矿类矿物)^[26]。氧化铁通过吸附、共沉淀或形成痕量金属的次生矿物降低 Cd 的迁移性^[38]。在向 Cd 溶液中添加针铁矿后发现,随 pH 升高,针铁矿对 Cd^{2+} 的吸

附量增加,当 pH 大于 7,吸附率超过 90%^[21]。

锰氧化物自然存在于土壤中,包括水钠锰矿、钙锰矿、隐锰矿和黑锰矿等,可稳定土壤中的 Cd^[27]。其中,水钠锰矿(birnessite, δ -MnO₂)对 Cd 的吸附能力最强^[26]。顾明华等^[39]向土壤中施加外源 MnSO₄

后土壤中可交换态 Cd 浓度降低 7.4%,无定形铁锰氧化物结合态 Cd 浓度增加 13.2%,土壤胶体中 Cd 浓度增加 29.4%,施加 Mn 促进了土壤锰氧化物的形成及对 Cd 的固定。无机钝化剂种类、施用量及其固 Cd 和降低烟草吸收 Cd 的效果见表 1。

表 1 Cd 无机钝化剂种类、施用量及其钝化 Cd 和降低烟草吸收 Cd 的效果
Table 1 Types and application amount of inorganic Cd passivators and their effects on Cd passivation and the reduction of Cd absorption in tobacco

钝化剂	土壤Cd浓度/(mg/kg)	施用量	土壤钝化前后pH	土壤有效态Cd浓度降低率/%	烟草叶片Cd浓度降低率/%	数据来源
石灰	5.88	16 g/kg	6.02 → 7.82	37.0	87.0	文献[29]
	0.90	2 250 kg/hm ²	5.06 → 5.63	17		文献[28]
	0.07	3 000 kg/hm ²	4.52 → 5.98	20.8	23.6	文献[21]
	1.65	1 125 kg/hm ²	5.98 → 7.48		34.4	文献[40]
生石灰	2.00	2 250 kg/hm ²	5.40 ¹⁾		60.2	文献[41]
硅酸钠	5.88	12.5 g/kg	6.02 → 5.97	14.1	74.7	文献[42]
羟基磷灰石	5.88	32 g/kg	6.02 → 6.57	52.4	82.2	文献[42]
	0.20	5 g/kg	8.10 → 8.55	5		文献[33]
	70.5	50 g/kg	7.30 → 7.51	90.2		文献[34]
磷肥(含磷52%)	82.0	1 000 mg/kg	7.50 → 7.91	17.2		文献[31]
磷酸盐	3.96	5 g/kg	8.20 ¹⁾	54.5		文献[35]
	1 000	3.2 g/kg	5.78 → 6.49	47.5		文献[36]
	1 000	3.2 g/kg	5.75 → 5.70	37.8		文献[36]
赤泥	0.575	7 500 kg/hm ²	5.10 → 6.23	35.4	37.7	文献[21]
针铁矿	80 ¹⁾	1.25 g/L	8.00 ¹⁾	98.2		文献[43]
硫酸锰	0.36	0.8 g/kg	5.91 ¹⁾	7.4(可交换态)		文献[39]
合成磁铁矿	45.9 ²⁾	25.0 g/L	4.00 ¹⁾	吸附量0.89 ²⁾		文献[44]
氧化铁污泥	20 ²⁾	1.00 g/L	4.00 ¹⁾	吸附量14.7 ³⁾		文献[45]

注: 1)为土壤钝化前pH; 2)单位为mg/L; 3)单位为mg/g。

2.2 有机钝化剂

减少烟草中 Cd 吸收和积累的有机钝化剂主要包括生物炭、生物有机肥和有机酸。生物炭和生物有机肥具有大量有机质和腐殖质,通过与 Cd²⁺进行吸附、氧化还原、络合等一系列反应降低土壤重金属的生物有效性,可提高土壤肥力,促进作物生长^[46]。有机钝化剂种类、施用量及其固 Cd、降低烟草吸收 Cd 的效率见。

2.2.1 生物炭

生物炭是生物质在缺氧或厌氧条件下通过热解而获得的一种表面积大、官能团丰富、化学和生物学稳定性高的富碳碱性固体物质,通过提高土壤 pH,与土壤中 Cd²⁺进行吸附、离子交换、沉淀、络合等反应降低土壤中 Cd 的生物有效性^[23,47]。

张迪等^[48]施用 500 °C 热解的水稻生物炭钝化

处理 Cd 污染土壤,使土壤 pH 提高 0.6,土壤有效态 Cd 浓度降低 37.7%。刘领等^[49]施用 450 °C 热解的小麦秸秆生物炭后,土壤中弱酸提取态 Cd 浓度降低 12.9%,还原态 Cd 浓度降低 24.4%。

通过对生物炭的定量分析发现,生物炭在固定 Cd 的过程中,起主要作用的组分为有机质和无机组分,其中有机质通过表面含氧官能团的络合作用吸附土壤中的 Cd²⁺,无机组分主要通过沉淀作用和离子交换作用吸附土壤中的 Cd²⁺^[50]。热解温度的高低对生物炭固定 Cd 的机理具有一定影响,在灰分含量和制备温度较高的生物炭中,无机沉淀作用和离子交换作用是生物炭固定 Cd 的主要机理;在低温制备的有机质含量较高的生物炭中有机质的表面络合作用对 Cd 的固定贡献率较高。然而,目前仍未解决生物炭修复土壤重金属的局限性,需进一步改良,以得

