

目次

2013~2020年天津市PM<sub>2.5</sub>-O<sub>3</sub>污染变化趋势和影响因素分析 ..... 肖致美, 李亚菲, 高璟赞, 李鹏, 蔡子颖, 郑乃源, 张裕芬, 戴运峰 (4211)

2015~2020年济南市O<sub>3</sub>污染趋势及敏感性变化分析 ..... 孙晓艳, 孙军, 郭萌萌, 刘杨, 王宝琳, 范国兰, 许宏宇, 姜腾龙 (4220)

南京市南部地区O<sub>3</sub>污染特征、生成敏感性及传输影响分析 ..... 郑新梅, 胡崑, 王鸣, 谢放尖, 王艳 (4231)

天津市“十三五”期间O<sub>3</sub>污染特征和驱动因子 ..... 李源, 肖致美, 毕晓辉, 蔡子颖, 徐虹, 高璟赞, 郑乃源, 杨宁 (4241)

基于随机森林的南京市PM<sub>2.5</sub>和O<sub>3</sub>对减排的响应 ..... 尚永杰, 茅宇豪, 廖宏, 胡建林, 邹泽庸 (4250)

基于四维通量法的佛山臭氧污染输送量化 ..... 吴莉萍, 莫海华, 杨丽婷, 蔡梓桐, 吴国彤, 白玉洁, 邓思欣, 司徒淑婷, 常鸣, 王雪梅 (4262)

污染地块VOCs源衰减对室内蒸气入侵风险的影响 ..... 钟茂生, 汪洋, 姜林, 张丽娜, 马琳, 张瑞环, 赵莹, 李吉鸿 (4271)

2017~2020年长江流域水体污染物通量时空变化特征分析 ..... 郭朝臣, 雷坤, 李晓光, 周波, 吕旭波 (4279)

滹沱河流域山区地表水-地下水水化学空间变化特征、影响因素及其来源 ..... 孔晓乐, 常玉儒, 刘夏, 赵小宁, 沈彦军 (4292)

重庆东南部岩溶水金属元素空间分布、源解析及健康风险评价 ..... 谢浩, 邹胜章, 李军, 申豪勇, 林永生, 周长松, 朱丹尼, 王志恒 (4304)

衡水市桃城区浅层地下水咸化成因 ..... 何锦, 张怀胜, 蔡五田, 王雨山 (4314)

吐鲁番南盆地平原区地下水污染风险评价 ..... 白凡, 周金龙, 周殿竹, 韩双宝, 孙英 (4325)

金属硫化物矿山水系统中微生物群落组成及多样性 ..... 丁聪聪, 朱旭炎, 赵兴青, 陆金, 周宇斌, 张欣怡, 王霄鹏 (4334)

白洋淀上覆水及沉积物中微塑料赋存特征 ..... 程昕煜, 杨丽虎, 宋献方 (4344)

基于溶解性有机物分子指纹特征解析城市河道污染来源与机制 ..... 朱奕, 叶建锋, 孙晓楠, 胡曙煜, 陈勋, 唐建飞, 陈浩 (4353)

甾体激素在污水处理厂中的赋存特征和行为归趋 ..... 刘媛媛, 冯慧, 张云, 叶亮, 钟琴, 邹华 (4364)

博鳌近岸海域表层沉积物中持久性有机污染物的分布、来源与生态风险评价 ..... 郝润波, 符国伟, 宋艳伟, 傅开哲, 袁坤 (4374)

太原市耕地土壤PAHs的含量、分布、源解析与风险评价 ..... 吴张伟, 段永红, 刘立文, 徐立帅, 陈香玲, 姚旭红 (4387)

雄安新区土壤氟地球化学特征及健康风险评价 ..... 郭志娟, 刘飞, 周亚龙, 王乔林, 王成文 (4397)

基于APCS-MLR和PMF模型解析黄河下游文化公园土壤重金属污染特征及来源分析 ..... 段海静, 马嘉玉, 彭超月, 刘德新, 王玉龙, 李旭辉, 马建华 (4406)

锰矿区周边农田土壤重金属污染特征、来源解析及风险评价 ..... 余高, 陈芬, 张晓东, 孙约兵 (4416)

老工业城市土壤-作物系统重金属的迁移累积及风险协同评价 ..... 王莹, 董爱俊, 杨建锋, 马彦斌, 王泽晶, 杨凡燕 (4429)

畜禽粪肥还田四环素类抗生素(TCs)在土壤-蔬菜系统的分布特征及风险评估 ..... 丁丹, 黄晓依, 顾静仪, 陈澄宇, 龙新亮, 曾巧云 (4440)

地质高背景区外源污染叠加条件下大白菜对Cd、Pb、Zn累积途径探究 ..... 简槐良, 刘鸿雁, 梅雪, 毛诗佳, 刘芳, 张秋野, 敬鹏 (4448)

微塑料与铅复合污染对玉米种子萌发与生长的影响 ..... 马贵, 廖彩云, 周悦, 丁家富, 周炎炎, 王展, 马燕 (4458)

施加Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/桑秸秆生物炭对土壤酶形态和水稻砷含量的影响 ..... 阮麟乔, 梁美娜, 丁艳梅, 曹海燕, 刘崇敏, 成官文, 朱义年, 王敦球 (4468)

生物炭与氮肥配施对镉污染水稻土修复效应及机制 ..... 张丽, 李如霞, 何玉玺, 姚彦坡, 林大松 (4479)

不同氮肥配施生物炭对镉污染土壤青菜镉吸收的影响 ..... 李平, 聂浩, 郎漫, 朱燕菊, 姜海波, 李楠 (4489)

椰纤维生物炭及其硝酸改性对稻田土壤中Pb钝化的影响 ..... 侯正伟, 李建宏, 李财生, 张婧旻, 林清火, 赵庆杰, 吴治澎, 王禹 (4497)

生物炭施用对微塑料污染石灰性土壤理化性质和细菌群落的影响 ..... 冉泰山, 龙健, 廖洪凯, 李娟, 杨国梅, 赵雨鑫 (4507)

改性生物炭负载零价铁对土壤中三氯乙烯的去除及微生物响应 ..... 陆海楠, 理鹏, 郭琳, 徐佳成, 杨洁, 黄沈发, 柯天英 (4519)

改性酒糟生物炭对紫色土养分及酶活性的影响 ..... 由乐林, 谢永红, 王子芳, 杨文娜, 高明 (4530)

化肥减量配施生物炭和秸秆增加了坡耕地土壤中流磷流失风险 ..... 赖佳鑫, 邓华, 朱浩宇, 黄容, 龙翼, 王子芳, 高明 (4541)

污泥和鸡粪生物炭制备及其老化过程中的碳损失 ..... 张滢, 张长浩, 张秀芳, 段文焱, 陈芳媛 (4554)

化肥和有机肥配施生物炭对根际土壤反硝化势和反硝化细菌群落的影响 ..... 谢军, 王子芳, 王莹燕, 熊子怡, 高明 (4565)

黄河下游谷子花生间作农田土壤细菌群落结构与功能预测 ..... 刘柱, 南镇武, 林松明, 孟维伟, 于海秋, 谢立勇, 张正, 万书波 (4575)

微咸水灌溉下微生物菌肥对盐渍土壤理化性质和细菌群落的影响 ..... 刘月, 杨树青, 张万锋, 姜帅 (4585)

高效石油降解菌修复石油污染土壤与强化机制分析 ..... 姚贞先, 王丽萍, 李丹, 李亚平, 何士龙, 赵雅琴 (4599)

土地集约利用程度对华北潮土农田土壤微生物群落丰度和死生物物质积累的影响 ..... 李胜君, 盛美君, 李刚, 王蕊, 李洁, 张贵龙, 修伟明 (4611)

中国省域碳达峰路径与政策 ..... 苗安康, 袁越, 吴涵, 马欣, 邵辰宇 (4623)

基于碳减排成本的我国省域碳补偿机制 ..... 钟诗雨, 张晓敏, 吴佳, 郭娜, 封强, 傅泽强 (4637)

不同施肥措施下长江经济带地区农田土壤有机碳含量的变化分析 ..... 刘欣宇, 卢江, 孟璇, 刘铮, 宋鹏, 李季, 田光明 (4647)

中国西北地区多情景土地利用优化与碳储量评估 ..... 陈宁, 辛存林, 唐道斌, 张亮, 辛顺杰 (4655)

陕西渭北旱塬区生境质量及碳储量时空演变分析与模拟 ..... 古圳威, 刘京, 陈怡, 户新冉, 王思轶 (4666)

气候变暖对四川盆地水稻土有机碳含量变化的影响 ..... 李艾雯, 宋靛颖, 冉敏, 李文丹, 张元媛, 李呈吉, 史文娇, 李启权 (4679)

降水改变下撂荒草地的化学计量失衡改变调节土壤呼吸 ..... 王佳懿, 王兴, 王源苗, 房景博, 夏开拉·阿克拜, 祖丽皮耶·居热艾提, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (4689)

水盐环境对黄河口淡水湿地土壤碳、氮、磷生态化学计量特征的影响 ..... 秦纪法, 张佳彭, 桑奕, 杨云斐, 杨继松, 王志康, 栗云召, 周迪, 于君宝 (4698)

中国省域土壤重金属空间分布特征及分区管控对策 ..... 石航源, 王鹏, 郑家桐, 肖荣波, 邓一荣, 庄长伟 (4706)

壬基酚的环境生物地球化学研究进展及对新污染物管理的建议 ..... 洪亚军, 冯承莲, 徐大勇, 吴丰昌 (4717)

微塑料的形成机制及其环境分布特征研究进展 ..... 张龙飞, 刘玉环, 阮榕生, 赵蓝天, 王允圃, 张琦, 曹雷鹏, 崔宪, 巫小丹, 郑洪立 (4728)

生物炭添加对土壤温室气体排放影响的长短期效应研究进展 ..... 周咏春, 吴柳林, 李丹阳, 郭思伯, 陈志敏, 李正龙, 赵研 (4742)

铁基双金属催化剂活化过硫酸盐去除水中抗生素研究进展 ..... 魏健, 张新怡, 郭壮, 宋永会 (4751)

畜禽粪便污染的环境风险与资源化治理技术分析 ..... 安婧, 丁子明, 高程程, 胡芳雨, 魏树和 (4764)

《环境科学》征订启事(4230) 《环境科学》征稿简则(4303) 信息(4506, 4678, 4741)

# 改性酒糟生物炭对紫色土养分及酶活性的影响

由乐林<sup>1</sup>, 谢永红<sup>2</sup>, 王子芳<sup>1</sup>, 杨文娜<sup>1</sup>, 高明<sup>1\*</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆农科院果树研究所, 重庆 401329)

