

目次

基于时间序列分解的京津冀区域PM<sub>2.5</sub>和O<sub>3</sub>空间分布特征 .....姚青,丁净,杨旭,蔡子颖,韩素芹 (2487)

基于随机森林的北京城区臭氧敏感性分析 .....周红,王鸣,柴文轩,赵昕 (2497)

基于随机森林模型的四川盆地臭氧污染预测 .....杨晓彤,康平,王安怡,臧增亮,刘浪 (2507)

海口市臭氧浓度统计预报模型的构建与效果评估 .....符传博,林建兴,唐家翔,丹利 (2516)

京津冀地区2015~2020年臭氧浓度时空分布特征及其健康效益评估 .....高冉,李琴,车飞,张艳平,祖永刚,刘芬 (2525)

2022年北京市城区PM<sub>2.5</sub>水溶性离子含量及其变化特征 .....陈圆圆,崔迪,赵泽熙,常森,景宽,沈秀娥,刘保献 (2537)

郑州市冬春季PM<sub>2.5</sub>中金属元素污染特征、来源及健康风险评估 .....陶杰,闫慧姣,徐艺斐,荆海涛 (2548)

淄博市供暖前后PM<sub>2.5</sub>中多环芳烃及其衍生物污染特征、来源及健康风险 .....孙港立,吴丽萍,徐勃,高玉宗,赵雪艳,姬亚芹,杨文 (2558)

西安市采暖季过渡期高时间分辨率细颗粒物组分特征及来源解析 .....李萌津,张勇,张倩,田杰,李丽,刘卉昆,冉伟康,王启元 (2571)

天津冬季两个典型污染过程高浓度无机气溶胶成因及来源分析 .....卢苗苗,韩素芹,刘可欣,唐晓,孔磊,丁净,樊文雁,王自发 (2581)

基于空间尺度效应的山东省PM<sub>2.5</sub>浓度时空变化及空间分异地理探测 .....徐勇,韦梦新,邹滨,郭振东,李沈鑫 (2596)

我国典型化工行业VOCs排放特征及其对臭氧生成潜势 .....武婷,崔焱文,肖成德,翟增秀,韩萌 (2613)

廊坊秋季大气污染过程中VOCs二次气溶胶生成潜势及来源分析 .....张敬巧,刘铮,丁文文,朱瑶,曹婷,凌德印,王淑兰,王宏亮 (2622)

景观格局对河流水质影响的尺度效应Meta分析 .....王玉仓,杜晶晶,张禹,吴昊,胡敏韵,陈丁江 (2631)

白洋淀夏季汛期入淀河流水体溶解性有机物的光谱特征及来源 .....孟佳靖,婁红,陈哲,周石磊,底怡玲,武辰彬,王晨光,张家丰,崔建升 (2640)

北京市丰台区永定河以东浅层地下水水化学演变规律及成因分析 .....胡昱欣,周瑞静,宋炜,杨全合,王鑫茹 (2651)

庐庐断裂带(安徽段)浅层地下水水化学特征、控制因素及水质评价 .....刘海,魏伟,宋阳,徐洁,管政亭,黄健敏,赵国红 (2665)

农药施用对兴凯湖水中农药残留的影响及其风险评价 .....王蔚青,徐雄,刘权震,林利华,吕婧,王东红 (2678)

黄河兰州段河岸带土壤中微生物与耐药基因的赋存特征 .....韦程宸,魏枫沂,夏慧,黄魁 (2686)

基于多源数据的巢湖蓝藻水华时空分布及驱动因素分析 .....金晓龙,邓学良,戴睿,徐倩倩,吴月,范裕祥 (2694)

再生水构建水环境中沉水植物附着细菌群落特征 .....贺赞,李雪梅,李宏权,魏琳琳,姜春晖,姜大伟,李魁晚 (2707)

水位波动和植被恢复对三峡水库消落带土壤原核微生物群落结构的交互影响 .....梅渝,黄平,王鹏,朱凯 (2715)

银川市典型湖泊沉积物细菌群落结构及其对重金属的响应关系 .....蒙俊杰,刘双羽,邱小琼,周瑞娟 (2727)

热水解时间对污泥厌氧消化系统微生物群落结构影响分析 .....张含,张涵,王佳伟,高金华,文洋,李相昆,任征然 (2741)

市政污水中吗啡来源辨析 .....邵雪婷,赵悦彤,蒋冰,裴伟,李彦莹,谭冬芹,王德高 (2748)

溱沔河流域生态环境动态遥感评价 .....李艳翠,袁金国,刘博涵,郭豪 (2757)

黄河流域生态系统服务价值时空演化及影响因素 .....王奕洪,洪学莹 (2767)

基于贝叶斯网络的生态系统服务权衡协同关系强度及其空间格局优化:以汾河流域为例 .....蔡进,危小建,江平,梁玉琦 (2780)

贵州高原典型喀斯特县域生境质量时空演变及定量归因 .....李月,冯霞,吴路华,罗光杰,罗红芬 (2793)

2000~2021年黄土高原生态分区NEP时空变化及其驱动因子 .....周怡婷,严俊霞,刘菊,王璞 (2806)

基于SSP-RCP情景的黄土高原土地变化模拟及草原碳储量 .....崔霞,董燕,张露尹,王荣耀 (2817)

京津冀城市群建设用地扩张多情景模拟及其对生态系统碳储量的影响 .....武爱彬,陈辅国,赵艳霞,秦彦杰,刘欣,郭小平 (2828)

西南岩溶区土地利用变化对团聚体稳定性及其有机碳的影响 .....江可,贾亚男,杨琰,陈坚淇,禹朴家 (2840)

不同土地利用方式下土壤有机质分子组成变化的整合分析 .....黄世威,赵一锴,朱馨雨,刘贺雷,刘姣姣,陈稍,陈佳永,张阿凤 (2848)

基于改进麻雀搜索算法优化BP神经网络的土壤有机质空间分布预测 .....胡志瑞,赵万伏,宋根先,王芳,林妍敏 (2859)

不同有机物料施用对菜地磷累积和转化的影响 .....孙凯,崔玉涛,李顺晋,魏冰丽,王媛,杨宏博,王孝忠,张伟 (2871)

集约化柑橘种植抑制土壤磷循环微生物活性 .....周连昊,曾全超,梅唐英泽,汪明霞,谭文峰 (2881)

控释掺混肥对麦玉米轮作体系作物产量和温室气体排放的影响 .....高玮,王学霞,谢建治,陈延华,倪小会,王甲辰,董艳芳,李子双,曹兵 (2891)

生物炭对黄绵土中NO<sub>3</sub>-N运移过程影响及模拟 .....白一茹,刘旭,张钰涵,张睿媛,马艳,王幼奇 (2905)

中国农田土壤重金属污染分析与评价 .....杨雳,白宗旭,薄文浩,林静,杨佩佳,陈涛 (2913)

城市土壤和地表灰尘重金属污染研究进展与展望 .....王晓雨,刘恩峰,杨祥梦,王碧莲,林锦阔,颜梦霞,毕世杰 (2926)

场地重金属污染土壤固化及MICP技术研究进展 .....陈玥如,高文艳,陈虹任,薛生国,吴川 (2939)

黄河流域山东段近河道煤矿区土壤重金属污染特征及源解析 .....戴文婷,张晖,吴霞,钟鸣,段桂兰,董霖红,张培培,樊洪明 (2952)

拒马河流域河流沉积物与土壤重金属含量及风险评价 .....韩双宝,袁磊,张秋霞,郑焰,李甫成 (2962)

银川市黄河滩区土壤重金属污染特征、生态风险评估及来源解析 .....于路加,马海军,王翠平 (2971)

基于源导向和蒙特卡罗模型的广东省某城市土壤重金属健康风险评估 .....陈莲,邹子航,张培珍,王雨茜,王振江,林森,唐翠明,罗国庆,钟建武,李智毅,王圆 (2983)

西南典型碳酸盐岩高地地质背景区农田重金属化学形态、影响因素及回归模型 .....唐瑞玲,徐进力,刘彬,杜雪苗,顾雪,于林松,毕婧 (2995)

贵州省水田土壤-水稻Hg含量特征与安全种植区划 .....韦美溜,周浪,黄燕玲,庞瑞,王佛鹏,宋波 (3005)

柠檬酸辅助甜高粱对南方典型母质土壤的镉修复效应 .....刘梦宇,罗绪锋,辜娇峰,易轩韬,周航,曾鹏,廖柏寒 (3016)

改性酒糟生物炭对紫色土壤镉形态及水稻吸收镉的影响 .....肖乃川,王子芳,杨文娜,谢永红,代文才,高明 (3027)

生物炭对四环素和铜复合污染土壤生菜生长及污染物累积的影响 .....郑晨格,裴欢欢,张亚珊,李嘉欣,刘奋武,乔星星,秦俊梅 (3037)

基于Meta分析的蚯蚓堆肥对堆肥质量和重金属的影响效应 .....姜继韶,侯睿,崔慧林,闫广轩,刘栋 (3047)

微塑料对土壤N<sub>2</sub>O排放及氮素转化的影响研究进展 .....刘一戈,杨安琪,陈舒欣,牛奕奕,卢瑛,李博 (3059)

土地利用对洱海罗时江小流域土壤微塑料污染的影响 .....戴柳云,侯磊,王化,符立松,王艳霞,李晓琳,王万宾,梁启斌 (3069)

养殖海湾淤泥质海岸沉积物微塑料污染特征 .....宋可心,贺金成,李昌文,解思琦,刘宝莹,黄伟,冯志华 (3078)

聚乙烯微塑料对盐渍化土壤微生物群落的影响 .....王志超,李哲,李嘉辰,屈忠义,胡文煊,李卫平 (3088)

鄱阳湖候鸟栖息地微塑料表面细菌群落结构特征与生态风险预测 .....俞锦丽,赵俊凯,罗思琦,景文慧,杨启武,刘淑丽 (3098)

粤闽浙沿海重点城市道路交通节能减排路径 .....徐艺诺,翁大维,王硕,胡喜生,王占永,张园园,张兰怡 (3107)

电动重卡替代柴油重卡的全生命周期碳减排效益分析 .....徐圆圆,龚德鸿,黄正光,杨浪 (3119)

# 改性酒糟生物炭对紫色土壤镉形态及水稻吸收镉的影响

肖乃川<sup>1</sup>, 王子芳<sup>1</sup>, 杨文娜<sup>1</sup>, 谢永红<sup>2</sup>, 代文才<sup>1</sup>, 高明<sup>1\*</sup>