到比表面积更大、官能团更丰富的生物炭,提高生物炭对复合重金属的吸附固定能力^[23]。

2.2.2 有机肥和有机酸

有机肥指动物粪便、生物固体、城市和农村固体废物等经过好氧发酵腐熟后得到的一种肥料^[51-52],由于其含有大量有机质和腐殖质,通过与 Cd²⁺进行吸附、氧化还原、络合等一系列反应,降低土壤可交换态 Cd 含量,从而降低 Cd 的生物有效性以及烟草对 Cd 的吸收。刘秀珍等^[53]在石灰性褐土中施用猪粪、羊粪和鸡粪 3 种有机肥,土壤可交换态 Cd 浓度分别降低 23.1%、20.6% 和 17.7%,残余态 Cd 浓度分别增加 42.4%、39.8% 和 34.6%。陈芬等^[54]向 Cd 污染土壤中施用中药渣有机肥,使土壤中可交换态和碳酸盐结合态 Cd 浓度分别降低 12.5% 和 2.76%,铁锰氧化态、有机结合态和残渣态 Cd 浓度分别提高 1.45%、5.81% 和 8.02%,表明施用中药渣生物有机肥可促进 Cd 由活性较高的可交换态和碳酸盐结合态向活性较低的铁锰氧化态、有机结合态和残渣态转化。

目前,大量研究表明单一有机酸/氨基酸可导致 Cd 活化^[29,51,53],但也有部分研究发现,有机酸/氨基酸复配黏土矿物或纳米颗粒等吸附材料可有效钝化 Cd^[46],低浓度有机酸/氨基酸利于 Cd 钝化^[26]。Taghipour 等^[55]在重金属固体废物中添加有机酸/氨基酸及黏土矿物(膨润土、沸石)或纳米颗粒(ZnO、MgO、TiO₂),发现有机酸/氨基酸通过促进黏土矿物和纳米颗粒对 Cd 的离子交换和吸附作用,使 Cd 释放量明显降低,其中,有机酸与纳米颗粒复配较与黏土矿物复配更利于钝化 Cd、降低 Cd 的活动性和生物有效性。有机酸/氨基酸主要通过 3 种过程机制提高黏土矿物或纳米颗粒对 Cd 的吸附:1)有机酸/氨基酸首先被土壤中的有机质和黏土矿物吸附,增加土壤表面负电荷和阳离子交换容量;2)土壤溶液中的 Cd²⁺与土壤表面有机配体结合;3)形成稳定性较好的 Cd-有机酸络合物^[55-56]。目前,有机酸与黏土矿物或纳米颗粒配施对土壤 Cd 钝化具有一定的应用价值。有机钝化剂种类、施用量及其固 Cd、降低烟草吸收 Cd 的效率见表 2。

表 2 Cd 有机钝化剂种类、施用量及其固 Cd 和降低烟草吸收 Cd 的效果
Table 2 Types and application amount of organic Cd passivators and their effects on Cd fixation and the reduction of Cd absorption in tobacco

钝化剂种类	土壤Cd浓度/ (mg/kg)	施用量	土壤钝化 前后pH	土壤有效态Cd浓度 降低率/%	烟草叶片Cd 浓度降低率/%	数据来源
水稻秸秆生物炭	1.27	50 g/kg	5.59 → 6.19	37.7		文献[48]
小麦秸秆生物炭	0.038	20 g/kg	7.6 ¹⁾	12.9(弱酸提取态)、 24.4(还原态)	44.4	文献[49]
小麦秸秆生物炭+ZnSO ₄	0.038	20 g/kg+0.5% ZnSO ₄ 溶液	7.6 ¹⁾	19.5	63.8	文献[49]
秸秆猪粪生物炭	200 ²⁾	10 g/L	5 ¹⁾	吸附量63.3 ³⁾		文献[50]
海泡石+生物炭	20	10 g/kg+10 g/kg	7.05 ¹⁾	50	69.6	文献[57]
生物炭	1	20 g/kg	7.45 ¹⁾	56.3	52.6	文献[58]
	2	0.2 g/kg	5.93 → 6.37		67	文献[59]
牛粪有机肥	0.15	10 g/kg	6.89 ¹⁾	19.8(DTPA-Cd)	32.5	文献[60]
猪粪有机肥	10	0.3 g/kg	8.1 ¹⁾	23.1(可交换态)		文献[53]
羊粪有机肥	10	0.6 g/kg	8.1 ¹⁾	20.6(可交换态)		文献[53]
鸡粪有机肥	10	0.6 g/kg	8.1 ¹⁾	17.7(可交换态)		文献[53]
药渣有机肥	0.23	60 g/kg	4.98 → 5.35	12.5(可交换态)、 2.76(碳酸盐结合态)		文献[54]
生物有机肥(氨基酸≥10%, 有机质≥30%,腐殖酸≥10%)	1.65	1 500 kg/hm ²	5.98 → 6.66		43.6	文献[40]
0.5 mmol/L柠檬酸+黏土矿物或纳米颗粒	5	10 mmol/L	6.5 ¹⁾	5.95		文献[55]
0.5 mmol/L草酸+黏土矿物或纳米颗粒	5	10 mmol/L	6.5 ¹⁾	13.1		文献[55]
0.5 mmol/L组氨酸+黏土矿物或纳米颗粒	5	10 mmol/L	6.5 ¹⁾	21.0		文献[55]

注: 1)为土壤钝化前pH; 2)单位为mg/L; 3)单位为mg/g。

2.3 黏土矿物

黏土矿物天然存在于地壳中,通常由二氧化硅、氧化铝等组成,是有效的重金属钝化剂,可降低土壤

重金属的生物有效性^[38]。黏土矿物多带负电,存在大量可交换的阴离子,可与 Cd²⁺直接进行结合、络合和离子交换,从而降低土壤中 Cd 的生物利用性及烟

草对 Cd 的吸收^[61]。

海泡石是一种纤维状富镁硅酸盐黏土矿物,属于 2:1 层链过渡型结构,具有大的比表面积和孔体积,独特的层状结构使海泡石阳离子交换容量达 0.04~0.50 mol/L,使其对 Cd 具有极强的吸附能力^[62]。王玉婷等^[63]施用海泡石使土壤中有效态 Cd 浓度降低 37.6%,并促进土壤中 Cd 由酸溶提取态向还原残渣态转化,随着海泡石添加量的提高,

