

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI DIN CLUJ-NAPOCA
INSTITUTUL DE STUDII DOCTORALE
FACULTATEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MEDIULUI
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚA MEDIULUI

TEZĂ DE DOCTORAT

**Efectele biocharului obținut din dejecții porcine asupra
biodisponibilității și acumulării metalelor grele în orez și
grâu în soluri**

Conducător științific de doctorat,

Prof. Univ. Dr. Ing. Alexandru OZUNU

Doctorand,

Zhonghua CUI

Cluj-Napoca

2026

Cuprins

Rezumat.....	9
Mulțumiri.....	12
Declarație de autor.....	13
Lista figurilor.....	14
Lista tabelelor.....	20
Abrevieri.....	21
Capitolul 1 Introducere.....	24
1.1 Contextul cercetării și prezentarea generală a tezei.....	24
1.2 Întrebările de cercetare.....	28
1.3 Obiectivele cercetării.....	29
1.3.1 Obiectiv general.....	29
1.3.2 Obiective specifice.....	30
1.4 Importanța studiului.....	31
1.4.1 Importanța teoretică.....	31
1.4.2 Importanța practică.....	32
1.5 Structura tezei și cadrul metodologic.....	33
Capitolul 2 Revizuire tematică a literaturii.....	37
2.1 Contaminarea solurilor agricole cu metale grele și riscurile pentru siguranța culturilor 38	
2.1.1 Principalele surse și comportamentul în mediu al metalelor grele din solurile agricole.....	39
2.1.2 Efectele metalelor grele asupra siguranței culturilor de bază, precum grâul și orezul.....	41
2.1.3 Riscurile majore ale contaminării cu Cd pentru siguranța alimentară și sănătatea umană.....	42
2.2 Valorificarea dejecțiilor zootehnice și riscurile asociate aportului de metale grele.....	44
2.2.1 Valoarea agricolă a dejecțiilor zootehnice.....	44
2.2.2 Sursele și diferențele metalelor grele din dejecțiile zootehnice.....	45

2.2.3 Riscurile de aport pe terenurile agricole în condițiile aplicării pe termen lung a dejecțiilor.....	46
2.3 Prepararea, proprietățile și siguranța de mediu a biocharului obținut din gunoi de porc.....	47
2.3.1 Procesul de piroliză și modificările fizico-chimice ale gunoiului de porc.....	47
2.3.2 Caracteristicile nutritive și minerale ale biocharului obținut din gunoi de porc.....	48
2.3.3 Speciația, stabilitatea și siguranța de mediu a metalelor grele.....	49
2.4 Mecanismele imobilizării metalelor grele în sol mediate de biochar.....	51
2.4.1 Reglarea pH-ului solului și reducerea solubilității metalelor.....	51
2.4.2 Adsorbția la suprafață, schimbul ionic și complexarea cu grupări funcționale...	52
2.4.3 Precipitarea minerală și formarea speciilor metalice stabile.....	53
2.4.4 Transformarea fracțiunilor metalelor grele și a biodisponibilității.....	53
2.5 Efectele biocharului asupra migrației metalelor grele în sistemele sol–plantă.....	55
2.5.1 Efectele biocharului asupra absorbției radiculare și translocării metalelor grele de la rădăcină către partea aeriană.....	55
2.5.2 Efectele biocharului asupra acumulării metalelor grele în boabe și asupra siguranței culturilor.....	56
2.5.3 Factorii-cheie care reglează performanța biocharului în sistemele sol–plantă....	57
2.6 Mecanismele microbiene ale imobilizării metalelor grele mediate de biochar.....	59
2.6.1 Efectele biocharului asupra structurii comunităților microbiene din sol.....	60
2.6.2 Procese funcționale microbiene implicate în transformarea și imobilizarea Cd.	61
2.6.3 Efectele biocharului în rizosferă asupra biodisponibilității metalelor grele.....	62
2.6.4 Contribuțiile microorganismelor la imobilizarea pe termen lung și riscurile potențiale.....	63
2.7. Concluzii.....	64
Capitolul 3 Evaluare multiscalară a caracteristicilor poluării cu metale grele, a variației spațio-temporale și a riscurilor de aport pe terenurile agricole asociate dejecțiilor de animale și păsări	66
3.1 Introducere.....	66

3.2 Surse de date și metode.....	68
3.2.1 Căutarea literaturii și selecția datelor.....	68
3.2.2 Extragerea și standardizarea datelor.....	68
3.2.3 Analiza statistică.....	69
3.2.4 Evaluarea riscului de poluare.....	69
3.2.5 Estimarea cantității de dejecții și a încărcării masice.....	70
3.2.6 Estimarea aportului și a încărcării masice cu metale grele provenite din dejecții	71
3.3 Rezultate și discuții.....	71
3.3.1 Concentrațiile metalelor grele în diferite tipuri de dejecții animale și de pasăre	71
3.3.2 Modificările temporale ale concentrațiilor de metale grele din dejecțiile animale și de pasăre.....	75
3.3.3 Diferențele spațiale ale concentrațiilor de metale grele din dejecțiile animale și de pasăre.....	78
3.3.3.1 Diferențele globale ale concentrațiilor de metale grele între dejecțiile animale și de pasăre.....	78
3.3.3.2 Caracteristicile poluării cu metale grele a dejecțiilor animale și de pasăre în diferite regiuni ale Chinei.....	81
3.3.4 Evaluarea riscului de poluare și a încărcării cu metale grele pe terenurile agricole din dejecțiile animale și de pasăre.....	85
3.3.5 Producția de dejecții în masă proaspătă de la principalele categorii de animale și păsări din China și încărcările provinciale cu dejecții.....	90
3.3.6 Inventarul aporturilor de metale grele provenite din dejecții și încărcarea pe unitatea de suprafață agricolă în China.....	92
3.3.6.1 Aporturile naționale și provinciale provenite din diferite categorii de dejecții.....	92
3.3.6.2 Intensitatea încărcării cu metale grele pe unitatea de suprafață agricolă.	94
3.4. Concluzii.....	96

Capitolul 4 Efectele proceselor de îmbătrânire asupra comportamentului potențial de eliberare a metalelor grele din biocharul obținut din gunoi de porc.....98

4.1 Introducere.....	98
4.2 Materiale și metode.....	100
4.2.1 Prepararea biocharului.....	100
4.2.2 Designul experimental.....	101
4.2.3 Caracterizarea biocharului.....	101
4.2.4 Analiza statistică.....	102
4.3 Rezultate.....	102
4.3.1 Pierderile de carbon și azot din biocharuri în condiții simulate de îmbătrânire oxidativă.....	102
4.3.2 Eliberarea metalelor grele din biocharurile îmbătrânite artificial.....	103
4.3.3 Caracteristicile spectrale FTIR.....	106
4.3.4 Difractogramele XRD și modificările fazelor minerale.....	108
4.3.5 Morfologia SEM și distribuția elementală EDS.....	110
4.4. Discuții.....	113
4.4.1 Îmbătrânirea biocharului și mecanisme de eliberare a metalelor grele.....	113
4.4.2 Îmbătrânirea oxidativă ca proces dinamic de pierdere structurală simultană și reconstrucție a suprafeței.....	114
4.4.3 Mecanisme de eliberare specifice metalelor în condiții de îmbătrânire oxidativă	116
4.4.4 Transformarea fazelor minerale și reconstrucția microstructurală au determinat împreună persistența mecanismelor de imobilizare.....	117
4.4.5 Implicațiile îmbătrânirii oxidative pentru aplicarea pe termen lung în câmp a biocharului obținut din gunoi de porc.....	120
4.5 Concluzii.....	121

Capitolul 5 Efectele biocharului obținut din gunoi de porc asupra biodisponibilității și acumulării metalelor grele în plantele de grâu cultivate în sol.....123

Conținutul capitolului publicat.....	123
5.1 Introducere.....	123
5.2 Materiale și metode.....	128
5.2.1 Amplasamentul studiului și tratamentele experimentale.....	128
5.2.2 Designul experimental.....	129
5.2.3 Prelevarea probelor de plante și sol.....	129
5.2.4 Analize chimice.....	130
5.2.5 Analiza datelor și statistica.....	131
5.3 Rezultate.....	132
5.3.1 Efectele aplicării gunoiului de porc și a biocharului derivat din acesta asupra pH-ului solului.....	132
5.3.2 Concentrațiile metalelor în diferite țesuturi ale plantelor de grâu.....	133
5.3.3 Distribuția metalelor de-a lungul tulpinii și nodurilor plantei de grâu.....	134
5.3.4 Caracteristicile transportului intern al metalelor în plantele de grâu.....	135
5.3.5 Caracteristicile transportului metalelor și analiza de corelație.....	138
5.4 Discuții.....	140
5.4.1 Efectele gunoiului de porc și ale biocharului derivat asupra reglării pH-ului solului în sistemul Cd–Zn.....	140
5.4.2 Efectele gunoiului de porc și ale biocharului derivat asupra acumulării și translocării Cd–Zn.....	142
5.4.3 Efectele nodurilor și internodurilor asupra concentrațiilor de Cd și Zn din boabe.....	144
5.5 Concluzii.....	146
Capitolul 6 Efectele biocharului obținut din gunoi de porc asupra biodisponibilității și acumulării Cd în orez cultivat în sol de orezărie: dovezi dintr-un experiment de câmp pe o perioadă de 5 ani	148
6.1 Introducere.....	148
6.2 Materiale și metode.....	151

6.2.1 Amplasamentul studiului.....	151
6.2.2 Materiale experimentale.....	151
6.2.3 Designul experimental.....	152
6.2.4 Prelevarea și analiza probelor.....	153
6.2.5 Analiza statistică.....	153
6.3 Rezultate.....	154
6.3.1 Modificările pe termen lung ale pH-ului solului.....	154
6.3.2 Efectele pe termen lung asupra Cd disponibil în sol.....	155
6.3.3 Modificările concentrației Cd în orezul brun.....	156
6.3.4 Efectele asupra producției de orez.....	158
6.3.5 Analiza corelației dintre pH-ul solului, biodisponibilitatea Cd, Cd din boabe și producție.....	159
6.4 Discuții.....	160
6.4.1 Mecanismele creșterii pH-ului solului și dinamica sa temporală.....	160
6.4.2 Mecanismele de imobilizare a cadmiului prin amendamente.....	160
6.4.3 Căile de reducere a cadmiului în orezul brun.....	161
6.4.4 Implicații agronomice și recomandări practice.....	162
6.5 Concluzii.....	163
Capitolul 7 Efectele biocharului obținut din gunoi de porc asupra diversității microbiene și structurii comunităților din solul de orezărie.....	165
Conținutul capitolului publicat.....	165
7.1 Introducere.....	165
7.2 Materiale și metode.....	169
7.2.1 Amplasamentul studiului și designul experimental.....	169
7.2.2 Prelevarea probelor de sol și caracterizarea proprietăților.....	170
7.2.3 Analizele microbiomului solului.....	171
7.2.4 Metagenomica solului.....	172
7.2.5 Metaviromica solului.....	173

7.2.6 Metabolomica solului.....	174
7.2.7 Analiza datelor.....	174
7.3 Rezultate.....	175
7.3.1 Chimia solului: biocharul determină îmbunătățirea pH-ului și a nutrienților....	175
7.3.2 Comunitățile procariote și virale: restructurarea comunităților sub influența biocharului.....	177
7.3.3 Funcțiile metagenomice: biocharul remodelează potențialul metabolic.....	178
7.3.4 Viromul solului: răspunsurile comunităților virale și interacțiunile cu gazdele	183
7.3.5 Profilurile metabolomice: modificări ale metaboliților secundari induse de biochar	184
7.3.6 Modelul ecuațiilor structurale: corelarea chimiei, comunităților și metabolismului	186
7.4 Discuții.....	187
7.4.1 Efectele chimice ale biocharului: baza restructurării ecologice.....	188
7.4.2 Restructurarea comunităților: modul în care biocharul remodelează ansamblurile procariote și virale.....	190
7.4.3 Reorganizarea funcțională: biocharul determină modificări coordonate ale metabolismului microbial.....	193
7.4.4 Integrarea cascadei: înțelegerea mecanistică a avantajului pe termen lung al biocharului.....	196
7.5 Concluzii.....	199
Capitolul 8 Concluzii și perspective.....	200
8.1 Sinteză generală.....	200
8.2 Concluzii principale.....	200
8.2.1 Caracteristicile poluării cu metale grele din dejecțiile animale și de pasăre și riscurile de aport pe terenurile agricole.....	200
8.2.2 Mecanisme de eliberare și stabilizare a metalelor grele endogene în timpul îmbătrânirii biocharului obținut din gunoi de porc.....	201

8.2.3 Efectele biocharului obținut din gunoi de porc asupra absorbției și translocării Cd/Zn și asupra siguranței boabelor de grâu.....	202
8.2.4 Efectele pe termen lung ale biocharului obținut din gunoi de porc asupra imobilizării Cd în solurile acide de orezărie contaminate cu Cd.....	202
8.2.5 Reglarea funcțiilor microecologice ale solului prin aplicarea pe termen lung a biocharului obținut din gunoi de porc.....	203
8.3 Inovații majore.....	203
8.3.1 Clarificarea mecanismului fizico-fiziologic de partiționare și retenție mediată de noduri în sistemul vascular al plantelor, indus de biocharul exogen.....	203
8.3.2 Introducerea metaviromicii în investigarea efectelor de remediere pe termen lung ale biocharului și evidențierea unui răspuns în cascadă procariote-virusuri-metaboliți...	204
8.3.3 Demonstrarea efectului de control pe termen lung al Cd prin biocharul obținut din gunoi de porc în solurile acide de orezărie, pe baza unui experiment in situ desfășurat timp de cinci ani.....	204
8.4 Limitări.....	204
8.5 Perspective viitoare.....	205
8.6 Rezultatele cercetării.....	206
References.....	209

Rezumat

Odată cu extinderea rapidă a producției intensive de animale și păsări, aplicarea pe scară largă a dejecțiilor animale pe terenurile agricole poate contribui la refacerea nutrienților din sol și la reciclarea deșeurilor agricole, dar poate determina și aporturi continue de metale grele și riscuri de acumulare pe termen lung. Piroliza gunoiului de porc pentru obținerea biocharului este considerată o cale importantă pentru detoxifierea dejecțiilor, valorificarea resurselor și remedierea terenurilor agricole contaminate cu Cd. Cu toate acestea, riscurile asociate aportului de metale grele din dejecțiile animale și de pasăre, eliberarea metalelor grele endogene din biocharul obținut din gunoi de porc în timpul procesului de îmbătrânire, reglarea translocării Cd pe distanțe lungi în plante, precum și răspunsurile microecologice ale solului în condiții de câmp pe termen lung sunt încă insuficient înțelese.

Această teză s-a concentrat asupra lanțului de cercetare „identificarea riscului de aport al metalelor grele din dejecțiile animale și de pasăre—conversia sigură și stabilitatea la îmbătrânire a biocharului obținut din gunoi de porc—controlul siguranței culturilor pe terenuri contaminate cu Cd—mecanismele răspunsului microecologic al solului”. Au fost utilizate integrarea datelor din literatura de specialitate, simularea accelerată a îmbătrânirii oxidative, experimente de câmp cu grâu și orez, modelarea prin ecuații structurale și analize integrate de microbiom, metagenomică, metaviromică și metabolomică, pentru a evalua sistematic rolul și mecanismele biocharului obținut din gunoi de porc în utilizarea în condiții de siguranță a terenurilor agricole contaminate cu metale grele. Principalele rezultate sunt prezentate mai jos.

(1) Analizele integrate la scară globală și la nivelul Chinei au evidențiat diferențe clare, dependente de element și de tipul de animale, în concentrațiile metalelor grele din dejecțiile animale și de pasăre. Valorile mediane globale au urmat ordinea $Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > As > Cd > Hg$. Gunoiul de porc a prezentat cele mai ridicate concentrații și cele mai mari riscuri de depășire pentru Cu și Zn, constituind astfel o prioritate pentru controlul riscului. Pe baza statisticilor provinciale privind efectivele de animale din China, producția națională de dejecții animale și de pasăre, exprimată în masă proaspătă, a fost estimată la aproximativ 1,41 miliarde t. Gunoiul de porc a contribuit cu 71,7% și 48,4% la aporturile naționale de Cu și, respectiv, Zn provenite din dejecții. Încărcarea raportată la unitatea de suprafață agricolă a prezentat o heterogenitate spațială mai accentuată decât aportul total, indicând că

evaluarea riscului asociat metalelor grele în reciclarea dejecțiilor ar trebui să evolueze de la o evaluare bazată exclusiv pe concentrații către un cadru integrat care să includă fluxul de aport, capacitatea de suport a terenurilor agricole și toxicitatea specifică fiecărui element.

(2) Oxidarea accelerată cu H_2O_2 a fost utilizată pentru simularea îmbătrânirii biocharurilor obținute din gunoi de porc la diferite temperaturi de piroliză, ceea ce a permis evidențierea evoluției structurale și a mecanismelor de eliberare a metalelor grele endogene. Îmbătrânirea oxidativă a determinat pierderi de C și N, reconstrucția grupărilor funcționale de suprafață, transformarea fazelor minerale și degradarea microstructurii, aceste procese fiind puternic influențate de temperatura de piroliză. Biocharul produs la 700 °C a prezentat o stabilitate structurală mai mare și o rezistență mai ridicată la degradarea oxidativă. Eliberarea metalelor grele a evidențiat tipare clare, specifice fiecărui element: Cd, Zn, Cu și Ni au prezentat maxime de eliberare la intensități reduse până la moderate ale oxidării, urmate de stabilizare sau scădere; eliberarea Cr a crescut progresiv odată cu intensitatea oxidării, iar As a prezentat variații relativ reduse. Aceste rezultate indică faptul că siguranța ecologică pe termen lung a biocharului obținut din gunoi de porc trebuie evaluată prin integrarea temperaturii de piroliză, a proceselor de îmbătrânire și a mecanismelor de eliberare specifice fiecărui element.

(3) Într-un câmp de grâu cu sol acid contaminat cu Cd, biocharul obținut din gunoi de porc a crescut pH-ul solului, a redus biodisponibilitatea Cd și a diminuat concentrația Cd din boabele de grâu cu 10,5%–13,0%, în timp ce concentrația Zn din boabe a crescut cu 4,4%–14,8%. În schimb, aplicarea directă a gunoiului de porc a crescut acumularea Cd în boabe și a favorizat translocarea Cd pe distanțe lungi. Distribuția la nivel de organe, factorii de translocare, modelarea prin ecuații structurale și analiza random forest au demonstrat împreună că nodurile grâului joacă un rol important în retenția, partiționarea și controlul de tip „bottleneck” al Cd și Zn în timpul transportului către boabe. Biocharul obținut din gunoi de porc nu numai că a redus disponibilitatea Cd prin imobilizare chimică în sol, dar a favorizat și repartizarea Cd către noduri și către țesuturile spicului, altele decât boabele, limitând astfel transferul Cd în boabe. Această constatare extinde mecanismul reducerii Cd mediate de biochar de la imobilizarea în sistemul sol–rizosferă la reglarea translocării metalelor între organele plantei.

(4) A fost realizat un experiment de câmp in situ pe o perioadă de cinci ani într-un sol de orez acid contaminat cu Cd, pentru a compara efectele pe termen lung ale varului, gunoiului de porc și biocharului

obținut din gunoi de porc. Biocharul a determinat în mod constant creșterea pH-ului solului, reducerea Cd disponibil, scăderea acumulării Cd în orezul brun și menținerea sau îmbunătățirea producției de orez. Concentrația Cd în orezul brun în tratamentele cu biochar a fost redusă cu 73,1%–76,5% comparativ cu martorul, indicând o performanță integrată pe termen lung superioară aplicării directe a gunoiului de porc și tratamentului convențional cu var. Aceste rezultate demonstrează că biocharul obținut din gunoi de porc are o capacitate ridicată de imobilizare a Cd pe termen lung și un potențial practic semnificativ pentru aplicarea în condiții de câmp.