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

**摘要:** 生物炭及改性生物炭已被广泛应用于重金属污染农田土壤修复领域. 为探寻经济有效的镉(Cd)污染酸性紫色土壤修复改良材料, 将酒糟制成酒糟生物炭(DGBC), 并用纳米二氧化钛(Nano-TiO<sub>2</sub>)对其进行改性, 制得两种改性酒糟生物炭 TiO<sub>2</sub>/DGBC 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC, 采用水稻盆栽试验研究不同生物炭和不同施用量(1%、3%、5%)处理对土壤理化性质、养分含量、Cd 赋存形态与生物有效性、水稻生长与 Cd 富集的影响. 结果表明: ①施用 DGBC 显著提高了酸性紫色土 pH、CEC 和养分含量, 且 TiO<sub>2</sub>/DGBC 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 效果更好. ②DGBC 和改性 DGBC 使土壤 Cd 形态由可溶态向难溶态转变, 残渣态 Cd 相较对照增加了 1.22% ~ 18.46%. 土壤 Cd 生物有效性显著降低, DGBC、TiO<sub>2</sub>/DGBC 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 分别使有效态 Cd 降低 11.81% ~ 23.67%、7.64% ~ 43.85% 和 19.75% ~ 55.82%. ③施用 DGBC 和改性 DGBC 提高了水稻产量, DGBC、TiO<sub>2</sub>/DGBC 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 在 3% 添加量时水稻产量最高, 分别为 30.60、37.85 和 39.10 g·pot<sup>-1</sup>, 是对照的 1.13、1.40 和 1.44 倍. 水稻各部位 Cd 含量显著降低, 施用 3 种生物炭时水稻籽粒 ω(Cd) 分别为 0.24 ~ 0.30、0.16 ~ 0.26 和 0.14 ~ 0.24 mg·kg<sup>-1</sup>, TiO<sub>2</sub>/DGBC 在 5%、Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 在 3% 和 5% 添加量时, 水稻籽粒 ω(Cd) 低于 0.2 mg·kg<sup>-1</sup>, 符合国家食品中污染物限量标准(GB 2762-2022). 总体来看, Nano-TiO<sub>2</sub> 改性 DGBC 通过自身的吸附作用和影响土壤 Cd 形态分布有效降低了土壤 Cd 生物有效性, 从而降低了水稻对 Cd 的吸收, 同时促进了水稻生长, 提高水稻产量. 是一种具有潜在应用前景的 Cd 污染土壤修复改良材料. 研究结果可以为 Cd 污染酸性紫色土农田修复和农业安全生产提供科学依据.

**关键词:** 镉(Cd)污染; 紫色土; 改性酒糟生物炭; 土壤-水稻系统; 镉积累

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)05-3027-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202306216

## Effects of Modified Distillers' Grains Biochar on Cadmium Forms in Purple Soil and Cadmium Uptake by Rice

XIAO Nai-chuan<sup>1</sup>, WANG Zi-fang<sup>1</sup>, YANG Wen-na<sup>1</sup>, XIE Yong-hong<sup>2</sup>, DAI Wen-cai<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:** Biochar and modified biochar have been widely used as remediation materials in heavy metal-contaminated agricultural soils. In order to explore economical and effective materials for the remediation of cadmium (Cd)-contaminated acidic purple soil, distillers' grains were converted into distillers' grains biochar (DGBC) and modified using nano-titanium dioxide (Nano-TiO<sub>2</sub>) to produce two types of modified DGBCs: TiO<sub>2</sub>/DGBC and Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC. A rice pot experiment was used to investigate the effects of different biochar types and application rates (1%, 3%, and 5%) on soil properties, nutrient content, Cd bioavailability, Cd forms, rice growth, and Cd accumulation. The results showed that: ① DGBC application significantly increased soil pH, cation exchange capacity (CEC), and nutrient content, with TiO<sub>2</sub>/DGBC and Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC exhibiting better effects. ② DGBC and modified DGBCs transformed Cd from soluble to insoluble forms, increasing residual Cd by 1.22% to 18.46% compared to that in the control. Cd bioavailability in soil decreased significantly, with available cadmium being reduced by 11.81% to 23.67% for DGBC, 7.64% to 43.85% for TiO<sub>2</sub>/DGBC, and 19.75% to 55.82% for Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC. ③ DGBC and modified DGBCs increased rice grain yield, with the highest yields observed at a 3% application rate: 30.60 g·pot<sup>-1</sup> for DGBC, 37.85 g·pot<sup>-1</sup> for TiO<sub>2</sub>/DGBC, and 39.10 g·pot<sup>-1</sup> for Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC, representing 1.13, 1.40, and 1.44 times the control yield, respectively. Cd content in rice was significantly reduced, with grain Cd content ranging from 0.24 to 0.30 mg·kg<sup>-1</sup> for DGBC, 0.16 to 0.26 mg·kg<sup>-1</sup> for TiO<sub>2</sub>/DGBC, and 0.14 to 0.24 mg·kg<sup>-1</sup> for Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC. Notably, Cd content in rice grains fell below the food safety limit of 0.2 mg·kg<sup>-1</sup> (GB2762-2022) at 5% for TiO<sub>2</sub>/DGBC and 3% and 5% for Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC. In conclusion, Nano-TiO<sub>2</sub> modified DGBC effectively reduced the bioavailability of soil Cd through its own adsorption and influence on soil Cd forms distribution, thus reducing the absorption of Cd by rice and simultaneously promoting rice growth and improving rice yield. It is a type of Cd-contaminated soil remediation material with a potential application prospect. The results can provide scientific basis for farmland restoration and agricultural safety production of Cd-contaminated acidic purple soil.

**Key words:** cadmium(Cd) contamination; purple soil; modified distillers' grains biochar; soil-rice system; cadmium accumulation

农田土壤重金属污染阻碍了我国农业发展, 尤其是重金属镉(Cd)污染<sup>[1]</sup>. 在我国受污染的农田土壤中, 重金属和类金属污染的土壤占据了 82.4%, 其中, 镉的点位超标率最高, 高达 7%<sup>[2]</sup>. 镉暴露会对人体健康造成危害, 而膳食则是主要的暴露途径之一<sup>[3,4]</sup>. 水稻是中国第一大粮食作物, 同时也是易富

集 Cd 的一类作物, 生长在 Cd 污染土壤上的水稻会

收稿日期: 2023-06-27; 修订日期: 2023-07-28

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: 肖乃川(1996~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染修复, E-mail: 1193019140@qq.com

\* 通信作者, E-mail: gaoming@swu.edu.cn

吸收土壤中的Cd并通过食物链进入人体,对人体造成不可逆的毒害作用,甚至产生致癌风险<sup>[5,6]</sup>.紫色土是我国重要的土壤资源,主要分布在我国西南地区.由于紫色土分布区耕地质量低,基础条件落后,粮食产量与安全问题形式严峻<sup>[7]</sup>.近年来,随着人类活动加剧,工业排放增加,直接导致我国西南紫色土农业区土壤重金属污染加剧,其中Cd污染尤为突出<sup>[8,9]</sup>.因此,开展Cd污染紫色土农田修复技术研究对保障我国西南地区农产品安全与区域经济发展具有重要的实践意义.

已有多种修复方法被应用于Cd污染土壤<sup>[10,11]</sup>.生物炭是一种在高温厌氧条件下热解碳质生物质得到的新型改良修复材料<sup>[12]</sup>,由于其独特的表面特性和化学性质,目前已广泛用于农田土壤污染修复与改良<sup>[13]</sup>.在Cd污染农田中施用生物炭可以有效减少Cd的生物有效性,降低作物中的Cd含量,并促进作物生长<sup>[14,15]</sup>.酒糟是酿酒过程中产生的副产品,通常在发酵后就地堆放,由于其高含水率,容易发生变质导致环境污染<sup>[16,17]</sup>.然而,干燥的酒糟具有良好的纤维结构,是一种易于获取的优质生物炭原料<sup>[18]</sup>.将废弃酒糟制备成生物炭可以减少污染风险,同时促进废弃资源循环利用,具有双重的经济和环境效益.通过对生物炭进行改性可以增强其特定的功能和应用前景<sup>[19]</sup>,例如铁改性生物炭,被认为是一种有效的Cd污染土壤修复改良材料,在降低镉有效性上比常规生物炭更有效<sup>[20,21]</sup>.近年来,纳米材料(如纳米二氧化钛, Nano-TiO<sub>2</sub>)在环境污染物处理中的应用引起了广泛关注,并成为污染修复研究的热点<sup>[22]</sup>.有研究发现 Nano-TiO<sub>2</sub>作为废水处理剂可以有效缓解Cd对竹子生长的负面影响<sup>[23]</sup>.将 Nano-TiO<sub>2</sub>施用在叶片上可以显著降低豇豆对Cd的吸收<sup>[24]</sup>.然而,大多数相关的研究集中在水体Cd污染,或直接将 Nano-TiO<sub>2</sub>颗粒用作修复改良剂,对于 Nano-TiO<sub>2</sub>改

性生物炭用于Cd污染土壤的研究较少.

本文将酒糟制备成生物炭,并将 Nano-TiO<sub>2</sub>负载到酒糟生物炭上进行改性,采用盆栽试验,以水稻为研究对象,探究酒糟生物炭及改性酒糟生物炭对Cd污染紫色土理化性质、养分含量、Cd赋存形态及生物有效性、水稻Cd富集及水稻生长的影响,以期为西南Cd污染紫色土耕地安全利用和当地农业发展提供科学依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试材料

供试土壤采集自重庆市江津区慈云镇,属于沙溪庙组母质发育的灰棕紫泥土.采集0~20 cm深度土层的土壤,放置阴凉处自然风干后去除杂质,过2 mm筛后用于盆栽试验.供试土壤基本理化性质为:pH 4.45,阳离子交换量(CEC)32.68 cmol·kg<sup>-1</sup>, $\omega$ [有机质(OM)] 15.19 g·kg<sup>-1</sup>, $\omega$ [全氮(TN)] 1.02 g·kg<sup>-1</sup>, $\omega$ [全磷(TP)] 0.68 g·kg<sup>-1</sup>, $\omega$ [全钾(TK)] 7.90 g·kg<sup>-1</sup>, $\omega$ [碱解氮(AN)] 184.83 mg·kg<sup>-1</sup>, $\omega$ [有效磷(AP)] 1.60 mg·kg<sup>-1</sup>, $\omega$ [速效钾(AK)] 432.69 mg·kg<sup>-1</sup>, $\omega$ (全Cd) 0.53 mg·kg<sup>-1</sup>,约为酸性农用土壤(pH<5.5)Cd污染风险筛选值(0.3 mg·kg<sup>-1</sup>)的1.8倍,属于轻中度Cd污染的安全利用类土壤, $\omega$ (有效态Cd)为0.33 mg·kg<sup>-1</sup>.供试水稻品种为神九优28号,属一季中稻种植品种.试验地点为西南大学紫色土地(106.41°E, 29.81°N),属亚热带季风性湿润气候,年平均气温为18℃,年平均降雨量为1 086.6 mm,年日照时间约为1 276 h.