**摘要:** 为探寻酒糟生物炭和不同改性酒糟生物炭对土壤性质的影响, 采用盆栽试验研究不同土壤改良剂 (CK: 不施改良剂, JZ: 酒糟生物炭, TiO<sub>2</sub>/JZ: 酒糟生物炭负载纳米二氧化钛, Fe/TiO<sub>2</sub>/JZ: 铁改性酒糟生物炭负载二氧化钛) 和不同改良剂施用量 (1%、3%、5%) 在水旱轮作下不同处理土壤养分和酶活性的差异特征。结果表明: ① 改性酒糟生物炭显著提高了土壤 pH 和 CEC ( $P < 0.05$ )。Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下水稻季土壤 pH 达 7.95, 较 CK 处理增加了 2.3 个单位; CEC 达 12.06 cmol·kg<sup>-1</sup>, 增加了 21.38%; 小白菜季土壤 pH 达 5.99, 较 CK 处理增加了 1.5 个单位; Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 3% 添加量下 CEC 达到 8.91 cmol·kg<sup>-1</sup>, 增加了 13.11%。② 同时显著提高了土壤全氮和有效磷含量 ( $P < 0.05$ )。在 5% 添加量下 JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 土壤全氮于水稻季较 CK 处理分别提高了 20.56%、85.04% 和 59.61%, 于小白菜季分别提高了 12.39%、22.68% 和 23.70%。水稻季中 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下土壤有效磷增幅最大, 达 10.49 mg·kg<sup>-1</sup>, 是 CK 处理的 1.64 倍; 小白菜季中 TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下土壤有效磷最高, 达 90.15 mg·kg<sup>-1</sup>, 相对于 CK 处理增幅达 93.38%。③ 改性酒糟生物炭提高了过氧化氢酶和脲酶活性, 降低了 AN 含量和酸性磷酸酶活性。均在 3% 添加量下过氧化氢酶活性增幅最大, 水稻季中分别提高了 12.19%、48.17% 和 37.30%, 小白菜季中分别提高 5.95%、8.34% 和 17.42%; 水稻季中 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下土壤脲酶活性达到最大, 较 CK 处理提高了 40.90%, 小白菜季中 TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下土壤脲酶活性达到最大, 较 CK 处理提高了 58.53%; 水稻季酸性磷酸酶活性降低了 5.39%~24.66%, 小白菜季降低了 54.46%~61.40%。改性酒糟生物炭可以有效提高土壤 pH 和土壤养分含量从而影响土壤酶活性, 在酸性紫色土施用 3%~5% 的铁改性负载二氧化钛酒糟生物炭较为适宜。

**关键词:** 酒糟生物炭; 改性; 土壤养分; 酶活性; 紫色土

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)08-4530-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202209203

## Effects of Modified Distiller's Lees Biochar on Nutrients and Enzyme Activities in Purple Soil

YOU Le-lin<sup>1</sup>, XIE Yong-hong<sup>2</sup>, WANG Zi-fang<sup>1</sup>, YANG Wen-na<sup>1</sup>, GAO Ming<sup>1\*</sup>

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Fruit Research Institute, Chongqing Academy of Agricultural Sciences, Chongqing 401329, China)

**Abstract:** In order to investigate the effects of distiller's lees biochar and different modified distiller's lees biochars on soil properties, pot experiments were conducted to study the effects of different soil amendments (CK: no amendment, JZ: distiller's lees biochar, TiO<sub>2</sub>/JZ: Nano-TiO<sub>2</sub> supported by distiller's lees biochar, and Fe/TiO<sub>2</sub>/JZ: titanium dioxide supported by iron-modified distiller's lees biochar) and the application rates of different amendments (1%, 3%, and 5%) on the characteristics of soil nutrients and enzyme activities under irrigation-drought rotation. The results showed the following: ① the modified distiller's lees biochar significantly increased soil pH and CEC ( $P < 0.05$ ). At the 5% Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ addition level, the soil pH reached 7.95 during the rice season, an increase of 2.3 units compared with that in the CK treatment; the CEC reached 12.06 cmol·kg<sup>-1</sup>, increasing by 21.38%; the soil pH reached 5.99 during the cabbage season and increased by 1.5 units compared with that in the CK treatment; and CEC reached 8.91 cmol·kg<sup>-1</sup> at 3% Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ addition and increased by 13.11%. ② At the same time, the contents of soil total nitrogen and available phosphorus were significantly increased ( $P < 0.05$ ). Compared with that in the CK treatment, the soil total nitrogen of 5% JZ, 5% TiO<sub>2</sub>/JZ, and 5% Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ increased by 20.56%, 85.04%, and 59.61% in the rice season and 12.39%, 22.68%, and 23.70% in the cabbage season, respectively. In the rice season, the increase in soil available P under 5% Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ was the highest, reaching 10.49 mg·kg<sup>-1</sup>, which was 1.64 times that under CK treatment. In the cabbage season, the soil available phosphorus (P) reached 90.15 mg·kg<sup>-1</sup> under 5% TiO<sub>2</sub>/JZ addition, which increased by 93.38% compared with that in the CK treatment. ③ Modified distiller's lees biochar increased catalase and urease activities and decreased alkali-hydrolytic nitrogen content and acid phosphatase activity. At the 3% addition level, catalase activity increased by 12.19%, 48.17%, and 37.30% in the rice season and 5.95%, 8.34%, and 17.42% in the cabbage season, respectively. In the rice season, the soil urease activity reached the maximum under 5% Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ addition, which was increased by 40.90% compared with that in the CK treatment. In the cabbage season, the soil urease activity reached the maximum under 5% TiO<sub>2</sub>/JZ addition, which was increased by 58.53% compared with that in the CK treatment. The activity of acid phosphatase decreased by 5.39%-24.66% in the rice season and by 54.46%-61.40% in the cabbage season. Distiller's lees biochar and modified distiller's lees biochar could effectively increase soil pH and soil nutrient content, thus affecting soil enzyme activities. The application of iron modified-titanium dioxide-loaded distiller's lees biochar of 3% to 5% in acidic purple soil is more suitable.

**Key words:** lees biochar; modification; soil nutrients; enzyme activity; purple soil

收稿日期: 2022-09-21; 修订日期: 2022-10-26

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目 (cstc2019jcsx-tjsbX0001); 国家自然科学基金项目 (42177019)

作者简介: 由乐林 (2000~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤质量与环境, E-mail: youlelin2000@163.com

\* 通信作者, E-mail: gaoming@swu.edu.cn

生物炭作为一种新型的土壤改良剂,通常是由秸秆和谷壳等农业废弃物经过高温厌氧灼烧而成,其粒径主要分布在 0.1 ~ 1 mm 范围内,具有容重小、质地疏松、营养元素丰富和吸水能力强等特性<sup>[1]</sup>,这些特性使得生物炭在土壤改良方面具有很大的发展前景<sup>[2,3]</sup>.

酒糟生物炭是酿酒行业的副产物酒糟在厌氧环境下燃烧而成的炭物质,常用作土壤调理剂、多孔吸附材料和建筑材料<sup>[4,5]</sup>. 酒糟生物炭可通过改变土壤理化性质间接对微生物活性产生影响,从而影响微生物驱动的养分循环和养分形态转化过程,最终改变土壤肥力和功能<sup>[6]</sup>. 张萌等<sup>[7]</sup>研究表明施用酒糟生物炭后土壤全氮(TN)和硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)含量分别提高 35.79% ~ 365.26% 和 122.96% ~ 171.80%. 许华杰等<sup>[8]</sup>研究表明酒糟生物炭可有效降低土壤中铵态氮( $\text{NH}_4^+$ -N)、有效磷(AP)和速效钾(AK)的淋失. 袁访等<sup>[9]</sup>研究表明生物炭可以通过提高 pH、电导率(EC)、有机碳(OC)和碱解氮(AN)含量,间接影响过氧化氢酶活性;通过提高 EC、AN 和 AP 含量,间接增加磷酸酶活性.

通过改性可以提高酒糟生物炭的特定功能和应用前景,目前的研究多聚焦于改性生物炭对土壤重金属的影响<sup>[10]</sup>,但改性酒糟生物炭对紫色土土壤养分与酶活性的影响鲜见报道. 改性后生物炭表面官能团吸附方式从物理吸附转变为化学吸附<sup>[11]</sup>,从而大大增强了其吸附 $\text{NO}_3^-$ -N 和 AP 的能力<sup>[12]</sup>,延缓并减少土壤中 $\text{NO}_3^-$ -N 和 AP 等养分淋失. 有研究发现纳米材料对土壤生态系统氮循环过程有较强影响,纳米 $\text{TiO}_2$ 可降低土壤中 $\text{NO}_3^-$ -N 质量比<sup>[13]</sup>,显著提高了红壤 pH 和 EC<sup>[14]</sup>. 铁离子的存在使 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒尺寸降低,且分散在活性炭上的铁氧化物比表面更大、反应活性更高和吸附性更强<sup>[15]</sup>. 基于此本研究利用纳米 $\text{TiO}_2$ 和铁离子对酒糟生物炭进行改性.

紫色土是我国西南地区重要的土壤资源,其抗侵蚀能力弱,土层浅薄,水土流失严重<sup>[16]</sup>. 其养分损失较快是限制我国西南地区农业生产的主要因素<sup>[17]</sup>,寻求一种可以有效提高土壤肥力的改良剂可以有效促进我国紫色土地区农业发展. 本研究采用盆栽试验,以水稻和小白菜为对象,以酒糟生物炭和其改性酒糟生物炭为供试材料,探究改性酒糟生物炭在改善土壤养分和酶活性方面的效果,以期为紫色土区耕作质量提高和农业绿色发展提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验区概况

试验地点位于重庆市北碚区西南大学紫色土地(北纬 $29^\circ 48' 50''$ ,东经 $106^\circ 24' 43''$ ),海拔高度为 266.3 m,年平均气温为 18.3℃. 气候类型属于亚热带季风湿润气候,年降雨量为 1 086.6 mm,年日照时数为 1 276.7 h.

### 1.2 供试材料

供试土壤:采自重庆市江津区慈云镇沙溪庙组母质发育的灰棕紫泥土,采集 0 ~ 20 cm 土层的土壤,放置于阴凉干燥处,经自然风干后,去除其中的小石块和动植物残体,再碾碎过 2 mm 筛,用于盆栽试验;供试土壤的基本性质见表 1.

供试水稻品种:神九优 28,选用播种一个月的水稻苗.

供试小白菜品种:德高 536,结球白菜,杂交种,来自德州市德高蔬菜种苗研究所.

供试酒糟生物炭:供试酒糟来源于江小白酒厂,将酒糟置于 500 ~ 600℃ 下进行厌氧燃烧,制成酒糟生物炭,其 pH 为 9.0,EC 为 0.30  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,阳离子交换量(CEC)为 10.23  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,灰分为 30.54%. 在此基础上进行酒糟生物炭的改性.

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the tested soil

指标	pH	CEC / $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{OM})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{TN})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{TP})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{TK})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{AN})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{AP})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{AK})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{NO}_3^-$ -N) / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{NH}_4^+$ -N) / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
数值	4.45	32.68	15.19	1.02	0.68	7.90	184.83	1.60	432.69	6.04	464.86

酒糟生物炭改性:方法参照文献[18].取过 0.15 mm 筛的酒糟生物炭粉末(1 000 g),将其浸泡在 10% (体积分数)硝酸溶液 24 h 后,滤去硝酸,用蒸馏水洗涤数次,在 100℃ 烘箱中干燥 1 h. 取干粉末酒糟生物炭 16.4 g 加入到 70.00 mL 无水乙醇中,然后用胶头滴管将 20.00 mL 钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 溶液滴加到混合物中. 置于 200

$\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  磁力搅拌器中混合 20 min,得到溶液 A. 将 2.40 g 硫酸铵溶于 60.00 mL 水中后缓慢加入到 20.00 mL 无水乙醇中,同时用磁力搅拌器搅拌该混合物,得到溶液 B. 分别将 2.40 g 硫酸铵和 2.40 g 硝酸铁融入 60.00 mL 水中后缓慢加入到 20.00 mL 无水乙醇中. 将溶液 B 在搅拌过程中缓慢滴加到溶液 A 中,并在室温(25℃)下用 400  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  的

磁力搅拌器持续搅拌 2 h, 制得 TiO<sub>2</sub>/JZ 溶胶. 静置 24 h 后, 于 100℃ 下干燥得到干溶胶颗粒, 然后将这些干溶胶颗粒置于 500℃ 马弗炉中烘烤 2 h, 自然冷却, 制得 TiO<sub>2</sub>/JZ. 在 200 r·min<sup>-1</sup> 转速下, 缓慢滴加溶液 C 到溶液 A 中. 在室温 (25℃) 下, 调节

转速至 400 r·min<sup>-1</sup> 并持续搅拌 2 h, 制得 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 溶胶. 静置 24 h 后, 于 100℃ 下干燥并研磨, 后于 500℃ 马弗炉中烘烤 2 h, 自然冷却, 制得 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ. 生物炭金属氧化物负载量见表 2, 基本性质见表 3.