(5) Experimentele de câmp pe termen lung, combinate cu analize multi-omice, au arătat că biocharul obținut din gunoi de porc nu doar a îmbunătățit mediul chimic al solului prin creșterea pH-ului și reducerea Cd disponibil și a Al schimbabil, ci a restructurat și comunitățile procariote, fungice și virale, a reglat căile funcționale metagenomice și a modificat compoziția metaboliților din sol. Rezultatele metaviromice au sugerat, de asemenea, că aplicarea pe termen lung a biocharului poate influența funcțiile microbiene și procesele metabolice prin reglarea interacțiunilor virus–gazdă. Prin urmare, efectul de remediere pe termen lung al biocharului obținut din gunoi de porc în solurile de orez contaminate cu Cd nu reprezintă doar un proces de imobilizare chimică, ci implică un răspuns microecologic în cascadă care leagă îmbunătățirea proprietăților chimice ale solului, reconstrucția comunităților microbiene, reglarea interacțiunilor virus–gazdă și optimizarea funcțiilor metabolice.

În concluzie, această teză a evidențiat în mod sistematic legăturile dintre riscurile de aport al metalelor grele provenite din dejecții, stabilitatea la îmbătrânire a biocharului obținut din gunoi de porc, controlul translocării Cd/Zn în plante și refacerea pe termen lung a funcțiilor microecologice ale solului. Rezultatele indică faptul că biocharul obținut din gunoi de porc poate constitui un material funcțional important care conectează reciclarea deșeurilor zootehnice cu remedierea în condiții de siguranță a terenurilor agricole contaminate cu Cd. Studiul oferă suport teoretic și repere tehnice pentru aplicarea în condiții de siguranță a dejecțiilor pe terenurile agricole, utilizarea tehnologică a biocharului obținut din gunoi de porc și valorificarea sigură a terenurilor agricole contaminate cu metale grele.

Cuvinte-cheie: dejecții animale și de pasăre; biochar obținut din gunoi de porc; contaminare cu cadmiu; restricție mediată de noduri; experiment de câmp pe termen lung; metavirom; funcție microecologică a solului

Mulțumiri

În primul rând, doresc să îmi exprim cea mai profundă recunoștință și sincera apreciere față de distinsul meu conducător de doctorat, Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU. Îndrumarea sa constantă, perspectivele valoroase, răbdarea și sprijinul permanent au avut un rol esențial pe parcursul întregului meu parcurs academic. Domnule Profesor, expertiza, inspirația și dedicarea dumneavoastră au reprezentat pentru mine o sursă continuă de motivație. Mă consider deosebit de norocoasă că am avut oportunitatea de a lucra sub îndrumarea și mentoratul dumneavoastră.

O recunoștință aparte și profundă îi adresez Prof. Dr. Jun MENG. Îi sunt profund recunoscătoare pentru îndrumarea directă și sfaturile valoroase oferite în proiectarea și realizarea experimentelor mele. De asemenea, apreciez în mod deosebit dedicarea, răbdarea și atenția minuțioasă acordate îndrumării activității mele de redactare academică, precum și revizuirii, corectării și îmbunătățirii lucrărilor mele științifice și a prezentei teze. Rigoarea științifică și încurajarea constantă oferite de Prof. MENG au fost esențiale pentru progresul meu academic și pentru finalizarea cu succes a acestei lucrări.

Adresez, de asemenea, sincere mulțumiri celorlalți distinși membri ai comisiei mele de îndrumare: Prof. dr. Ying LI, Sr. Re. dr. Marin ȘENILĂ și Sc. Re. dr. Carmen ROBA. Le sunt profund recunoscătoare pentru îndrumarea competentă, observațiile pertinente și recomandările constructive, care au contribuit în mod semnificativ la dezvoltarea acestei cercetări.

Nu în ultimul rând, datorez o profundă recunoștință familiei mele pentru dragostea necondiționată, răbdarea nesfârșită și sprijinul moral și financiar constant. Încrederea lor permanentă în mine și cuvintele de încurajare mi-au oferit puterea de a depăși dificultățile și de a ajunge la această etapă importantă. De asemenea, le sunt sincer recunoscătoare prietenilor mei pentru compania, înțelegerea și încurajarea lor constantă, care au făcut ca acest parcurs academic dificil să fie mult mai plăcut și mai plin de culoare..

Lista figurilor

Fig. 1.1. Schema tehnică a tezei	34
Fig. 3.1. Diferențe ale concentrațiilor de metale grele între diferitele tipuri de dejecții animale și de pasăre. Casetele indică intervalul intercuartil, linia orizontală din interiorul fiecărei casete reprezintă mediana, mustățile indică intervalul valorilor, iar punctele reprezintă valorile aberante.	72
Fig. 3.2. Modificări temporale ale concentrațiilor principalelor metale grele din dejecțiile animale și de pasăre în perioada 2000–2026. Valorile reprezintă concentrațiile mediane raportate pe bază de masă uscată.	76
Fig. 3.3. Distribuția globală a concentrațiilor de metale grele din gunoiul de porc, bovine și dejecțiile de pasăre în diferite țări. Valorile reprezintă concentrațiile mediane raportate pe bază de masă uscată; țările pentru care nu au fost disponibile date sunt indicate ca „fără date”.	79
Fig. 3.4. Distribuția provincială a concentrațiilor de metale grele din gunoiul de porc în China.	81
Fig. 3.5. Distribuția provincială a concentrațiilor de metale grele din gunoiul de bovine în China.	82
Fig. 3.6. Distribuția provincială a concentrațiilor de metale grele din dejecțiile de pasăre în China.	83
Fig. 3.7. Producția estimată de dejecții proaspete și încărcarea cu dejecții a principalelor categorii de animale și păsări din China, pe baza statisticilor din 2024 din China Rural Statistical Yearbook 2025. (a) Producția totală de dejecții și contribuția relativă a diferitelor categorii de animale și păsări; (b) distribuția provincială a încărcării cu dejecții raportate la unitatea de suprafață agricolă.	89
Fig. 3.8. Distribuția provincială a aporturilor de metale grele provenite din diferite tipuri de dejecții animale și de pasăre în China, pe baza statisticilor zootehnice din 2024. Hărțile termice reprezintă aporturile estimate de metale grele provenite din: (a) gunoi de porc, (b) gunoi de bovine, (c) dejecții de pasăre și (d) gunoi de oaie/capra.	91
Fig. 3.9. Distribuția provincială a încărcărilor cu metale grele provenite din diferite tipuri de	

dejecții animale și de pasăre în China, pe baza statisticilor zootehnice din 2024.	94
Fig. 4.1. Ratele pierderilor de C și N din biocharurile obținute din gunoi de porc la diferite temperaturi de piroliză, în condițiile creșterii concentrațiilor de H ₂ O ₂	101
Fig. 4.2. Tipare specifice fiecărui element privind eliberarea Cd, Zn, Cu, Ni, As și Cr endogene din biocharurile obținute din gunoi de porc în timpul oxidării cu H ₂ O ₂	104
Fig. 4.3. Spectrele FTIR ale biocharurilor obținute la 300 °C, 500 °C și 700 °C înainte și după oxidarea cu diferite concentrații de H ₂ O ₂	106
Fig. 4.4. Spectrele XRD ale biocharului după oxidarea cu diferite concentrații de peroxid de hidrogen la 300 °C, 500 °C și 700 °C.	108
Fig. 4.5. Imagini SEM-EDS ale biocharului după oxidarea cu diferite concentrații de peroxid de hidrogen la 300 °C, 500 °C și 700 °C.	111
Fig. 5.1. Răspunsurile pH-ului solului rizosferic și al solului în masă la aplicarea gunoiului de porc (OM) și a biocharului obținut din gunoi de porc (MB). Amendamentele au fost aplicate în doze de 1,5 (1) sau 3,0 t ha ⁻¹ (2), iar CK reprezintă martorul netratat. Valorile reprezintă media ± SD (n = 3); literele diferite indică diferențe semnificative între tratamente (p < 0,05) (Cui et al., 2026).	130
Fig. 5.2. Efectele gunoiului de porc (OM1 și OM2) și ale biocharului obținut din gunoi de porc (MB1 și MB2) asupra concentrațiilor de Cd (a–c) și Zn (d–f) din rădăcini, tulpini, noduri, rahis, glume și boabe de grâu. Dozele 1 și 2 reprezintă 1,5 și, respectiv, 3,0 t ha ⁻¹ ; CK reprezintă martorul. Literele diferite indică diferențe semnificative între tratamente în cadrul aceluiași țesut (p < 0,05) (Cui et al., 2026).	132
Fig. 5.3. Variabile ale solului și plantelor asociate cu Cd din boabe. a, Corelațiile Pearson dintre variabilele candidate și Cd din țesuturi. b, Clasificarea predictorilor pentru Cd din boabe pe baza analizei random forest. c, Căi directe și indirecte în tratamentul cu gunoi de porc (OM). d, Căile corespunzătoare în tratamentul cu biochar (MB). *, ** și *** indică niveluri de semnificație de p ≤ 0,05, p ≤ 0,01 și, respectiv, p ≤ 0,001 (Cui et al., 2026).	137
Fig. 5.4. Variabile ale solului și plantelor asociate cu Zn din boabe. a, Corelațiile Pearson dintre variabilele candidate și Zn din țesuturi. b, Clasificarea predictorilor pentru Zn din boabe pe	

baza analizei random forest. c, Căi directe și indirecte în tratamentul cu gunoi de porc (OM).	
d, Căile corespunzătoare în tratamentul cu biochar (MB). *, ** și *** indică niveluri de semnificație de $p \leq 0,05$, $p \leq 0,01$ și, respectiv, $p \leq 0,001$ (Cui et al., 2026).	138
Fig. 6.1. pH-ul solului în diferite tratamente cu amendamente într-un câmp de orez contaminat cu cadmiu, în perioada 2019–2023.	153
Fig. 6.2. Cd disponibil în sol în diferite tratamente cu amendamente într-un câmp de orez contaminat cu cadmiu, în perioada 2019–2023.	154
Fig. 6.3. Concentrația Cd în orezul brun în diferite tratamente cu amendamente într-un câmp de orez contaminat cu cadmiu, în perioada 2019–2023.	155
Fig. 6.4. Producția de boabe de orez în diferite tratamente cu amendamente într-un câmp de orez contaminat cu cadmiu, în perioada 2019–2023.	156
Fig. 6.5. Harta termică (a) și analiza de corelație (b) dintre pH-ul solului, Cd disponibil, Cd din orezul brun și producția de boabe în diferitele tratamente, în perioada 2019–2023.	157
Fig. 7.1. Efectele amendamentelor asupra caracteristicilor solului. a, Proprietățile solului în tratamentele CT, L, PM, PMBC, BCL, BCM, BCH și BCF. b, Analiza componentelor principale (PCA) a caracteristicilor solului; elipsele indică regiunile de încredere de 95%, iar vectorii reprezintă variabilele explicative. c, Corelațiile Pearson dintre proprietățile solului; dimensiunea și culoarea pătratelor reprezintă intensitatea și, respectiv, direcția corelației. Asteriscurile din a indică diferențe semnificative față de CT ($p < 0,05$). Pentru corelații: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$.	174
Fig. 7.2. Efectele amendamentelor asupra comunităților microbiene. a, Analiza dbRDA a comunităților procariote și fungice în raport cu proprietățile solului. b, Abundențele relative ale filumurilor procariote dominante. c, Corelațiile Pearson dintre filumurile procariote dominante și proprietățile solului. Elipsele indică regiunile de încredere de 95%, iar vectorii reprezintă variabilele explicative. Asteriscurile indică diferențe semnificative între tratamente ($p < 0,05$). Pentru corelații: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$.	176
Fig. 7.3. Efectele amendamentelor asupra taxonomiei și funcțiilor metagenomice. a, Analiza dbRDA a taxonilor metagenomici și a profilurilor funcționale KEGG. b, Harta termică a	

categoriilor KEGG de nivelul 2 care prezintă diferențe semnificative. Taxonomia și funcțiile au fost adnotate utilizând bazele de date NCBI-NR și, respectiv, KEGG. Elipsele indică regiunile de încredere de 95%, iar vectorii reprezintă variabilele explicative ale solului. .	178
Fig. 7.4. Harta termică a funcțiilor metagenomice KEGG de nivelul 3 care diferă semnificativ între tratamentele CT, L, PM, PMBC, BCL, BCM, BCH și BCF.	179
Fig. 7.5. Efectele amendamentelor asupra funcțiilor CAZy și profilurilor metaboliților. a, Analiza dbRDA a familiilor de gene CAZy și a metaboliților din sol. b, Abundențele relative ale categoriilor CAZy de nivelul 1. c, Numărul de metaboliți grupați în funcție de principalele superclase. Elipsele indică regiunile de încredere de 95%, vectorii reprezintă variabilele explicative ale solului, iar asteriscurile indică diferențe semnificative între tratamente ($p < 0,05$).	180
Fig. 7.6. Efectele tratamentelor CT, PM și BCH asupra comunităților virale din sol și asupra gazdelor prezise. a, Analiza dbRDA a viromurilor normalizate prin RPKM și a gazdelor bacteriene prezise. b, Taxonii virali diferențiali la nivel de ordin și familie. c, Gazdele prezise diferențiale la nivel de gen. Vectorii reprezintă variabilele explicative ale solului.	182
Fig. 7.7. Harta termică a metaboliților din sol care diferă semnificativ între tratamentele CT, L, PM, PMBC, BCL, BCM, BCH și BCF.	184
Fig. 7.8. Modelul ecuațiilor structurale care corelează proprietățile solului, comunitățile microbiene, funcțiile metagenomice și metaboliții în diferitele tratamente cu amendamente. Săgețile roșii și albastre reprezintă căi pozitive și, respectiv, negative; săgețile întrerupte indică relații nesemnificative. Valorile de lângă săgeți reprezintă coeficienții standardizați ai căilor. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$	185

Lista tabelelor

Tabelul 3.1. Riscul de depășire și indicele de poluare monofactorială pentru metalele grele din diferite tipuri de dejecții animale și de pasăre.....	86
Tabelul 5.1. Concentrațiile metalelor grele din gunoiul de porc și biocharul obținut din gunoi de porc (mg kg^{-1}).....	126
Tabelul 5.2. Factorii de translocare (TF) ai Cd și Zn între organele grâului în diferitele tratamente. CK reprezintă martorul fără amendament; OM și MB reprezintă gunoiul de porc și, respectiv, biocharul obținut din gunoi de porc. Numerele 1 și 2 indică dozele de aplicare de 1,5 și, respectiv, 3,0 t ha^{-1} (Cui et al., 2026).....	135
Tabelul 6.1. Proprietățile de bază ale materialelor.....	150

Capitolul 1 Introducere

1.1 Contextul cercetării și prezentarea generală a tezei

Contaminarea cu metale grele a solurilor agricole a devenit o amenințare importantă pentru calitatea solului, siguranța culturilor, funcționarea ecosistemelor și sănătatea umană. Metale precum Cd, Cu, Zn, Pb, Cr, As, Ni și Hg provin atât din procese naturale, cât și din activități antropice, inclusiv minerit, emisii industriale, irigare cu ape uzate, utilizarea îngrășămintelor și aplicarea dejecțiilor zootehnice (Alloway, 2013; Nicholson et al., 2003; Hou et al., 2020; Zhang et al., 2012). Deoarece metalele grele sunt persistente, riscurile asociate acestora depind nu numai de concentrațiile totale, ci și de pH-ul solului, conținutul de materie organică, condițiile redox, procesele rizosferice, activitatea microbiană și absorbția de către plante (Bolan et al., 2014; Hou et al., 2020). Cd prezintă un interes deosebit datorită mobilității ridicate, toxicității și tendinței de acumulare în boabele de orez și grâu, generând riscuri importante pentru siguranța alimentară (Clemens et al., 2013; Uraguchi and Fujiwara, 2012; Abedi and Mojiri, 2020).

Dejecțiile zootehnice reprezintă o sursă importantă de nutrienți și materie organică, însă producția intensivă de animale poate determina îmbogățirea acestora cu Cu, Zn, Cd, As și alte metale, generând riscuri de acumulare pe termen lung atunci când sunt aplicate repetat pe terenurile agricole (Bolan et al., 2010; Chadwick et al., 2015; Nicholson et al., 2003; Zhang et al., 2012). Transformarea gunoiului de porc în biochar oferă o strategie potențială pentru combinarea reciclării dejecțiilor cu controlul metalelor grele. Piroliza stabilizează carbonul organic și nutrienții minerali și poate reduce mobilitatea metalelor, iar biocharul poate contribui suplimentar la imobilizarea acestora prin reglarea pH-ului, adsorbție, schimb ionic, complexare și precipitare (Cantrell et al., 2012; Ahmad et al., 2014; Uchimiya et al., 2011; Palansooriya et al., 2022). Cu toate acestea, metalele endogene rămân în biochar, iar procesele de îmbătrânire îi pot modifica proprietățile fizico-chimice și capacitatea de retenție a metalelor. Prin urmare, această teză integrează evaluarea riscului metalelor grele provenite din dejecțiile zootehnice, îmbătrânirea și stabilitatea biocharului, controlul Cd în sistemele cu grâu și orez și

răspunsurile microecologice ale solului pe termen lung, pentru a evalua siguranța de mediu și potențialul de remediere al biocharului obținut din gunoi de porc.

1.2 Întrebările de cercetare

Această teză abordează patru întrebări interconectate privind riscul la sursă, stabilitatea materialului, siguranța culturilor și mecanismele ecologice ale solului.

RQ1: Care sunt caracteristicile concentrațiilor, tiparele spațiale și temporale și riscurile de aport agricol ale metalelor grele din dejecțiile animale și de pasăre la scară globală și în China?

RQ2: Cum sunt eliberate metalele grele endogene în timpul îmbătrânirii în mediu a biocharului obținut din gunoi de porc și cum reglează temperatura de piroliză și modificările fizico-chimice stabilitatea acestuia pe termen lung?

RQ3: Poate biocharul obținut din gunoi de porc să reducă biodisponibilitatea Cd, absorbția de către plante, translocarea internă și acumularea în boabe la grâu și orez în condiții de câmp?

RQ4: Cum influențează aplicarea pe termen lung a biocharului obținut din gunoi de porc imobilizarea Cd și sănătatea solului prin modificări ale proprietăților solului, comunităților microbiene și virale, genelor funcționale și metaboliților?

1.3 Obiectivele cercetării

1.3.1 Obiectiv general

Obiectivul general este de a stabili un cadru integrat care să coreleze riscurile asociate metalelor grele din dejecțiile zootehnice, stabilitatea de mediu a biocharului obținut din gunoi de porc, migrarea și acumularea Cd în grâu și orez, precum și mecanismele ecologice care stau la baza remedierii pe termen lung cu biochar a terenurilor agricole acide contaminate.

1.3.2 Obiective specifice

Obiectivele specifice sunt: elaborarea unei baze de date standardizate privind metalele grele din dejecțiile zootehnice și evaluarea riscurilor de aport spațiale, temporale și regionale; cuantificarea încărcărilor cu metale grele provenite din dejecții pe terenurile agricole din China; investigarea efectelor

temperaturii de piroliză și ale îmbătrânirii oxidative asupra structurii și eliberării metalelor endogene din biocharul obținut din gunoi de porc; evaluarea efectelor acestuia asupra absorbției, translocării și acumulării Cd/Zn în boabele de grâu; evaluarea performanței de imobilizare a Cd pe termen lung și a efectelor agronomice printr-un experiment de câmp pe o perioadă de cinci ani în cultura orezului; precum și integrarea analizelor de microbiom, metagenom, virom și metabolom pentru elucidarea mecanismelor care leagă îmbunătățirea proprietăților chimice ale solului, restructurarea microbiană, reglarea funcțională și refacerea ecologică a solului.