以重庆江小白酒厂的酒糟为原料,在500~600℃下厌氧燃烧制成酒糟生物炭(DGBC),参考课题组前期研究所用方法对DGBC进行改性,制得TiO<sub>2</sub>/DGBC和Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC<sup>[25]</sup>.DGBC、TiO<sub>2</sub>/DGBC和Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC基本性质见表1.

表1 DGBC、TiO<sub>2</sub>/DGBC和Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC基本性质

Table 1 Basic physicochemical properties of DGBC, TiO<sub>2</sub>/DGBC, and Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC

生物炭	pH	电导率(EC) /mS·cm <sup>-1</sup>	$\omega$ (灰分) /%	CEC /cmol·kg <sup>-1</sup>	$\omega$ (全氮) /g·kg <sup>-1</sup>	$\omega$ (全磷) /g·kg <sup>-1</sup>	$\omega$ (全钾) /g·kg <sup>-1</sup>
DGBC	9.0	0.303	30.5	10.2	11.2	5.39	37.8
TiO <sub>2</sub> /DGBC	9.2	0.921	42.9	24.5	12.2	5.46	38.3
Fe-TiO <sub>2</sub> /DGBC	9.1	0.852	42.9	25.0	14.9	5.50	39.3

### 1.2 试验设计

本研究采用盆栽试验,盆栽容器为聚氯乙烯塑料花盆(高26.5 cm,直径29.5 cm),加入8 kg供试土壤,施入3.2 g尿素,1.184 g过磷酸钙和1.644 g氯化钾作为基肥,同时分别添加3种酒糟生物炭,添加量分别为1%、3%和5%(生物炭/土壤),将土、酒

糟生物炭、基肥混合均匀,向每个处理中加入足够的去离子水使水淹没土壤表面1~2 cm.每个处理3个平行,包括空白在内共10个处理,共30盆.之后移栽长势一致且无病虫害的水稻幼苗(约30日龄),每盆2穴,每穴2株,各处理随机摆放.在水稻的整个生育期,对水稻进行不间断浇水,使得土面上保

持有 3cm 左右的水层. 水稻生长期共追肥 2 次, 分别于水稻分蘖前期每盆施加尿素 0.8 g, 幼穗分化期每盆施加尿素 0.8 g 和氯化钾 0.832 g. 整个生长期其他管理与田间一致, 不施用农药或杀虫剂. 于水稻成熟收获后(移栽后 113 d)采集土样, 同时对水稻植株进行破坏性采样.

### 1.2.1 土壤样品处理与测定

土壤样品在阴凉处自然风干后在洁净的牛皮纸上研磨, 保存在密封塑料袋中待进一步分析. 土壤有机质(OM)采用重铬酸钾法测定; CEC 采用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定; pH 采用电位法测定; TN 采用凯氏定氮法测定; TP 采用钼锑抗比色法测定; TK 和 AK 采用火焰光度法测定; AN 采用碱解扩散法测定; AP 采用  $\text{NaHCO}_3$  法测定; 土壤 Cd 形态分级采用 BCR 四步连续提取法测定<sup>[26]</sup>; 土壤 Cd 生物有效态采用美国环保署推荐的毒性浸出方法(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)浸提, 用原子吸收分光光度法测定<sup>[27]</sup>.

### 1.2.2 植物样品处理与测定

水稻成熟后, 将每盆水稻样品全部连根拔起并混合, 测定株高后将根、秸秆与籽粒分离, 用自来水洗净后再用去离子水冲洗, 吸水纸吸干表面水分后称重得到鲜重, 于 105℃ 杀青 2 h 后在 70℃ 烘干至恒重, 秸秆称重得干重, 水稻籽粒经烘干至恒重, 称重计算产量, 然后将籽粒去壳, 分为根系、秸秆、稻壳和籽粒. 根系和秸秆样品用不锈钢粉碎机粉碎, 稻壳和籽粒样品用玛瑙研钵磨成粉末状, 过 0.15 mm 尼龙筛并分别装入密封袋保存以便进一步分析. 所有植物样品使用硝酸-高氯酸(5:1)消解体系消解, 之后使用原子吸收分光光度计测定 Cd

含量.

### 1.2.3 生物炭材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM, 德国卡尔蔡司 ZEISS Gemini 300 型)分析生物炭表面形貌特征, 放大倍数为 20 000 倍; 采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国赛默飞世尔科技 Nicolet iS5 型)分析生物炭表面功能基团, 扫描范围为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ ; 采用高性能 BET 比表面积分析仪(美国 Micromeritics 公司 ASAP24603.01 型)测定生物炭 BET 比表面积、总孔容、平均孔径和微孔容积.

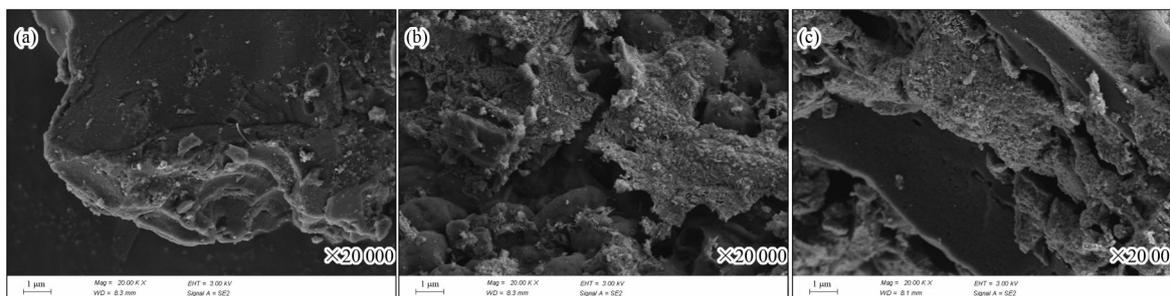
### 1.3 数据处理

采用 Office 2016、SPSS 23.0 和 Origin 2021 软件进行数据分析与绘图. 采用 Duncan 新复极差法进行显著性分析; 采用 Two-way ANOVA 分析生物炭种类、添加量及其交互作用对土壤性质、水稻生长和 Cd 积累的影响; 采用 Pearson 系数法对土壤性质、水稻生长和 Cd 积累进行相关性分析.

## 2 结果与分析

### 2.1 酒糟生物炭及改性酒糟生物炭的表征

DGBC、 $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  的电镜扫描图如图 1 所示, DGBC 和改性 DGBC 均呈块状结构, 就观察到的形貌结构而言, DGBC 的表面相对平滑和整齐, 孔结构不明显, 使得该材料的比表面积等远小于另外两种改性生物炭. 而  $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  的形貌则相对粗糙, 比 DGBC 更杂乱无章, 孔结构也更丰富, 表面均负载了大量形状不规则的颗粒, 这使得改性 DGBC 具有更多潜在的活性吸附位点<sup>[28]</sup>. 同时笔者推测, 以上附着的小颗粒物即是其负载的钛或铁的纳米级化合物.



(a) DGBC; (b)  $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$ ; (c)  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$

图 1 DGBC、 $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of DGBC,  $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$ , and  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$

FTIR 分析结果如图 2 所示, 从中可见, 3 种材料均在 3 436  $\text{cm}^{-1}$  处出现宽而强的峰, 为 O—H 键的伸缩振动峰. 在 1 622  $\text{cm}^{-1}$  附近, 两种材料中均发现了 H—O—H 的弯曲振动<sup>[29]</sup>.  $\text{TiO}_2$  (880.55  $\text{cm}^{-1}$ ) 的最大吸收峰也出现在  $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  上, 说

明纳米  $\text{TiO}_2$  已成功地负载在 DGBC 上. 在波数大约 550 ~ 800  $\text{cm}^{-1}$  之间的特征可能是由 Ti—O—Ti 的特征峰所形成的<sup>[30]</sup>. 在  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  的红外图谱中可以看到, 在 539  $\text{cm}^{-1}$  出现特征峰, 该特征峰为 Fe—O 特征吸收峰, 该铁氧化物为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

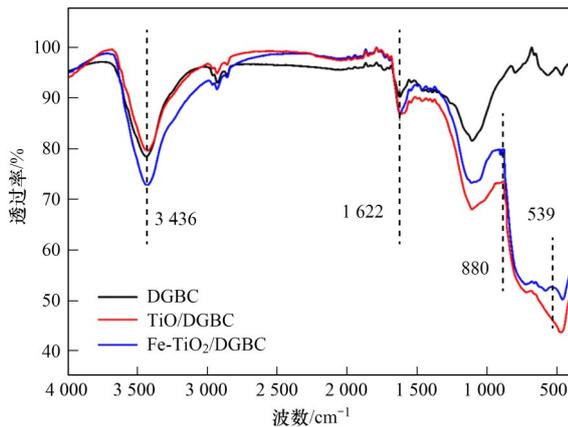


图2 DGBC、TiO<sub>2</sub>/DGBC 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of DGBC, TiO<sub>2</sub>/DGBC, and Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC

比表面积是衡量吸附材料的重要参数, 3种材料的 BET 比表面积、总孔容、平均孔径和微孔容积结

表2 DGBC、TiO<sub>2</sub>/DGBC 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 的比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure parameters of DGBC, TiO<sub>2</sub>/DGBC, and Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC

生物炭	比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	总孔容/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	平均孔径/nm	微孔容积/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>
DGBC	42.050 1	0.022 4	2.133 0	0.013 474
TiO <sub>2</sub> /DGBC	201.094 8	0.219 9	4.373 6	0.056 367
Fe-TiO <sub>2</sub> /DGBC	209.491 4	0.153 8	2.937 1	0.061 845

## 2.2 酒糟生物炭及改性酒糟生物炭对土壤基础理化性质的影响

不同处理对土壤基础理化性质的影响如表3所示. 生物炭类型及添加量均对土壤 pH 存在显著影响 ( $P < 0.01$ ), 并且两者对土壤 pH 的影响存在交互作用. 与对照相比, 施用 DGBC 及改性 DGBC 显著提高了土壤 pH 值, 且随着添加量的增加土壤 pH 显著升高 ( $P < 0.05$ ). 同一添加量下不同生物炭的土壤 pH 表现为: DGBC < TiO<sub>2</sub>/DGBC < Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC, 在 5%

果如表2所示. DGBC 经改性后, BET 比表面积显著增加, TiO<sub>2</sub>/DGBC 的 BET 比表面积相较于 DGBC 从 42.050 1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 增加到 201.094 8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 增加约 4 倍, Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 的 BET 比表面积与 TiO<sub>2</sub>/DGBC 相差不大, 为 209.491 4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. DGBC 的总孔容为 0.022 4 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 而 TiO<sub>2</sub>/DGBC 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 的总孔容分别为 0.219 9 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> 和 0.153 8 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 改性增加了 DGBC 的孔容. TiO<sub>2</sub>/DGBC 的平均孔径较 DGBC 的增加较多, 增幅达 105%, Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 的平均孔径较 DGBC 的增加较少, 增幅为 38%. 两种改性 DGBC 的微孔容积较未改性前也得到明显提高. 总之, 两种改性 DGBC 的 BET 比表面积、总孔容、平均孔径以及微孔容积相较于未改性的均得到提高, 从而增加了表面的吸附位点, 利于提高材料的吸附能力.