表 2 TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 金属氧化物负载量/mg·g<sup>-1</sup>

材料名称	金属元素负载量				金属氧化物负载量			
	钛 (Ti)	平均值	铁 (Fe)	平均值	二氧化钛 (TiO <sub>2</sub> )	平均值	氧化铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	平均值
TiO <sub>2</sub> /JZ	135.016	135.077	— <sup>1)</sup>	—	225.370	225.471	—	—
	135.137				225.572			
Fe-TiO <sub>2</sub> /JZ	149.299	149.336	22.437	22.483	249.212	249.274	31.991	32.057
	149.373		22.529		249.335		32.122	

1) “—”表示本文中无相关数据

表 3 JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 基本性质

材料	指标		
	电导率 (EC) /mS·cm <sup>-1</sup>	ω(灰分) /%	CEC /cmol·kg <sup>-1</sup>
JZ	0.303	30.54	10.23
TiO <sub>2</sub> /JZ	0.921	42.94	24.54
Fe-TiO <sub>2</sub> /JZ	0.852	42.97	25.03

### 1.3 试验设计

称取 8.0 kg 土壤于塑料桶中, 分别添加酒糟生物炭 (JZ)、酒糟生物炭负载纳米二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>/JZ) 和铁改性酒糟生物炭负载纳米二氧化钛 (Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ), 添加量分别为: 0、1%、3% 和 5% (生物炭/土壤). 水稻季基肥用量为每盆尿素 (含 N 为 45%) 1.6 g、过磷酸钙 (含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为 12%) 1.184 g 和氯化钾 (含 K<sub>2</sub>O 为 60%) 0.832 g. 混合均匀后, 浇水至土面上有 2 cm 的水层. 共设置 10 个处理, 每个处理 3 个重复, 共 30 盆. 移栽生长 30 d 左右, 长势大小一致且无病害的神九优 28 水稻苗, 每盆 2 穴, 每穴 2 株. 各处理随机摆放. 水稻生长期间共追肥 2 次, 水稻分蘖前期每盆施加尿素 (含 N 为 45%) 0.8 g, 幼穗分化期每盆施加尿素 (含 N 为 45%) 0.8 g 和氯化钾 (含 K<sub>2</sub>O 为 60%) 0.832 g. 整个生长期间其他管理与田间一致, 水稻生长期间不施用农药. 水稻收获后采集土样.

水稻收获 30 d 后, 进行松土、翻土并加入底肥, ω(N) 为 0.2 g·kg<sup>-1</sup>、ω(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 为 0.15 g·kg<sup>-1</sup> 和 ω(K<sub>2</sub>O) 为 0.2 g·kg<sup>-1</sup>, 分别以尿素、过磷酸钙和氯化钾的形式加入. 混合均匀后, 浇水至最大田间持水量后静置 24 h, 每盆播种 20 粒白菜种子, 一周后间苗, 保留 4 棵大小颜色相近的小白菜幼苗. 播种后第一周不浇水, 一周后每天按照差重法补充土壤水分, 保持 70% 田间持水量. 共 10 个处理, 每个处理 3 个

重复, 共 30 盆. 每日需要随机摆放花盆位置, 以保证每盆植株在生长期光照均匀. 温室内温度控制在 20~30℃, 生长周期为 40 d. 小白菜收获后采集土样.

### 1.4 测定方法

#### 1.4.1 土壤性质的测定

测定方法参照文献 [19], pH 值测定采用 DMP-2mV 酸度计 (土水比为 1:2.5); EC 测定采用电导率仪 (土水比为 1:2.5); CEC 测定采用 K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-火焰光度法; 土壤有机质 (SOM) 测定采用重铬酸钾容量法; 可溶性有机碳 (DOC) 测定采用 TOC 仪; TN 测定采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 消煮-凯氏定氮法; TP 测定采用 NaOH 熔融-钼锑抗比色法; TK 测定采用 NaOH 熔融-火焰光度法; AN 测定采用碱解扩散法; AP 测定采用 NaHCO<sub>3</sub> 浸提-钼蓝比色法; AK 测定采用 NH<sub>4</sub>Ac-火焰光度法; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 测定采用 KCl 浸提-靛酚蓝比色法; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 测定采用 KCl 浸提-紫外分光光度法.

#### 1.4.2 土壤过氧化氢酶、酸性磷酸酶和脲酶活性测定

土壤过氧化氢酶 (S-CAT)、酸性磷酸酶 (S-ACP) 和脲酶 (S-UE) 测定均采用分光光度法, 具体操作按照苏州科铭生物技术有限公司生产的土壤过氧化氢酶活性测定试剂盒说明书、土壤酸性磷酸酶活性测定试剂盒说明书和土壤碱性磷酸酶活性测定试剂盒说明书进行.

#### 1.4.3 改性酒糟生物炭的表征、载钛、铁量和灰分的测定

XRD 采用 Bruker AXSD8 Advance 单晶 X 射线衍射仪分析, 扫描角度为 10°~90°, 扫描速度为 5(°)·min<sup>-1</sup>, 并与标准卡进行比对; 载钛和铁量的测试, 称取 0.1 g 左右 TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ, 加入 5 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 5 mL 1.0 mol·L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合

溶液,加热至沸.充分溶解其负载的纳米二氧化钛和铁,分离后定容至 25 mL 容量瓶,摇匀,用 ICP-OES (安捷伦 5110)外标法测定;灰分的测定,将生物炭放在马弗炉中,调节温度为 760°C,保持 6 h,对剩余物质进行称量,其质量即为生物炭的灰分含量.

### 1.5 数据处理

采用 SPSS 23.0 软件对数据进行统计分析,采用 Duncan 新复极差法 ( $P < 0.05$ ) 进行显著性分析;数据基础处理和作图分别采用 EXCEL 2016 和 Origin 2022 进行.

## 2 结果与分析

### 2.1 改性酒糟生物炭的单晶 X 射线衍射 (XRD) 表征

TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 的 XRD 检测结果见图 1. 根据标准卡 PDF#73-1764, TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 25.367°、37.908°和 48.157°均出现衍射峰,该衍射峰与 TiO<sub>2</sub> 的衍射特征具有良好的一致性.同时 TiO<sub>2</sub>/JZ 在 55.202°和 62.865°处也有 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰. Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 54.003°和 62.384°处有衍射峰,根据标准卡 PDF#33-0664,该衍射峰完全符合 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射特征峰值.

### 2.2 改性酒糟生物炭对紫色土 pH 和 SOM 的影响

如图 2 所示,添加 JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 较 CK 处理显著提高了土壤 pH 值 ( $P < 0.05$ ),且基本随添加量的增加而显著增大.在同一添加量下,土壤 pH 值均表现为: JZ < TiO<sub>2</sub>/JZ < Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ. 在 5% 添加量下, JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 处理的水稻季土壤 pH 分别为 7.4、7.8 和 8.0,较 CK 处理的 5.7 分别增加 1.7、2.1 和 2.3 个 pH 单位. 在 5% 添加量下, JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 处理的小白菜季土壤 pH 分别为 4.7、5.9 和 6.0,较 CK 处理的 4.5 分别增加 0.2、1.4 和 1.5 个 pH 单位.

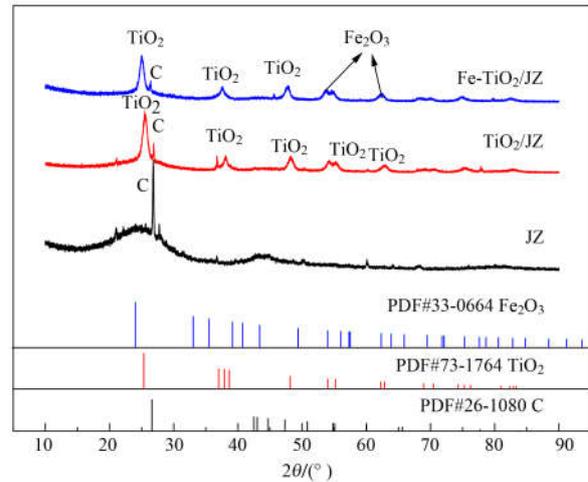


图 1 JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 的 XRD 图

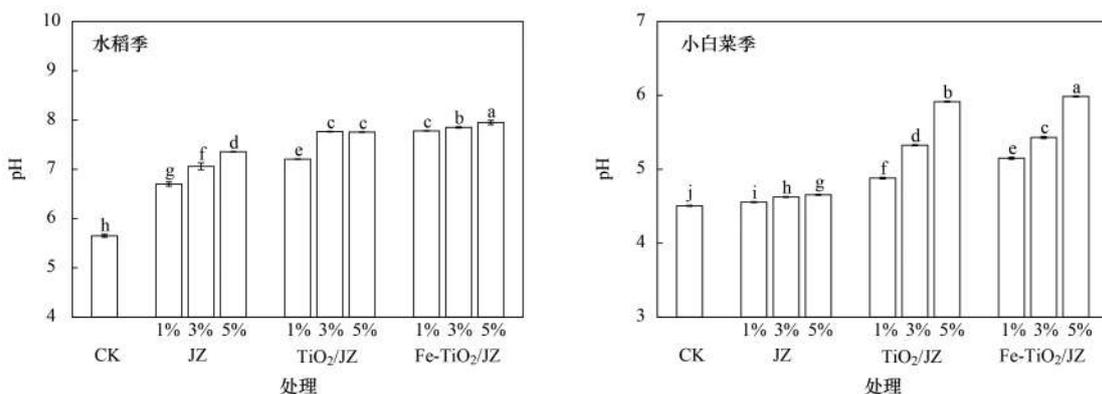
Fig. 1 XRD patterns of JZ, TiO<sub>2</sub>/JZ, and Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ

如图 3 所示,水稻季中 EC 随 JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 添加量的增加先升高后降低,但均高于 CK 处理;而在小白菜季,土壤 EC 值随 TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 添加量增加而递减.

如图 4 所示,生物炭添加到土壤会使土壤的 CEC 值增大.两季中,添加生物炭的土壤 CEC 均高于 CK 处理.在水稻季,土壤 CEC 值随添加量的增加而增加, Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下使土壤 CEC 增加最大,达到 12.06 cmol·kg<sup>-1</sup>. 在小白菜季,土壤 CEC 值整体上低于水稻季, Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 3% 添加量下土壤 CEC 最大,较 CK 处理增加 13.11%.

如图 5 所示,生物炭的添加均增加了 SOM 含量.水稻季中,1% TiO<sub>2</sub>/JZ 处理下  $\omega$ (SOM) 提高最多,达 18.61 g·kg<sup>-1</sup>,较 CK 处理增加 6.8%,但各处理间差异不显著 ( $P > 0.05$ ). 小白菜季中,除 3% TiO<sub>2</sub>/JZ 处理外,其余处理 SOM 含量均高于 CK 处理,但各处理之间差异性不显著 ( $P > 0.05$ ).