1.4 Importanța studiului

Acest studiu reunește într-un cadru unitar evaluarea riscului asociat dejecțiilor zootehnice, producerea biocharului din dejecții, siguranța de mediu pe termen lung, controlul Cd în culturi și refacerea ecologică a solului. Prin urmare, studiul contribuie atât la înțelegerea mecanismelor de remediere mediate de biochar, cât și la gestionarea practică a solurilor agricole contaminate.

1.4.1 Importanța teoretică

Studiul extinde evaluarea riscului metalelor grele din dejecțiile zootehnice dincolo de abordarea bazată exclusiv pe concentrații, prin integrarea producției de dejecții, ratelor de aplicare pe teren, capacității de suport a terenurilor agricole și toxicității specifice fiecărui element. De asemenea, demonstrează că îmbătrânirea biocharului este un proces dinamic care implică modificări structurale, reconstrucția grupărilor funcționale, transformări minerale și redistribuirea metalelor. În plus, prin combinarea experimentelor de câmp cu grâu și orez cu analize multi-omice, studiul extinde înțelegerea remedierii cu biochar de la imobilizarea chimică în sol la sistemul mai larg sol–plantă–microorganisme, incluzând transportul intern al metalelor în plante și refacerea pe termen lung a funcțiilor ecologice.

1.4.2 Importanța practică

Rezultatele oferă o bază științifică pentru monitorizarea și gestionarea metalelor grele din dejecțiile zootehnice, optimizarea reciclării acestora și transformarea gunoiului de porc într-un material funcțional pentru remediere. Dovezile obținute în condiții de câmp susțin, de asemenea, utilizarea biocharului obținut din gunoi de porc pentru creșterea pH-ului solului, reducerea disponibilității Cd și a acumulării

acestui în boabe, precum și îmbunătățirea funcțiilor ecologice ale solului în terenurile agricole acide contaminate. Prin integrarea reciclării deșeurilor, imobilizării poluanților, îmbunătățirii solului și stabilizării carbonului, această cercetare contribuie totodată la agricultura circulară, dezvoltarea cu emisii reduse de carbon și gestionarea durabilă a terenurilor agricole contaminate cu metale grele.

1.5 tructura tezei și cadrul metodologic

Teza urmează succesiunea logică „bază teoretică – identificarea riscului – mecanismele materialului–validare în câmp–mecanisme ecologice”. Capitolele 1 și 2 stabilesc contextul cercetării și baza teoretică. Capitolul 3 evaluează contaminarea cu metale grele și riscurile de aport agricol asociate dejecțiilor zootehnice. Capitolul 4 investighează îmbătrânirea oxidativă și mecanismele de eliberare a metalelor endogene din biocharul obținut din gunoi de porc. Capitolele 5 și 6 evaluează performanța acestuia în condiții de câmp în sistemele de cultură a grâului și orezului contaminate cu Cd, cu accent pe disponibilitatea Cd în sol, absorbția și translocarea în plante, siguranța boabelor și stabilitatea remedierii pe termen lung. Capitolul 7 integrează analize de microbiom, metagenom, virom și metabolom pentru a evidenția modul în care aplicarea pe termen lung a biocharului reglează chimia solului, comunitățile microbiene, căile funcționale și procesele metabolice. Împreună, aceste componente formează un cadru integrat de cercetare, de la identificarea riscului la sursă și conversia în biochar până la remedierea în câmp și refacerea funcțională ecologică.

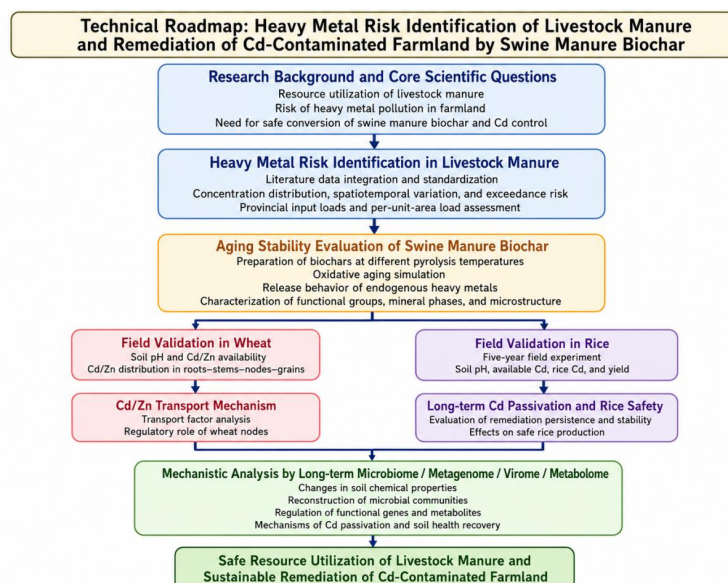


Fig. 1.1. Schema tehnică a tezei

Capitolul 2 Revizuire tematică a literaturii

Acumularea metalelor potențial toxice în solurile cultivate prezintă riscuri semnificative pentru funcționarea ecosistemelor, producția agricolă, calitatea alimentelor și sănătatea publică. Elemente precum Cd, Cu, Zn, Pb, Cr și As pot pătrunde în terenurile agricole atât prin căi naturale, cât și antropice. Aporturile naturale provin în principal din alterarea materialelor parentale, în timp ce sursele antropice includ extracția mineralelor, emisiile industriale, depunerile atmosferice, irigarea cu ape uzate și aplicarea repetată a îngrășămintelor și a dejecțiilor zootehnice (Wuana and Okieimen, 2011; Zhao et al., 2015; Nicholson et al., 2003). Spre deosebire de numeroși contaminanți organici, metalele nu pot fi descompuse biologic și pot persista în sol pentru perioade îndelungate, determinând acumularea progresivă și apariția unor efecte ecologice întârziate. Riscurile potențiale asociate acestora depind nu numai de cantitatea totală prezentă, ci și de condițiile chimice și biologice care controlează mobilitatea și disponibilitatea metalelor. Printre factorii de reglare importanți se numără aciditatea solului, conținutul de materie organică, starea de oxidare–reducere, mineralele argiloase, oxizii de Fe–Mn și interacțiunile care au loc în rizosferă (Caporale and Violante, 2016). Prin urmare, principala provocare în gestionarea solurilor agricole contaminate cu metale grele nu constă doar în reducerea concentrațiilor totale de metale, ci și în diminuarea biodisponibilității acestora, a absorbției și translocării în plante și a riscurilor de expunere prin lanțul alimentar.

Dintre diferitele metale grele prezente în solurile agricole, Cd a devenit un subiect major în contextul utilizării în condiții de siguranță a terenurilor contaminate, datorită mobilității sale ridicate, disponibilității mari pentru plante, toxicității pronunțate pentru om și potențialului ridicat de acumulare în boabele cerealelor (Clemens et al., 2013; Järup and Åkesson, 2009). Orezul și grâul sunt culturi de bază atât în China, cât și la nivel mondial; cu toate acestea, ele diferă semnificativ în ceea ce privește absorbția Cd, reglarea la nivelul rizosferei, translocarea internă și acumularea în boabe (Abedi and Mojiri, 2020; Zhao and Wang, 2020). În solurile de orez, speciația și mobilitatea Cd sunt puternic influențate de alternanța perioadelor de inundare și drenaj și de procesele redox din rizosferă; în sistemele de grâu cultivate pe terenuri neirigate permanent, pH-ul solului, Cd disponibil, absorbția competitivă Cd–Zn și translocarea rădăcină–tulpină–boabe joacă un rol important în determinarea acumulării Cd în boabe (Clemens et al., 2013; Abedi and Mojiri, 2020). În consecință, acest capitol analizează contaminarea cu metale grele a solurilor agricole, riscurile de aport asociate aplicării

dejecțiilor zootehnice, siguranța de mediu a biocharului obținut din gunoi de porc, mecanismele prin care biocharul imobilizează metalele grele și rolul său în sistemele sol–plantă–microorganisme. Această revizuire oferă baza teoretică pentru investigarea ulterioară a utilizării în condiții de siguranță a gunoiului de porc și a biocharului derivat din acesta în solurile agricole contaminate cu metale grele.

Concluzii

Contaminarea cu metale grele a solurilor agricole reprezintă o amenințare persistentă pentru calitatea solului, siguranța culturilor și sănătatea umană. Dintre principalii contaminanți, Cd prezintă un interes deosebit datorită mobilității ridicate, disponibilității mari pentru plante și tendinței de acumulare în boabele cerealelor. Deoarece riscurile asociate metalelor grele sunt controlate de speciația metalelor, proprietățile solului, procesele rizosferice, tipul culturii și practicile de management, remediarea ar trebui să se concentreze pe reducerea biodisponibilității și limitarea transferului metalelor din sol către țesuturile comestibile ale plantelor.

Dejecțiile zootehnice reprezintă o resursă organică importantă pentru reciclarea nutrienților și îmbunătățirea fertilității solului, însă producția intensivă de animale a transformat aceste materiale într-o potențială sursă de Cu, Zn, Cd, As și alte metale grele. Aplicarea pe termen lung a dejecțiilor poate determina aporturi cumulative de metale și poate crește riscul de contaminare a terenurilor agricole. Prin urmare, sunt necesare strategii mai sigure de valorificare a dejecțiilor, în special în cazul gunoiului de porc, care conține adesea concentrații relativ ridicate de Cu și Zn.

Piroliza poate transforma gunoiul de porc în biochar cu o stabilitate mai mare, alcalinitate ridicată, un conținut mai mare de nutrienți minerali și un potențial crescut de imobilizare a metalelor grele. Deși concentrațiile totale ale metalelor pot crește în timpul pirolizei din cauza pierderii de masă, mobilitatea și biodisponibilitatea acestora sunt adesea reduse prin transformarea în fracțiuni mai stabile. Biocharul poate imobiliza metalele grele prin reglarea pH-ului, adsorbție, schimb ionic, complexare cu grupări funcționale, precipitare minerală și transformarea fracțiunilor metalice.

Cu toate acestea, eficiența biocharului trebuie evaluată la nivelul întregului sistem sol–plantă. Reducerea disponibilității metalelor în sol nu garantează întotdeauna diminuarea absorbției de către plante sau a acumulării în boabe. Performanța biocharului este influențată de materia primă, condițiile de piroliză, pH-ul solului, tipul de metal, specia cultivată, managementul apei, procesele de îmbătrânire

și activitatea microbiană. Microorganismele pot contribui suplimentar la imobilizarea Cd prin biosorbție, legarea de polimeri extracelulari, biomineralizare și reglarea proceselor rizosferice, dar, în anumite condiții, pot favoriza și remobilizarea metalelor.

În ansamblu, biocharul obținut din gunoi de porc prezintă un potențial considerabil pentru valorificarea în condiții de siguranță a deșeurilor zootehnice și pentru remedierea terenurilor agricole contaminate cu metale grele. Cercetările viitoare ar trebui să se concentreze asupra stabilității pe termen lung a metalelor imobilizate de biochar, asupra rezultatelor privind siguranța specifice diferitelor culturi și asupra mecanismelor fizico-chimice și microbiene integrate care controlează migrarea metalelor grele în sistemele sol–plantă.

Capitolul 3 Evaluare multiscalară a caracteristicilor poluării cu metale grele, a variației spațio-temporale și a riscurilor de aport pe terenurile agricole asociate dejecțiilor de animale și păsări

Dejecțiile provenite de la animale și păsări reprezintă o resursă agricolă importantă pentru reciclarea nutrienților și îmbunătățirea fertilității solului, însă aplicarea lor repetată poate introduce, de asemenea, în terenurile agricole metale grele precum Cu, Zn, As, Cd, Pb, Cr, Ni și Hg (Westerman & Bicudo, 2005; Belon et al., 2012; Nicholson et al., 2003). Cu și Zn sunt, în general, cele mai abundente metale, datorită utilizării lor extinse ca aditivi furajeri și eficienței relativ scăzute de absorbție la animale, în timp ce elemente precum Cd, As, Pb, Cr, Ni și Hg apar în concentrații mai reduse, dar pot genera preocupări ecologice și de siguranță alimentară mai mari din cauza toxicității, persistenței și pragurilor lor scăzute de siguranță ecologică (Jondreville et al., 2003; Li et al., 2007; Wang et al., 2014; Alloway, 2013; Farid et al., 2025). Prin urmare, semnificația ecologică a metalelor provenite din dejecții depinde nu numai de concentrațiile lor, ci și de acumularea pe termen lung, biodisponibilitate și transferul acestora în sistemul sol–plantă (Lopes et al., 2011; Tóth et al., 2016).

Studiile anterioare au analizat contaminarea cu metale grele din dejecțiile zootehnice din perspectivele furaje–dejecții–sol, încărcării poluante și aportului agricol (Wang et al., 2013; Xu et al., 2019; Liu et al., 2020; Leclerc and Laurent, 2017). Cu toate acestea, diferențele privind categoriile de animale, tipurile de probe, bazele analitice și unitățile de raportare au limitat comparabilitatea datelor,

în timp ce numeroase studii s-au concentrat asupra unei singure specii, a unor regiuni individuale sau a unui număr limitat de elemente. În plus, evaluarea bazată exclusiv pe concentrații nu poate reprezenta pe deplin riscul de mediu, deoarece producția de dejecții, proporția aplicată pe teren, suprafața agricolă și structura regională a efectivelor de animale determină împreună aporturile totale și pe unitatea de suprafață ale metalelor (Leclerc & Laurent, 2017; Liu et al., 2020).

Pentru a aborda aceste limitări, studiul de față a compilat literatura chineză și internațională publicată între 2000 și mai 2026 și a construit o bază de date standardizată pentru Cd, Cu, Zn, Pb, Cr, As, Ni și Hg din dejecțiile de animale și păsări. Studiul a comparat concentrațiile metalelor între diferite tipuri de dejecții, a evaluat tiparele spațiale și tendințele temporale la scară globală și provincială, a analizat riscurile de depășire și indicii de poluare monofactorială și a estimat în continuare aplicarea dejecțiilor, aporturile totale de metale grele și încărcările raportate la suprafața agricolă la nivelul Chinei, utilizând statistici privind efectivele de animale și terenurile agricole. Acest cadru integrat a fost conceput pentru a susține reciclarea mai sigură a dejecțiilor, controlul metalelor grele orientat spre sursă și managementul agricol specific diferitelor regiuni.

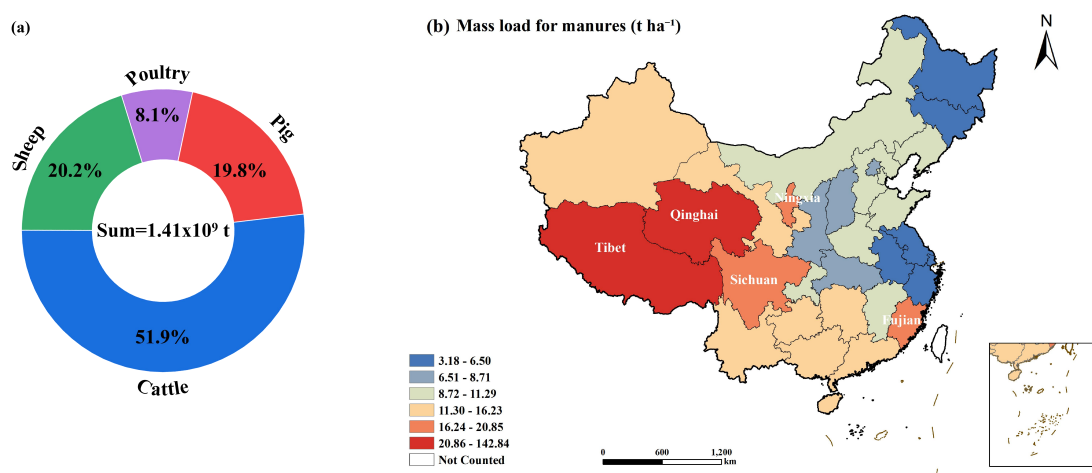


Fig. 3.7. Producția estimată de dejecții proaspete și încărcarea cu dejecții a principalelor categorii de animale și păsări din China, pe baza statisticilor din 2024 din China Rural Statistical Yearbook 2025. (a) Producția totală de dejecții și contribuția relativă a diferitelor categorii de animale și păsări; (b) distribuția provincială a încărcării cu dejecții raportate la unitatea de suprafață agricolă.

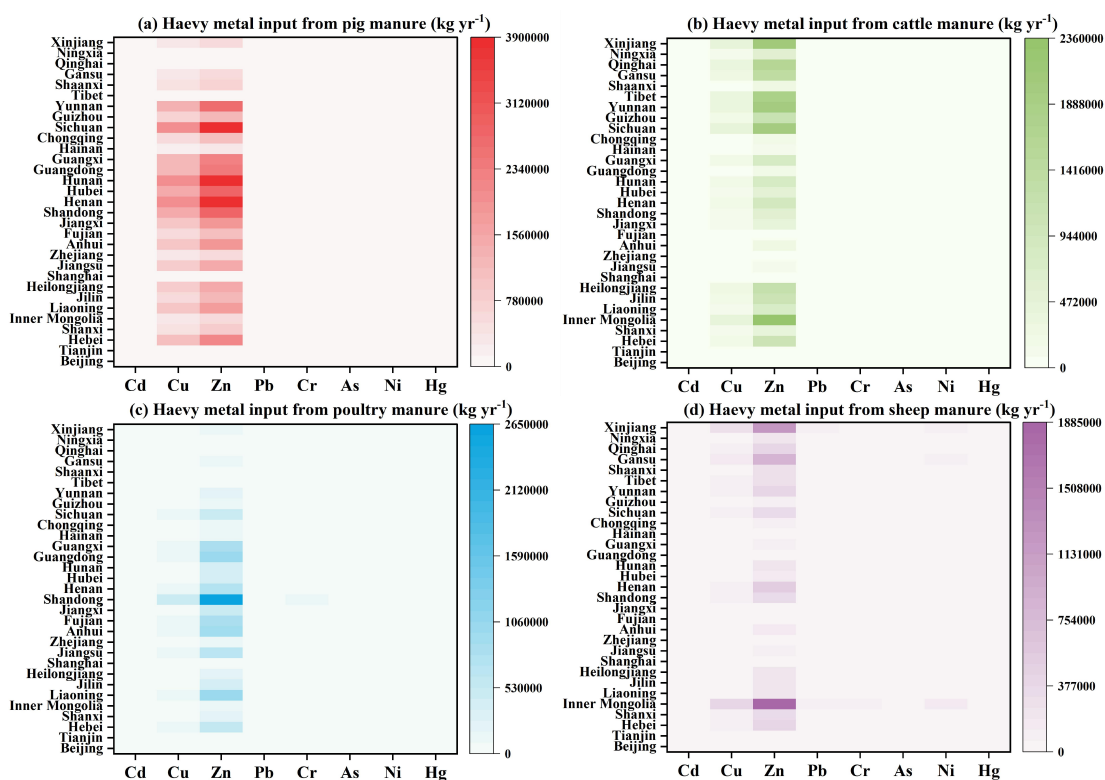


Fig. 3.8. Distribuția provincială a aporturilor de metale grele provenite din diferite tipuri de dejecții animale și de pasăre în China, pe baza statisticilor zootehnice din 2024. Hărțile termice reprezintă aporturile estimate de metale grele provenite din: (a) gunoi de porc, (b) gunoi de bovine, (c) dejecții de pasăre și (d) gunoi de oaie/capra.