添加量时, 添加 DGBC、TiO<sub>2</sub>/DGBC 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 的土壤 pH 分别为 7.4、7.8 和 8.0, 相较对照分别增加了 1.7、2.1 和 2.3 个 pH 单位. 生物炭类型及添加量对土壤 CEC 同样有显著影响 ( $P < 0.05$ ), 但两者并无交互作用. 与对照相比, 在 5% 添加量下不同生物炭分别使 CEC 增加了 13.47%、19.20% 和 21.38%, 其中 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 使土壤 CEC 增加最大, 达到 12.06 cmol·kg<sup>-1</sup>. 不同处理土壤 OM 相较对照均有所增加, 但处理间差异不大.

表3 不同处理对土壤 pH、CEC 和 OM 的影响<sup>1)</sup>

Table 3 Effects of different treatments on soil pH, CEC, and OM

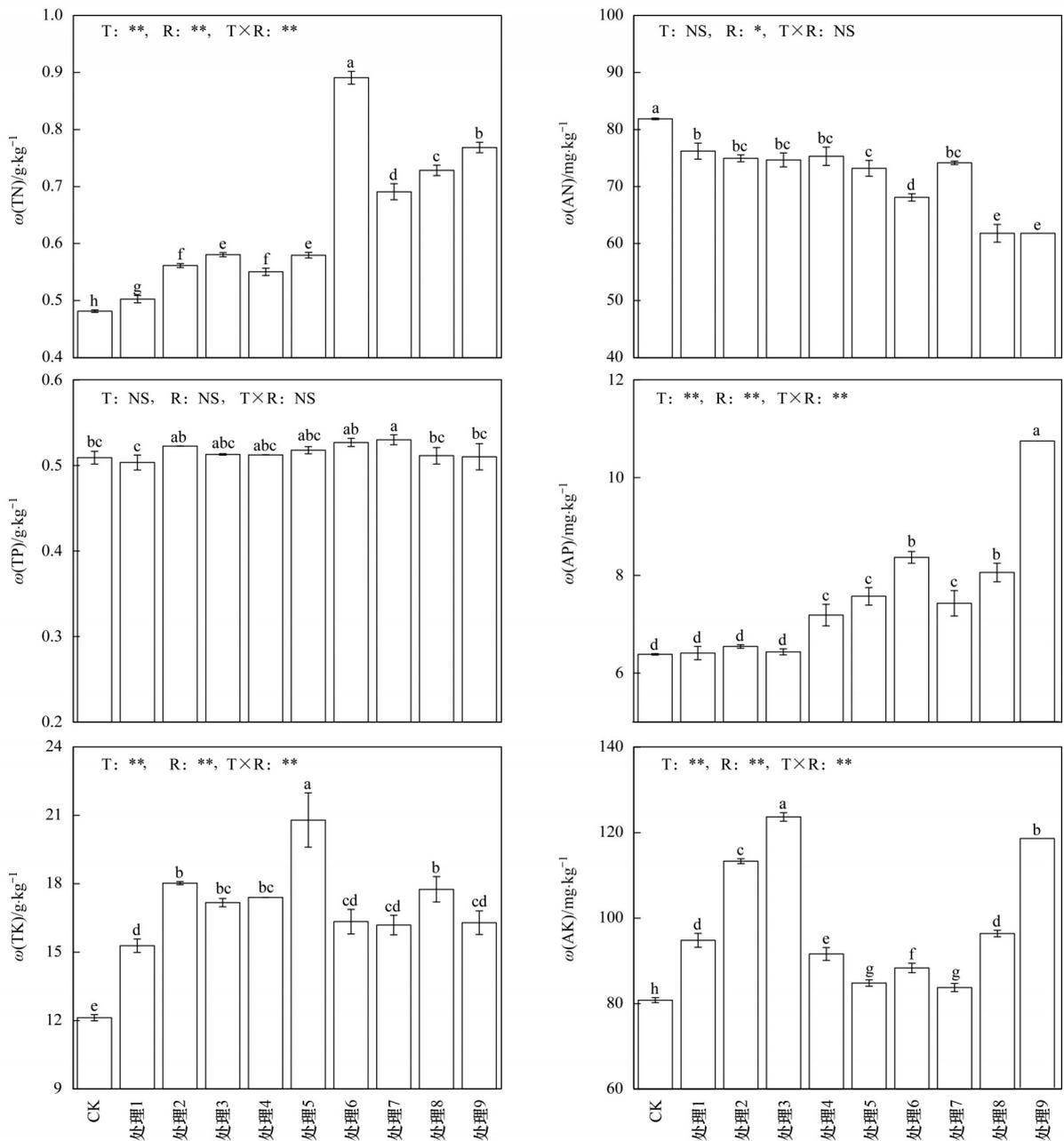
生物炭	添加量/%	pH	CEC /cmol·kg <sup>-1</sup>	ω(OM) /g·kg <sup>-1</sup>
CK		5.7 ± 0.028h	9.94 ± 1.29c	17.42 ± 1.28a
DGBC	1	6.7 ± 0.042g	10.20 ± 0.27bc	18.40 ± 0.55a
	3	7.1 ± 0.070f	11.00 ± 0.25abc	18.14 ± 0.11a
	5	7.4 ± 0.007d	11.28 ± 0.24abc	18.28 ± 0.19a
TiO <sub>2</sub> /DGBC	1	7.2 ± 0.007e	11.51 ± 0.65abc	18.61 ± 0.45a
	3	7.8 ± 0.007c	11.75 ± 1.05ab	18.10 ± 0.23a
	5	7.8 ± 0.007c	11.85 ± 0.07a	17.66 ± 0.33a
Fe-TiO <sub>2</sub> /DGBC	1	7.8 ± 0.007c	10.61 ± 0.19abc	17.55 ± 0.32a
	3	7.9 ± 0.014b	11.85 ± 0.98a	17.95 ± 0.02a
	5	8.0 ± 0.042a	12.06 ± 0.06a	17.75 ± 0.14a
双因素方差分析	T	**	*	*
	R	**	*	NS
	T×R	**	NS	NS

1) 不同小写字母表示差异显著 ( $P < 0.05$ ); 双因素方差分析结果中, T 表示生物炭类型, R 表示添加量, T×R 表示生物炭类型和添加量的相互效应; NS 表示差异不显著, \* 表示  $P < 0.05$ , \*\* 表示  $P < 0.01$ , 下同

2.3 酒糟生物炭及改性酒糟生物炭对土壤养分含量的影响

不同处理对土壤养分的影响如图3所示.生物炭类型及添加量均对土壤TN含量存在显著影响( $P < 0.01$ ),并且两者对土壤TN含量的影响存在交互作用.与对照相比,施用DGBC及改性DGBC显著提高了土壤TN含量,且随着添加量的增加TN含量显著升高( $P < 0.05$ ).相反,所有处理的AN含量均显著低于对照( $P < 0.05$ ),且随着生物炭添加量的增加AN含量降低.不同处理下TP含量总体变化不大.生物炭类型及添加量对土壤AP含量存在显著影响( $P <$

0.01),且两者对土壤AP含量的影响存在交互作用.与对照相比,两种改性DGBC显著增加了土壤AP含量,且随着添加量的增加AP含量显著升高,但DGBC对土壤AP含量无显著影响( $P < 0.05$ ).生物炭类型及添加量对土壤TK和AK含量均存在显著影响( $P < 0.01$ ),且两者存在交互作用.与对照相比,施用DGBC和改性DGBC增加了土壤TK和AK含量,3种添加量下改性DGBC对土壤TK含量的增幅均大于DGBC.对土壤AK来说则出现相反的情况,即添加DGBC的土壤AK含量比添加改性DGBC增加得多,尤其在DGBC添加量为5%时,土壤AK含量相对对



处理1~处理9依次表示添加量为1%、3%和5%的DGBC、TiO<sub>2</sub>/DGBC和Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC,不同小写字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ );双因素方差分析结果中,T表示生物炭类型,R表示添加量,T×R表示生物炭类型和添加量的相互效应;NS表示差异不显著;\*表示 $P < 0.05$ ;\*\*表示 $P < 0.01$

图3 不同处理对土壤养分含量的影响

Fig. 3 Effects of different treatments on soil nutrient content

照增加了  $117.76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 增幅达 28.37%.

#### 2.4 酒糟生物炭及改性酒糟生物炭对土壤 Cd 形态及生物有效性的影响

采用 BCR 四步连续提取法分析了土壤中 Cd 的赋存形态, 将土壤 Cd 分为弱酸提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4). 不同处理对土壤 Cd 形态分布如图 4 所示. F1 比例随  $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  添加量的增加而降低. 在相同添加量时, F1 比例依次为:  $\text{DGBC} > \text{TiO}_2/\text{DGBC} > \text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$ , 说明两种改性 DGBC 对 F1 降低作用强于 DGBC. F2、F3 与 F1 表现出相似的变化趋势, DGBC 和改性 DGBC 的施入降低了其占比, 且比例随着添加量的增加而减少. 残渣态则呈现相反的趋势, 施用 DGBC、 $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  时 F4 的占比分别为 52.80% ~ 54.82%、55.47% ~ 59.23% 和 56.78% ~ 63.97%, 相较于对照分别增加了 1.22% ~ 4.86%、5.97% ~ 11.94% 和 8.14% ~ 18.46%.