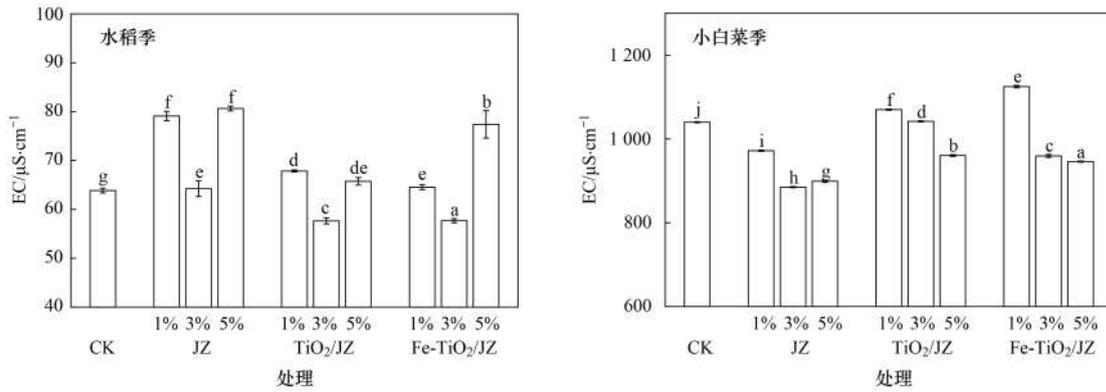
对于 DOC 来说(如图 6),其含量基本随 JZ、



不同小写字母表示不同处理下土壤 pH 差异显著 ( $P < 0.05$ )

图 2 不同改良剂和施用量对土壤 pH 的影响

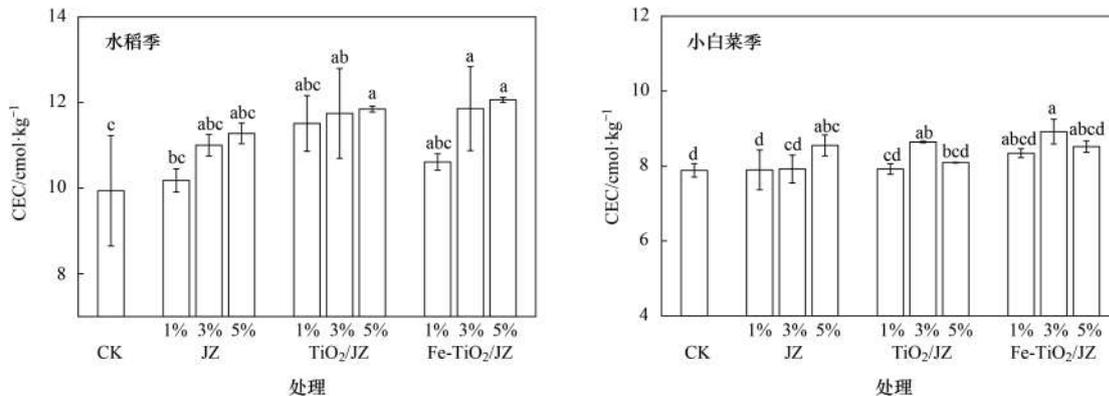
Fig. 2 Effects of different amendments and their application rates on soil pH



不同小写字母表示不同处理下土壤 EC 差异显著 ( $P < 0.05$ )

图 3 不同改良剂和施用量对 EC 的影响

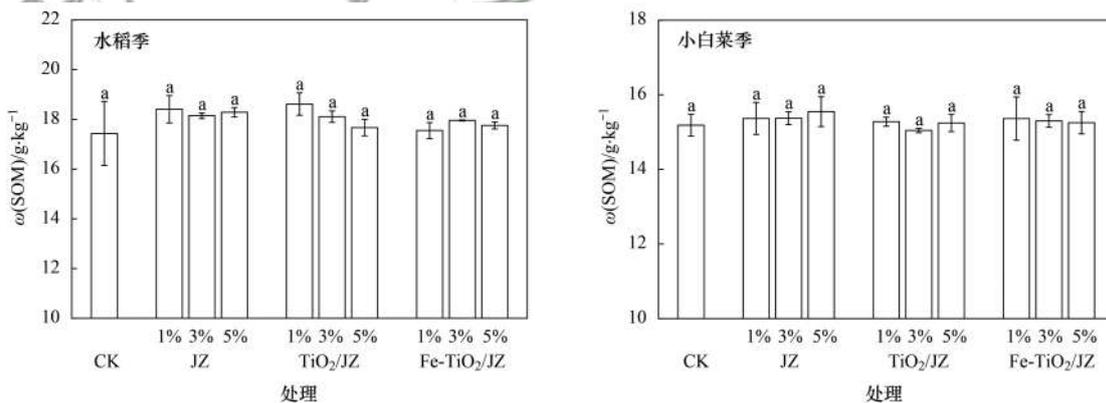
Fig. 3 Effects of different amendments and their application rates on soil electrical conductivity



不同小写字母表示不同处理下土壤 CEC 差异显著 ( $P < 0.05$ )

图 4 不同改良剂和施用量对土壤 CEC 的影响

Fig. 4 Effects of different amendments and their application rates on soil cation exchange capacity



不同小写字母表示不同处理下 SOM 差异显著 ( $P < 0.05$ )

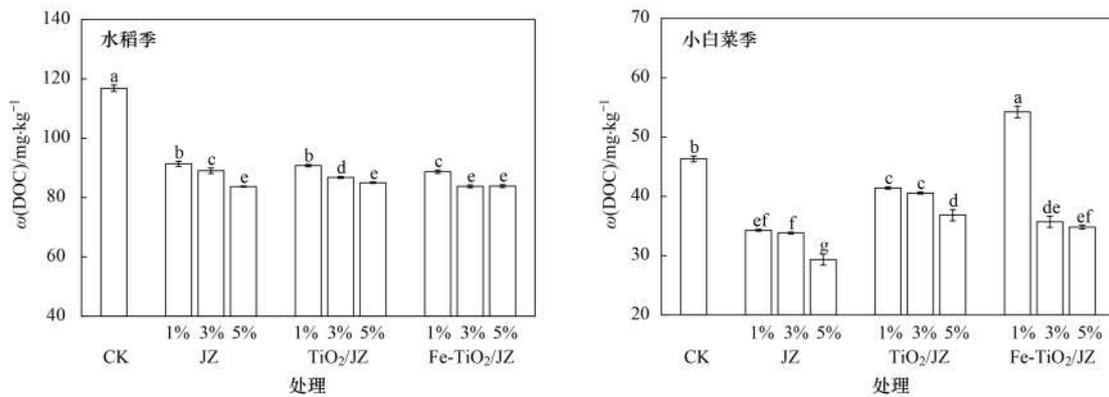
图 5 不同改良剂和施用量对 SOM 的影响

Fig. 5 Effects of different amendments and their application rates on soil organic matter

$\text{TiO}_2/\text{Jz}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{Jz}$  添加量增加而减小, 5% JZ 处理使土壤 DOC 含量下降幅度最大. 在水稻季中, 生物炭处理的土壤  $\omega(\text{DOC})$  均显著低于 CK 处理 ( $P < 0.05$ ), 为  $83.67 \sim 91.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 降低了  $21.78\% \sim 28.37\%$ . 在 1% 和 3% 添加量下, 土壤 DOC 含量均表现为:  $\text{Jz} > \text{TiO}_2/\text{Jz} > \text{Fe-TiO}_2/\text{Jz}$ . 在小白菜季, 除 1%  $\text{Fe-TiO}_2/\text{Jz}$  处理外, 其余生物炭处理均显著降低土壤 DOC 含量 ( $P < 0.05$ ).

### 2.3 改性酒糟生物炭对紫色土养分含量的影响

从表 4 可以看出, JZ、 $\text{TiO}_2/\text{Jz}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{Jz}$  添加到土壤后, 水稻季中土壤 TN 含量均显著高于 CK 处理 ( $P < 0.05$ ) 并随添加量的增高而增高, 在 1% 添加量下分别较 CK 处理提高了  $4.36\%$ 、 $14.33\%$  和  $43.51\%$ , 在 5% 添加量下含量达  $0.58$ 、 $0.89$  和  $0.77 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 较 CK 处理分别提高了  $20.56\%$ 、 $85.04\%$  和  $59.61\%$ ; 同时 AN 含量均显著低于 CK 处理 ( $P <$



不同小写字母表示不同处理下土壤 DOC 差异显著 ( $P < 0.05$ )

图 6 不同改良剂和施用量对土壤 DOC 的影响

Fig. 6 Effects of different amendments and their application rates on soil soluble organic carbon

表 4 水稻季不同改良剂和施用量对土壤养分的影响<sup>1)</sup>

Table 4 Effects of different amendments and their application rates on soil nutrients in rice season

材料	添加量 /%	$\omega(\text{TN})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{AN})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{TP})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{AP})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{TK})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{AK})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
CK	0	0.48 ± 0.00h	81.88 ± 0.14a	0.51 ± 0.00bc	6.38 ± 0.01d	12.13 ± 0.13e	80.82 ± 0.56h
JZ	1	0.50 ± 0.01g	76.22 ± 1.41b	0.50 ± 0.01c	6.41 ± 0.14d	15.28 ± 0.30d	94.81 ± 1.63d
	3	0.56 ± 0.00f	74.95 ± 0.60bc	0.52 ± 0.00ab	6.54 ± 0.04d	18.03 ± 0.07b	113.32 ± 0.55c
	5	0.58 ± 0.00e	74.67 ± 1.21bc	0.51 ± 0.01abc	6.43 ± 0.06d	17.17 ± 0.18bc	123.68 ± 1.00a
TiO <sub>2</sub> /JZ	1	0.55 ± 0.01f	75.32 ± 1.60bc	0.51 ± 0.00abc	7.19 ± 0.22c	17.40 ± 0.00bc	91.62 ± 1.50e
	3	0.58 ± 0.01e	73.20 ± 1.39c	0.52 ± 0.00abc	7.57 ± 0.18c	20.80 ± 1.19a	84.82 ± 0.77g
	5	0.89 ± 0.01a	68.10 ± 0.65d	0.53 ± 0.01ab	8.37 ± 0.12b	16.34 ± 0.54ab	88.34 ± 1.10f
Fe-TiO <sub>2</sub> /JZ	1	0.69 ± 0.01d	74.15 ± 0.30bc	0.53 ± 0.01a	7.43 ± 0.26c	16.19 ± 0.43cd	83.76 ± 0.96g
	3	0.73 ± 0.01c	61.81 ± 1.506e	0.51 ± 0.02bc	8.06 ± 0.19b	17.76 ± 0.55b	96.41 ± 0.77d
	5	0.77 ± 0.01b	62.32 ± 0.36e	0.51 ± 0.01bc	10.49 ± 0.39a	16.29 ± 0.51cd	118.96 ± 0.71b

1) 组间不同小写字母表示显著性差异 ( $P < 0.05$ )

0.05), 分别使土壤 AN 下降 6.91% ~ 8.80%、8.01% ~ 16.83% 和 9.44% ~ 24.52%; 各处理土壤 TP 含量差异不显著 ( $P > 0.05$ ), 但 JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 可以增加土壤 AP 含量, 分别使土壤 AP 较 CK 处理增加 0.39% ~ 2.52%、12.60% ~ 31.10% 和 16.38% ~ 64.34%, Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下土壤  $\omega(\text{AP})$  增幅最大, 达到 10.49  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 是 CK 处理的 1.64 倍; JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 提高了土壤 TK 和 AK 含量, TiO<sub>2</sub>/JZ 在 3% 添加量下土壤  $\omega(\text{TK})$  最大达 20.79  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 是 CK 处理的 1.71 倍; JZ 在 5% 添加量下土壤  $\omega(\text{AK})$  最大达到 123.68  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 较 CK 处理提高 53.03%. TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 对土壤 TN、AP 和 TK 的提高效果和对土壤 AN 的降低效果大于 JZ.