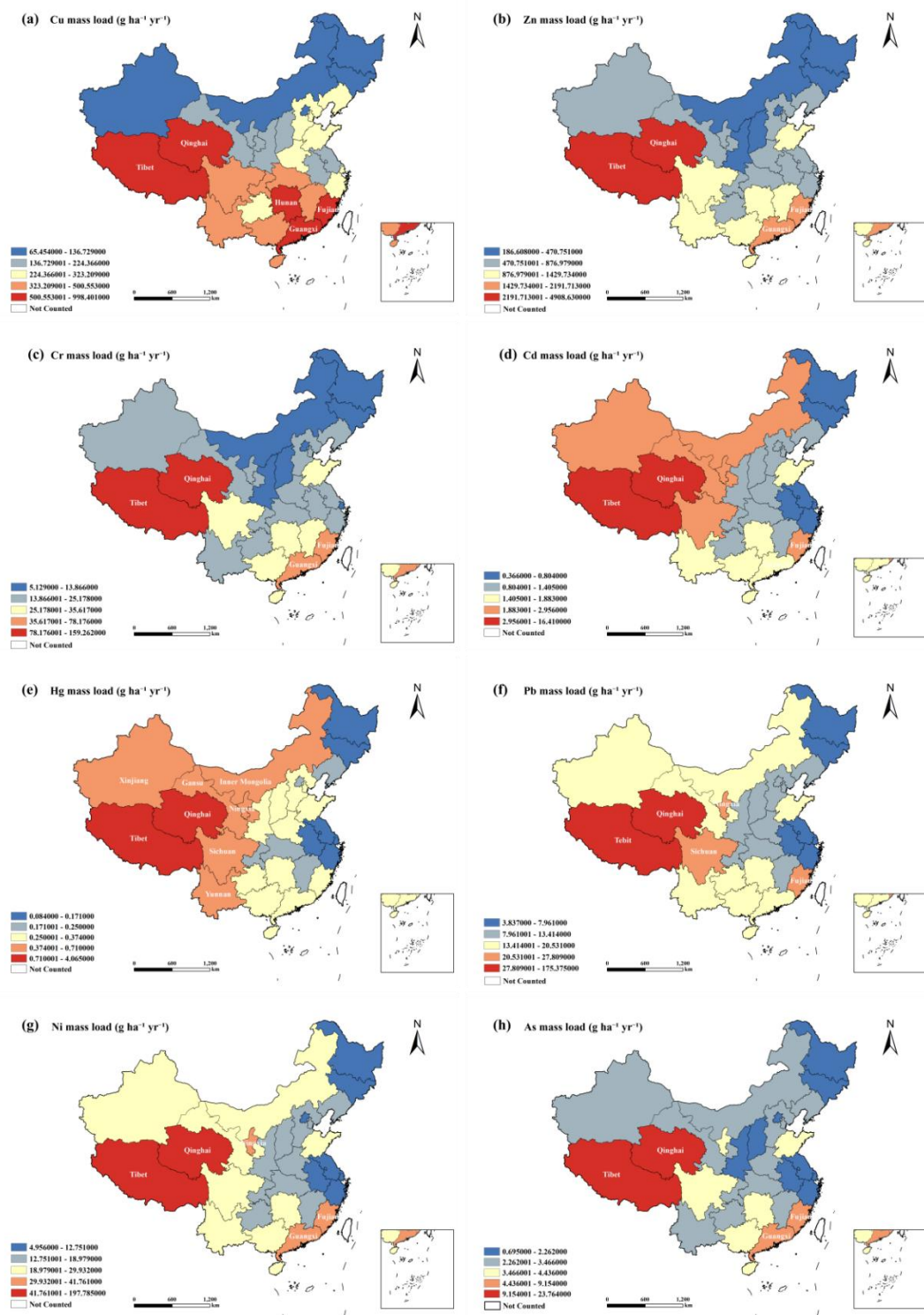


Fig. 3.9. Distribuția provincială a încărcărilor de metale grele provenite din diferite dejecții animale și de pasăre în China, pe baza statisticilor zootehnice din 2024.

Concluzii

Intensificarea rapidă a producției zootehnice a generat cantități mari de dejecții și a crescut presiunea pentru gestionarea acestora în condiții de siguranță (Parker et al., 2021; Bao et al., 2019). Deși aplicarea dejecțiilor poate contribui la reciclarea nutrienților și a materiei organice, utilizarea excesivă poate introduce în terenurile agricole nutrienți, agenți patogeni, antibiotice și metale grele, generând riscuri pe termen lung pentru calitatea solului și siguranța culturilor (Antonello-Maddox et al., 2020; Ahmad et al., 2020; Zhou et al., 2020; Liu et al., 2020). Piroliza reprezintă o strategie alternativă de gestionare, deoarece reduce volumul dejecțiilor, distruge agenții patogeni și contaminanții organici, stabilizează carbonul și diminuează mobilitatea imediată a metalelor provenite din dejecții (Xu et al., 2018; Meng et al., 2022; Zeng et al., 2018).

Biocharul obținut din gunoi de porc prezintă un interes deosebit pentru remedierea contaminării cu metale grele datorită proprietăților sale alcaline, structurii poroase, grupărilor funcționale reactive și componentelor minerale, care pot imobiliza metalele prin reglarea pH-ului, adsorbție, schimb ionic, complexare și precipitare (Chen et al., 2019; Liang et al., 2019; Zhang et al., 2020). Cu toate acestea, după aplicarea în sol, biocharul este supus proceselor de îmbătrânire în mediu, care îi pot modifica chimia suprafeței, structura porilor, fazele minerale și capacitatea de retenție a metalelor (Wang et al., 2021; Xia et al., 2023). Prin urmare, oxidarea cu H_2O_2 este frecvent utilizată pentru simularea îmbătrânirii oxidative, deși aceasta reproduce doar o parte dintre procesele naturale de îmbătrânire care au loc în condiții de câmp (Hale et al., 2012; Li et al., 2019). Temperatura de piroliză influențează suplimentar stabilitatea la îmbătrânire, deoarece biocharurile produse la temperaturi scăzute păstrează, în general, mai multe componente labile și grupări funcționale, în timp ce biocharurile produse la temperaturi ridicate prezintă o aromaticitate mai mare și o stabilitate structurală mai ridicată.

În consecință, acest studiu a investigat biocharuri obținute din gunoi de porc la 300, 500 și 700 °C, supuse unor intensități diferite de oxidare cu H_2O_2 . Au fost evaluate pierderile de carbon și azot, eliberarea Cd, Cu, Zn, Ni, Cr și As, modificările grupărilor funcționale de suprafață și ale fazelor minerale, precum și transformările microstructurale, pentru a clarifica modul în care temperatura de piroliză și îmbătrânirea oxidativă influențează stabilitatea ecologică pe termen lung și potențialul de remediere al biocharului obținut din gunoi de porc.

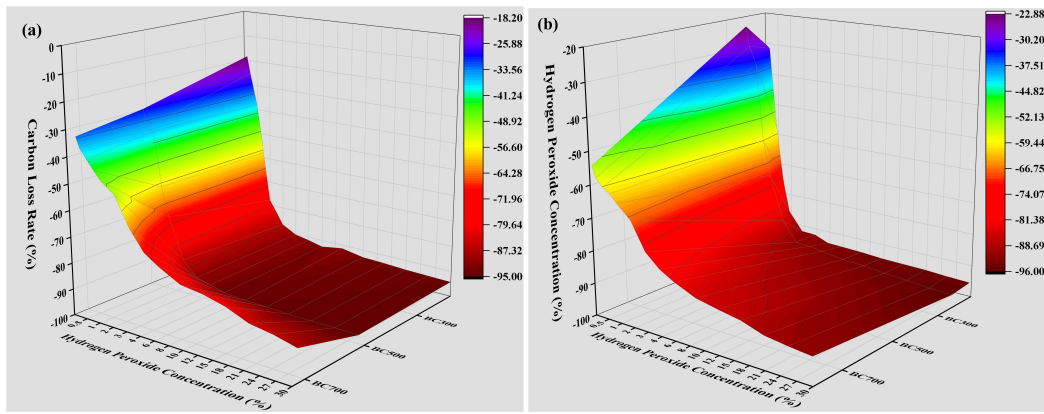


Fig. 4.1. C and N loss rates of swine-manure biochars produced at different pyrolysis temperatures under increasing H_2O_2 concentrations.

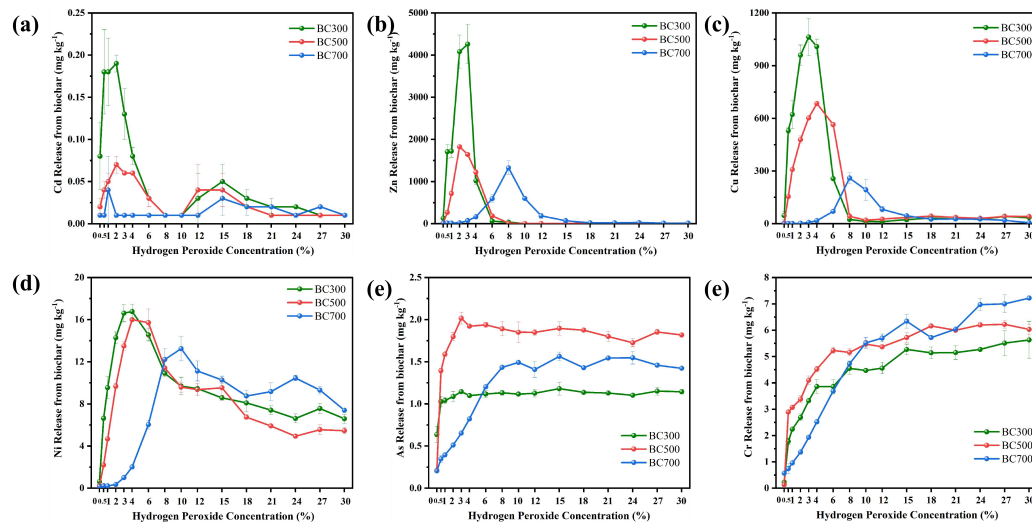


Fig. 4.2. Element-specific release patterns of endogenous Cd, Zn, Cu, Ni, As, and Cr from swine-manure biochars during H_2O_2 oxidation.

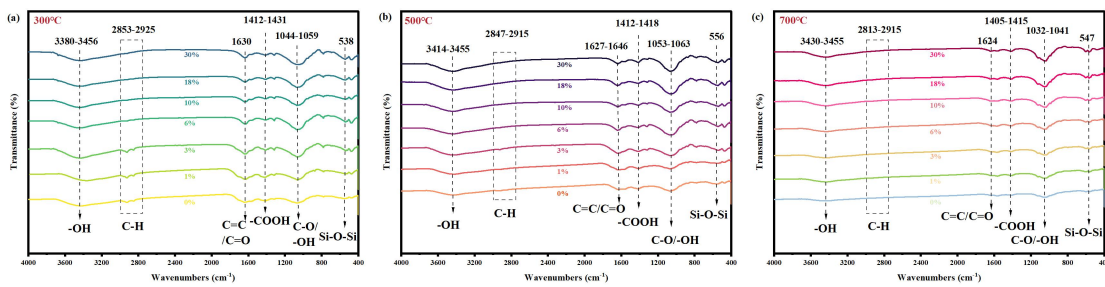


Fig. 4.3. FTIR spectra of biochars at 300 °C, 500 °C, and 700 °C before and after oxidation with different H_2O_2 concentrations.

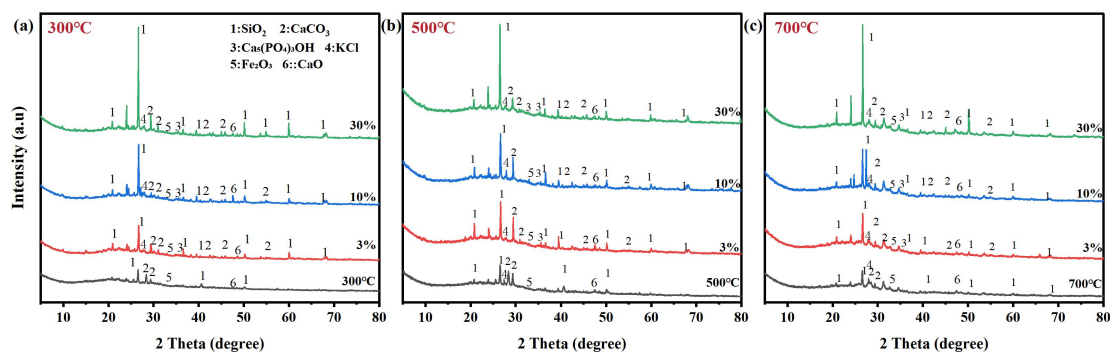


Fig. 4.4. XRD spectra of biochar after oxidation with different concentrations of hydrogen peroxide at 300 °C, 500 °C, and 700 °C.

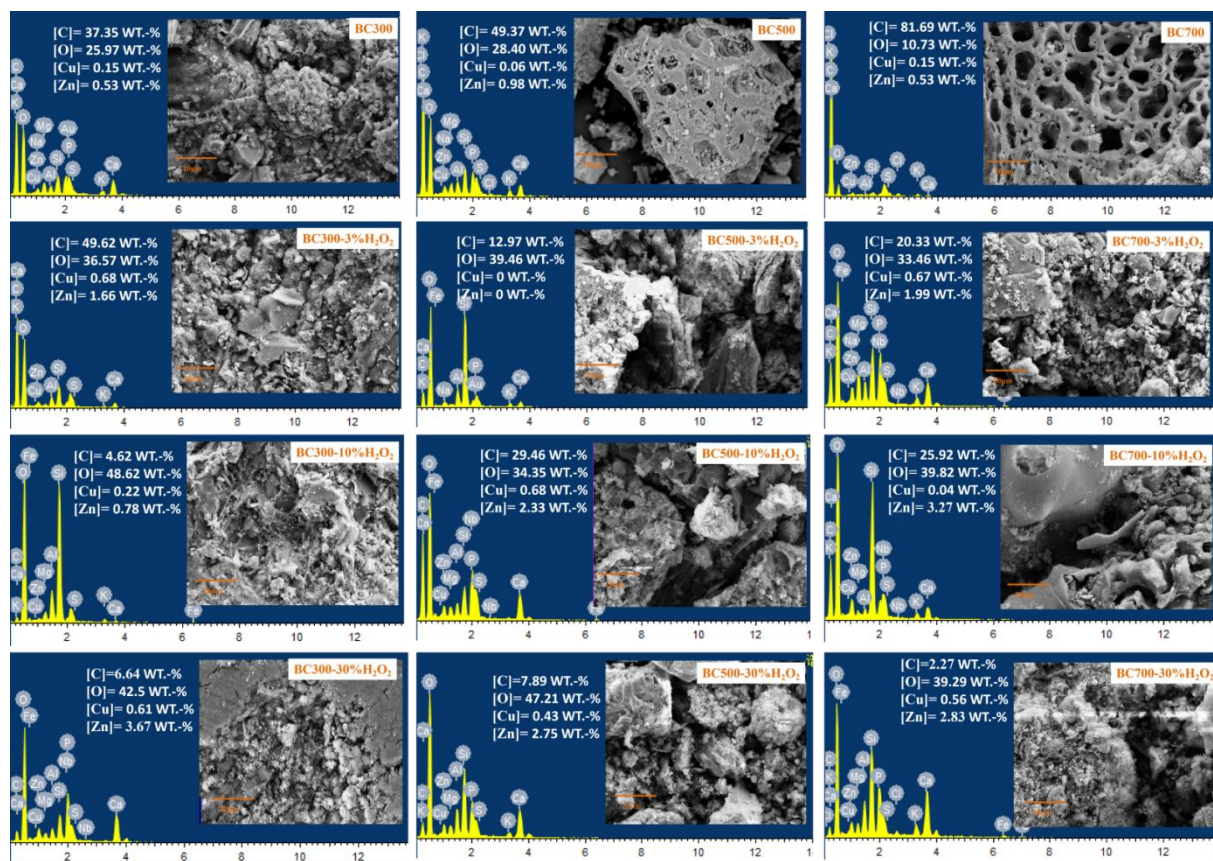


Fig. 4.5. SEM-EDS images of biochar after oxidation with different concentrations of hydrogen peroxide at 300 °C, 500 °C, and 700 °C.

Concluzii

Acest studiu a investigat în mod sistematic comportamentul la îmbătrânire oxidativă al biocharurilor obținute din gunoi de porc la 300, 500 și 700 °C, utilizând un gradient de concentrații de H₂O₂ ca metodă de îmbătrânire accelerată. Rezultatele au demonstrat că îmbătrânirea oxidativă a modificat semnificativ proprietățile fizico-chimice ale biocharurilor obținute din gunoi de porc, inclusiv

compoziția elementală, grupările funcționale de suprafață, fazele minerale, microstructura și comportamentul de retenție a metalelor grele. Principalele concluzii sunt următoarele.

Îmbătrânirea oxidativă a determinat pierderi semnificative de carbon și azot în toate biocharurile, însă amploarea modificărilor a depins puternic de temperatura de piroliză. Biocharurile produse la temperaturi mai scăzute (BC300 și BC500) au prezentat creșteri mai rapide ale pierderilor de C și N la intensități reduse până la moderate ale oxidării, în timp ce BC700 a prezentat modificări relativ mai lente și mai moderate pe întregul gradient de oxidare, indicând o rezistență mai mare la degradarea oxidativă.

Eliberarea metalelor grele în timpul îmbătrânirii oxidative a prezentat tipare clare, specifice fiecărui element. Cd, Zn, Cu și Ni au prezentat maxime de eliberare la concentrații reduse până la moderate de H_2O_2 , urmate de scăderi sau stabilizare la intensități mai mari ale oxidării. În schimb, eliberarea Cr a crescut progresiv odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 , în timp ce As a prezentat variații comparativ mai reduse. Aceste rezultate indică faptul că diferitele metale au fost reținute prin mecanisme distincte și au răspuns diferit la modificările oxidative ale proprietăților biocharului.

Fazele minerale și integritatea microstructurală au avut un rol important în menținerea funcțiilor de imobilizare pe termen lung. Rezultatele XRD și SEM-EDS au arătat că îmbătrânirea oxidativă a modificat mineralele provenite din cenușă care conțin Ca, P, K și Fe și, în același timp, a determinat rugozitatea suprafeței, apariția fisurilor și colapsul porilor. Biocharul produs la temperatură ridicată a menținut o structură a particulelor mai intactă și caracteristici minerale mai stabile decât biocharul produs la temperatură scăzută, sugerând o persistență structurală mai mare pe termen lung.

Temperatura de piroliză a reglat semnificativ stabilitatea ecologică pe termen lung a biocharului obținut din gunoi de porc. Deși BC700 a prezentat cea mai mare rezistență la îmbătrânirea oxidativă, selecția biocharului pentru remedierea agricolă nu ar trebui să se bazeze exclusiv pe recalcitranta structurală. Performanța practică depinde, cel mai probabil, de echilibrul dintre stabilitatea de mediu, funcționalitatea reactivă a suprafeței, proprietățile nutritive și interacțiunile cu ecosistemele solului.

În ansamblu, acest capitol demonstrează că biocharul obținut din gunoi de porc nu rămâne static după aplicarea în mediu, ci este supus unei evoluții fizico-chimice continue în timpul îmbătrânirii. Prin urmare, potențialul de remediere pe termen lung al biocharului depinde nu numai de proprietățile sale inițiale, ci și de modul în care grupările funcționale, fazele minerale și caracteristicile structurale se modifică în timp. Aceste rezultate oferă o bază mecanistică importantă pentru evaluarea performanței

biocharului obținut din gunoi de porc în sistemele ulterioare de remediere a câmpurilor de grâu și a solurilor de orez..