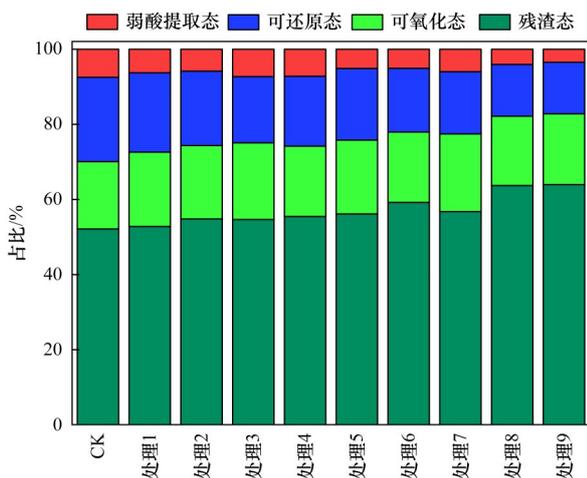


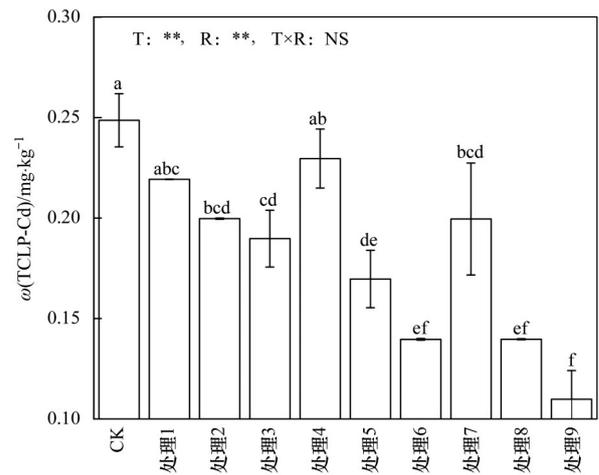
图 4 不同处理土壤 Cd 的形态分布

Fig. 4 Distribution of Cd in soil of different treatments

不同处理下的土壤 Cd 生物有效性如图 5 所示. 生物炭类型及添加量均对土壤 TCLP-Cd 含量存在显著影响 ( $P < 0.01$ ), 土壤 TCLP-Cd 含量随 DGBC 和改性 DGBC 添加量增加而递减, DGBC、 $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  分别使土壤 TCLP-Cd 含量降低 11.81% ~ 23.67%、7.64% ~ 43.85% 和 19.75% ~ 55.82%, 且在 3% 和 5% 添加量下, 土壤 TCLP-Cd 含量均表现为:  $\text{DGBC} > \text{TiO}_2/\text{DGBC} > \text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$ , 在 3% 添加量时, TCLP-Cd 分别  $0.199$ 、 $0.169$  和  $0.139 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 在 5% 添加量时含量分别为  $0.189$ 、 $0.139$  和  $0.109 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 与 DGBC 相比, 两种改性 DGBC 显著降低了土壤中的 TCLP-Cd 含量 ( $P < 0.05$ ).

#### 2.5 酒糟生物炭及改性酒糟生物炭对水稻生长及植株 Cd 含量的影响

不同处理下对水稻生长的影响如表 4 所示. 与对



处理 1 ~ 处理 9 依次表示添加量为 1%、3% 和 5% 的 DGBC、 $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$ , 不同小写字母表示处理间差异显著 ( $P < 0.05$ ); 双因素方差分析结果中, T 表示生物炭类型, R 表示添加量, T×R 表示生物炭类型和添加量的相互效应; NS 表示差异不显著; \*\* 表示  $P < 0.01$

图 5 不同处理对土壤 Cd 有效态的影响

Fig. 5 Effects of different treatments on the bioavailability of soil Cd

照相比, DGBC 和改性 DGBC 显著提高了水稻株高 ( $P < 0.05$ ), DGBC、 $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  分别使水稻株高增加 1.87% ~ 14.52%、8.15% ~ 17.59% 和 7.93% ~ 20.88%. 对秸秆干重而言, 生物炭类型和添加量均对秸秆干重存在显著影响 ( $P < 0.01$ ), 并且两者对秸秆干重的影响存在交互作用. 添加 DGBC 和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  的水稻秸秆干重随添加量的增加而增加, 在 5% 添加量下分别为  $20.2 \text{ g}\cdot\text{pot}^{-1}$  和  $25.5 \text{ g}\cdot\text{pot}^{-1}$ , 增幅为 24.22% 和 56.62%,  $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  处理的秸秆干重则在 3% 添加量下达到最大, 为  $21.7 \text{ g}\cdot\text{pot}^{-1}$ , 增幅为 33.51%. 生物炭类型和添加量均对水稻籽粒产量存在显著影响 ( $P < 0.01$ ). 不同处理水稻籽粒产量相较于对照均有增加, 且随着添加量的增加水稻籽粒产量呈现先增加后降低的趋势, DGBC、 $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  在 3% 添加量下水稻籽粒产量分别为  $30.60$ 、 $37.85$  和  $39.10 \text{ g}\cdot\text{pot}^{-1}$ , 分别是对照的 1.13、1.40 和 1.44 倍. 两种改性 DGBC 对水稻生长比未改性 DGBC 更有益.

添加生物炭后, 水稻各部位 Cd 含量显著降低 (表 5,  $P < 0.05$ ). 生物炭类型对水稻根部 Cd 含量存在显著影响 ( $P < 0.01$ ), DGBC、 $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  和  $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  使水稻根 Cd 含量分别降低了 16.99% ~ 22.65%、39.54% ~ 45.55% 和 40.84% ~ 47.63%, 在同一添加量下, 水稻根 Cd 含量均表现为  $\text{DGBC} > \text{TiO}_2/\text{DGBC} > \text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$ , 两种改性 DGBC 在降低水稻根部的 Cd 方面比未改性 DGBC 更有效. 水稻秸秆和稻壳中的 Cd 也呈现出相似的规律. 对水稻籽粒而言, 生物炭类型和添加量均对水稻籽粒 Cd

表 4 不同处理对水稻生长的影响

Table 4 Effects of different treatments on rice growth

生物炭	添加量/%	株高/cm	秸秆干重/g·pot <sup>-1</sup>	籽粒产量/g·pot <sup>-1</sup>
CK		89.1 ± 7.80c	16.2 ± 0.21g	27.1 ± 0.98c
DGBC	1	91.0 ± 4.66bc	17.1 ± 0.57g	27.6 ± 1.13c
	3	91.0 ± 4.49bc	18.9 ± 1.12ef	30.6 ± 1.84c
	5	102.0 ± 0.36ab	20.2 ± 0.04d	30.4 ± 1.56c
TiO <sub>2</sub> /DGBC	1	96.3 ± 3.47abc	18.3 ± 0.11f	29.0 ± 1.27c
	3	104.7 ± 5.29a	21.7 ± 0.33c	37.9 ± 2.47ab
	5	101.0 ± 9.84abc	19.6 ± 0.40de	34.7 ± 1.20b
Fe-TiO <sub>2</sub> /DGBC	1	96.1 ± 6.99abc	18.8 ± 0.18ef	28.7 ± 1.63c
	3	101.5 ± 8.69ab	23.6 ± 0.34b	39.1 ± 1.84a
	5	107.7 ± 7.12a	25.5 ± 0.40a	35.9 ± 1.98ab
双因素方差分析	T	NS	**	**
	R	NS	**	**
	T×R	NS	**	NS

表 5 不同处理对水稻各部位 Cd 含量的影响

Table 5 Effects of different treatments on Cd content in different parts of rice

生物炭	添加量/%	$\omega(\text{Cd})/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			
		根	秸秆	稻壳	籽粒
CK	/	1.51 ± 0.03a	0.65 ± 0.02a	0.60 ± 0.01a	0.39 ± 0.01a
DGBC	1	1.25 ± 0.31b	0.58 ± 0.04bc	0.54 ± 0.04b	0.30 ± 0.01b
	3	1.19 ± 0.01b	0.61 ± 0.01ab	0.51 ± 0.01bc	0.24 ± 0.01c
	5	1.17 ± 0.02b	0.58 ± 0.02bc	0.58 ± 0.03a	0.27 ± 0.01bc
TiO <sub>2</sub> /DGBC	1	0.91 ± 0.08c	0.49 ± 0.04d	0.46 ± 0.02de	0.26 ± 0.01bc
	3	0.88 ± 0.04c	0.56 ± 0.01bc	0.50 ± 0.01bc	0.25 ± 0.07bc
	5	0.82 ± 0.02c	0.52 ± 0.03cd	0.44 ± 0.01de	0.16 ± 0.01d
Fe-TiO <sub>2</sub> /DGBC	1	0.89 ± 0.01c	0.52 ± 0.01cd	0.44 ± 0.01de	0.24 ± 0.01bc
	3	0.83 ± 0.02c	0.57 ± 0.05bc	0.48 ± 0.01cd	0.15 ± 0.01d
	5	0.79 ± 0.01c	0.54 ± 0.02bcd	0.43 ± 0.01e	0.14 ± 0.01d
双因素方差分析	T	**	**	**	**
	R	NS	*	NS	**
	T×R	NS	NS	**	*

含量存在显著影响( $P < 0.01$ ), 并且两者对秸秆干重的影响存在交互作用. 添加 DGBC、TiO<sub>2</sub>/DGBC 和 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 时水稻籽粒  $\omega(\text{Cd})$  分别为 0.24 ~ 0.30、0.16 ~ 0.26 和 0.14 ~ 0.24  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 均低于对照, 且在同一添加量下均表现为: DGBC > TiO<sub>2</sub>/DGBC >

Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC, 两种改性酒糟生物炭对水稻籽粒 Cd 含量降幅较大, 且 TiO<sub>2</sub>/DGBC 在 5% 及 Fe-TiO<sub>2</sub>/DGBC 在 3% 和 5% 添加量时, 籽粒  $\omega(\text{Cd})$  低于 0.2  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 符合国家食品中污染物限量标准(GB 2762-2022)<sup>[31]</sup>.

表 6 水稻生长、Cd 含量和土壤养分特征、Cd 形态之间的相关性<sup>1)</sup>

Table 6 Correlation between rice growth, Cd content and soil nutrient characteristics and Cd form

	株高	秸秆干重	稻米产量	根部 Cd 含量	秸秆 Cd 含量	稻壳 Cd 含量	籽粒 Cd 含量
pH	0.810**	0.761*	0.711*	-0.938**	-0.699*	-0.774*	-0.885**
CEC	0.866**	0.826**	0.838**	-0.842**	-0.560	-0.628	-0.849**
OM	-0.029	-0.079	-0.097	-0.015	-0.229	0.112	0.059
AN	-0.621	-0.585	-0.601	0.790**	0.410	0.663*	0.945**
AP	0.753*	0.820**	0.650*	-0.744*	-0.473	-0.739*	-0.791**
AK	0.321	0.452*	0.115	-0.026	0.098	0.073	-0.325
弱酸提取态 Cd	-0.648*	-0.851**	-0.830**	0.708*	0.251	0.656*	0.851**
可还原态 Cd	-0.773**	-0.859**	-0.682*	0.824**	0.532	0.691*	0.896**
可氧化态 Cd	0.061	-0.077	-0.219	-0.071	-0.188	-0.005	0.029
残渣态 Cd	0.738*	0.894**	0.795**	-0.791**	-0.412	-0.695**	-0.910**