如表 5 所示, JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 添加到土壤后, 小白菜季土壤 TN 含量均显著高于 CK 处理 ( $P < 0.05$ ) 并随添加量的增高而增高, 在 5% 添加量下含量达到 0.78、0.84 和 0.85  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  分别较 CK 处理提高了 12.39%、22.68% 和 23.70%, 小白菜季土壤 TN 增加幅度大于水稻季; 同时分别使土壤 AN

下降 3.65% ~ 13.33%、2.29% ~ 21.27% 和 2.06% ~ 23.95%; 各处理土壤全磷 (TP) 含量差异不显著 ( $P > 0.05$ ), 但 JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 增加了土壤 AP 的含量, TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下土壤  $\omega(\text{AP})$  最高, 达 90.15  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 较 CK 处理增幅达 93.38%; JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 提高了土壤全钾 (TK) 和 AK 含量, Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 1%、3% 和 5% 添加量下 TK 含量增幅分别达 7.03%、5.30% 和 5.67%; JZ 在 5% 添加量下使土壤  $\omega(\text{AK})$  增加最多, 达到 532.82  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 较 CK 处理提高 28.37%. TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 对土壤 TN 的提高效果和对土壤 AN 的降低效果大于 JZ.

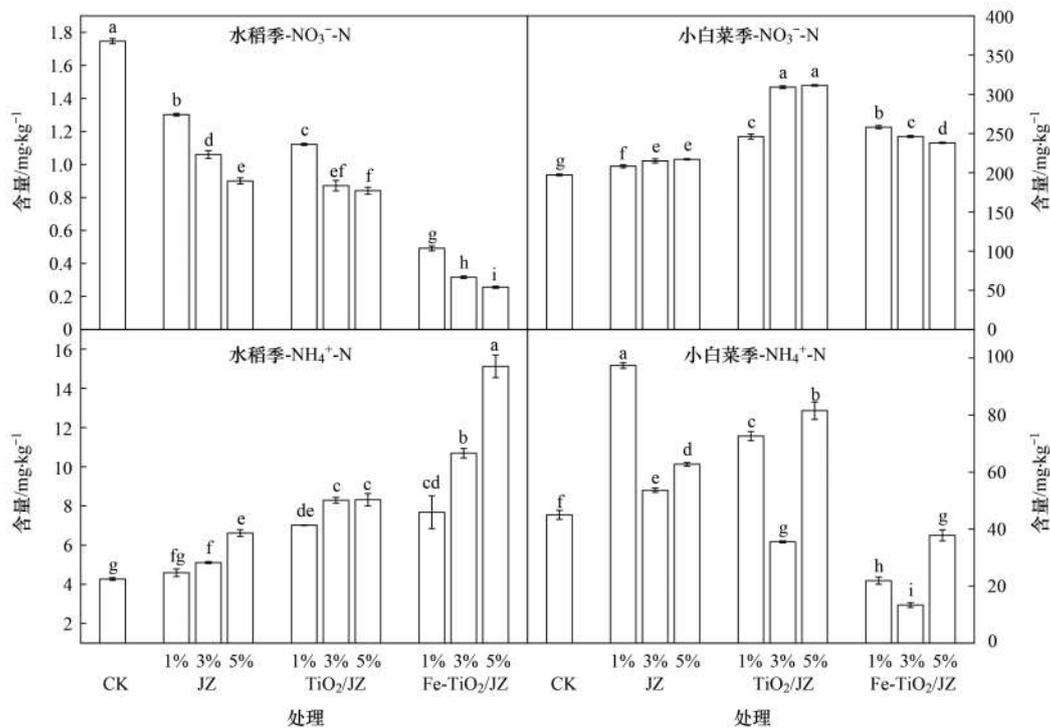
图 7 为收获时期土壤中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量. 小白菜季的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量均远高于水稻季. 对于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 来说, 生物炭处理的水稻季土壤 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量均显著低于 CK 处理 ( $P < 0.05$ ), 且随添加量的增加而递减. JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下土壤  $\omega(\text{NO}_3^- \text{-N})$  分别为 0.90、0.84 和 0.26  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 较 CK 处理的 1.75  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  分别降低 48.47%、51.86% 和 85.33%. 在同一添加量下, 土

表 5 小白菜季不同改良剂和施用量对土壤养分的影响<sup>1)</sup>

Table 5 Effects of different amendments and their application rates on soil nutrients in cabbage season

材料	添加量 /%	$\omega(\text{TN})$ /g·kg <sup>-1</sup>	$\omega(\text{AN})$ /mg·kg <sup>-1</sup>	$\omega(\text{TP})$ /g·kg <sup>-1</sup>	$\omega(\text{AP})$ /mg·kg <sup>-1</sup>	$\omega(\text{TK})$ /g·kg <sup>-1</sup>	$\omega(\text{AK})$ /mg·kg <sup>-1</sup>
CK	0	0.69 ± 0.01c	103.00 ± 0.66a	0.46 ± 0.0b	46.62 ± 0.07g	10.11 ± 0.03d	415.06 ± 0.63g
JZ	1	0.69 ± 0.01c	99.25 ± 0.70bc	0.47 ± 0.01ab	73.20 ± 1.63d	10.51 ± 0.09abc	423.06 ± 1.89f
	3	0.76 ± 0.00b	89.27 ± 1.58e	0.46 ± 0.01b	64.49 ± 0.90f	10.38 ± 0.04bcd	458.23 ± 1.61d
	5	0.78 ± 0.01b	89.61 ± 1.67e	0.47 ± 0.01ab	79.45 ± 0.84c	10.23 ± 0.14cd	532.82 ± 0.33a
TiO <sub>2</sub> /JZ	1	0.62 ± 0.01d	100.64 ± 0.53ab	0.49 ± 0.01ab	85.30 ± 0.65b	10.16 ± 0.14cd	499.70 ± 0.75b
	3	0.74 ± 0.01b	94.90 ± 0.21d	0.50 ± 0.00a	86.56 ± 1.23b	10.32 ± 0.15bcd	438.14 ± 2.27e
	5	0.85 ± 0.01a	81.09 ± 1.32f	0.50 ± 0.02a	90.15 ± 0.93a	10.69 ± 0.01ab	473.18 ± 3.11c
Fe-TiO <sub>2</sub> /JZ	1	0.70 ± 0.00c	100.88 ± 0.89ab	0.48 ± 0.01ab	64.65 ± 0.58f	10.82 ± 0.28a	499.62 ± 2.38b
	3	0.74 ± 0.01b	96.98 ± 0.32cd	0.46 ± 0.01b	72.64 ± 0.76d	10.65 ± 0.17ab	435.94 ± 0.74e
	5	0.85 ± 0.04a	78.34 ± 1.78g	0.48 ± 0.01ab	69.08 ± 0.22e	10.68 ± 0.26ab	455.96 ± 1.53d

1) 组间不同小写字母表示显著性差异 ( $P < 0.05$ )



不同小写字母表示水旱两季不同处理下土壤NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N差异显著 ( $P < 0.05$ )

图 7 不同改良剂和施用量对土壤NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的影响

Fig. 7 Effects of different amendments and their application rates on soil nitrate and ammonium

壤NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N含量均表现为: JZ > TiO<sub>2</sub>/JZ > Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ. 生物炭处理的小白菜季土壤NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N均显著高于 CK 处理 ( $P < 0.05$ ), JZ 和 TiO<sub>2</sub>/JZ 处理的土壤NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量随其添加量增加而递增, Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 处理的土壤NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N含量随其添加量增加而递减. TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下土壤  $\omega(\text{NO}_3^- \text{-N})$  是小白菜季所有处理中最高, 达到 311.44 mg·kg<sup>-1</sup>, 是 CK 处理的 1.58 倍.

对于NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N来说, 水稻季中添加生物炭显著增加了土壤NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N含量 ( $P < 0.05$ ), 随添加量增加而递增. 在同一添加量下, 土壤NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N含量大小表现为: JZ < TiO<sub>2</sub>/JZ < Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ, 其中 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在

5% 添加量下土壤  $\omega(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  达到最大, 为 14.12 mg·kg<sup>-1</sup>, 是 CK 处理的 4.32 倍; 而在小白菜季, 土壤NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N含量规律性没有水稻季强, 其中添加 JZ 的土壤NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N均高于 CK 处理, 在 3 种添加量下增幅分别达到 116.45%、19.25% 和 39.50%, TiO<sub>2</sub>/JZ 在 3% 添加量下土壤NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N含量低于 CK 处理, 减小 20.95%, 其余两个添加量的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N含量高于 CK 处理, 而 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 处理的土壤NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N含量均低于 CK 处理, 降幅为 15.93%~70.30%.

#### 2.4 改性酒糟生物炭对紫色土酶活性的影响

表 6 为土壤中过氧化氢酶、酸性磷酸酶和脲酶活性对生物炭的响应. 添加生物炭会提高土壤过氧

化氢酶活性,且 3% 添加量下酒糟生物炭和改性酒糟生物炭土壤酶活性均高于另外两个添加量. 水稻季中, JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 3% 添加量下的土壤过氧化氢酶活性分别为 2.34、3.09 和 2.86  $\mu\text{mol}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ , 分别较 CK 处理提高了 12.19%、48.17% 和 37.30%; 小白菜季中, JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 3% 添加量下的土壤过氧化氢酶活性分别为 16.30、16.67 和 18.07  $\mu\text{mol}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ , 分别较 CK 处理提高 5.95%、8.34% 和 17.42%.

添加生物炭的土壤酸性磷酸酶活性均显著低于 CK 处理 ( $P < 0.05$ ), 且随其添加量的增加而递减. Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 对土壤酸性磷酸酶活性降幅程度最大. 水稻季中, 添加 1%、3% 和 5% Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 的土壤酸性磷酸酶活性降幅依次为 20.92%、24.44% 和 24.66%; 小白菜季, 添加 1%、3% 和 5% Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ

的土壤酸性磷酸酶活性降幅依次为 57.27%、60.15% 和 61.40%.

添加生物炭均提高了土壤脲酶活性. 在水稻季 JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 相较于 CK 处理分别使土壤脲酶活性增加 1.67% ~ 27.82%、10.88% ~ 39.10% 和 12.25% ~ 40.90%, 其中 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下土壤脲酶活性达到最大, 为 332.29  $\mu\text{g}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ , 较 CK 处理的 235.84  $\mu\text{g}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$  提高了 40.90%. 小白菜季土壤脲酶活性整体上低于水稻季, JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 相较于 CK 处理分别使土壤脲酶活性增加 1.69% ~ 12.53%、30.52% ~ 58.53% 和 2.67% ~ 37.31%, 其中 TiO<sub>2</sub>/JZ 在 5% 添加量下土壤脲酶活性达到最大, 为 58.30  $\mu\text{g}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ , 较 CK 处理的 36.77  $\mu\text{g}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$  提高了 58.53%.