土壤中有效态 Cd 浓度呈下降趋势,施加量为 150 g/kg 时,土壤中有效态 Cd 浓度降低了 64%^[64]。天然沸石也是一种对 Cd 有着极强吸附能力的黏土矿物,且成本较低,是目前农业中常用的一种 Cd 钝化剂^[65]。郭炜辰等^[66]向 Cd 污染土壤施用天然沸石,发现土壤 pH 随时间先升后降最终趋于平稳,土壤中有效态 Cd 浓度降低 28.3%。黏土矿物钝化剂的种类、施用量及固 Cd 效果、降低烟草吸收 Cd 的效率见表 3。

表 3 黏土矿物钝化剂种类、施用量及其固 Cd 和降低烟草吸收 Cd 的效果
Table 3 Types and application amount of clay mineral passivators and their effects on Cd fixation and the reduction of Cd absorption in tobacco

钝化剂	土壤Cd浓度/(mg/kg)	施用量/(g/kg)	土壤钝化前后pH	土壤有效态Cd浓度降低率/%	烟草叶片Cd浓度降低率/%	数据来源
海泡石	1.86	25	6.23 → 6.88	37.6		文献[63]
	10	15	7.91 → 8.05	64		文献[64]
	2	500	5.51 → 7.01		64	文献[67]
	19.9	800 ¹⁾	7.85 → 8.03	35.2	24.8	文献[68]
天然沸石	0.17	60	4.47 → 4.91	28.3		文献[66]
氯化铵改性沸石	0.17	60	4.47 → 4.44	29.6(交换态)		文献[66]
氯化钙改性沸石	0.17	60	4.47 → 4.67	30.1(交换态)		文献[66]
沸石	0.69	10	4.29 → 7.36	吸附量18.4 ²⁾		文献[69]
沸石粉	0.49	20	6.29 → 7.57	32.3		文献[70]
膨润土	1.65	20	6.29 → 7.69	29.4		文献[70]
蒙脱石	0.69	10	4.29 → 4.15	吸附量40.8 ²⁾		文献[69]

1)单位为g/m²; 2)单位为mg/g。

3 植物吸收 Cd 主要影响因素

3.1 土壤中 Cd 浓度与生物有效性

土壤是 Cd 的主要储存库,未污染土壤中 Cd 浓度为 0.07~1.1 mg/kg,而沉积岩上覆土壤和施用含 Cd 磷肥土壤的 Cd 浓度较高,可达 0.3~15 mg/kg。火山和岩石风化是地壳中 Cd 的主要自然来源,自然源每年向大气中排放约 150~2 600 t Cd^[71-72],如 1983 年约 140~1 500 t Cd 从火山排入大气^[1]。人类活动(如采矿、矿物燃料燃烧、金属生产和其他工业、农业活动)则是土壤 Cd 浓度增加的重要原因^[71-73]。工业排放、动物粪便、污水污泥和磷肥等使农田土壤 Cd 浓度升高^[74],磷肥中含有大量磷酸盐类矿物,而磷酸盐中含有大量 Cd,其中过磷酸钙中的 Cd 浓度为 1~150 mg/kg^[75]。Proshad 等^[15]对攀枝花、广元、泸州和宜宾 4 个烟草种植区进行研究,发现土壤中 Cd 浓度均值分别为 0.2、0.3、0.99 和 2.94 mg/kg,其生长的烟草烟叶中 Cd 浓度均值分别为 1.78、2.33、2.77、5.51 mg/kg,表明烟叶中 Cd 浓度与

土壤中 Cd 浓度呈正相关。

土壤中 Cd 的总量虽可影响植物吸收 Cd,但产生直接影响的是生物有效态 Cd 浓度。因此,为更准确地评估 Cd 浓度对植物吸收的影响,需分析土壤中 Cd 的生物有效性^[71]。土壤中 Cd 主要以 Cd²⁺、无机/有机络合物形式存在。土壤固相中, Cd 与土壤颗粒物(如有机质、铁锰氧化物)以可逆结合形式赋存。植物最易吸收土壤孔隙水中的 Cd²⁺,其次为土壤可交换态 Cd^[76]。烟草 Cd 浓度与土壤有效态 Cd 浓度呈显著正相关($P<0.05$)^[42]。Xiao 等^[77]对叶类蔬菜中 Cd 浓度与土壤 Cd 浓度的相关性进行研究,结果表明,蔬菜中 Cd 浓度与土壤中 DTPA 提取态 Cd 浓度呈显著正相关($P<0.05$)。王浩朴等^[29]发现土壤中有效态 Cd 浓度分别降低 14.1%、37.0%,相应地烟叶中 Cd 浓度分别降低 74.7%、87.0%,表明烟叶 Cd 浓度受土壤中有效态 Cd 浓度的影响显著。

土壤中 Cd 的化学形态与分配受溶解-沉淀、吸附-解吸和 Cd 络合物形成等一系列反应调控^[78]。这些动态过程受土壤 pH、氧化还原电位、有机质、阳

离子交换容量、竞争性金属离子等的影响。

3.2 土壤理化性质

3.2.1 pH

在影响植物吸收 Cd 的土壤性质中,土壤 pH 是调控 Cd 形态、分配和生物有效性的重要参数之一^[79,27]。土壤 pH 控制氢氧化物、碳酸盐和磷酸盐的溶解性,故直接影响土壤对 Cd 的吸附量。在酸性条件下,土壤 Cd 主要以 Cd^{2+} 、 CdSO_4 或 CdCl^+ 形式存在;而在碱性条件下,则以生物有效性较低的 CdHCO_3 、 CdCO_3 和 CdS 为主要存在形态^[80]。土壤溶液 pH 强烈影响 Cd 的溶解性,在酸性土壤中, Cd 的溶解度主要受土壤有机质、铁锰氧化物和氢氧化物等的影响^[81]。土壤 pH 为 4.0~4.5 时, pH 降低 0.2 个单位可使有效态 Cd 浓度提高 3~5 倍。碱性土壤中,大量 Cd 吸附于土壤颗粒表面,使生物有效性和植物吸收效率降低。pH>7.5 时,吸附态和沉淀态 $\text{Cd}[\text{CdCO}_3$ 、 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 等]极难被活化^[82]。pH 与土壤有效态 Cd 浓度呈正相关,提高 pH 可促进土壤对 Cd^{2+} 的吸附、表面络合、沉淀反应等过程,从而降低土壤 Cd 的生物有效性。