1)\*表示  $P < 0.05$ ; \*\*表示  $P < 0.01$

## 2.6 相关性分析

水稻生长、各部位 Cd 含量和土壤理化性质、养分特征及土壤 Cd 形态之间的相关关系如表 6 所示。水稻生长(株高、秸秆干重和稻米产量)与土壤 pH、CEC、土壤 AP 含量、残渣态 Cd 呈显著正相关,与弱酸提取态 Cd、可还原态 Cd 呈显著负相关;秸秆干重与土壤 AK 含量呈显著正相关( $P < 0.05$ );水稻各部位(秸秆、稻壳和籽粒)Cd 含量与土壤 pH 呈显著负相关;稻壳 Cd 含量与弱酸提取态 Cd、可还原态 Cd 呈显著正相关( $P < 0.05$ ),与残渣态 Cd 呈显著负相关( $P < 0.01$ );水稻籽粒 Cd 含量与弱酸提取态 Cd、可还原态 Cd 呈显著正相关,与 CEC、残渣态 Cd 呈显著负相关( $P < 0.01$ )。

## 3 讨论

### 3.1 生物炭对土壤 Cd 生物有效性及形态分布的影响

土壤中 Cd 的生物有效性受到多种因素的影响,本研究中,施用 DGBC 和改性 DGBC 后土壤 Cd 生物有效性显著降低, DGBC 和改性 DGBC 可能通过以下 4 种机制降低了土壤 Cd 的生物有效性。

首先,施用 DGBC 和改性 DGBC 后土壤 pH 显著升高。随着 pH 升高,土壤中黏土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,对金属离子的吸附力增强,土壤有机质-金属络合物的稳定性增大,  $Cd^{2+}$  在氧化物表面的专性吸附增强,土壤  $Cd^{2+}$  生成  $Cd(OH)_2$  沉淀的概率增大<sup>[32]</sup>,同时这些带负电荷的颗粒物中的羧基基团和铁的氧化物均可以吸附 Cd,从而减小 Cd 在土壤中的有效性和迁移性,降低植物对 Cd 的吸收累积<sup>[33]</sup>。另一方面, pH 的提高可以促进 DGBC 和改性 DGBC 表面的阳离子交换作用,从而降低重金属的迁移性<sup>[34]</sup>。在本研究中, DGBC 尤其是改性 DGBC 使土壤 pH 显著升高,土壤 TCLP-Cd 显著降低,这与前人研究的结果一致<sup>[35]</sup>。

第二,以酒糟为原料制成的 DGBC 和改性 DGBC 由大量的活性氧化物、少量金属化合物以及部分未燃尽的碳构成,相比常规生物炭,具有表面积更大的特点,对污染物有更强的吸附和絮凝沉淀作用<sup>[36,37]</sup>。因此,本研究中的所有处理对土壤 Cd 的生物有效性均表现出显著降低的作用。而改性后的 DGBC 的 BTE 比表面积、总孔容、平均孔径以及微孔容积均得到进一步的提高,且表面具有更多潜在的活性吸附点位,有利于提高 DGBC 的吸附能力,从而吸附土壤中更多的 Cd。

第三,土壤中重金属的生物有效性受其在土壤中的形态影响<sup>[38]</sup>。在本研究中,改性 DGBC 使土壤中

的 Cd 由可溶态(弱酸提取态和可还原态)向难溶态(可氧化态和残渣态)转化,这对土壤中的 Cd 具有稳定作用。这种转化可能是因为 Fe 加入到土壤后会释放大量的  $Fe^{3+}$  到土壤孔隙水中,部分经过氧化形成非晶态铁氧化物, Cd 可以在铁氧化物表面形成内圈化合物<sup>[39,40]</sup>。这是铁氧化物与 Cd 的共沉淀过程,对土壤中 Cd 的固定有重要作用<sup>[41,42]</sup>。相比其他稳定过程,共沉淀作用可以更有效地降低土壤中重金属的溶解度<sup>[43]</sup>。此外,淹水提供了还原条件,土壤中结晶良好的氧化铁可以转化为低结晶形态或有机络合物形态<sup>[44]</sup>,之后转化为新的氧化铁,从而对 Cd 有更强的吸附能力<sup>[45-47]</sup>。

最后,负载在改性 DGBC 上的 Nano-TiO<sub>2</sub> 在降低 Cd 生物有效性上也发挥了重要作用。由于其较大的比表面积和强大的静电吸引力, Nano-TiO<sub>2</sub> 具有很强的吸附性能,可以有效吸附土壤中的 Cd<sup>[48]</sup>。在光照条件下, Nano-TiO<sub>2</sub> 具有很强的紫外线吸收能力和光催化活性,可以显著降解土壤中的  $Cd^{2+}$ <sup>[49]</sup>。Nano-TiO<sub>2</sub> 表面的羟基等官能团也可以与  $Cd^{2+}$  形成络合物,从而降低 Cd 生物有效性<sup>[50]</sup>。

### 3.2 生物炭对水稻生长和 Cd 积累的影响

已有的研究显示,生物炭不仅可以通过自身的吸附作用降低土壤中重金属的有效性,还可以中和土壤酸性,提升土壤养分保持能力,此外,生物炭本身的养分元素含量较高,可以为作物提供生长所需元素<sup>[51]</sup>。本研究中,由于 DGBC 和改性 DGBC 具有较高的 pH 和 CEC,施入酸性紫色土后 pH 和 CEC 显著升高, DGBC 和改性 DGBC 所含的营养元素也使土壤养分整体上呈增加趋势,这些都对水稻生长有促进作用,进而提高了水稻产量。两种改性 DGBC 对水稻产量的提升效果更好,这可能是由于 Nano-TiO<sub>2</sub> 不仅能显著促进植物对光能的吸收,促进光能转换为电能及活跃的化学能,还能促进 CO<sub>2</sub> 的同化及氮代谢,从而提升水稻的光合作用效率<sup>[52,53]</sup>。Singh 等<sup>[54]</sup>研究发现,高含量的 Cd(50、100 和 150 mg·kg<sup>-1</sup>)会降低大豆的干重和鲜重,而添加 Nano-TiO<sub>2</sub> 则提高了大豆的生物量,缓解了 Cd 对大豆的毒性。郑泽其等<sup>[55]</sup>的研究发现施用 Nano-TiO<sub>2</sub> 可以显著提高 Cd 胁迫(50 mg·kg<sup>-1</sup>)下玉米幼苗的生物量。Azmat 等<sup>[56]</sup>评估了 Nano-TiO<sub>2</sub> 颗粒光催化特性对菠菜光合活性的影响,结果表明施用 Nano-TiO<sub>2</sub> 颗粒对菠菜的生物量以及含水量有正面影响。同样的,本研究制备的 DGBC 和改性 DGBC 减少了 Cd 对水稻的毒害作用,改善了土壤肥力质量,最终促进水稻生长,提高了水稻产量。

生物炭通过吸附和络合作用来固定土壤中的重金属,以降低植物对重金属的积累。Li 等<sup>[15]</sup>将 2% 添

加量的生物炭施用到重度 Cd 污染 ( $2.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 土壤中, 结果显示白菜中的 Cd 含量显著降低, 但仍高出食品安全国家标准 ( $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 10 倍以上。然而, 当小麦秸秆生物炭的施用量超过  $10 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$  时, 水稻籽粒中的 Cd 含量降低到标准限值以下<sup>[57]</sup>。当生物炭施用量从 3% 提高到 5% 时, 小麦籽粒中的  $\omega(\text{Cd})$  将低于  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[58]</sup>。本研究中, 水稻中 Cd 含量随着生物炭施用量的增加而降低, 当  $\text{TiO}_2/\text{DGBC}$  在 5%、 $\text{Fe-TiO}_2/\text{DGBC}$  在 3% 和 5% 添加量时, 水稻籽粒 Cd 含量低于  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。对 DGBC 而言, 虽然其本身对 Cd 的吸附效果有限, 但它仍然对整体土壤质量的改善和植物生长起到了积极作用。总体上, DGBC 和改性 DGBC 在改善土壤质量和 Cd 污染修复中均有积极作用, 今后可将 DGBC 和两种改性 DGBC 分别用于轻度和中度 Cd 污染农田以验证其修复改良效果。

#### 4 结论

(1) 施用 DGBC 显著提高了酸性紫色土 pH、CEC 和养分含量, 促进了水稻生长, 水稻株高、秸秆生物量以及籽粒产量均显著提高, 且改性后的 DGBC 效果更好。

(2) 施用 DGBC 和改性 DGBC 后土壤镉形态呈现由可溶态向难溶态转变的趋势, 土壤 Cd 生物有效性显著降低且改性 DGBC 效果更好, 这主要是由于改性后 DGBC 吸附性能提升以及负载在改性 DGBC 上的 Nano- $\text{TiO}_2$  发挥了作用。

(3) 高施用量的 DGBC 和改性 DGBC 在改善土壤理化性质、提高养分含量、提升水稻产量、降低土壤 Cd 生物有效性与水稻 Cd 积累上效果更显著, 当施用 5% 改性 DGBC 时, 水稻籽粒中的 Cd 含量低于食品安全标准阈值。

(4) 综合本研究的结果, Nano- $\text{TiO}_2$  改性 DGBC 在降低土壤 Cd 生物有效性, 提高作物产量方面有很大潜力, 可以作为一种潜在的 Cd 污染酸性紫色土壤修复改良材料。