Capitolul 5 Efectele biocharului obținut din gunoi de porc asupra biodisponibilității și acumulării metalelor grele în plantele de grâu cultivate în sol

Contaminarea solurilor agricole cu cadmiu (Cd) reprezintă o preocupare majoră pentru siguranța alimentară, datorită mobilității ridicate, toxicității și tendinței acestuia de a se acumula în boabele de grâu (Adrees et al., 2021; Cui et al., 2026; Xia et al., 2023). În China, contaminarea cu Cd este larg răspândită, iar concentrații excesive de Cd în boabe au fost raportate chiar și în unele soluri care respectă standardele de calitate, ceea ce indică faptul că valoarea Cd total din sol nu poate prezice în mod fiabil siguranța culturilor (Li et al., 2019; Li et al., 2025; Wang et al., 2020). Prin urmare, un control eficient necesită nu numai reducerea disponibilității Cd în sol, ci și limitarea absorbției la nivelul rădăcinilor și a transportului pe distanțe lungi către țesuturile comestibile. Comportamentul Cd în grâu este strâns legat de Zn, deoarece cele două metale divalente pot utiliza căi comune de absorbție și transport, deși Zn este un nutrient esențial, în timp ce Cd este toxic (Cakmak et al., 2008; Saifullah et al., 2014; Cui et al., 2026). Amendamentele organice, precum compostul și biocharul, pot reduce mobilitatea Cd prin creșterea pH-ului solului și favorizarea adsorbției, complexării, schimbului ionic și precipitării minerale (Rahim et al., 2024; Rehman et al., 2018). Biocharul a demonstrat un potențial considerabil pentru reducerea acumulării Cd în grâu, însă eficiența sa depinde de materia primă, condițiile de piroliză, proprietățile solului și rata de aplicare. Comparativ cu biocharul obținut din reziduuri vegetale, biocharul provenit din dejecții animale conține cantități mai mari de cenușă, nutrienți, minerale alcaline și metale endogene, în timp ce efectele sale asupra redistribuirii simultane a Cd și Zn între diferitele țesuturi ale grâului sunt încă insuficient înțelese.

Acumularea metalelor în boabele de grâu este determinată nu numai de disponibilitatea acestora în sol, ci și de transportul intern prin rădăcini, tulpini, noduri, internoduri și țesuturi reproductive. Nodurile grâului pot funcționa ca puncte importante pentru retenția și redistribuirea metalelor și pentru transferul xilem – floem, influențând astfel transportul final al Cd și Zn către boabe (Di et al., 2023; Xia et al., 2023; Zhao et al., 2022). În consecință, acest experiment de câmp a comparat gunoiul de porc și biocharul derivat din acesta la două rate de aplicare într-un sol acid contaminat cu Cd și a cuantificat

Cd și Zn în sol și în diferitele țesuturi ale grâului. Obiectivele au fost determinarea efectelor acestora asupra acidității solului și disponibilității metalelor, clarificarea rolului rădăcinilor în absorbția și transportul ascendent al metalelor și identificarea modului în care nodurile și internodurile reglează transportul pe distanțe lungi al Cd/Zn și acumularea finală în boabe, oferind astfel o bază pentru reducerea riscului asociat Cd, menținând în același timp calitatea grâului din perspectiva conținutului de Zn (Cui et al., 2026).

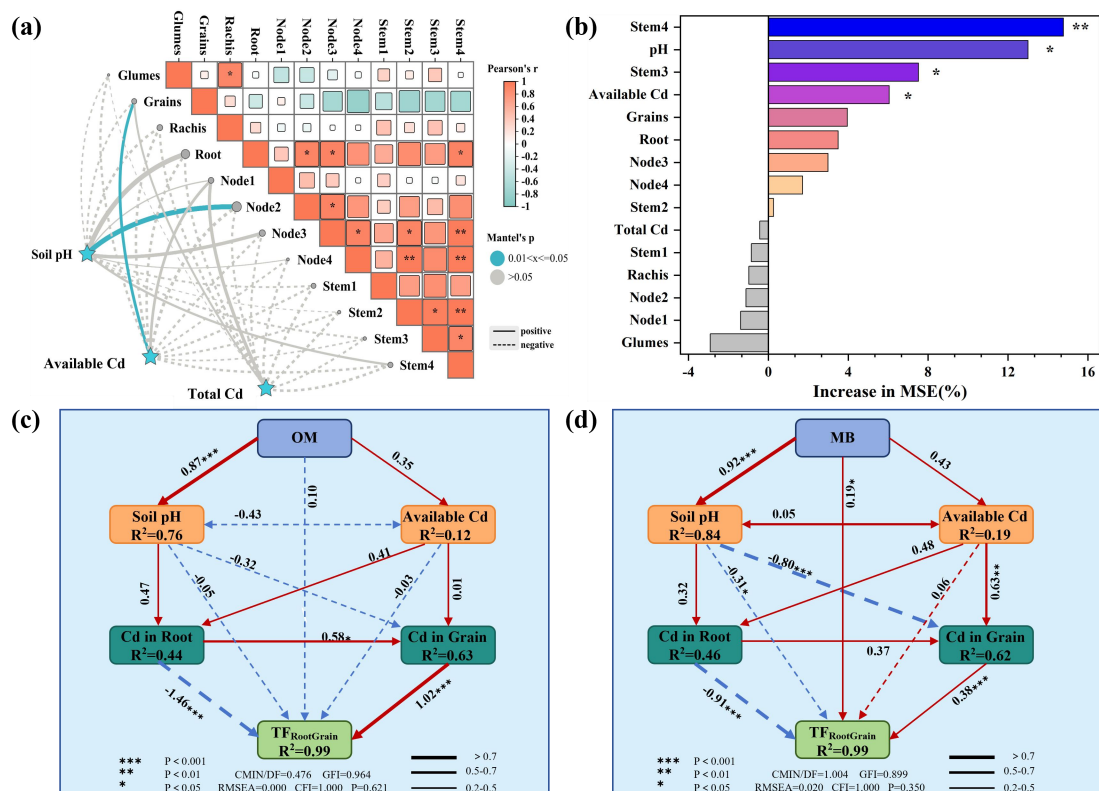


Fig. 5.3. Variabile ale solului și plantelor asociate cu Cd din boabe. a, Corelații Pearson între variabilele candidate și Cd din țesuturi. b, Clasificarea predictorilor pentru Cd din boabe pe baza analizei random forest. c, Căi directe și indirecte în tratamentul cu gunoi de porc (OM). d, Căile corespunzătoare în tratamentul cu biochar (MB). *, ** și * indică niveluri de semnificație de $p \leq 0,05$, $p \leq 0,01$ și, respectiv, $p \leq 0,001$ (Cui et al., 2026).**

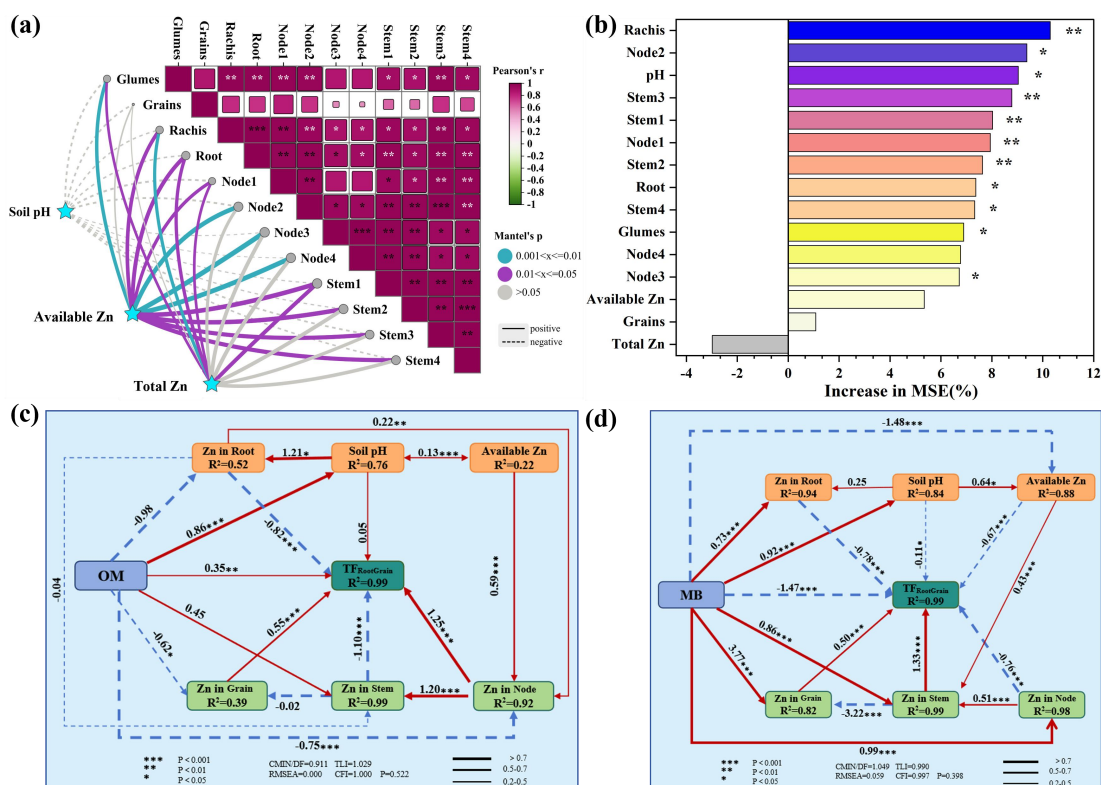


Fig. 5.4. Variabile ale solului și plantelor asociate cu Zn din boabe. a, Corelații Pearson între variabilele candidate și Zn din țesuturi. b, Clasificarea predictorilor pentru Zn din boabe pe baza analizei random forest. c, Căi directe și indirecte în tratamentul cu gunoi de porc (OM). d, Căile corespunzătoare în tratamentul cu biochar (MB). *, ** și * indică niveluri de semnificație de $p \leq 0,05$, $p \leq 0,01$ și, respectiv, $p \leq 0,001$ (Cui et al., 2026).**

Concluzii

Experimentul de câmp a arătat că biocharul obținut din gunoi de porc a reglat Cd și Zn mai eficient decât gunoiul de porc compostat inițial. MB a determinat o creștere mai pronunțată a pH-ului solului, a redus fracția de Cd din sol accesibilă rădăcinilor, a diminuat acumularea Cd în boabele de grâu și a crescut absorbția Zn. OM a produs răspunsuri mai slabe și mai puțin constante, în special la rata mai mică de 1,5 t ha⁻¹. Reducerea Cd din boabe în tratamentul MB a rezultat din reglarea coordonată atât la nivelul solului, cât și al plantei. Biocharul a redus disponibilitatea Cd în solul acid și a diminuat eficiența transferului de la rădăcină la boabe și de la rahis la boabe. În același timp, cantități mai mari de Cd au fost reținute în rădăcini, noduri, tulpini, rahis și glume. Prin urmare, aceste țesuturi necomestibile au funcționat ca rezervoare concurente care au limitat transportul Cd către boabe.

Biocharul a modificat, de asemenea, partiționarea Zn. Acesta a mărit cantitatea totală de Zn din plantele de grâu și a crescut concentrația Zn în boabe, deși cele mai mari creșteri proporționale au fost

observate în rădăcini, noduri, tulpini și alte țesuturi necomestibile. Modelarea prin ecuații structurale și analiza random forest au identificat în mod constant nodurile drept importante puncte de reglare pentru ambele metale. Aceste țesuturi au controlat transportul ulterior al Cd, acționând în același timp ca zone de stocare și redistribuire pentru Zn.

În ansamblu, rezultatele demonstrează că biocharul obținut din gunoi de porc poate reduce simultan riscul acumulării Cd în boabe și poate îmbunătăți acumularea Zn, prin combinarea alcalinizării solului, imobilizării metalelor și reglării căilor interne de transport. Aplicarea sa oferă astfel o strategie practică pentru îmbunătățirea siguranței culturilor și gestionarea terenurilor agricole acide contaminate cu metale. Studiile viitoare ar trebui să compare biocharurile obținute din diferite tipuri de dejecții zootehnice și să evalueze dacă mecanismul observat de restricție la nivelul nodurilor rămâne constant în diferite tipuri de sol, soiuri de plante, rate de aplicare și perioade mai lungi de experimentare în câmp (Cui et al., 2026).

Capitolul 6 Efectele biocharului obținut din gunoi de porc asupra biodisponibilității și acumulării Cd în orez cultivat în sol de orezărie: dovezi dintr-un experiment de câmp pe o perioadă de 5 ani

Contaminarea cu cadmiu (Cd) a solurilor de orezărie reprezintă o problemă majoră de siguranță alimentară datorită mobilității ridicate a Cd, absorbției eficiente de către plante și persistenței sale biologice îndelungate în organismul uman (Kubier et al., 2019; Nordberg et al., 2015). Orezul este deosebit de vulnerabil, deoarece alternanța perioadelor de inundare și drenaj poate regla puternic solubilitatea și absorbția Cd (Zhao et al., 2020). În sudul Chinei, inclusiv în provincia Zhejiang, solurile acide de orezărie prezintă frecvent concentrații excesive de Cd atât în sol, cât și în boabele de orez, ceea ce evidențiază necesitatea unor strategii eficiente de reducere a riscului pe termen lung (Liu et al., 2016; Guo et al., 2020). pH-ul solului este un factor esențial care controlează disponibilitatea Cd și, deși amendarea cu var poate reduce mobilitatea Cd, eficiența sa poate varia între sezoane, iar aplicarea repetată poate afecta fertilitatea solului și echilibrul nutrienților (Wang et al., 2019; Zhang et al., 2025).

Prin urmare, biocharul a atras atenția ca amendament cu efect mai persistent, deoarece alcalinitatea, structura poroasă, grupările reactive de suprafață și componentele minerale ale acestuia pot imobiliza Cd prin creșterea pH-ului, schimb ionic, adsorbție, complexare și precipitare (Kosolsaksakul et al., 2018; Guo et al., 2025; Zhou et al., 2025). Biocharul obținut din gunoi de porc este deosebit de relevant deoarece combină valorificarea deșeurilor zootehnice cu remedierea solului și conține, în general, cantități mari de cenușă și minerale alcaline care favorizează stabilizarea Cd (Meng et al., 2022; Sui et al., 2023). Cu toate acestea, majoritatea studiilor anterioare s-au concentrat asupra biocharurilor provenite din reziduuri vegetale sau asupra experimentelor relativ scurte, în timp ce persistența biocharului derivat din dejecții în condițiile ciclurilor redox repetate din orezării rămâne insuficient cunoscută (Zong et al., 2021; Wang et al., 2021). Procesele de îmbătrânire pot modifica treptat chimia suprafeței, fazele minerale, accesibilitatea porilor și capacitatea de retenție a Cd, ceea ce face esențială evaluarea pe termen lung în condiții de câmp (Long et al., 2024).

Pentru a aborda aceste incertitudini, a fost realizat un experiment de câmp pe o perioadă de cinci ani, din 2019 până în 2023, într-un sol acid de orezărie contaminat cu Cd din Fuyang, provincia Zhejiang. Varul, gunoiul de porc și biocharul obținut din gunoi de porc au fost comparate în ceea ce privește

efectele asupra pH-ului solului, Cd disponibil, concentrației Cd în orezul brun și producției de boabe. O atenție deosebită a fost acordată stabilității temporale a efectului de remediere și diferențelor dintre aplicările repetate ale unor doze reduse de biochar și o singură aplicare a unei doze ridicate. Studiul a urmărit să determine dacă biocharul obținut din gunoi de porc poate asigura o imobilizare mai persistentă a Cd și o producție de orez mai sigură decât amendamentele convenționale în condiții de câmp pe termen lung.

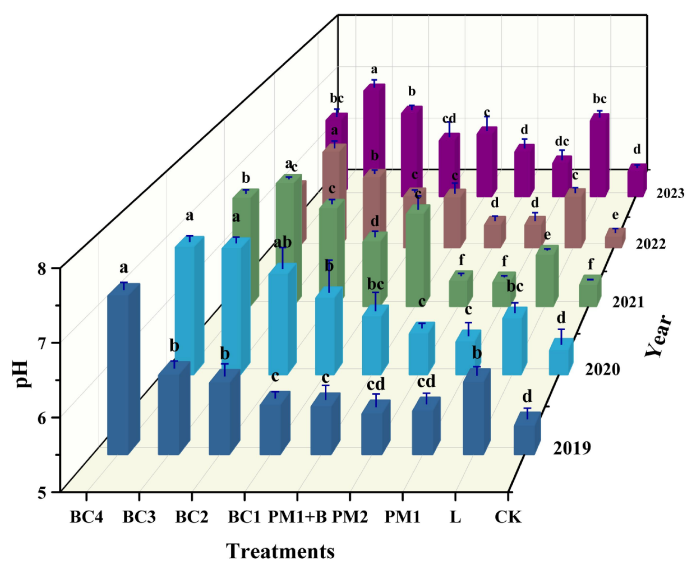


Fig. 6.1. pH-ul solului în diferite tratamente cu amendamente într-un câmp de orez contaminat cu cadmiu, în perioada 2019–2023.

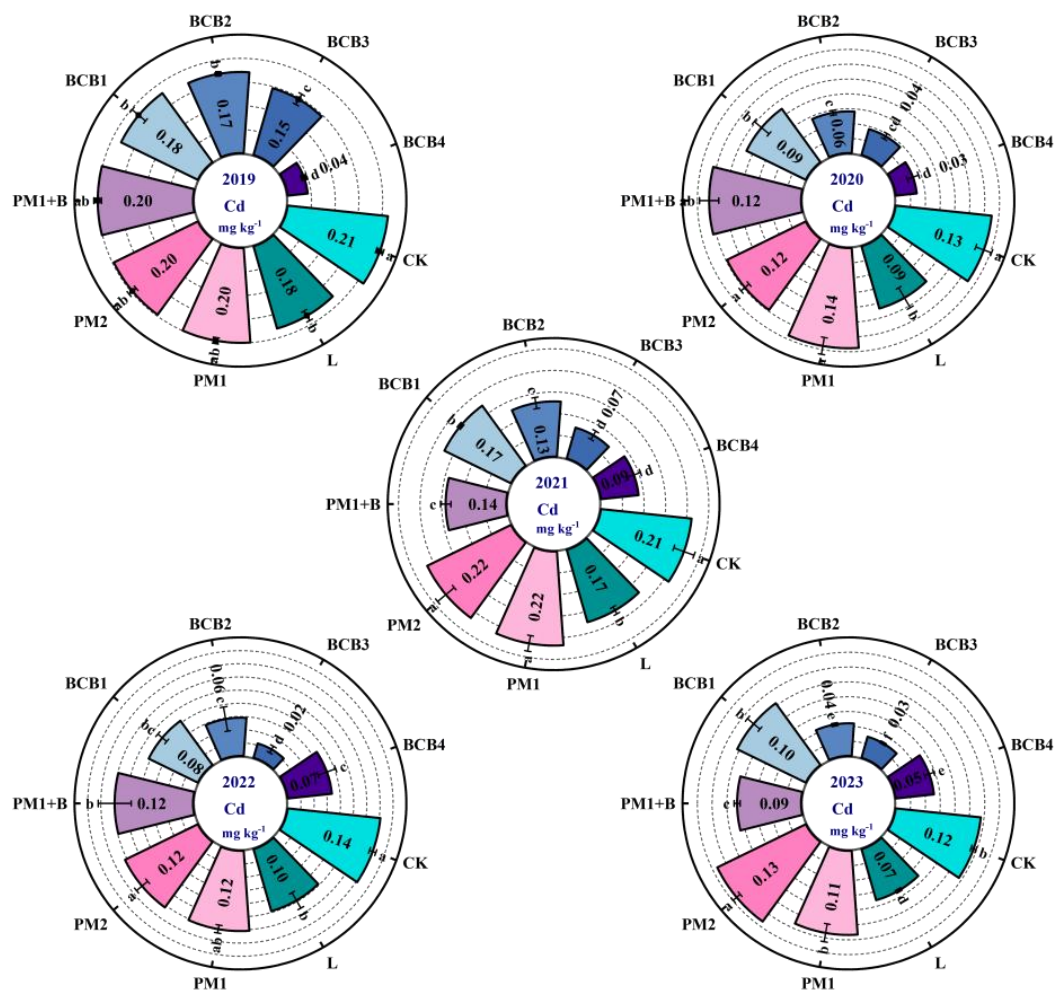


Fig. 6.2. Cd disponibil în sol în diferite tratamente cu amendamente într-un câmp de orez contaminat cu cadmiu, în perioada 2019–2023.