表 6 不同改良剂和施用量对土壤酶活性的影响<sup>1)</sup>

Table 6 Effects of different amendments and their application rates on soil enzyme activities

材料	添加量/%	过氧化氢酶活性/ $\mu\text{mol}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$		酸性磷酸酶活性/ $\mu\text{mol}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$		脲酶活性/ $\mu\text{g}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$	
		水稻季	小白菜季	水稻季	小白菜季	水稻季	小白菜季
CK	0	2.09 ± 0.05e	15.39 ± 0.06e	6.17 ± 0.06a	19.98 ± 0.27a	235.84 ± 1.56e	36.77 ± 0.77e
	1	2.26 ± 0.00de	15.55 ± 0.63de	5.84 ± 0.08b	9.10 ± 0.12b	239.78 ± 1.47e	41.38 ± 0.80d
	3	2.34 ± 0.05cd	16.30 ± 0.58bcd	5.78 ± 0.03b	8.58 ± 0.13bc	301.46 ± 2.39b	38.13 ± 0.08e
JZ	5	2.17 ± 0.03de	16.09 ± 0.31cde	5.61 ± 0.05c	8.55 ± 0.16bc	241.02 ± 0.77e	37.39 ± 0.08e
	1	2.23 ± 0.16de	16.16 ± 0.29cde	5.56 ± 0.11c	8.66 ± 0.10bc	328.05 ± 2.38a	48.00 ± 1.14bc
	3	3.09 ± 0.04a	16.67 ± 0.36bc	5.37 ± 0.06d	8.23 ± 0.09cd	261.50 ± 4.15d	56.11 ± 1.50a
TiO <sub>2</sub> /JZ	5	2.52 ± 0.15c	16.40 ± 0.16bc	5.02 ± 0.01e	8.00 ± 0.10cd	301.02 ± 3.67b	58.30 ± 0.35a
	1	2.17 ± 0.01de	16.89 ± 0.23bc	4.88 ± 0.06e	8.54 ± 0.54bc	292.09 ± 0.62c	37.76 ± 0.62e
	3	2.86 ± 0.04b	18.07 ± 0.08a	4.66 ± 0.13f	7.96 ± 0.65cd	264.74 ± 0.66d	50.49 ± 1.48b
Fe-TiO <sub>2</sub> /JZ	5	2.32 ± 0.08d	17.11 ± 0.80b	4.65 ± 0.05f	7.71 ± 0.17d	332.29 ± 3.09a	47.74 ± 2.38c

1) 组间不同小写字母表示显著性差异 ( $P < 0.05$ )

### 3 讨论

#### 3.1 改性酒糟生物炭对紫色土 pH 和 SOM 等的影响

XRD 的表征结果表明, 经过改性的酒糟生物炭成功负载纳米 TiO<sub>2</sub> 和 Fe<sup>3+</sup>, 负载的纳米二氧化钛由于尺寸小和比表面积大等特点使其具有较大的催化界面, 并产生强氧化性的·OH<sup>[20]</sup>. 在紫外光照射下, TiO<sub>2</sub> 可诱导活性氧在一定条件下产生 OH<sup>-[21]</sup>. 又由于酒糟生物炭本身具有较高的 pH (pH = 9), 可中和酸性土壤中 Al<sup>3+</sup> 水解产生的 H<sup>+[22,23]</sup>. 这些原因使得土壤 pH 值随酒糟生物炭和改性酒糟生物炭添加量的增加而增加. 同时, 由于铁氧化物可以降低土壤的酸度<sup>[24]</sup>, 所以添加 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 的土壤 pH 高于添加 TiO<sub>2</sub>/JZ 的土壤. 土壤的 EC 值间接反映了土壤的含盐量, 而两种改性酒糟生物炭灰分含量较未改性均有提高, 说明改性的两种酒糟生物炭其无机碳酸盐和硅酸盐等含量高, 可能向土壤中释放更多的

阴阳离子, 并使它们在土壤中富集, 最终提高 EC. 由于酒糟生物炭通常具有较高的 CEC, 向土壤中加入酒糟生物炭一般会增加土壤的阳离子交换性能<sup>[25,26]</sup>, JZ、TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 的 CEC 分别为 10.2、24.5 和 25.0  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 加入土壤中使得土壤 CEC 显著高于 CK 处理 ( $P < 0.05$ ). 无论水稻季还是小白菜季, 土壤最大 CEC 值均出现在添加 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 的土壤中. 因为, 对酒糟生物炭改性增加了酒糟生物炭中的自由颗粒, 这些自由颗粒能够在其微团聚体内部富集, 与土壤胶体形成有机-无机复合体和土壤团聚体, 使得土壤 CEC 显著增大. SOM 则不同于其他指标, 施用酒糟生物炭增加了 SOM 含量但差异性不显著 ( $P > 0.05$ ). 这与冯敬云等<sup>[27]</sup> 研究的结果一致, 这可能是由于整个试验的周期短和酒糟生物炭添加量有关. 土壤腐殖化程度高的大分子物质积累较慢, 导致 SOM 的增加往往需要数年至数十年的长期观测<sup>[28,29]</sup>. DOC 是土壤中较为活跃的养分, 容易被土壤微生物氧化分解, 对

微环境的变化响应敏感<sup>[30,31]</sup>. 添加酒糟生物炭土壤 DOC 含量下降是由于酒糟生物炭和改性酒糟生物炭对 DOC 的吸附作用. Wu 等<sup>[32]</sup>和 Zhou 等<sup>[33]</sup>的研究均表明天然有机质特别是 DOC 会与土壤溶液中的其他离子共同吸附到矿物的表面. Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 处理中的 DOC 含量低于 JZ 和 TiO<sub>2</sub>/JZ 处理是因为其含有大量铁氧化物, 铁氧化物可通过吸附、络合作用或者共沉淀作用加强酒糟生物炭对土壤中 DOC 的固定作用.

### 3.2 改性酒糟生物炭对紫色土养分的影响

土壤养分是植物生长所必需的营养元素, 施用酒糟生物炭和改性酒糟生物炭增加了土壤中 TN 和 TK 含量, 且 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 和 TiO<sub>2</sub>/JZ 两种改性酒糟生物炭对土壤 TN 和 TK 含量增幅高于未改性酒糟生物炭, 对土壤 TP 影响则不显著 ( $P > 0.05$ ). 对于土壤 AN 来说, 添加酒糟生物炭和改性酒糟生物炭的土壤 AN 呈下降趋势, 且随添加量增加而降低, 两种改性酒糟生物炭处理的土壤 AN 降幅高于未改性酒糟生物炭. 这是因为 AN 包括无机态氮 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) 和易水解的有机态氮 (氨基酸、酰胺和蛋白质)<sup>[34]</sup>. 由于有机态氮易在酸性介质中水解, 故土壤 pH 升高不利于有机态氮水解, 所以添加酒糟生物炭和改性酒糟生物炭会降低 AN 含量, 且 TiO<sub>2</sub>/JZ 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 处理的土壤 AN 较未改性的 JZ 更低. 土壤 AK 含量上升是因为添加酒糟生物炭增加了土壤 H<sup>+</sup>, 土壤胶体微粒表面所带的负电荷相应增多, 土壤溶液中过多的阴离子与存在于层状硅酸盐矿物层间和颗粒边缘的缓效钾发生静电作用而释放钾离子<sup>[35]</sup>, 使土壤溶液中钾离子增多, 因此土壤 AK 含量上升.

土壤环境由淹水环境转为旱作环境时, 土壤 pH 和氮磷钾养分含量等会发生较大变化. 本研究发现同一种土壤种植水稻和种植小白菜其性质表现不同, 其中 pH、CEC、DOC 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 等表现为: 水稻季 > 小白菜季, 这与张金洋等<sup>[36]</sup>研究的结果相似. 由于本研究使用的土壤是酸性土, 而酸性土中含有大量的金属离子, 如 Fe<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup>, 以上金属离子会在淹水环境下发生还原反应, 从而消耗土壤中的 H<sup>+</sup>, 进而提高土壤 pH. 另外, 本研究中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量在小白菜季均远高于水稻季, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量在小白菜季远高于水稻季. 这是因为水稻季为淹水环境, 厌氧的环境利于土壤发生反硝化作用, 而反硝化的底物即是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N; 小白菜季中土壤处于好氧环境, 利于发生硝化作用, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在好氧微生物的作用下被氧化成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>[37,38]</sup>. 在厌氧环境下, Fe<sup>3+</sup> 会被

还原成 Fe<sup>2+</sup>, 而 Fe<sup>2+</sup> 会促进反硝化, 导致 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 处理的水稻季中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量比 TiO<sub>2</sub>/JZ 处理低<sup>[39]</sup>.

### 3.3 改性酒糟生物炭对紫色土酶活性的影响

生物炭因其自身特殊的理化性质, 施入土壤后能够引起土壤理化性质如 pH 等的变化, 且在一定程度上影响了土壤酶活性. 因此本文研究了添加生物炭对土壤过氧化氢酶、酸性磷酸酶和脲酶活性的影响. 过氧化氢酶是生物呼吸代谢过程中重要的酶类<sup>[40,41]</sup>, 可以降解对生物有毒的过氧化氢<sup>[42]</sup>. 土壤脲酶直接参与土壤中含氮有机化合物的转化过程, 其活性高低在一定程度上反映了土壤供氮水平状况<sup>[43]</sup>. 添加酒糟生物炭和改性酒糟生物炭后土壤过氧化氢酶和脲酶活性均高于 CK 处理, 且两种改性酒糟生物炭对土壤酶活性的提高作用比未改性的 JZ 显著 ( $P < 0.05$ ). 对于过氧化氢酶来说, 在中添加量 (3%) 下有利于增加其活性, 在高添加量 (5%) 下有轻微抑制作用. 因为酒糟生物炭具有极强的吸附性能, 可以吸附酶促反应所需的底物, 进而促进酶促反应, 使土壤酶活性提高<sup>[44]</sup>. 铁离子的存在使 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒尺寸降低, 且分散在活性炭上的铁氧化物比表面更大同时吸附性更强, 使得 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 处理的水稻季中脲酶和小白菜季中过氧化氢酶活性较 TiO<sub>2</sub>/JZ 处理高. 改性酒糟生物炭降低土壤酸性磷酸酶活性, 因为添加酒糟生物炭后土壤 pH 提高, 从而导致酸性磷酸酶活性降低, 这与 Goldstein 等<sup>[45]</sup>研究的结果一致.

## 4 结论

(1) 施用酒糟生物炭和改性酒糟生物炭显著增加土壤养分含量 ( $P < 0.05$ ), 从而影响土壤酶活性. 对过氧化氢酶和脲酶活性有提高作用, 对酸性磷酸酶活性有抑制作用.

(2) 施用高量酒糟生物炭土壤养分和酶活性的影响大于施用低量酒糟生物炭, 改性后的酒糟生物炭对土壤养分和酶活性的作用优于未改性的酒糟生物炭.

(3) 除小白菜季中 AP 含量和水稻季中 TN 含量在 TiO<sub>2</sub>/JZ 处理中达到最大值, 其余水旱两季中的土壤养分、pH 和 CEC 均在 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 处理中达到最大值, 水稻季中脲酶和小白菜季中过氧化氢酶均在 Fe-TiO<sub>2</sub>/JZ 处理中达到最大值, 所以铁改性酒糟生物炭负载二氧化钛的效果优于单一负载二氧化钛的酒糟生物炭.