3.2.2 氧化还原电位

由于与 Cd 发生吸附、络合、沉淀等化学反应的组分易受氧化还原电位的影响,因此,氧化还原电位变化可直接或间接影响 Cd 在土壤中的存在形态从而会影响其生物有效性和生物毒性。研究发现,氧化还原电位为 -216 ~ -50 mV 时,土壤中出现大量游离态 $\text{Fe}(\text{II})$,随着铁锰氧化物的还原溶解,原吸附稳定态 Cd^{2+} 被释放至土壤溶液,使 Cd 的活动性增强^[83]。反之,高氧化还原电位环境利于铁锰氧化物的形成和 Cd^{2+} 的固定。硫化物的氧化还原反应同样影响土壤中 Cd 的沉淀和释放。低氧化还原电位环境中 S^{2-} 与溶液中 Cd^{2+} 形成 CdS 沉淀,而随氧化还原电位升高, S^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-} ,使土壤中的 CdS 沉淀溶解, Cd^{2+} 重新释放^[84]。综上,氧化还原电位的高低及变化对土壤中 Cd^{2+} 存在一定影响,具体表现为 Cd^{2+} 浓度在低氧化还原电位环境中随氧化还原电位增加而升高,到达一定阈值后,随氧化还原电位增高而降低。

3.2.3 土壤有机质

微生物、植物和动物的残体分解后形成土壤有机质,土壤有机质极易与 Cd^{2+} 形成复合物,对 Cd 的活动性和生物有效性具有重要影响^[85]。土壤有机质中的腐殖质对 Cd 生物有效性的影响因其在土壤中的赋存形态(悬浮或溶解)、浓度、来源和理化性质(摩尔质量、腐殖化程度、官能团类型等)而存在差

异^[86-87]。有机质浓度较高的土壤可通过羧基和酚羟基将 Cd^{2+} 吸附^[88],降低 Cd 的活动性和生物有效性。高 pH 条件下,腐殖质具有较强的与无机配体结合 Cd^{2+} 的能力^[89]。腐殖质组分主要有腐殖酸、富里酸和胡敏素等,其中富里酸与腐殖酸相比,分子更小、含氧量更高、阳离子交换容量更大而更具反应活性,更易与 Cd 结合形成配体。

3.2.4 阳离子交换容量

土壤阳离子交换容量也是影响植物吸收 Cd 的因素之一。土壤阳离子交换容量是指在 pH 一定的条件下,单位质量的干燥土壤中可用于与土壤溶液交换的阳离子数目。He 等^[90]通过对比 2 种黏土[混合硅质热型不饱和淡始成土(RAR)、高岭石热型潮湿老成土(REQ)]对 Cd 的吸附效率,发现拥有较高土壤阳离子交换容量和土壤 pH 的 RAR 黏土对 Cd 的吸附效率和稳定性高于 REQ 黏土。由此说明,阳离子交换容量与植物吸收 Cd 的量呈负相关。土壤胶体的种类不同,产生电荷的机制也不同,根据土壤胶体电荷产生的机制,可分为永久电荷和可变电荷,含有可变电荷的土壤中土壤颗粒表面积相对较大,电荷的产生可增大土壤颗粒表面的电荷密度,增强其交换性能,降低植物对 Cd 的吸收^[56]。

3.2.5 竞争性金属离子

土壤中金属离子(Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等)由于具有与 Cd^{2+} 类似的物理化学性质和化学行为,可通过吸收竞争影响植物对 Cd 的吸收。外源添加 Fe 在提高烟草 Fe 浓度的同时降低了烟草 Cd 浓度,表明 Fe 与 Cd 存在吸收竞争^[32,91]。另一方面,土壤 Fe 缺乏会显著提高烟草细胞壁和细胞中的 Cd 浓度^[24],进一步证明 Fe 与 Cd 的吸收竞争关系。

植物通过主动运输吸收 Mn,可与 Cd 形成竞争^[92]。目前,已有大量研究证明 Mn 和 Cd 在植物吸收中存在拮抗作用^[93-94]。Fahad 等^[95]对 Zn 与 Cd 化学性质的研究发现,其在土壤-水-植物系统中具有相似行为,与不施加 Zn 相比,施加 Zn 肥使植物中 Cd 浓度降低 50%。Yoshihara 等^[96]研究发现, Ca 在抑制植物吸收 Cd 过程中具有重要作用,当植物中 Ca 处于饱和状态(即无营养条件)下, Cd^{2+} 无法通过 Ca 的木质部装载通路从茎部向烟叶迁移和运输,从而降低烟叶中 Cd 的浓度。

3.3 烟草基因型及生长期

除土壤中 Cd 浓度及土壤理化性质外,植物基因型和生长期对烟草吸收 Cd 浓度亦具有一定影响。雷丽萍等^[97]对我国主要种植的 16 种基因型烟草(K326、K346、云烟 317、云烟 97、云烟 87、云烟