#### 参考文献:

- [1] Mu T T, Wu T Z, Zhou T, *et al.* Geographical variation in arsenic, cadmium, and lead of soils and rice in the major rice producing regions of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **677**: 373-381.
- [2] 环境保护部. 全国土壤污染状况调查公报 [R]. 2014.
- [3] Horiguchi H, Oguma E, Sasaki S, *et al.* Dietary exposure to cadmium at close to the current provisional tolerable weekly intake does not affect renal function among female Japanese farmers [J]. *Environmental Research*, 2004, **95**(1): 20-31.
- [4] Han S S, Kim M, Lee S M, *et al.* Cadmium exposure induces hematuria in Korean adults [J]. *Environmental Research*, 2013, **124**: 23-27.
- [5] Chen D, Guo H, Li R Y, *et al.* Low uptake affinity cultivars with biochar to tackle Cd-tainted rice—a field study over four rice seasons in Hunan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 1489-1498.
- [6] 陈洁, 王娟, 王怡雯, 等. 影响不同农作物镉富集系数的土壤因素 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(4): 2031-2039.  
Chen J, Wang J, Wang Y W, *et al.* Influencing factors of cadmium bioaccumulation factor in crops [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(4): 2031-2039.
- [7] 曾吉彬. 重庆市基本农田建设与效应评价研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2016.  
Zeng J B. Basic farmland construction and effect evaluation in Chongqing [D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [8] 张大元. 重庆市蔬菜基地土壤环境质量状况及对策措施 [J]. *四川环境*, 2010, **29**(3): 57-61.  
Zhang D Y. Status quo of soil environmental quality of vegetable production bases and countermeasures in Chongqing [J]. *Sichuan Environment*, 2010, **29**(3): 57-61.
- [9] 何冬一. 重庆区域紫色土农田镉污染的钝化效果研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2019.  
He D Y. Deactivation effects of amendments on cadmium-contaminated purple soil from croplands of Chongqing [D]. Chongqing: Southwest University, 2019.
- [10] Khan M A, Khan S, Khan A, *et al.* Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 1591-1605.
- [11] Haider F U, Cai L Q, Coulter J A, *et al.* Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **211**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111887.
- [12] Qiu M Q, Liu L J, Ling Q, *et al.* Biochar for the removal of contaminants from soil and water: a review [J]. *Biochar*, 2022, **4**(1), doi: 10.1007/s42773-022-00146-1.
- [13] Bian R J, Joseph S, Cui L Q, *et al.* A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **272**: 121-128.
- [14] Fungo B, Lehmann J, Kalbitz K, *et al.* Aggregate size distribution in a biochar-amended tropical Ultisol under conventional hand-hoe tillage [J]. *Soil and Tillage Research*, 2017, **165**: 190-197.
- [15] Li D Q, Lai C H, Li Y T, *et al.* Biochar improves cd-contaminated soil and lowers Cd accumulation in Chinese flowering cabbage (*Brassica parachinensis* L.) [J]. *Soil and Tillage Research*, 2021, **213**, doi: 10.1016/j.still.2021.105085.
- [16] Olajire A A. The brewing industry and environmental challenges [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **256**, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.03.003.
- [17] Zhai S S, Tian L, Zhang X F, *et al.* Effects of sources and levels of liquor distiller's grains with solubles on the growth performance, carcass characteristics, and serum parameters of Cherry Valley ducks [J]. *Poultry Science*, 2020, **99**(11): 6258-6266.
- [18] Jin X Y, Tang X L, Li H, *et al.* Visible-light driven efficient elimination of organic hazardous and Cr (VI) over BiOCl modified by Chinese Baijiu distillers' grain-based biochar [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, **107**: 472-482.
- [19] Li H B, Dong X L, da Silva E B, *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications [J]. *Chemosphere*, 2017, **178**: 466-478.
- [20] Moradi N, Karimi A. Fe-Modified common reed biochar reduced cadmium (Cd) mobility and enhanced microbial activity in a contaminated calcareous soil [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2021, **21**(1): 329-340.
- [21] Sun T, Xu Y M, Sun Y B, *et al.* Cd immobilization and soil quality under Fe-modified biochar in weakly alkaline soil [J]. *Chemosphere*, 2021, **280**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130606.
- [22] Bora T, Dutta J. Applications of nanotechnology in wastewater treatment—a review [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, **14**(1): 613-626.
- [23] Emamverdian A, Ding Y L, Mokherdorran F, *et al.* The investigation of  $\text{TiO}_2$  NPs effect as a wastewater treatment to mitigate cd negative impact on bamboo growth [J]. *Sustainability*, 2021, **13**(6), doi: 10.3390/su13063200.

- [24] Ogunkunle C O, Odulaja D A, Akande F O, *et al.* Cadmium toxicity in cowpea plant: effect of foliar intervention of nano-TiO<sub>2</sub> on tissue Cd bioaccumulation, stress enzymes and potential dietary health risk[J]. *Journal of Biotechnology*, 2020, **310**: 54-61.
- [25] 由乐林, 谢永红, 王子芳, 等. 改性酒糟生物炭对紫色土养分及酶活性的影响[J]. *环境科学*, 2023, **44**(8): 4530-4540. You L L, Xie Y H, Wang Z F, *et al.* Effects of modified distiller's lees biochar on nutrients and enzyme activities in purple soil[J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(8): 4530-4540.
- [26] Frentiu T, Ponta M, Levei E, *et al.* Study of partitioning and dynamics of metals in contaminated soil using modified four-step BCR sequential extraction procedure[J]. *Chemical Papers*, 2009, **63**(2): 239-248.
- [27] Sun Y F, Xie Z M, Li J, *et al.* Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, **28**(1-2): 73-78.
- [28] Tao Q, Chen Y X, Zhao J W, *et al.* Enhanced Cd removal from aqueous solution by biologically modified biochar derived from digestion residue of corn straw silage [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **674**: 213-222.
- [29] Guo Y W, Zhu Z L, Qiu Y L, *et al.* Synthesis of mesoporous Cu/Mg/Fe layered double hydroxide and its adsorption performance for arsenate in aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(5): 944-953.
- [30] Abbasizadeh S, Keshkhar A R, Mousavian M A. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by a novel cast PVA/TiO<sub>2</sub> nanohybrid adsorbent functionalized with amine groups[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, **20**(4): 1656-1664.
- [31] GB 2762-2022. 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- [32] 郝汉舟, 靳孟贵, 李瑞敏, 等. 耕地土壤铜、镉、锌形态及生物有效性研究[J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(1): 92-96. He H Z, Ji M G, Li R M, *et al.* Fractionations and bioavailability of Cu, Cd and Zn in cultivated land[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, **19**(1): 92-96.
- [33] Eriksson J E. The influence of pH, soil type and time on adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1989, **48**(3): 317-335.
- [34] Gomez-Eyles J L, Sizmur T, Collins C D, *et al.* Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(2): 616-622.
- [35] Li H Y, Ye X X, Geng Z G, *et al.* The influence of biochar type on long-term stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **304**: 40-48.
- [36] 许田田. 酒糟基生物炭制备表征及土壤重金属污染修复研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020. Xu T T. Research on the preparation and characterization of vinasse-based biochar and remediation of heavy metal pollution in soil[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [37] 蒋子喙, 徐敏, 伍钧. 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021, **40**(4): 876-883. Jiang Z Y, Xu M, Wu J. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> by potassium ferrate/potassium permanganate-modified vinasse biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, **40**(4): 876-883.
- [38] Dong Q Y, Fang J B, Huang F, *et al.* Silicon amendment reduces soil Cd availability and Cd uptake of two *pennisetum* species [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, **16**(9), doi: 10.3390/ijerph16091624.
- [39] Collins C R, Ragnarsdottir K V, Sherman D M. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**(19-20): 2989-3002.
- [40] Catalano J G, Park C, Fenter P, *et al.* Simultaneous inner-and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(8): 1986-2004.
- [41] Drahota P, Filippi M. Secondary arsenic minerals in the environment: a review [J]. *Environment International*, 2009, **35**(8): 1243-1255.
- [42] 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.
- [43] 赵云青, 周怡, 黄兴洁, 等. 重金属在矿区土壤——蔬菜系统的吸收与迁移特性研究[J]. *土壤通报*, 2019, **50**(5): 1233-1238. Zhao Y Q, Zhou Y, Huang X J, *et al.* Absorption and migration of heavy metals in soil-vegetable system in mining area [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, **50**(5): 1233-1238.
- [44] Li S S, Chen S B, Wang M, *et al.* Iron fractions responsible for the variation of Cd bioavailability in paddy soil under variable pe+pH conditions [J]. *Chemosphere*, 2020, **251**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126355.
- [45] Ji Y P, Luo W Q, Lu G N, *et al.* Effect of phosphate on amorphous iron mineral generation and arsenic behavior in paddy soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **657**: 644-656.
- [46] Li S S, Lei X Q, Qin L Y, *et al.* Fe(III) reduction due to low pe+pH contributes to reducing Cd transfer within a soil-rice system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **415**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125668.
- [47] Wang Y, Zhang Z Y, Han L F, *et al.* Preferential molecular fractionation of dissolved organic matter by iron minerals with different oxidation states [J]. *Chemical Geology*, 2019, **520**: 69-76.
- [48] Zhang X Z, Sun H W, Zhang Z Y, *et al.* Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(1): 160-166.
- [49] Sun X G, Ling W G, Wei D D, *et al.* The effect of sodium formate mediated double regulation in TiO<sub>2</sub> photocatalytic reduction of cadmium [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **898**, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162800.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] Ze Y G, Liu C, Wang L, *et al.* The regulation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the expression of light-harvesting complex II and photosynthesis of chloroplasts of *Arabidopsis thaliana* [J]. *Biological Trace Element Research*, 2011, **143**(2): 1131-1141.
- [53] Hatami M, Kariman K, Ghorbanpour M. Engineered nanomaterial-mediated changes in the metabolism of terrestrial plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **571**: 275-291.
- [54] Singh J, Lee B K. Influence of nano-TiO<sub>2</sub> particles on the bioaccumulation of Cd in soybean plants (*Glycine max*): A possible mechanism for the removal of Cd from the contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, **170**: 88-96.
- [55] 郑泽其, 李剑涛, 吴佳妮, 等. 二氧化钛纳米颗粒对玉米幼苗吸收镉及其植物毒性的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2022, **39**(6): 1217-1224. Zheng Z Q, Li J T, Wu J N, *et al.* Impact of titanium dioxide nanoparticles on cadmium uptake in maize seedlings and its phytotoxicity [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, **39**(6): 1217-1224.
- [56] Azmat R, Altaf I, Moin S. The reflection of the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on photosynthetic activity of *Spinacia oleracea* plants [J]. *Pakistan Journal of Botany*, 2020, **52**(4): 1229-1234.
- [57] Jing F, Chen C, Chen X M, *et al.* Effects of wheat straw derived biochar on cadmium availability in a paddy soil and its accumulation in rice [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113592.
- [58] Abbas T, Rizwan M, Ali S, *et al.* Biochar application increased the growth and yield and reduced cadmium in drought stressed wheat grown in an aged contaminated soil [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **148**: 825-833.