(4) 综合施用生物炭对土壤养分含量和酶活性影响的研究结果, 在酸性紫色土施用 3% ~ 5% 的铁

改性负载二氧化钛酒糟生物炭较为适宜。

#### 参考文献:

- [1] 代文才, 钱盛, 高明, 等. 施用生物质灰渣对柑橘园土壤团聚体及有机碳分布的影响[J]. 水土保持学报, 2016, **30**(2): 260-265, 271.  
Dai W C, Qian S, Gao M, *et al.* Effects of biomass ash application on soil aggregates and organic carbon distributions of citrus orchard soils[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2016, **30**(2): 260-265, 271.
- [2] Riding M J, Herbert B M J, Ricketts L, *et al.* Harmonising conflicts between science, regulation, perception and environmental impact: the case of soil conditioners from bioenergy[J]. Environment International, 2015, **75**: 52-67.
- [3] Maschowski C, Zangna M C, Trouvé G, *et al.* Bottom ash of trees from Cameroon as fertilizer[J]. Applied Geochemistry, 2016, **72**: 88-96.
- [4] 查康. 土壤改良剂对农田土壤理化性质及小麦生长的影响研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2018.  
Zha K. Effects of soil conditioner on physical and chemical properties of farmland soil and wheat growth[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2018.
- [5] 李林东. 多孔生物炭的制备及其对染料的吸附-催化性能[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021.  
Li L D. Preparation of porous biochar from vinasse and its adsorption and catalytic performance for dyes[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2021.
- [6] Heitkötter J, Marschner B. Interactive effects of biochar ageing in soils related to feedstock, pyrolysis temperature, and historic charcoal production[J]. Geoderma, 2015, **245-246**: 56-64.
- [7] 张萌, 刘彦伶, 魏全全, 等. 酒糟生物炭短期施用对贵州黄壤氮素有效性及细菌群落结构多样性的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(10): 4690-4700.  
Zhang M, Liu Y L, Wei Q Q, *et al.* Effects of short-term application of moutai-flavor vinasse biochar on nitrogen availability and bacterial community structure diversity in yellow soil of Guizhou Province[J]. Environmental Science, 2020, **41**(10): 4690-4700.
- [8] 许华杰, 陈芹卉, 吴永琴, 等. 酒糟炭基肥对红缨子高粱生长、产量及土壤养分的影响研究[J]. 中国酿造, 2021, **40**(12): 199-203.  
Xu H J, Chen Q H, Wu Y Q, *et al.* Effects of distiller's grain biochar-based fertilizer on Hongyingzi sorghum growth, yield and soil nutrients[J]. China Brewing, 2021, **40**(12): 199-203.
- [9] 袁访, 李开钰, 杨慧, 等. 生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响[J]. 环境科学, 2022, **43**(9): 4655-4661.  
Yuan F, Li K Y, Yang H, *et al.* Effects of biochar application on yellow soil nutrients and enzyme activities[J]. Environmental Science, 2022, **43**(9): 4655-4661.
- [10] 孙彤, 李可, 付宇童, 等. 改性生物炭对弱碱性 Cd 污染土壤钝化修复效应和土壤环境质量的影响[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(7): 2571-2580.  
Sun T, Li K, Fu Y T, *et al.* Effect of modified biochar on immobilization remediation of weakly alkaline Cd-contaminated soil and environmental quality [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, **40**(7): 2571-2580.
- [11] 蒋旭涛, 迟杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(9): 1817-1822.  
Jiang X T, Chi J. Phosphorus adsorption by and forms in Fe-modified biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(9): 1817-1822.
- [12] 李际会, 吕国华, 白文波, 等. 改性生物炭的吸附作用及其对土壤硝态氮和有效磷淋失的影响[J]. 中国农业气象, 2012, **33**(2): 220-225.  
Li J H, Lv G H, Bai W B, *et al.* Effect of modified biochar on soil nitrate nitrogen and available phosphorus leaching [J]. Chinese Journal of Agrometeorology, 2012, **33**(2): 220-225.
- [13] 封保根, 郭平, 李琳慧, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 对土壤中硝态氮质量比及硝酸还原酶活性的影响[J]. 吉林大学学报(理学版), 2018, **56**(6): 1570-1576.  
Feng B G, Guo P, Li L H, *et al.* Effect of nano-TiO<sub>2</sub> on mass ratio of nitrate nitrogen and activity of nitrate reductase in soil [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2018, **56**(6): 1570-1576.
- [14] 刘启明, 李瑶, 葛健, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 颗粒对红壤理化性质的影响[J]. 地球与环境, 2019, **47**(3): 380-384.  
Liu Q M, Li Y, Ge J, *et al.* Impact of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on red soil physico-chemical properties[J]. Earth and Environment, 2019, **47**(3): 380-384.
- [15] 杨灵芳, 刘峙嵘, 袁阳, 等. 载铁活性炭的制备及其吸附水溶液中铀离子的性能[J]. 过程工程学报, 2016, **16**(4): 706-713.  
Yang L F, Liu Z R, Qiu Y, *et al.* Preparation of Fe-loaded activated carbon and its adsorption property to uranium ion in aqueous solution [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2016, **16**(4): 706-713.
- [16] 徐露, 张丹, 向宇国, 等. 生物炭和保水剂施用对凉山州紫色土理化性质及水分特征的影响[J]. 西南农业学报, 2021, **34**(4): 777-783.  
Xu L, Zhang D, Xiang Y G, *et al.* Effects of biochar and polyacrylamide on water and fertilizer retention capacity of purple soil [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2021, **34**(4): 777-783.
- [17] 李治玲. 生物炭对紫色土和黄壤养分、微生物及酶活性的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2016.  
Li Z L. Effect of biochar on nutrient content, soil microorganism and soil enzyme activities in purple soil and yellow soil [D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [18] 李新丽, 王志康, 秦樊鑫, 等. 活性炭负载纳米二氧化钛及铁修饰改性对土壤砷的稳定化试验研究[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(7): 1298-1305.  
Li X L, Wang Z K, Qin F X, *et al.* Stabilization of arsenic in soil by nano-TiO<sub>2</sub> and Fe supported on activated carbon [J]. Ecology and Environment Sciences, 2018, **27**(7): 1298-1305.
- [19] 杨剑虹, 王成林, 代亨林. 土壤农化分析与环境监测[M]. 北京: 中国大地出版社, 2008.
- [20] Zha R H, Nadimicherla R, Guo X. Cadmium removal in waste water by nanostructured TiO<sub>2</sub> particles[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, **2**(34): 13932-13941.
- [21] Lee H, Choi W. Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO<sub>2</sub> suspension: kinetics and mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(17): 3872-3878.
- [22] Chen D, Wang X B, Wang X L, *et al.* The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil[J]. Science of the Total Environment, 2020, **714**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136550.
- [23] 李建, 叶翔. 酒糟综合利用多元化研究[J]. 中国酿造, 2013, **32**(12): 121-124.  
Li J, Ye X. Comprehensive utilization diversification of distiller's grains[J]. China Brewing, 2013, **32**(12): 121-124.
- [24] 刘翠英, 徐向华, 王壮, 等. 铁氧化物与电子供体基质交互

- 作用对红壤性水稻土中 DDT 还原脱氯影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4298-4304.
- Liu C Y, Xu X H, Wang Z, *et al.* Influence of the interaction between iron oxide and electron donor substances on 1,1,1-trichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethane (DDT) reductive dechlorination in hydric acrisols[J]. Environmental Science, 2014, **35**(11): 4298-4304.
- [25] 王维锦, 李彬, 李恋卿, 等. 低温热裂解处理对猪粪中重金属的钝化效应[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(5): 994-1000.
- Wang W J, Li B, Li L Q, *et al.* Influence of low-temperature pyrolysis treatment on bioavailability of heavy metals in pig manure[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(5): 994-1000.
- [26] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(12): 2459-2463.
- Zhang A F, Pan G X, Li L Q. Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, **28**(12): 2459-2463.
- [27] 冯敬云, 聂新星, 刘波, 等. 不同钝化剂修复镉污染稻田及其对水稻吸收镉的影响[J]. 湖北农业科学, 2021, **60**(22): 51-55.
- Feng J Y, Nie X X, Liu B, *et al.* Effects of different passivators on available cadmium contents in paddy soil and its accumulation in rice[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2021, **60**(22): 51-55.
- [28] 郭俊梅, 姜慧敏, 张建峰, 等. 玉米秸秆炭还田对黑土土壤肥力特性和氮素农学效应的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, **22**(1): 67-75.
- Guo J M, Jiang H M, Zhang J F, *et al.* Effects of maize straw derived biochar on the soil fertility and nitrogen agronomic responses in black soil[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2016, **22**(1): 67-75.
- [29] 刘翥, 杨玉盛, 朱锦懋, 等. 中亚热带森林转换对土壤可溶性有机质数量与光谱学特征的影响[J]. 生态学报, 2015, **35**(19): 6288-6297.
- Liu Z, Yang Y S, Zhu J M, *et al.* Effects of forest conversion on quantities and spectroscopic characteristics of soil dissolved organic matter in subtropical China[J]. Acta Ecologica Sinica, 2015, **35**(19): 6288-6297.
- [30] Jones D L, Willett V B. Experimental evaluation of methods to quantify dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic carbon (DOC) in soil[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2006, **38**(5): 991-999.
- [31] 丘清燕, 梁国华, 黄德卫, 等. 森林土壤可溶性有机碳研究进展[J]. 西南林业大学学报, 2013, **33**(1): 86-96.
- Qiu Q Y, Liang G H, Huang D W, *et al.* Advances in studies on soluble organic carbon in forest soils[J]. Journal of Southwest Forestry University, 2013, **33**(1): 86-96.
- [32] Wu P X, Tang Y N, Wang W M, *et al.* Effect of dissolved organic matter from Guangzhou landfill leachate on sorption of phenanthrene by Montmorillonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **361**(2): 618-627.
- [33] Zhou D M, Jin S Y, Wang Y J, *et al.* Assessing the impact of iron-based nanoparticles on pH, dissolved organic carbon, and nutrient availability in soils[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2012, **21**(1): 101-114.
- [34] 魏江生, 周梅, 赵鹏武, 等. 兴安落叶松林型对土壤氮素含量的影响[J]. 干旱区资源与环境, 2014, **28**(7): 127-132.
- Wei J S, Zhou M, Zhao P W, *et al.* Nitrogen distribution in soils of different *Larix gmelinii* forest types[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2014, **28**(7): 127-132.
- [35] 沈月, 依艳丽, 张大庚, 等. 耕地棕壤酸碱缓冲性能及酸化速率研究[J]. 水土保持学报, 2012, **26**(1): 95-100.
- Shen Y, Yi Y L, Zhang D G, *et al.* Research on pH buffer capacity and acidification rate of arable brown soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2012, **26**(1): 95-100.
- [36] 张金洋, 王定勇, 石孝洪. 三峡水库消落区淹水后土壤性质变化的模拟研究[J]. 水土保持学报, 2004, **18**(6): 120-123.
- Zhang J Y, Wang D Y, Shi X H. Change of soil character after flooding in drawdown area of Three Gorges Reservoir[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2004, **18**(6): 120-123.
- [37] Parton W J, Mosier A R, Ojima D S, *et al.* Generalized model for N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O production from nitrification and denitrification[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1996, **10**(3): 401-412.
- [38] Arp D J, Stein L Y. Metabolism of inorganic N compounds by ammonia-oxidizing bacteria[J]. Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology, 2003, **38**(6): 471-495.
- [39] 马景德, 潘建新, 李泽敏, 等. FeS 自养反硝化与厌氧氨氧化的耦合脱氮机制[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3683-3690.
- Ma J D, Pan J X, Li Z M, *et al.* Performance and mechanisms of advanced nitrogen removal via FeS-driven autotrophic denitrification coupled with ANAMMOX[J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3683-3690.
- [40] Bandick A K, Dick R P. Field management effects on soil enzyme activities[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1999, **31**(11): 1471-1479.
- [41] Zimmermann S, Frey B. Soil respiration and microbial properties in an acid forest soil: effects of wood ash[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2002, **34**(11): 1727-1737.
- [42] 鲁萍, 郭继勋, 朱丽. 东北羊草草原主要植物群落土壤过氧化氢酶活性的研究[J]. 应用生态学报, 2002, **13**(6): 675-679.
- Lu P, Guo J X, Zhu L. Soil catalase activity of main plant communities in *Leymus chinensis* grassland in northeast China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, **13**(6): 675-679.
- [43] Yan J L, Quan G X, Ding C. Effects of the combined pollution of lead and cadmium on soil urease activity and nitrification[J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, **18**: 78-83.
- [44] 周涵君, 于晓娜, 秦焱鹤, 等. 施用生物炭对 Cd 污染土壤生物学特性及土壤呼吸速率的影响[J]. 中国烟草学报, 2017, **23**(6): 61-68.
- Zhou H J, Yu X N, Qin Y H, *et al.* Effect of biochar application on soil biological characteristics and soil respiration rate in Cd contaminated soil[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2017, **23**(6): 61-68.
- [45] Goldstein A H, Baertlein D A, McDaniel R G. Phosphate starvation inducible metabolism in *Lycopersicon esculentum*: I. excretion of acid phosphatase by tomato plants and suspension-cultured cells[J]. Plant Physiology, 1988, **87**(3): 711-715.