85、白肋烟 TN86、巴斯玛、KRK26、TN90、红花大金元、云烟 201、湘 3 号、贵烟 2 号、贵烟 3 号、CF220)的研究发现,不同基因型烟草对 Cd 的吸收及 Cd 耐性存在显著差异($P<0.05$),其中 Cd 耐性最优品种为 K346,其差异的主要原因是不同基因型烟草体内 Cd 存在形态的占比不同, Cd 耐性品种将 Cd 以难溶性结合态储存于烟草根部,从而降低 Cd 向地上部位的转运和烟叶中 Cd 的积累。不同生长期烟草对 Cd 的吸收能力亦存在差异,岳昊等^[98]对 7 种基因型烟草(K326、净叶黄、云烟 87、湘烟 3 号、长脖黄、NC82、青梗)不同生长期的 Cd 含量进行分析,结果表明,在相同 Cd 胁迫条件下,幼苗期云烟 87 对 Cd 的吸收能力最弱,打顶期 K326 烟叶中的 Cd 含量最低。不同基因型烟草因分泌物、酶的种类、数量、功能及对土壤微生物的影响不同,从而影响其对 Cd 的吸收。

3.4 农业措施

Cd 的活动性和生物有效性受 Cd 来源的影响,植物不易吸收与矿物盐类结合的 Cd,而人类活动产生的 Cd 活动性较强,易被植物吸收^[99]。因此,目前的农艺措施,例如施加污泥、肥料和石灰等,对植物吸收 Cd 影响较大。

磷肥的广泛施用是农业土壤 Cd 污染的原因之一。普通磷肥中 Cd 浓度最高可达 300 mg/kg^[79],其长期施用可通过积累或淋滤作用,使土壤中的 Cd 浓度和生物有效性较自然环境中的 Cd 浓度更高,导致植物吸收 Cd 的量增加。另一方面施用磷肥亦会使土壤溶液的离子强度提高,降低 Cd^{2+} 吸附,使 Cd^{2+} 从土壤吸附位点释放,活动性提高,植物对其的吸收也随之提高^[30]。

种植过程及方式对烟草吸收 Cd 具有一定影响。陈庆园等^[100]发现在烟草初花打顶可使植株中下部烟叶中的 Cd 浓度由 0.935 mg/kg 降至 0.547 mg/kg,打顶调控措施有助于烟草对营养物质的吸收和合成物质的运输与分配,其降低烟叶中的 Cd 浓度与在初花期至盛花期烟叶吸收 Cd 的敏感性有关。陈庆园等^[101]对植烟地地膜覆盖进行研究,发现相较于无地膜,覆盖地膜使烟草腋芽中的 Cd 浓度由 1.36 mg/kg 升至 1.73 mg/kg,归因于覆膜增强了烟草根系对 Cd 的吸收能力。据此,种植时选用低含量 Cd 的磷肥,合理使用地膜、打顶等方式可有效降低烟草对 Cd 的吸收。

3.5 其他因素

影响植物吸收 Cd 的其他因素包括种植区气候条件(例如温度、湿度)、土壤类型选择和大气沉降

等。Hovmand 等^[102]研究了丹麦不同地区烟草中 Cd 的来源,发现烟叶中约 20%~60% 的 Cd 来自大气颗粒物沉降。尚志强等^[103]在水稻土(pH=6.0)、紫色土(pH=5.8)和红壤(pH=5.0)3 种不同类型的无污染土壤中添加 2 g/kg $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,处理后烟叶 Cd 浓度表现为水稻土(30.1 mg/kg)>紫色土(13.1 mg/kg)>红壤(4.4 mg/kg),表明不同土壤类型对烟草吸收 Cd 具有一定影响。这可能是由于水稻土中有机质及铁铝氧化物含量较高,导致其有效态 Cd 浓度高于紫色土和红壤。综上,种植烟草区大气沉降及土壤类型对烟草吸收 Cd 及烟叶积累 Cd 具有影响。

4 结语

总结了 Cd 对烟草及人体健康的危害,重点综述了影响烟草吸收 Cd 的主要因素,主要包括土壤中 Cd 浓度和 Cd 生物有效性、土壤性质(土壤 pH、有机质浓度、阳离子交换容量、土壤中的其他金属离子)、农业措施及其他因素(大气沉降、气候条件等)。针对性地综述了 Cd 钝化剂种类、钝化机理及其降低烟草吸收 Cd 的效率,将钝化剂分为无机(石灰、磷酸盐、金属及其氧化物)、有机(生物炭、有机废物和有机酸)和黏土类矿物 3 类,通过对其基本性质、钝化机理、土壤有效态 Cd 降低率和烟草 Cd 浓度降低效果进行分析,为实际应用提供参考。

目前,大量研究对各种 Cd 钝化剂的钝化机理和效率已有较全面的分析,但仍存在一些问题有待解决:1)需制定烟草重金属安全标准,确定烟草 Cd 标准体系,包括种植烟草土壤的 Cd 管控标准、烟叶 Cd 限量标准等。加强对农业种植烟草的管控,对施加肥料、灌溉水来源等进行严格管控,切断 Cd 污染源,加强科学种植意识;2)烟草通常采用田间种植方式,但田间修复成本较高,目前价格较低的钝化材料有限,可开发廉价或利用当地废物制造钝化剂。此外,钝化剂种类繁多、组分复杂,其自身可能含有一定的重金属,施用量过高会带来污染,需探寻环境友好型的新型钝化材料;3)Cd 对烟草生长和烟叶质量的影响已有大量研究,可通过分子生物学等技术手段,探明其分子机制,进而进行高效调控。钝化剂钝化土壤 Cd 和降低烟草 Cd 浓度的时效性尚不明晰,实际应用时施加频率等有待完善,可加强钝化剂在土壤中的时效性等研究。

参考文献

- [1] SHAHID M, DUMAT C, KHALID S, et al. Cadmium bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant

- system[J/OL]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2017. doi:10.1007/398_2016_8.
- [2] HAMID Y, TANG L, YASEEN M, et al. Comparative efficacy of organic and inorganic amendments for cadmium and lead immobilization in contaminated soil under rice-wheat cropping system[J]. Chemosphere, 2019, 214: 259-268.
- [3] 谭可夫, 涂鹏飞, 杨洋, 等. 烟草-红叶甜菜轮作对镉污染农田的修复潜力试验[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(3): 440-448.
- TAN K F, TU P F, YANG Y, et al. Phytoextraction of cadmium contaminated agricultural soil by tobacco and Swiss chard rotation systems[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(3): 440-448.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] DOMAZLICKÁ E, OPATRŇÝ 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.
- [9] 闫晶, 姬文秀, 石贤吉, 等. 镉胁迫对烟草种子萌发和烟苗生长发育的影响[J]. 作物杂志, 2019(2): 142-149.
- YAN J, JI W X, SHI X J, et al. Effects of cadmium stress on seed germination and seedling growth of tobacco (*Nicotiana tabacum*)[J]. Crops, 2019(2): 142-149.
- [10] YAMAMOTO Y, KOBAYASHI Y, DEVI S R, et al. Aluminum toxicity is associated with mitochondrial dysfunction and the production of reactive oxygen species in plant cells[J]. Plant Physiology, 2002, 128(1): 63-72.
- [11] ROSÉN K, ERIKSSON J, VINICHUK M. Uptake and translocation of ¹⁰⁹Cd and stable Cd within tobacco plants (*Nicotiana sylvestris*)[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2012, 113: 16-20.
- [12] JÄRUP L, ÅKESSON A. Current status of cadmium as an environmental health problem[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2009, 238(3): 201-208.
- [13] GALAŻYN-SIDORCZUK 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(1/2/3): 481-493.
- [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] PROSHAD R, ZHANG D, UDDIN M, et al. Presence of cadmium and lead in tobacco and soil with ecological and human health risks in Sichuan Province, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(15): 18355-18370.
- [16] 刘海伟, 石屹, 梁洪波. 烟草和卷烟中重金属迁移分配的研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2013, 15(2): 153-158.
- LIU H W, SHI Y, LIANG H B. Research progress on transfer and distribution of heavy metal in tobacco and cigarette[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2013, 15(2): 153-158.
- [17] PORTER S K, SCHECKEL K G, IMPELLITTERI C A, et al. Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As, and Hg[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2004, 34(6): 495-604.
- [18] REHMAN M Z U, KHALID H, AKMAL F, et al. Effect of limestone, lignite and biochar applied alone and combined on cadmium uptake in wheat and rice under rotation in an effluent irrigated field[J]. Environmental Pollution, 2017, 227: 560-568.
- [19] MAHAR A, WANG P, ALI A, et al. (Im)mobilization of soil heavy metals using CaO, FA, sulfur, and Na₂S: a 1-year incubation study[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 15(3): 607-620.
- [20] LIANG X F, XU Y, XU Y M, et al. Two-year stability of immobilization effect of sepiolite on Cd contaminants in paddy soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(13): 12922-12931.
- [21] 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.
- [22] KARLSSON T, ELGH-DALGREN K, BJÖRN E, et al. Complexation of cadmium to sulfur and oxygen functional groups in an organic soil[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(3): 604-614.
- [23] 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.
- [24] SU Y, LIU J L, LU Z W, et al. Effects of iron deficiency on subcellular distribution and chemical forms of cadmium in peanut roots in relation to its translocation[J]. Environmental and Experimental Botany, 2014, 97: 40-48.
- [25] SHAHEEN S M, RINKLEBE J. Impact of emerging and low cost alternative amendments on the (im)mobilization and phytoavailability of Cd and Pb in a contaminated floodplain soil[J]. Ecological Engineering, 2015, 74: 319-326.
- [26] 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.
- [27] QIN S Y, LIU H, 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.
- [28] HUANG Y, SHENG H, ZHOU P, et al. Remediation of Cd-contaminated acidic paddy fields with four-year consecutive liming[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 188: 109903.
- [29] 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.
- [30] GUPTA D K, CHATTERJEE S, DATTA S, et al. Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals[J]. Chemosphere, 2014, 108: 134-144.
- [31] SIEBERS N, SIANGLIW M, TONGCUMPOU C. Cadmium uptake and subcellular distribution in rice plants as affected by phosphorus: soil and hydroponic experiments[J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2013: 833-844.
- [32] 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.
- [33] 武晓微, 翟文珺, 高超, 等. 钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(3): 562-569.
- WU X W, ZHAI W J, GAO C, et al. Influence of passivation on soil properties and bioavailability of cadmium in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(3): 562-569.
- [34] 毛志强, 杨在文, 孙璐, 等. 纳米羟基磷灰石修复镉锌复合污染紫色土效果初探[J]. 四川环境, 2020, 39(3): 1-5.
- MAO Z Q, YANG Z W, SUN L, et al. Preliminary study on the effect of nano-hydroxyapatite for remediation of Cd and Zn contaminated purple soil[J]. Sichuan Environment, 2020, 39(3): 1-5.
- [35] SUN Y B, SUN G H, XU Y M, et al. Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium-contaminated soils[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 166: 204-210.
- [36] LEE H H, OWENS V N, PARK S, et al. Adsorption and precipitation of cadmium affected by chemical form and addition rate of phosphate in soils having different levels of cadmium[J]. Chemosphere, 2018, 206: 369-375.
- [37] USMAN M, BYRNE J M, CHAUDHARY A, et al. Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(7): 3251-3304.
- [38] HAMID Y, TANG L, SOHAIL M I, et al. An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain[J]. Science of the Total Environment, 2019, 660: 80-96.
- [39] 顾明华, 李志明, 陈宏, 等. 施锰对土壤锰氧化物形成及镉固定的影响[J]. 生态环境学报, 2020, 29(2): 360-368.
- GU M H, LI Z M, CHEN H, et al. Effects of manganese application on the formation of manganese oxides and cadmium fixation in soil[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2020, 29(2): 360-368.
- [40] 林述平. 不同改良剂组合对烤烟生长和烟株镉含量影响研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2010.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 彭琪贵, 施泽明, 王新宇. 针铁矿对水溶液中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附影响[J]. 广州化工, 2020, 48(17): 50-52, 93.
- PENG Q G, SHI Z M, WANG X Y. Effect of goethite on adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solution[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(17): 50-52, 93.
- [44] SHEN Y F, TANG J, NIE Z H, et al. Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for wastewater purification[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 68(3): 312-319.
- [45] PHUENGPRASOP T, SITTIWONG J, UNOB F. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 502-507.
- [46] SILVER S. Frontiers in ecology and the environment[J]. Bulletin of the Ecological Society of America, 2008, 89(4): 310-313.
- [47] 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.
- [48] 张迪, 吴晓霞, 丁爱芳, 等. 生物炭和熟石灰对土壤镉铅生物有效性和微生物活性的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(11): 2526-2534.
- ZHANG D, WU X X, DING A F, et al. Effects of hydrated lime and biochar on the bioavailability of Cd and Pb and microbial activity in a contaminated soil[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(11): 2526-2534.
- [49] 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.
- [50] 陈乔, 任心豪, 贺飞, 等. 定量分析秸秆和猪粪生物炭对镉的吸附作用[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(3): 668-676.