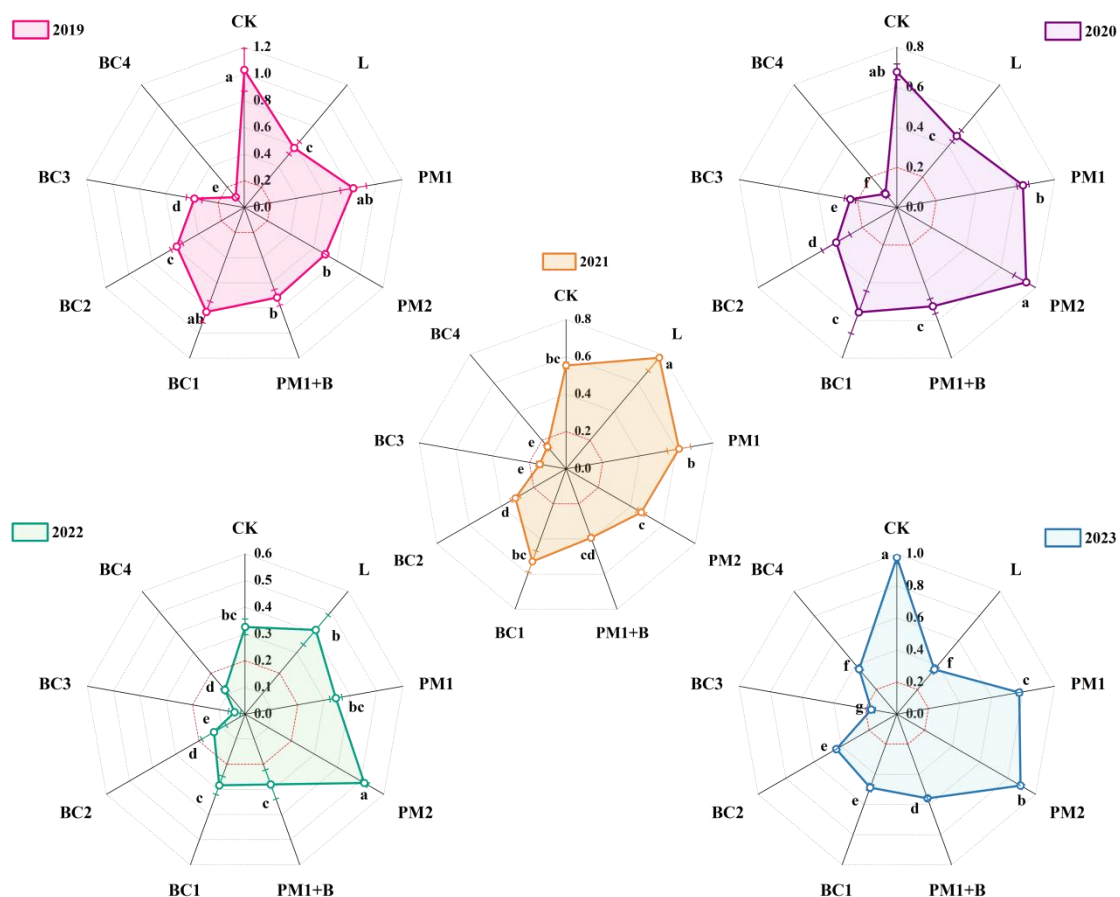


Fig. 6.3. Concentrația Cd în orezul brun în diferite tratamente cu amendamente într-un câmp de orez contaminat cu cadmiu, în perioada 2019–2023

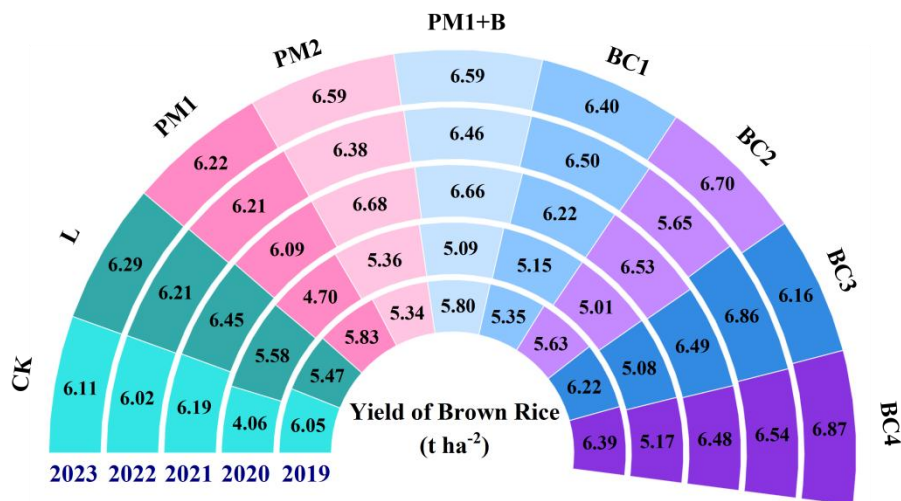


Fig. Producția de boabe de orez în diferite tratamente cu amendamente într-un câmp de orez contaminat cu cadmiu, în perioada 2019–2023.

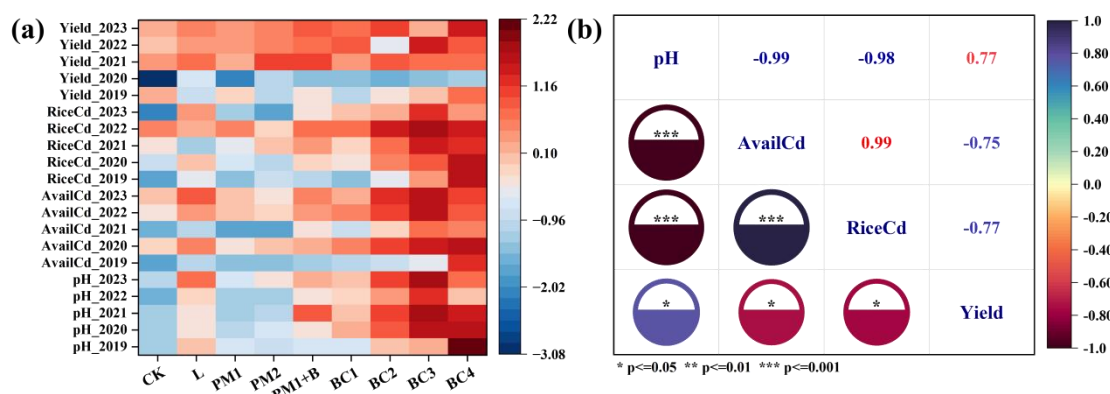


Fig. 6.5. Harta termică (a) și analiza de corelație (b) dintre pH-ul solului, Cd disponibil, Cd din orezul brun și producția de boabe în diferitele tratamente, în perioada 2019–2023.

Concluzii

Pe baza unui experiment de câmp pe o perioadă de cinci ani (2019–2023), desfășurat într-un câmp de orez cu sol acid contaminat cu Cd din Fuyang, provincia Zhejiang, acest capitol a comparat în mod sistematic efectele varului, gunoiului de porc și biocharului obținut din gunoi de porc asupra pH-ului solului, Cd disponibil în sol, concentrației Cd din orezul brun și producției de orez. Rezultatele au arătat că tratamentul CK a menținut un pH mediu scăzut al solului pe cinci ani, de 5,36, în timp ce concentrațiile medii pe cinci ani ale Cd disponibil în sol și Cd din orezul brun au fost de $0,162 \text{ mg kg}^{-1}$ și, respectiv, $0,714 \text{ mg kg}^{-1}$. Tratamentele cu gunoi de porc nepirolizat au prezentat doar efecte limitate asupra reglării acidității solului și imobilizării Cd, valorile medii ale pH-ului pe cinci ani fiind de numai 5,51 pentru PM1 și 5,57 pentru PM2, iar reducerea medie a Cd disponibil fiind de numai aproximativ 2,5% comparativ cu CK. În schimb, tratamentele cu biochar derivat din gunoi de porc au crescut semnificativ pH-ul solului și au redus biodisponibilitatea Cd. În special, valorile medii ale pH-ului solului pe cinci ani în tratamentele BC3 și BC4 au ajuns la 6,74 și, respectiv, 6,67, în timp ce concentrațiile medii corespunzătoare ale Cd disponibil au scăzut la $0,062$ și $0,056 \text{ mg kg}^{-1}$, iar concentrațiile Cd din orezul brun au scăzut la $0,192$ și $0,168 \text{ mg kg}^{-1}$, reprezentând reduceri de 73,1% și, respectiv, 76,5% față de CK.

Au fost observate diferențe clare între strategiile de aplicare a biocharului. BC4 a produs cel mai puternic răspuns inițial de remediere, pH-ul solului atingând 7,21 în 2019, iar Cd disponibil și Cd din orezul brun scăzând la $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ și, respectiv, $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$. Cu toate acestea, efectul său de imobilizare s-a diminuat într-o anumită măsură în etapa ulterioară a experimentului. În schimb, BC3 a

prezentat o stabilitate mai mare pe termen lung, Cd disponibil scăzând la 0,02 și 0,03 mg kg⁻¹ în 2022 și, respectiv, 2023, iar Cd din orezul brun ajungând la 0,04 și 0,16 mg kg⁻¹, acestea fiind cele mai mici sau printre cele mai mici valori dintre toate tratamentele.

În ceea ce privește performanța agronomică, niciunul dintre amendamente nu a determinat reduceri evidente ale producției. Producția medie pe cinci ani în tratamentul CK a fost de 5,69 t ha⁻¹, în timp ce BC3 și BC4 au crescut-o la 6,16 și, respectiv, 6,29 t ha⁻¹. Analiza de corelație a arătat, de asemenea, că pH-ul solului a fost puternic și negativ corelat cu Cd disponibil și Cd din orezul brun ($r = -0,99$ și, respectiv, $-0,98$), în timp ce Cd disponibil a fost puternic și pozitiv corelat cu Cd din orezul brun ($r = 0,99$). Aceste rezultate indică faptul că creșterea pH-ului solului și reducerea biodisponibilității Cd au reprezentat mecanismele principale care au controlat transferul Cd din sol către boabele de orez.

În ansamblu, BC3 a prezentat cea mai bună stabilitate pe termen lung pentru controlul Cd, în timp ce BC4 a combinat un efect puternic de remediere în etapa inițială, o performanță favorabilă a producției și avantajul practic al unei singure aplicări. Prin urmare, BC4 poate fi considerat opțiunea preferată pentru utilizarea în condiții de siguranță și aplicarea pe scară largă în solurile de orezăriie contaminate cu Cd, în condiții agricole practice.

Capitolul 7 Efectele biocharului obținut din gunoi de porc asupra diversității microbiene și structurii comunităților din solul de orezărie

Acidificarea solului cauzată de managementul agricol intensiv poate reduce disponibilitatea nutrienților, poate crește mobilitatea metalelor toxice și poate perturba activitatea microbiană, amenințând astfel sănătatea solului și productivitatea culturilor (Bünemann et al., 2018; Liu et al., 2021; Li et al., 2023; Meng et al., 2026). Varul și dejecțiile zootehnice sunt utilizate frecvent pentru ameliorarea solurilor acide, însă efectele amendării cu var se pot diminua în timp, în timp ce aplicarea repetată a dejecțiilor poate introduce agenți patogeni, metale grele și alți contaminanți (Hu et al., 2016a, b; Nicholson et al., 1999; Meng et al., 2026). Biocharul oferă o alternativă cu efect mai persistent, deoarece mineralele sale alcaline, structura stabilă a carbonului, porozitatea și capacitatea de sorbție pot îmbunătăți pH-ul solului, retenția nutrienților, stocarea carbonului și imobilizarea contaminanților (Biederman and Harpole, 2013; Lehmann, 2007; Yao et al., 2012; Meng et al., 2026).

Dincolo de aceste efecte fizico-chimice, biocharul poate restructura comunitățile microbiene din sol prin modificarea pH-ului, aportului de nutrienți, disponibilității substraturilor și structurii habitatului. Microorganisme au un rol central în ciclurile nutrienților, transformarea carbonului și funcționarea ecologică a solului, iar răspunsurile lor la biochar depind în mare măsură de doza de aplicare și de condițiile solului (Trivedi et al., 2020; Fierer et al., 2021; Zhao et al., 2024; Meng et al., 2026). Cu toate acestea, majoritatea studiilor anterioare s-au concentrat asupra bacteriilor și fungilor pe perioade relativ scurte, în timp ce răspunsurile pe termen lung ale funcțiilor microbiene, comunităților virale și interacțiunilor virus–gază rămân insuficient înțelese (Kerner et al., 2023; Santos-Medellín et al., 2022; Meng et al., 2026). Prin urmare, integrarea metagenomicii, metaviromicii și metabolomicii este necesară pentru a determina dacă modificările chimiei solului induse de biochar se propagă prin comunitățile microbiene și modifică în cele din urmă funcțiile ecosistemului.

Pentru a răspunde acestor întrebări, într-un experiment de câmp desfășurat timp de cinci ani pe un sol acid de orezărie au fost comparate tratamente cu biochar aplicat în doze de 4,5, 11,25 și 22,5 t ha⁻¹ cu tratamente cu var și gunoi de porc. Proprietățile fizico-chimice ale solului și biodisponibilitatea metalelor au fost analizate împreună cu comunitățile procariote și fungice, ansamblurile virale, funcțiile metagenomice și profilurile metaboliților. Studiul a urmărit să determine dacă aplicarea pe termen lung

a biocharului poate genera îmbunătățiri coordonate ale chimiei solului, structurii comunităților microbiene și virale, căilor funcționale și proceselor metabolice, oferind astfel o bază mecanistică pentru înțelegerea tranziției de la ameliorarea chimică a solului la o refacere ecologică mai amplă și pentru optimizarea aplicării biocharului în solurile agricole acidificate.

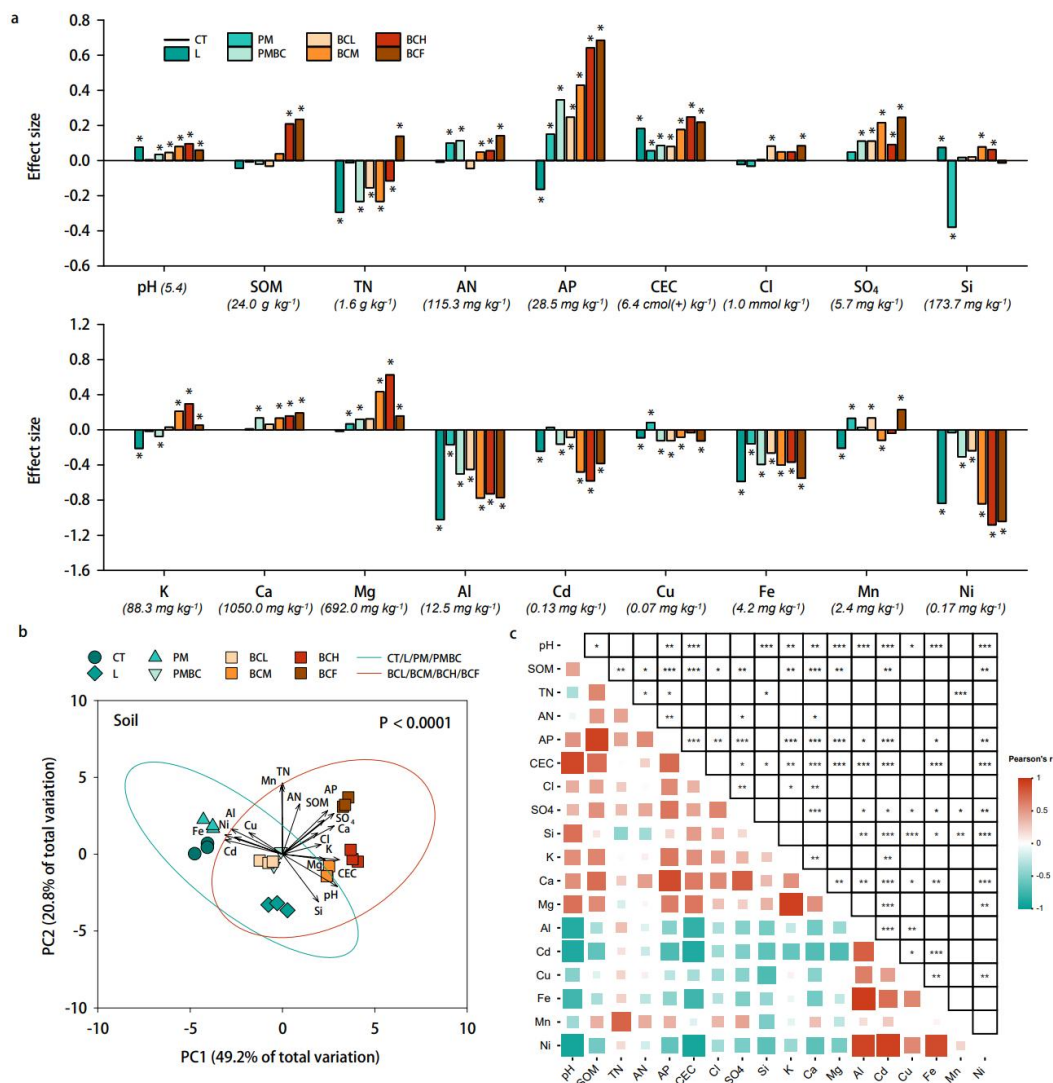


Fig. 7.1. Efectele amendamentelor asupra caracteristicilor solului. a, Proprietățile solului în tratamentele CT, L, PM, PMBC, BCL, BCM, BCH și BCF. b, Analiza componentelor principale (PCA) a caracteristicilor solului; elipsele indică regiunile de încredere de 95%, iar vectorii reprezintă variabilele explicative. c, Corelațiile Pearson dintre proprietățile solului; dimensiunea și culoarea pătratelor reprezintă intensitatea și, respectiv, direcția corelației. Asteriscurile din a indică diferențe semnificative față de CT ($p < 0,05$). Pentru corelații: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; * $p < 0,001$.**