## CONTENTS

Analysis of Change Trend and Influencing Factors of PM <sub>2.5</sub> -O <sub>3</sub> Pollution in Tianjin from 2013 to 2020 .....	XIAO Zhi-mei, LI Ya-fei, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (4211)
Changes in Ozone Pollution Trend Characteristics and Sensitivity in Jinan from 2015 to 2020 .....	SUN Xiao-yan, SUN Jun, GUO Meng-meng, <i>et al.</i> (4220)
Analysis of O <sub>3</sub> Pollution Characteristics, Formation Sensitivity, and Transport Impact in Southern Nanjing .....	ZHENG Xin-mei, HU Kun, WANG Ming, <i>et al.</i> (4231)
Characteristics and Driving Factors of O <sub>3</sub> Pollution During 13 <sup>th</sup> Five-Year Period in Tianjin .....	LI Yuan, XIAO Zhi-mei, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (4241)
Response of PM <sub>2.5</sub> and O <sub>3</sub> to Emission Reductions in Nanjing Based on Random Forest Algorithm .....	SHANG Yong-jie, MAO Yu-hao, LIAO Hong, <i>et al.</i> (4250)
Quantification of Ozone Pollution Transport Based on Four-dimensional Flux Method in Foshan, China .....	WU Li-ping, MO Hai-hua, YANG Li-ting, <i>et al.</i> (4262)
Effects of Source Depletion on Vapor Intrusion Risk Assessment .....	ZHONG Mao-sheng, WANG Yang, JIANG Lin, <i>et al.</i> (4271)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Main Pollutant Fluxes in the Yangtze River Basin from 2017 to 2020 .....	GUO Chao-chen, LEI Kun, LI Xiao-guang, <i>et al.</i> (4279)
Spatial Variation Characteristics, Influencing Factors, and Sources of Hydrogeochemical of Surface Water and Groundwater in Mountainous Area of Hutuo River .....	KONG Xiao-le, CHANG Yu-ru, LIU Xia, <i>et al.</i> (4292)
Spatial Distribution, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Metal Elements in Karst Water in Southeastern Chongqing .....	XIE Hao, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (4304)
Mechanism of Salinization of Shallow Groundwater in Taocheng District, Hengshui City .....	HE Jin, ZHANG Huai-sheng, CAI Wu-tian, <i>et al.</i> (4314)
Assessment of Groundwater Contamination Risk in the Plain Area of Southern Turpan Basin .....	BAI Fan, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (4325)
Microbial Community Composition and Diversity in Metal Sulfide Mine Water Systems .....	DING Cong-cong, ZHU Xu-yan, ZHAO Xing-qing, <i>et al.</i> (4334)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Baiyangdian Lake Water and Sediments .....	CHENG Xin-yu, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (4344)
Analyzing the Pollution Sources and Mechanisms of Urban Rivers Based on Identifying the Molecular Signature of Dissolved Organic Matter .....	ZHU Yi, YE Jian-feng, SUN Xiao-nan, <i>et al.</i> (4353)
Occurrence and Fate of Steroid Hormones in Sewage Treatment Plants .....	LIU Yuan-yuan, FENG Hui, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4364)
Distribution, Source, and Ecological Risk Assessment of Persistent Organic Pollutants in Surface Sediments of Boao Coastal Waters .....	HAO Run-bo, FU Guo-wei, SONG Yan-wei, <i>et al.</i> (4374)
Content, Distribution, Source Analysis, and Risk Assessment of PAHs in Arable Soils of Taiyuan .....	WU Zhang-wei, DUAN Yong-hong, LIU Li-wen, <i>et al.</i> (4387)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District .....	GUO Zhi-juan, LIU Fei, ZHOU Ya-long, <i>et al.</i> (4397)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soils in Yellow River Cultural Park Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model .....	DUAN Hai-jing, MA Jia-yu, PENG Chao-yue, <i>et al.</i> (4406)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Surrounding Farmlands of Manganese Mining Area .....	YU Gao, CHEN Fen, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (4416)
Translocation, Accumulation, and Comprehensive Risk Assessment of Heavy Metals in Soil-Crop Systems in an Old Industrial City, Shizuishan, Ningxia, Northwest China .....	WANG Ying, DONG Ai-jun, YANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4429)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics (TCs) in Soil-Vegetable System with Soil Fertilized with Animal Manure .....	DING Dan, HUANG Xiao-yi, GU Jing-yi, <i>et al.</i> (4440)
Accumulation Pathway of Cd, Pb, and Zn in Chinese Cabbage under the Condition of Exogenous Pollution Superposition in High Geological Background Area .....	JIAN Huai-liang, LIU Hong-yan, MEI Xue, <i>et al.</i> (4448)
Effects of Combined Pollution of Microplastics and Lead on Maize Seed Germination and Growth .....	MA Gui, LIAO Cai-yun, ZHOU Yue, <i>et al.</i> (4458)
Application of Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Mulberry Stem Biochar Effects on Soil Arsenic Species and Rice Arsenic Content .....	RUAN Lin-qiao, LIANG Mei-na, DING Yan-mei, <i>et al.</i> (4468)
Remediation Effect and Mechanism of Biochar in Combination with Nitrogen Fertilizer on Cd-contaminated Paddy Soil .....	ZHANG Li, LI Ru-xia, HE Yu-lei, <i>et al.</i> (4479)
Effects of Combined Application of Different Nitrogen Fertilizers and Biochar on Cadmium Uptake by Pakchoi ( <i>Brassica chinensis</i> L.) in Cadmium Contaminated Soil .....	LI Ping, NIE Hao, LANG Man, <i>et al.</i> (4489)
Effect of Coconut Fiber Biochar and Its Nitrate Modification on Pb Passivation in Paddy Soils .....	HOU Zheng-wei, LI Jian-hong, LI Cai-sheng, <i>et al.</i> (4497)
Effects of Biochar Application on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Microplastic-contaminated Calcareous Soil .....	RAN Tai-shan, LONG Jian, LIAO Hong-kai, <i>et al.</i> (4507)
Effects of Modified Biochar-Supported Zero-Valent Iron on the Removal of Trichloroethylene and Responses of Microbial Community in Soil .....	LU Hai-nan, LI Peng, GUO Lin, <i>et al.</i> (4519)
Effects of Modified Distiller's Lees Biochar on Nutrients and Enzyme Activities in Purple Soil .....	YOU Le-lin, XIE Yong-hong, WANG Zi-fang, <i>et al.</i> (4530)
Biochar or Straw Substituting Chemical Fertilizer Increase the Risk of Phosphorus Loss in Subsurface Runoff in Sloping Farmland .....	LAI Jia-xin, DENG Hua, ZHU Hao-yu, <i>et al.</i> (4541)
Carbon Loss During Preparation and Aging of Sludge Livestock Manure Biochars .....	ZHANG Ying, ZHANG Chang-hao, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (4554)
Effect of Chemical Fertilizer and Manure Combined with Biochar on Denitrification Potential and Denitrifying Bacterial Community in Rhizosphere Soil .....	XIE Jun, WANG Zi-fang, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (4565)
Soil Bacterial Community Structure and Function Prediction of Millet/Peanut Intercropping Farmland in the Lower Yellow River .....	LIU Zhu, NAN Zhen-wu, LIN Song-ming, <i>et al.</i> (4575)
Effects of Microbial Fertilizer on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Saline Soil Under Brackish Water Irrigation .....	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (4585)
Remediation of Petroleum-contaminated Soil by Highly Efficient Oil-degrading Bacteria and Analysis of Its Enhancement Mechanism .....	YAO Zhen-xian, WANG Li-ping, LI Dan, <i>et al.</i> (4599)
Impacts of Land Use Intensification Level on Fluvo-aquic Cropland Soil Microbial Community Abundance and Necromass Accumulation in North China .....	LI Sheng-jun, SHENG Mei-jun, LI Gang, <i>et al.</i> (4611)
Pathway and Policy for China's Provincial Carbon Emission Peak .....	MIAO An-kang, YUAN Yue, WU Han, <i>et al.</i> (4623)
Carbon Offsetting Mechanism of China Province Based on Carbon Reduction Cost .....	ZHONG Shi-yu, ZHANG Xiao-min, WU Jia, <i>et al.</i> (4637)
Analysis on Change in Soil Organic Carbon Content of Farmland in Yangtze River Economic Belt Under Different Fertilizing Measures .....	LIU Xin-yu, LU Jiang, MENG Xuan, <i>et al.</i> (4647)
Multi-scenario Land Use Optimization and Carbon Storage Assessment in Northwest China .....	CHEN Ning, XIN Cun-lin, TANG Dao-bin, <i>et al.</i> (4655)
Analysis and Simulation of the Spatiotemporal Evolution of Habitat Quality and Carbon Storage in the Weibei Dry Plateau Region of Shaanxi .....	GU Zhen-wei, LIU Jing, CHEN Yi, <i>et al.</i> (4666)
Impact of Climate Warming on Paddy Soil Organic Carbon Change in the Sichuan Basin of China .....	LI Ai-wen, SONG Liang-ying, RAN Min, <i>et al.</i> (4679)
Stoichiometric Imbalance of Abandoned Grassland Under Precipitation Changes Regulate Soil Respiration .....	WANG Jia-yi, WANG Xing, WANG Yuan-zhuo, <i>et al.</i> (4689)
Effects of Water-salt Environment on Freshwater Wetland Soil C, N, and P Ecological Stoichiometric Characteristics in the Yellow River Estuary Wetland .....	QIN Ji-fa, ZHANG Jia-peng, SANG Luan, <i>et al.</i> (4698)
Spatial Distribution of Soil Heavy Metals and Regional Control Strategies in China at Province Level .....	SHI Hang-yuan, WANG Peng, ZHENG Jia-tong, <i>et al.</i> (4706)
Comprehensive Review on Environmental Biogeochemistry of Nonylphenol and Suggestions for the Management of Emerging Contaminants .....	HONG Ya-jun, FENG Cheng-lian, XU Da-yong, <i>et al.</i> (4717)
Research Progress on Distribution Characteristics and Formation Mechanisms of Microplastics in the Environment .....	ZHANG Long-fei, LIU Yu-huan, RUAN Rong-sheng, <i>et al.</i> (4728)
Review on the Long-term and Short-term Effects of Biochar Addition on Soil Greenhouse Gas Emissions .....	ZHOU Yong-chun, WU Liu-lin, LI Dan-yang, <i>et al.</i> (4742)
Iron-based Bimetallic Catalysts for Persulfate Activation to Remove Antibiotics in Water: A Review .....	WEI Jian, ZHANG Xin-yi, GUO Zhuang, <i>et al.</i> (4751)
Analysis of the Environmental Risk of Livestock Manure Pollution and Resource Treatment Technology .....	AN Jing, DING Zi-ming, GAO Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4764)