- CHEN Q, REN X H, HE F, et al. Quantitative analysis of the adsorption of cadmium on wheat straw and pig manure biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(3): 668-676.
- [51] 孙翠平, 李彦, 张英鹏, 等. 农田重金属钝化剂研究进展[J]. *山东农业科学*, 2016, 48(8): 147-153.
- [52] 刘晓佩, 李鸣晓, 戴昕, 等. 不同菌剂制备餐厨垃圾液态有机肥过程物质转化规律研究[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(4): 750-755.
- LIU X P, LI M X, DAI X, et al. Study on the law of substance transformation in the process of liquid organic fertilizer preparation from food waste with different microbial agents[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(4): 750-755.
- [53] 刘秀珍, 马志宏, 赵兴杰. 不同有机肥对镉污染土壤镉形态及小麦抗性的影响[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(3): 243-247.
- LIU X Z, MA Z H, ZHAO X J. Effect of different organic manure on cadmium form of soil and resistance of wheat in cadmium contaminated soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(3): 243-247.
- [54] 陈芬, 余高, 吴涵茜, 等. 中药渣生物有机肥对镉-汞复合污染土壤的钝化效果[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2020, 46(6): 737-747.
- CHEN F, YU G, WU H Q, et al. Effects of bio-organic fertilizer made from Chinese traditional herb residues on heavy metal passivation in Cd and Hg compound-contaminated soils[J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences)*, 2020, 46(6): 737-747.
- [55] TAGHIPOUR M, JALALI M. Heavy metal release from some industrial wastes: influence of organic and inorganic acids, clay minerals, and nanoparticles[J]. *Pedosphere*, 2018, 28(1): 70-83.
- [56] NAIDU R, SUMNER M E, HARTER R D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 1998, 20(1): 5-9.
- [57] 刘跃东, 郑梅迎, 刘祥, 等. 海泡石及生物炭对甲霜灵和镉复合污染条件下烟草生长发育和污染物含量的影响[J]. *烟草科技*, 2020, 53(7): 1-9.
- [58] 尤芳芳, 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.
- [59] 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.
- [60] WANG F Y, WANG L, SHI Z Y, et al. Effects of AM inoculation and organic amendment, alone or in combination, on growth, P nutrition, and heavy-metal uptake of tobacco in Pb-Cd-contaminated soil[J]. *Journal of Plant Growth Regulation*, 2012, 31(4): 549-559.
- [61] CHURCHMAN G J, GATES W P, THENG B K G, et al. Chapter 11.1 clays and clay minerals for pollution control[J]. *Developments in Clay Science*, 2006, 1: 625-675.
- [62] PADILLA-ORTEGA E, LEYVA-RAMOS R, FLORES-CANO J V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225: 535-546.
- [63] 王玉婷, 王紫玥, 刘田田, 等. 钝化剂对镉污染土壤修复效果及青菜生理效应影响[J]. *环境化学*, 2020, 39(9): 2395-2403.
- WANG Y T, WANG Z Y, LIU T T, et al. Effects of amendments on remediation of cadmium-contaminated soil and physiological characteristics of pakchoi[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(9): 2395-2403.
- [64] 党义伟, 王婉琴, 李婕, 等. 海泡石对菜地土壤Cd污染的影响[J]. *山西化工*, 2020, 40(5): 17-18.
- [65] ALLEN E R, MING D W. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, 45(1): 619-654.
- [66] 郭炜辰, 杜立宇, 梁成华, 等. 天然与改性沸石对土壤Cd污染赋存形态的影响研究[J]. *土壤通报*, 2019, 50(3): 719-724.
- GUO W C, DU L Y, LIANG C H, et al. Effects of natural and ammonium chloride/calcium chloride-modified zeolites on cadmium speciation in contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, 50(3): 719-724.
- [67] 邱慧慧, 吕亚屏, 李平, 等. 海泡石在Cd污染植烟土壤改良中的应用研究[J]. *中国烟草学报*, 2014, 20(4): 53-56.
- [68] 曾维爱, 曾敏, 李宏光, 等. 海泡石及钙镁磷肥对烟草主要农艺性状及吸收镉的影响[J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)*, 2012, 38(4): 435-437.
- ZENG W A, ZENG M, LI H G, et al. Effects of sepiolite and calcium magnesium phosphate fertilizer on agronomic character and cadmium uptake of tobacco[J]. *Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences)*, 2012, 38(4): 435-437.
- [69] 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.
- [70] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 不同钝化剂和培养时间对Cd污染土壤中可交换态Cd的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(6): 1098-1105.
- WANG L Q, LUO L, MA Y B, et al. Effects of different amendments and incubation times on exchangeable cadmium in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6): 1098-1105.
- [71] 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.
- [72] ZHAO F J, MA Y B, ZHU Y G, et al. Soil contamination in China: current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 750-759.
- [73] 程睿. 铜矿弃渣场下游农田土壤重金属污染特征及健康风险评估[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2): 280-287.
- CHENG R. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in farmland soil downstream of a copper mine slag dumps[J]. *Journal of Environmental Engineering*