## CONTENTS

Spatial Distribution Characteristics of PM <sub>2.5</sub> and O <sub>3</sub> in Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Time Series Decomposition	YAO Qing, DING Jing, YANG Xu, <i>et al.</i> (2487)
Ozone Sensitivity Analysis in Urban Beijing Based on Random Forest	ZHOU Hong, WANG Ming, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i> (2497)
Prediction of Ozone Pollution in Sichuan Basin Based on Random Forest Model	YANG Xiao-tong, KANG Ping, WANG An-yi, <i>et al.</i> (2507)
Establishment and Effective Evaluation of Haikou Ozone Concentration Statistical Prediction Model	FU Chuan-bo, LIN Jian-xing, TANG Jia-xiang, <i>et al.</i> (2516)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Ozone Concentration and Health Benefit Assessment in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 2015 to 2020	GAO Ran, LI Qin, CHE Fei, <i>et al.</i> (2525)
Water-soluble Inorganic Ion Content of PM <sub>2.5</sub> and Its Change Characteristics in Urban Area of Beijing in 2022	CHEN Yuan-yuan, CUI Di, ZHAO Ze-xi, <i>et al.</i> (2537)
Pollution Characteristics, Source, and Health Risk Assessment of Metal Elements in PM <sub>2.5</sub> Between Winter and Spring in Zhengzhou	TAO Jie, YAN Hui-jiao, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (2548)
Characteristics, Sources Apportionment, and Health Risks of PM <sub>2.5</sub> -bound PAHs and Their Derivatives Before and After Heating in Zibo City	SUN Gang-li, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i> (2558)
Components Characteristic and Source Apportionment of Fine Particulate Matter in Transition Period of Heating Season in Xi'an with High Time Resolution	LI Meng-jin, ZHANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2571)
Source and Cause Analysis of High Concentration of Inorganic Aerosol During Two Typical Pollution Processes in Winter over Tianjin	LU Miao-miao, HAN Su-qin, LIU Ke-xin, <i>et al.</i> (2581)
Spatial-temporal Variation and Spatial Differentiation Geographic Detection of PM <sub>2.5</sub> Concentration in the Shandong Province Based on Spatial Scale Effect	XU Yong, WEI Meng-xin, ZOU Bin, <i>et al.</i> (2596)
Characteristics of VOCs Emissions and Ozone Formation Potential for Typical Chemicals Industry Sources in China	WU Ting, CUI Huan-wen, XIAO Xian-de, <i>et al.</i> (2613)
Formation Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources of Volatile Organic Compounds During an Air Pollution Episode in Autumn, Langfang	ZHANG Jing-qiao, LIU Zheng, DING Wen-wen, <i>et al.</i> (2622)
Scale Effects of Landscape Pattern on Impacts of River Water Quality: A Meta-analysis	WANG Yu-cang, DU Jing-jing, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2631)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter in Inflow Rivers of Baiyangdian Lake Water in Summer Flood Season	MENG Jia-jing, DOU Hong, CHEN Zhe, <i>et al.</i> (2640)
Analysis on Hydrochemical Evolution of Shallow Groundwater East of Yongding River in Fengtai District, Beijing	HU Yu-xin, ZHOU Rui-jing, SONG Wei, <i>et al.</i> (2651)
Hydrochemical Characteristics, Controlling Factors and Water Quality Evaluation of Shallow Groundwater in Tan-Lu Fault Zone (Anhui Section)	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (2665)
Effects of Pesticides Use on Pesticides Residues and Its Environmental Risk Assessment in Xingkai Lake (China)	WANG Wei-qing, XU Xiong, LIU Quan-zhen, <i>et al.</i> (2678)
Characteristics of Microorganisms and Antibiotic Resistance Genes of the Riparian Soil in the Lanzhou Section of the Yellow River	WEI Cheng-chen, WEI Feng-yi, XIA Hui, <i>et al.</i> (2686)
Analysis of the Spatiotemporal Distribution of Algal Blooms and Its Driving Factors in Chaohu Lake Based on Multi-source Datasets	JIN Xiao-long, DENG Xue-liang, DAI Rui, <i>et al.</i> (2694)
Characteristics of Epiphytic Bacterial Community on Submerged Macrophytes in Water Environment Supplemented with Reclaimed Water	HE Yun, LI Xue-mei, LI Hong-quan, <i>et al.</i> (2707)
Effects of Water Level Fluctuations and Vegetation Restoration on Soil Prokaryotic Microbial Community Structure in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	MEI Yu, HUANG Ping, WANG Peng, <i>et al.</i> (2715)
Bacterial Community Structure of Typical Lake Sediments in Yinchuan City and Its Response to Heavy Metals	MENG Jun-jie, LIU Shuang-yu, QIU Xiao-cong, <i>et al.</i> (2727)
Effect of Thermal Hydrolysis Pretreatment Time on Microbial Community Structure in Sludge Anaerobic Digestion System	ZHANG Han, ZHANG Han, WANG Jia-wei, <i>et al.</i> (2741)
Source Apportionment of Morphine in Wastewater	SHAO Xue-ting, ZHAO Yue-tong, JIANG Bing, <i>et al.</i> (2748)
Ecological Environment Dynamical Evaluation of Hutuo River Basin Using Remote Sensing	LI Yan-cui, YUAN Jin-guo, LIU Bo-han, <i>et al.</i> (2757)
Spatiotemporal Evolution and Influencing Factors of Ecosystem Service Value in the Yellow River Basin	WANG Yi-qi, SUN Xue-ying (2767)
Ecosystem Service Trade-off Synergy Strength and Spatial Pattern Optimization Based on Bayesian Network: A Case Study of the Fenhe River Basin	CAI Jin, WEI Xiao-jian, JIANG Ping, <i>et al.</i> (2780)
Spatial-temporal Evolution and Quantitative Attribution of Habitat Quality in Typical Karst Counties of Guizhou Plateau	LI Yue, FENG Xia, WU Lu-hua, <i>et al.</i> (2793)
Spatial-temporal Variation in NEP in Ecological Zoning on the Loess Plateau and Its Driving Factors from 2000 to 2021	ZHOU Yi-ting, YAN Jun-xia, LIU Ju, <i>et al.</i> (2806)
Land Change Simulation and Grassland Carbon Storage in the Loess Plateau Based on SSP-RCP Scenarios	CUI Xie, DONG Yan, ZHANG Lu-yin, <i>et al.</i> (2817)
Multi-scenario Simulation of Construction Land Expansion and Its Impact on Ecosystem Carbon Storage in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration	WU Ai-bin, CHEN Fu-guo, ZHAO Yan-xia, <i>et al.</i> (2828)
Effects of Land Use Change on Soil Aggregate Stability and Soil Aggregate Organic Carbon in Karst Area of Southwest China	JIANG Ke, JIA Ya-nan, YANG Yan, <i>et al.</i> (2840)
Integrated Analysis of Soil Organic Matter Molecular Composition Changes Under Different Land Uses	HUANG Shi-wei, ZHAO Yi-kai, ZHU Xin-yu, <i>et al.</i> (2848)
Prediction Spatial Distribution of Soil Organic Matter Based on Improved BP Neural Network with Optimized Sparrow Search Algorithm	HU Zhi-rui, ZHAO Wan-fu, SONG Yin-xian, <i>et al.</i> (2859)
Effects of Application of Different Organic Materials on Phosphorus Accumulation and Transformation in Vegetable Fields	SUN Kai, CUI Yu-tao, LI Shun-jin, <i>et al.</i> (2871)
Intensive Citrus Cultivation Suppresses Soil Phosphorus Cycling Microbial Activity	ZHOU Lian-hao, ZENG Quan-chao, MEI Tang-ying-ze, <i>et al.</i> (2881)
Effects of Controlled-release Blended Fertilizer on Crop Yield and Greenhouse Gas Emissions in Wheat-maize Rotation System	GAO Wei, WANG Xue-xia, XIE Jian-zhi, <i>et al.</i> (2891)
Effect of Biochar on NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N Transport in Loessial Soil and Its Simulation	BAI Yi-ru, LIU Xu, ZHANG Yu-han, <i>et al.</i> (2905)
Analysis and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil in China: A Meta-analysis	YANG Li, BAI Zong-xu, BO Wen-hao, <i>et al.</i> (2913)
Critical Review on Heavy Metal Contamination in Urban Soil and Surface Dust	WANG Xiao-yu, LIU En-feng, YANG Xiang-meng, <i>et al.</i> (2926)
Research Progress on Solidification and MICP Remediation of Soils in Heavy Metal Contaminated Site	CHEN Yue-ru, GAO Wen-yan, CHEN Hong-ren, <i>et al.</i> (2939)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metal in Coal Mine Area near the Yellow River in Shandong	DAI Wen-ting, ZHANG Hui, WU Xia, <i>et al.</i> (2952)
Heavy Metal Content and Risk Assessment of Sediments and Soils in the Juma River Basin	HAN Shuang-bao, YUAN Lei, ZHANG Qiu-xia, <i>et al.</i> (2962)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in the Yellow River Floodplain of Yinchuan City	YU Lu-jia, MA Hai-jun, WANG Cui-ping (2971)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of a City in Guangdong Province Based on Source Oriented and Monte Carlo Models	CHEN Lian, ZOU Zi-hang, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (2983)
Chemical Speciation, Influencing Factors, and Regression Model of Heavy Metals in Farmland of Typical Carbonate Area with High Geological Background, Southwest China	TANG Rui-ling, XU Jin-li, LIU Bin, <i>et al.</i> (2995)
Hg Content Characteristics and Safe Planting Zoning of Paddy Soil and Rice in Guizhou Province	WEI Mei-liu, ZHOU Lang, HUANG Yan-ling, <i>et al.</i> (3005)
Cadmium Phytoremediation Effect of Sweet Sorghum Assisted with Citric Acid on Typical Parent Soil in Southern China	LIU Meng-yu, LUO Xu-feng, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (3016)
Effects of Modified Distillers' Grains Biochar on Cadmium Forms in Purple Soil and Cadmium Uptake by Rice	XIAO Nai-chuan, WANG Zi-fang, YANG Wen-na, <i>et al.</i> (3027)
Effects of Biochar on Growth and Pollutant Accumulation of Lettuce in Soil Co-contaminated with Tetracycline and Copper	ZHENG Chen-ge, PEI Huan-huan, ZHANG Ya-shan, <i>et al.</i> (3037)
Effects of Vermicomposting on Compost Quality and Heavy Metals: A Meta-analysis	JIANG Ji-shao, HOU Rui, CUI Hui-lin, <i>et al.</i> (3047)
Advances in the Effects of Microplastics on Soil N <sub>2</sub> O Emissions and Nitrogen Transformation	LIU Yi-ge, YANG An-qi, CHEN Shu-xin, <i>et al.</i> (3059)
Effects of Land Use Patterns on Soil Microplastic Pollution in the Luoshijiang Sub-watershed of Erhai Lake Basin	DAI Liu-yun, HOU Lei, WANG Hua, <i>et al.</i> (3069)
Characteristics of Microplastic Pollution in Sediment of Silty Coast in Culture Bay	SONG Ke-xin, HE Jin-cheng, LI Chang-hua, <i>et al.</i> (3078)
Effect of Polyethylene Microplastics on the Microbial Community of Saline Soils	WANG Zhi-chao, LI Zhe, LI Jia-chen, <i>et al.</i> (3088)
Characterization of Microplastic Surface Bacterial Community Structure and Prediction of Ecological Risk in Poyang Lake, China	YU Jin-li, ZHAO Jun-kai, LUO Si-qi, <i>et al.</i> (3098)
Energy-saving and Emission Reduction Path for Road Traffic in Key Coastal Cities of Guangdong, Fujian and Zhejiang	XU Yi-nuo, WENG Da-wei, WANG Shuo, <i>et al.</i> (3107)
Life Cycle Carbon Reduction Benefits of Electric Heavy-duty Truck to Replace Diesel Heavy-duty Truck	XU Yuan-yuan, GONG De-hong, HUANG Zheng-guang, <i>et al.</i> (3119)