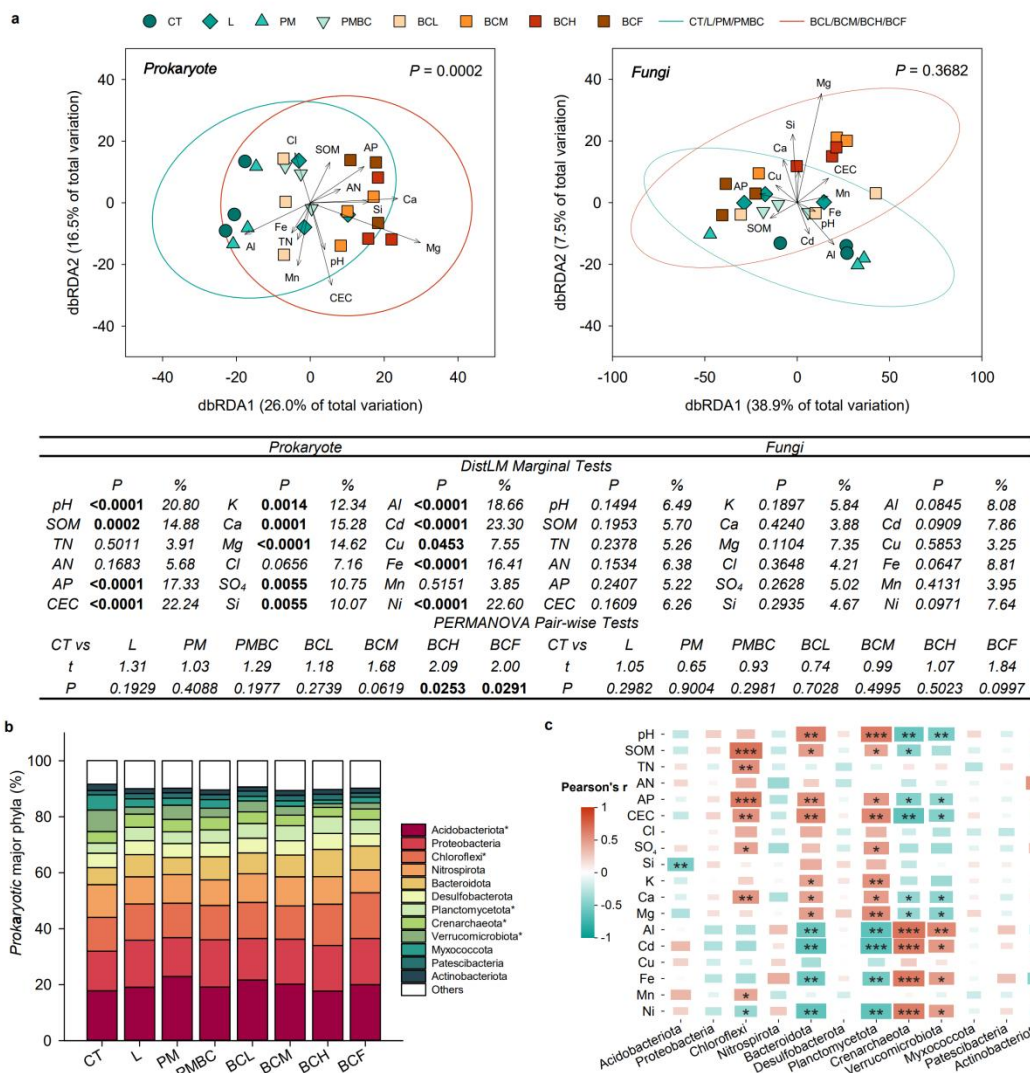


Fig. 7.2. Efectele amendamentelor asupra comunităților microbiene din sol. a, Analiza dbRDA a comunităților procariote și fungice în raport cu proprietățile solului. b, Abundențele relative ale filumurilor procariote dominante. c, Corelațiile Pearson dintre filumurile procariote dominante și proprietățile solului. Elipsele indică regiunile de încredere de 95%, iar vectorii reprezintă variabilele explicative. Asteriscurile indică diferențe semnificative între tratamente ($p < 0,05$). Pentru corelații: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; * $p < 0,001$.**

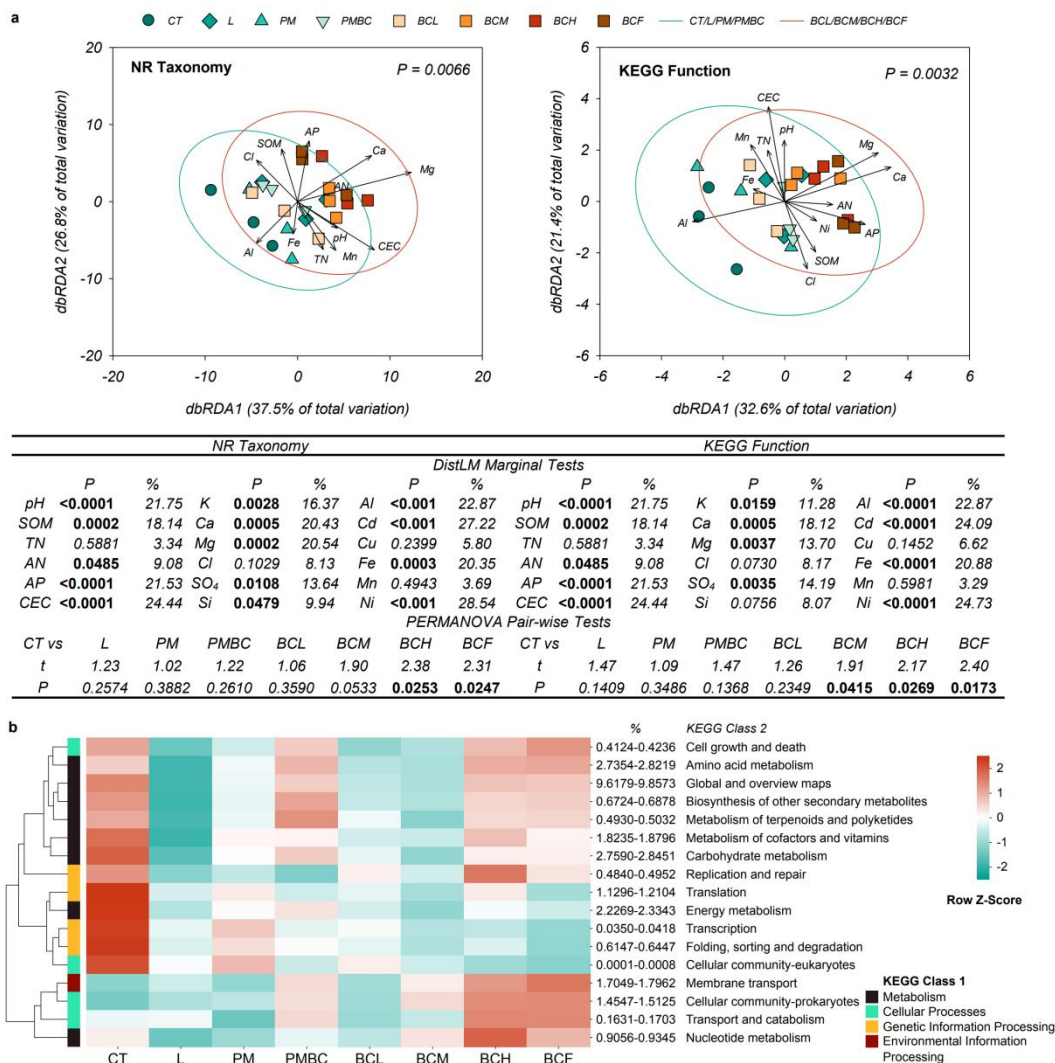


Fig. 7.3. Efectele amendamentelor asupra taxonomiei și funcțiilor metagenomice. a, Analiza dbRDA a taxonilor metagenomici și a profilurilor funcționale KEGG. b, Harta termică a categoriilor KEGG de nivelul 2 care au prezentat diferențe semnificative. Taxonomia și funcțiile au fost adnotate utilizând bazele de date NCBI-NR și, respectiv, KEGG. Elipsele indică regiunile de încredere de 95%, iar vectorii reprezintă variabilele explicative ale solului.

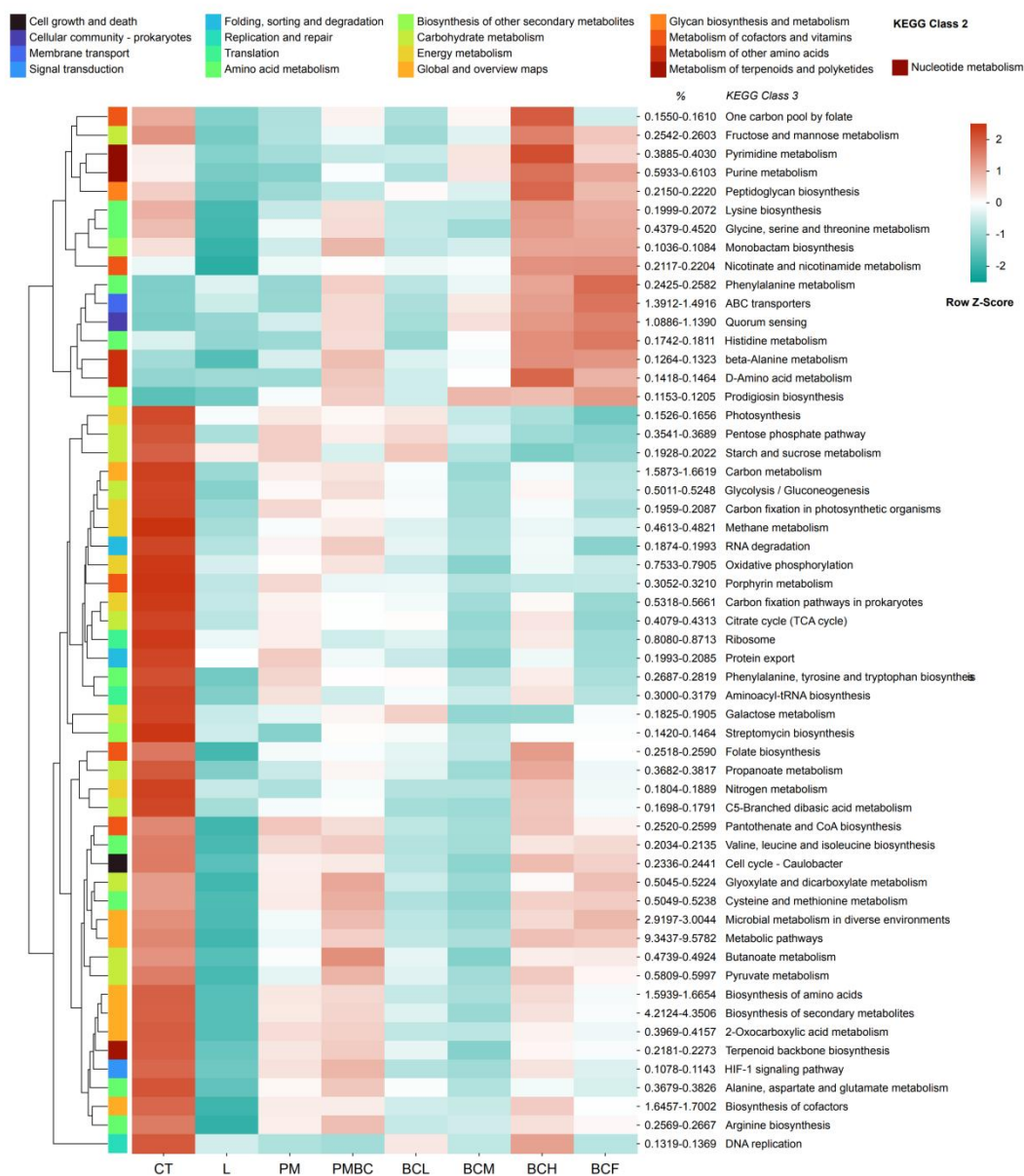


Fig. 7.4. Harta termică a funcțiilor metagenomice KEGG de nivelul 3 care diferă semnificativ între tratamentele CT, L, PM, PMBC, BCL, BCM, BCH și BCF.

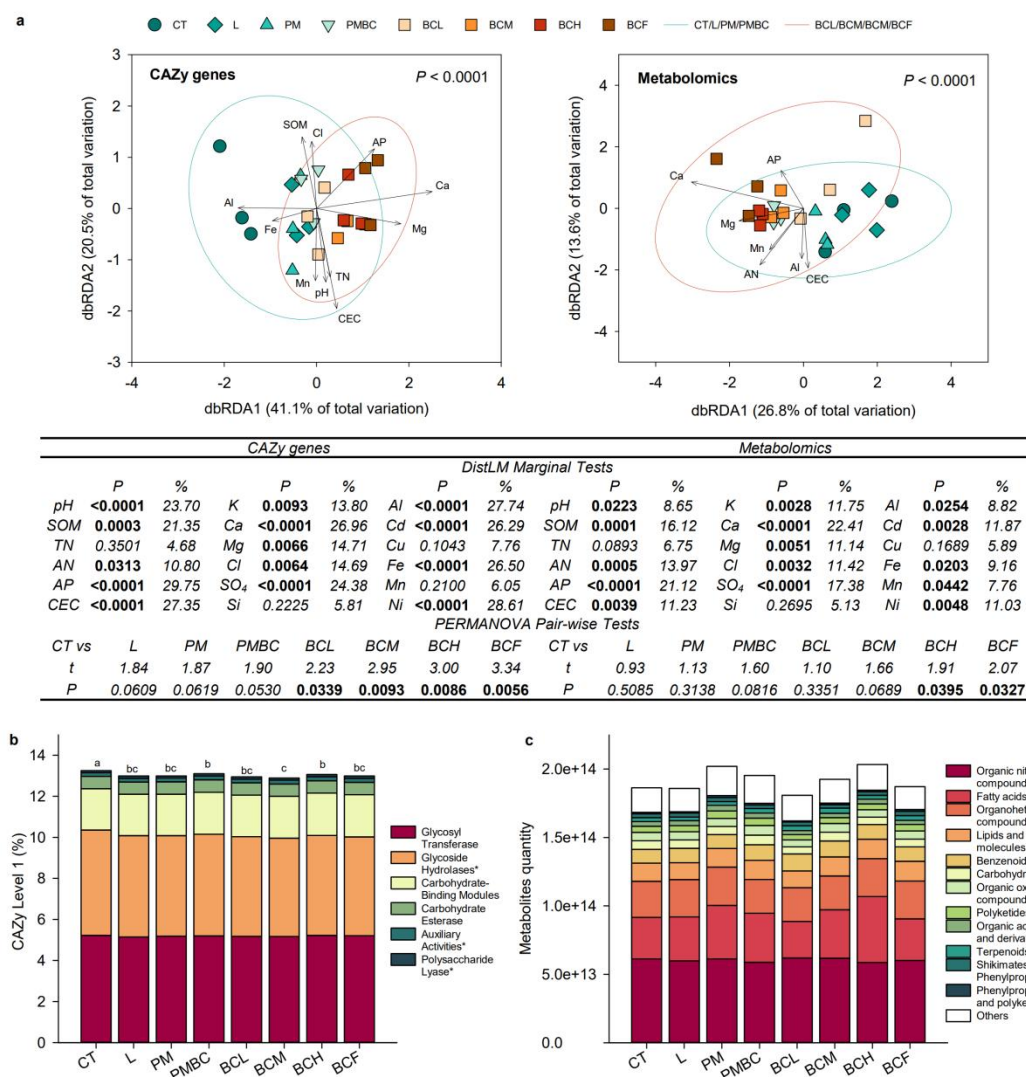


Fig. 7.5. Efectele amendamentelor asupra funcțiilor CAZy și profilurilor metaboliților. a, Analiza dbRDA a familiilor de gene CAZy și a metaboliților din sol. b, Abundențele relative ale categoriilor CAZy de nivelul 1. c, Numărul de metaboliți grupați în funcție de principalele superclase. Elipsele indică regiunile de încredere de 95%, vectorii reprezintă variabilele explicative ale solului, iar asteriscurile indică diferențe semnificative între tratamente ($p < 0,05$).

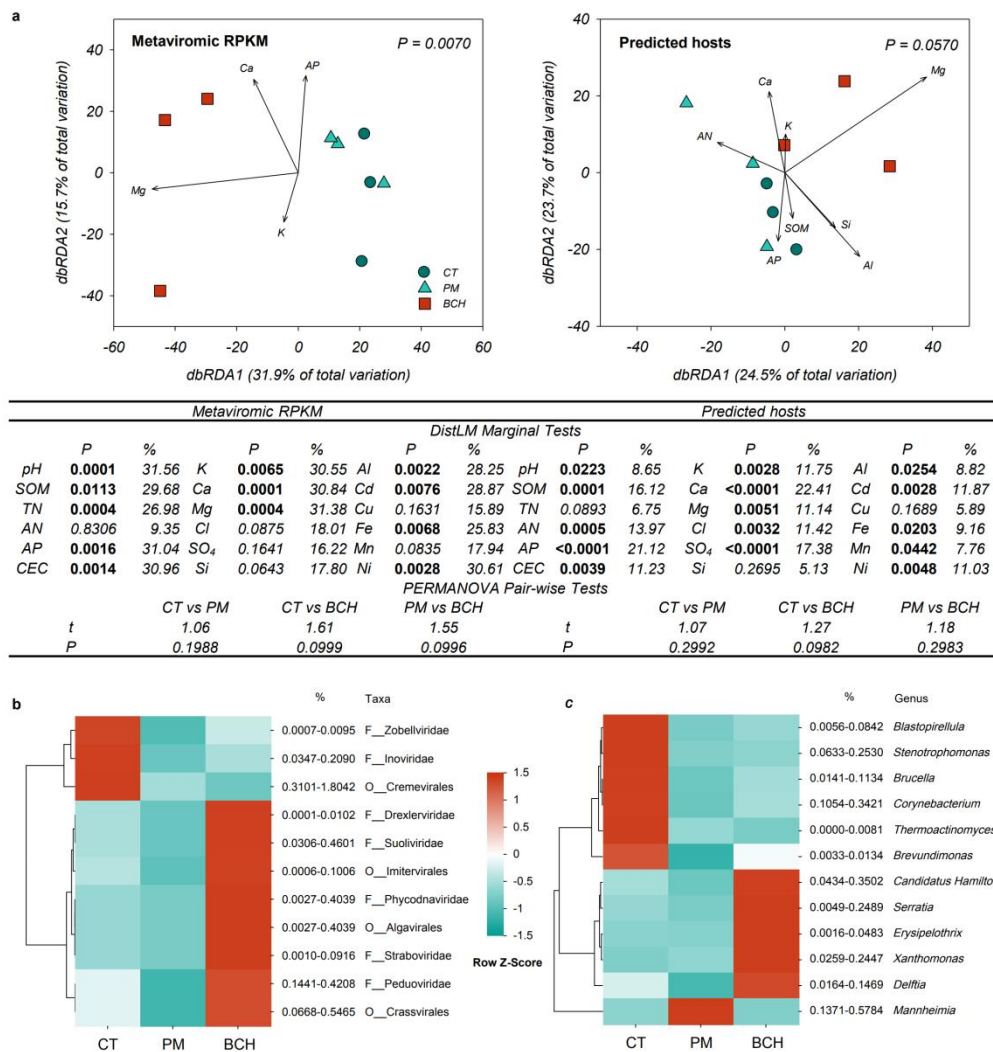


Fig. 7.6. Efectele tratamentelor CT, PM și BCH asupra comunităților virale din sol și asupra gazdelor prezise. a, Analiza dbRDA a viromurilor normalizate prin RPKM și a gazdelor bacteriene prezise. b, Taxonii virali diferențiali la nivel de ordin și familie. c, Gazdele prezise diferențiale la nivel de gen. Vectorii reprezintă variabilele explicative ale solului.