- Technology, 2020, 10(2): 280-287.
- [74] RAO R A K, KASHIFUDDIN M. Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: comparison with other natural clays[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9: S1233-S1241.
- [75] 王祖泽. 过磷酸钙的含镉量及其对土壤的影响[J]. 四川农业大学学报, 1986, 4(1): 185.
- [76] DUPLAY J, SEMHI K, ERRAIS E, et al. Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (Rouffach, France): the impact of cultural practices[J]. Geoderma, 2014, 230/231: 318-328.
- [77] XIAO W D, YE X Z, ZHANG Q, et al. Evaluation of cadmium transfer from soil to leafy vegetables: influencing factors, transfer models, and indication of soil threshold contents[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 164: 355-362.
- [78] BOLAN N, MAHIMAIRAJA S, KUNHIKRISHNAN A, et al. Sorption-bioavailability Nexus of arsenic and cadmium in variable-charge soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 725-732.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] JIAO W T, CHEN W P, CHANG A C, et al. Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: a review[J]. Environmental Pollution, 2012, 168: 44-53.
- [82] KABATA-PENDIAS A. Trace elements in soils and plants[M]. 4th ed. Oxfordshire: Taylor and Francis, 2010.
- [83] GUO S H, LIU Z L, LI Q S, et al. Leaching heavy metals from the surface soil of reclaimed tidal flat by alternating seawater inundation and air drying[J]. Chemosphere, 2016, 157: 262-270.
- [84] RINKLEBE J, SHAHEEN S M, YU K W. Release of As, Ba, Cd, Cu, Pb, and Sr under pre-definite redox conditions in different rice paddy soils originating from the USA and Asia[J]. Geoderma, 2016, 270: 21-32.
- [85] QUENEA K, LAMY I, WINTERTON P, et al. Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water[J]. Geoderma, 2009, 149(3/4): 217-223.
- [86] CABANISS S E, ZHOU Q H, MAURICE P A, et al. A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(6): 1103-1109.
- [87] CALACE N, PETRONIO B M. The role of organic matter on metal toxicity and bio-availability[J]. Annali Di Chimica, 2004, 94(7/8): 487-493.
- [88] SHAHID M, AUSTRUY A, ECHEVARRIA G, et al. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metals: a review[J]. Soil and Sediment Contamination: an International Journal, 2014, 23(4): 389-416.
- [89] REUTER J H, PERDUE E M. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41(2): 325-334.
- [90] HE Z L, XU H P, ZHU Y M, et al. Adsorption-desorption characteristics of cadmium in variable charge soils[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2005, 40(4): 805-822.
- [91] ASTOLFI S, ZUCHI S, NEUMANN G, et al. Response of barley plants to Fe deficiency and Cd contamination as affected by S starvation[J]. Journal of Experimental Botany, 2012, 63(3): 1241-1250.
- [92] SASAKI A, YAMAJI N, YOKOSHO K, et al. Nramp5 is a major transporter responsible for manganese and cadmium uptake in rice[J]. The Plant Cell, 2012, 24(5): 2155-2167.
- [93] RAHMAN A, NAHAR K, HASANUZZAMAN M, et al. Manganese-induced cadmium stress tolerance in rice seedlings: coordinated action of antioxidant defense, glyoxalase system and nutrient homeostasis[J]. Comptes Rendus Biologies, 2016, 339(11/12): 462-474.
- [94] WANG M E, YANG Y, CHEN W P. Manganese, zinc, and pH affect cadmium accumulation in rice grain under field conditions in Southern China[J]. Journal of Environmental Quality, 2018, 47(2): 306-311.
- [95] FAHAD S, HUSSAIN S, KHAN F, et al. Effects of tire rubber ash and zinc sulfate on crop productivity and cadmium accumulation in five rice cultivars under field conditions[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(16): 12424-12434.
- [96] YOSHIHARA T, SUZUI N, ISHII S, et al. A kinetic analysis of cadmium accumulation in a Cd hyper-accumulator fern, *Athyrium yokoscense* and tobacco plants[J]. Plant, Cell & Environment, 2014, 37(5): 1086-1096.
- [97] 雷丽萍, 刘彬, 陈世宝, 等. 不同烟草对Cd吸收的敏感性分布及烟草中Cd的结合形态[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(10): 1858-1864.
- LEI L P, LIU B, CHEN S B, et al. Cd-phytotoxicity species sensitivity distributions and root Cd forms of different tobacco cultivars[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(10): 1858-1864.
- [98] 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.
- [99] SZOLNOKI Z, FARSANG A, PUSKÁS I. Cumulative impacts of human activities on urban garden soils: origin and accumulation of metals[J]. Environmental Pollution, 2013, 177: 106-115.
- [100] 陈庆园, 商胜华, 陆宁. 不同打顶方式对烤烟吸收重金属的影响[J]. 中国烟草学报, 2011, 17(2): 49-53.
- [101] 陈庆园, 商胜华, 陆宁. 覆膜栽培对烤烟重金属含量的影响[J]. 烟草科技, 2010, 43(6): 68-72.
- [102] HOVMAND M F, TJELL J C, MOSBAEK H. Plant uptake of airborne cadmium[J]. Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological, 1983, 30(1): 27-38.
- [103] 尚志强, 王树会. 镉在不同植烟土壤类型中的吸收与分配[C]//第三届全国农业环境科学学术研讨会论文集. 北京: 中国农业生态环境保护协会、农业部环境保护科研监测所, 2009: 4. ⊕