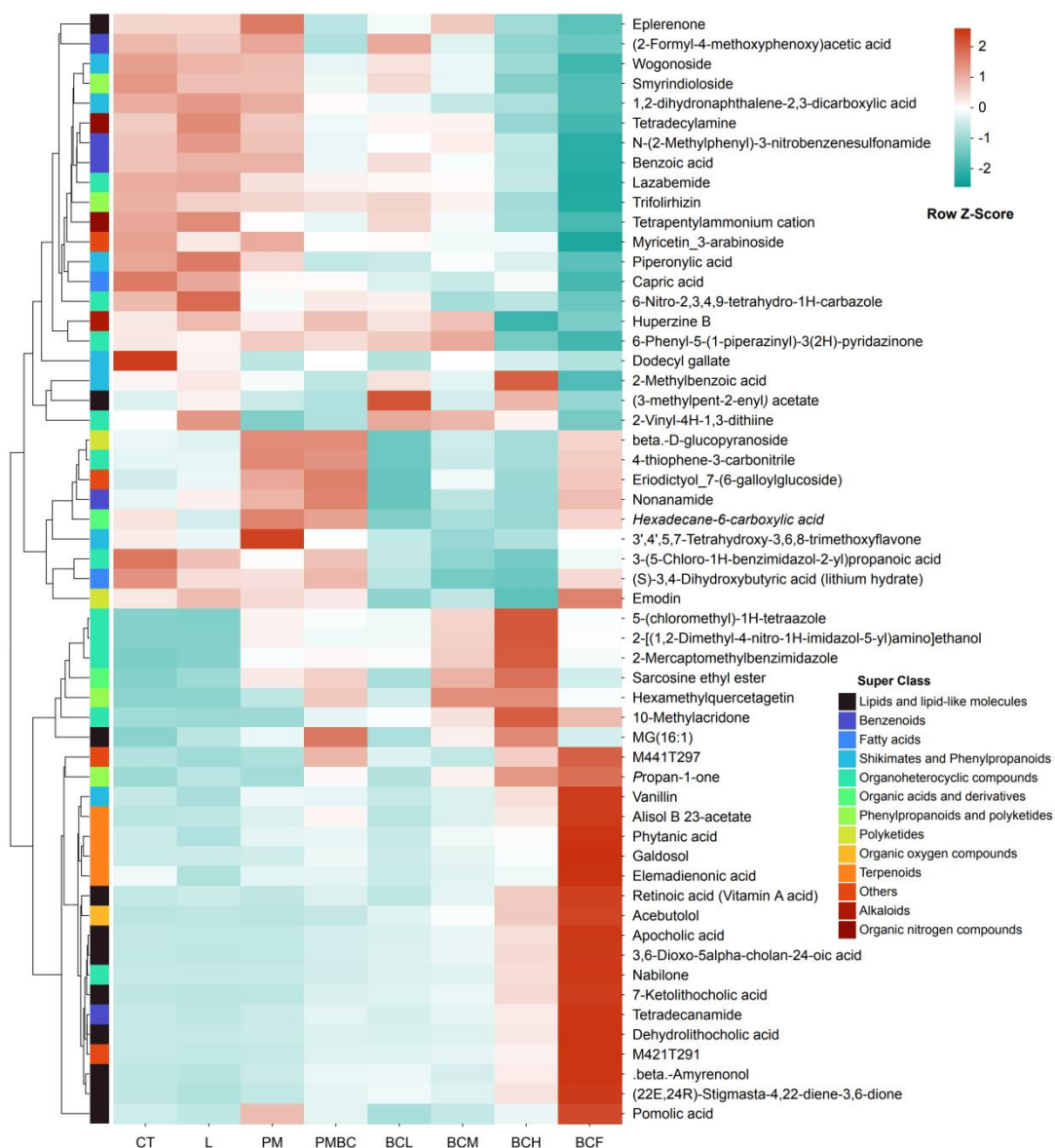


Fig. 7.7. Harta termică a metabolitelor din sol care diferă semnificativ între tratamentele CT, L, PM, PMBC, BCL, BCM, BCH și BCF.

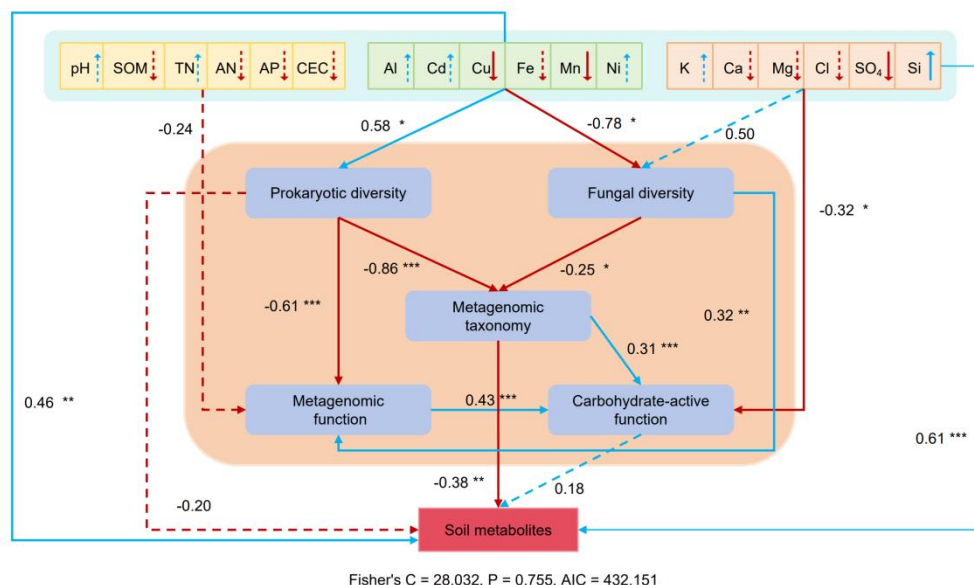


Fig. 7.8. Modelul ecuațiilor structurale care corelează proprietățile solului, comunitățile microbiene, funcțiile metagenomice și metaboliții în diferitele tratamente cu amendamente. Săgețile roșii și albastre reprezintă căi pozitive și, respectiv, negative; săgețile întrerupte indică relații nesemnificative. Valorile de lângă săgeți reprezintă coeficienții standardizați ai căilor. * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; * $p < 0,001$.**

7.5 Concluzii

Experimentul de câmp desfășurat pe o perioadă de cinci ani a demonstrat că biocharul aplicat în doză ridicată a fost mai eficient decât varul și gunoiul de porc în reducerea acidității solului și îmbunătățirea fertilității unui sol acid de orezărie. Avantajul său pe termen lung a rezultat dintr-o cascadă ecologică coordonată, care nu a fost reprodusă de amendamentele convenționale. Îmbunătățirile condițiilor chimice ale solului induse de biochar au inițiat modificări ale compoziției comunităților procariote și virale, care au fost ulterior asociate cu schimbări ale funcțiilor metagenomice și ale profilurilor metaboliților din sol.

Varul a determinat în principal o creștere rapidă a pH-ului solului, dar nu a produs răspunsuri biologice coordonate comparabile. Gunoiul de porc a furnizat nutrienți ușor disponibili și carbon organic, însă efectele sale asupra comunităților microbiene și funcțiilor ecologice au fost mai puțin persistente. În schimb, biocharul a reglat simultan chimia solului, comunitățile microbiene și virale, genele funcționale și procesele metabolice. Acest răspuns integrat a susținut menținerea pe termen lung a disponibilității nutrienților, imobilizării metalelor, funcționării microbiene și productivității culturilor.

Prin urmare, rezultatele indică faptul că biocharul nu ar trebui considerat doar un amendament pentru neutralizarea acidității solului. Mai degrabă, acesta poate funcționa ca un material pentru

refacerea ecosistemelor, capabil să coordoneze procese fizice, chimice și biologice interdependente. Dovezile mecanistice obținute în acest studiu oferă o bază științifică pentru optimizarea aplicării biocharului în terenurile agricole acide degradate și pentru îmbunătățirea rezilienței și sustenabilității pe termen lung a sistemelor de producție agricolă..

Chapter 8 Conclusions and Perspectives

8.1 Rezumat general

Prezenta teză s-a concentrat asupra identificării riscurilor asociate metalelor grele din dejecțiile provenite din creșterea animalelor și păsărilor, asupra conversiei în condiții de siguranță a dejecțiilor porcine în biochar și asupra mecanismelor prin care biocharul obținut din dejecții porcine poate fi utilizat pentru remedierea terenurilor agricole contaminate cu Cd. Prin integrarea datelor din literatura de specialitate, simularea în laborator a proceselor de îmbătrânire, experimente de câmp și analize multi-omice, teza a evaluat sistematic caracteristicile contaminării și riscurile asociate aportului de metale grele în terenurile agricole prin dejecțiile zootehnice și avicole, a evidențiat comportamentul de eliberare a metalelor grele endogene în timpul îmbătrânirii biocharului obținut din dejecții porcine și a verificat eficacitatea acestuia în reducerea biodisponibilității Cd și a acumulării Cd în boabele de grâu și orez. În plus, prin integrarea caracterizării comunităților microbiene din sol, metagenomicii, metaviromicii și metabolomicii, teza a clarificat mecanismele de reglare prin care aplicarea pe termen lung a biocharului obținut din dejecții porcine influențează funcțiile ecologice ale solului în solurile acide de orezării contaminate cu Cd. În ansamblu, prezenta teză integrează identificarea la sursă a riscurilor asociate dejecțiilor zootehnice, evaluarea siguranței de mediu a biocharului, imobilizarea metalelor grele în terenurile agricole și refacerea ecologică a comunităților microbiene din sol. Rezultatele oferă suport teoretic și repere practice pentru valorificarea în condiții de siguranță a dejecțiilor provenite din creșterea animalelor și pentru producția durabilă a culturilor pe terenuri agricole contaminate cu Cd.

8.2 Concluzii principale

8.2.1 Caracteristicile poluării cu metale grele din dejecțiile animale și de pasăre și riscurile de aport pe terenurile agricole

Concentrațiile metalelor grele din dejecțiile animale și de pasăre au prezentat diferențe clare în funcție de element și de tipul de animale. În ansamblu, Zn și Cu au fost elementele cele mai abundente, în timp ce Cd, As și Hg au fost prezente în concentrații relativ mai scăzute, dar au avut o semnificație

toxicologică mai mare. Gunoiul de porc a prezentat cele mai ridicate concentrații de Cu și Zn și cele mai mari riscuri de depășire a valorilor-limită, constituind astfel o prioritate pentru gestionarea riscului asociat metalelor grele în reciclarea dejecțiilor. Deși gunoiul de bovine și cel de ovine au conținut, în general, concentrații mai reduse de metale grele, volumele mari de dejecții produse pot contribui semnificativ la aporturile totale regionale de metale.

Analiza spațio-temporală a indicat faptul că concentrațiile metalelor grele din dejecții au fost influențate în comun de aditivii furajeri, sistemele de producție zootehnică, condițiile de mediu regionale și politicile de management. Concentrațiile de arsen din gunoiul de porc au scăzut semnificativ în ultimii ani, în timp ce Cu și Zn s-au menținut la niveluri relativ ridicate. Estimarea încărcărilor la nivel provincial în China a arătat, de asemenea, că regiunile cu producție zootehnică intensivă și cu o capacitate limitată a terenurilor agricole de a absorbi dejecțiile pot fi supuse unor presiuni relativ ridicate ale încărcării cu metale pe unitatea de suprafață. Prin urmare, utilizarea în condiții de siguranță a dejecțiilor animale și de pasăre ar trebui să ia în considerare nu numai concentrațiile metalelor, ci și cantitatea de dejecții produsă, proporția aplicată pe teren și capacitatea de suport a terenurilor agricole.

8.2.2 Mecanismele de eliberare și stabilizare a metalelor grele endogene în timpul îmbătrânirii biocharului obținut din gunoi de porc

În timpul îmbătrânirii oxidative, biocharul obținut din gunoi de porc a suferit pierderi pronunțate de carbon și azot, reconstrucția grupărilor funcționale de suprafață, transformări ale fazelor minerale și modificări microstructurale. Stabilitatea sa a fost puternic influențată de temperatura de piroliză. Biocharul produs la temperaturi ridicate a prezentat o stabilitate structurală mai mare și o rezistență mai ridicată la degradarea oxidativă.

Comportamentul de eliberare al diferitelor metale grele în timpul îmbătrânirii a fost puternic dependent de element. Cd, Cu, Zn și Ni au prezentat maxime de eliberare la intensități reduse până la moderate ale oxidării, urmate de stabilizare sau scădere, în timp ce eliberarea Cr a crescut progresiv odată cu intensitatea oxidării. În schimb, As a prezentat variații relativ reduse. Aceste rezultate indică faptul că siguranța pe termen lung a biocharului obținut din gunoi de porc nu ar trebui evaluată exclusiv

pe baza concentrațiilor inițiale de metale grele. În schimb, temperatura de piroliză, procesele de îmbătrânire și mecanismele de eliberare specifice fiecărui element trebuie analizate împreună.

8.2.3 Efectele biocharului obținut din gunoi de porc asupra absorbției și translocării Cd/Zn și asupra siguranței boabelor de grâu

În câmpul de grâu cu sol acid contaminat cu Cd, incorporarea biocharului obținut din gunoi de porc a crescut pH-ul solului și a redus fracția de Cd disponibilă pentru absorbția de către plante. Aceste modificări au fost însoțite de o scădere semnificativă a acumulării Cd în boabele de grâu și de o creștere a concentrației Zn în boabe. În schimb, aplicarea directă a gunoiului de porc nepirolizat a asigurat un control mai redus al mobilității Cd și a putut favoriza disponibilitatea Cd și transferul său ulterior către boabe.

Rezultatele privind distribuția metalelor în țesuturi au demonstrat în continuare că nodurile grâului au funcționat ca compartimente importante de reglare în timpul transportului pe distanțe lungi al Cd și Zn. Biocharul a crescut retenția Cd în noduri și în țesuturile necomestibile ale spicului, reducând astfel proporția transportată către boabe. Prin urmare, reducerea Cd în boabele de grâu nu a fost determinată exclusiv de imobilizarea Cd în sol, ci și de redistribuirea metalelor mediată de biochar între rădăcini, tulpini, noduri, țesuturile spicului și boabe.

8.2.4 Efectele pe termen lung ale biocharului obținut din gunoi de porc asupra imobilizării Cd în solurile acide de orezărie contaminate cu Cd

Dovezile obținute din experimentul de câmp desfășurat pe o perioadă de cinci ani au arătat că biocharul obținut din gunoi de porc a determinat îmbunătățiri persistente ale solului acid de orezărie contaminat cu Cd. Aplicarea biocharului a menținut un pH mai ridicat al solului, a redus Cd disponibil și acumularea Cd în orezul brun și a menținut sau a îmbunătățit producția de orez de-a lungul sezoanelor succesive de vegetație. Comparativ cu varul și aplicarea directă a gunoiului de porc, biocharul a redus simultan aciditatea solului, a furnizat sau reținut nutrienți și a imobilizat Cd, prezentând astfel o stabilitate mai mare pe termen lung și un potențial mai ridicat pentru utilizarea practică în agricultură.

Aceste rezultate indică faptul că biocharul obținut din gunoi de porc poate menține controlul riscurilor asociate metalelor grele în condiții de câmp, în loc să producă doar un efect de imobilizare pe

termen scurt. Valoarea sa agronomică depășește reducerea expunerii la Cd, deoarece contribuie și la îmbunătățirea calității solului și la menținerea unei producții agricole stabil.

8.2.5 Reglarea funcțiilor microecologice ale solului prin aplicarea pe termen lung a biocharului obținut din gunoi de porc

Aplicarea pe termen lung a biocharului obținut din gunoi de porc nu numai că a îmbunătățit proprietățile chimice ale solului, ci a modificat și structura comunităților microbiene, compoziția genelor funcționale, caracteristicile comunităților virale și profilurile metaboliților. Biocharul poate influența ciclurile nutrienților, stabilizarea carbonului și procesele metabolice favorabile creșterii plantelor prin creșterea pH-ului solului, reducerea stresului asociat metalelor grele, restructurarea comunităților microbiene și modificarea interacțiunilor virus–gazdă. 粘贴的 Markdown (1)

Aceste rezultate sugerează că efectul de remediere pe termen lung al biocharului obținut din gunoi de porc în solurile de orezărie contaminate cu Cd nu reprezintă doar un proces de imobilizare chimică, ci implică și refacerea și reorganizarea funcțiilor microecologice ale solului.

8.3 Inovații majore

8.3.1 Clarificarea mecanismului fizico-fiziologic de partiționare și retenție mediată de noduri în sistemul vascular al plantelor, indus de biocharul exogen

Studiile convenționale privind imobilizarea metalelor grele asistată de biochar s-au concentrat în principal asupra proceselor din sol și rizosferă, în timp ce reglarea translocării metalelor între organele plantelor după pătrunderea acestora în plantă a primit mai puțină atenție. Pe baza unui experiment de câmp cu grâu, acest studiu a evidențiat faptul că biocharul obținut din gunoi de porc poate îmbunătăți condițiile fizico-chimice ale solului și poate regla în continuare retenția Cd și partiționarea Zn în nodurile grâului. Această constatare extinde mecanismul de control al metalelor grele mediat de biochar de la imobilizarea externă în sol la redistribuirea internă la nivelul organelor plantei, oferind o nouă explicație fiziologică pentru producerea în condiții de siguranță a grâului cu acumulare redusă de Cd.

8.3.2 Introducerea metaviromicii în investigarea efectelor de remediere pe termen lung ale biocharului și evidențierea unui răspuns în cascadă procariote–virusuri–metaboliți

Studiile anterioare s-au concentrat în principal asupra comunităților bacteriene și fungice și asupra proprietăților fizico-chimice ale solului, în timp ce comunitățile virale și rolurile lor ecologice sunt încă insuficient înțelese. Prin integrarea experimentelor de câmp pe termen lung cu analize metagenomice, metaviromice și metabolomice, acest studiu a inclus comunitățile virale în cadrul mecanistic al remedierii pe termen lung cu biochar. Rezultatele sugerează că biocharul obținut din gunoi de porc poate regla interacțiunile virus–gazdă, influențând astfel căile funcționale microbiene și compoziția metaboliților din sol. Această constatare extinde înțelegerea modului în care biocharul favorizează refacerea funcțiilor ecologice ale solurilor contaminate din perspectiva rețelelor microecologice.

8.3.3 Demonstrarea efectului de control pe termen lung al Cd prin biocharul obținut din gunoi de porc în solurile acide de orezărie, pe baza unui experiment in situ desfășurat timp de cinci ani

Dovezile privind stabilitatea pe termen lung a amendamentelor utilizate pentru imobilizarea metalelor grele în terenurile agricole sunt încă insuficiente, deoarece majoritatea studiilor anterioare s-au bazat pe experimente de scurtă durată în ghivece sau pe experimente de câmp limitate la un singur sezon de vegetație. Pentru a aborda această limitare, a fost realizat un experiment in situ pe o perioadă de cinci ani într-un câmp de orez cu sol acid contaminat cu Cd, pentru a compara biocharul obținut din gunoi de porc cu varul și gunoiul de porc netratat în ceea ce privește reglarea pH-ului solului, Cd disponibil, acumularea Cd în boabele de orez și producția culturii. Rezultatele au demonstrat că biocharul obținut din gunoi de porc a menținut o reducere susținută a biodisponibilității Cd și a acumulării acestuia în boabe, îmbunătățind în același timp proprietățile solului și menținând productivitatea orezului. Aceste dovezi pe termen lung obținute în condiții de câmp susțin utilizarea practică a biocharului obținut din gunoi de porc pentru valorificarea agricolă în condiții de siguranță a solurilor de orezărie contaminate cu Cd.

8.4 Limitări

În primul rând, baza de date privind metalele grele din dejecțiile animale și de pasăre utilizată în această teză a fost alcătuită pe baza studiilor realizate în diferite țări și regiuni. Diferențele privind

metodele de prelevare, tipurile de dejecții, procedurile analitice și conversiile între masa uscată și masa umedă pot fi afectat comparabilitatea datelor și acuratețea estimării încărcărilor. În al doilea rând, îmbătrânirea biocharului obținut din gunoi de porc a fost simulată în principal prin oxidare accelerată cu H_2O_2 . Deși această metodă poate evidenția modificările structurale și tiparele de eliberare a metalelor grele în condiții oxidative, ea nu reproduce pe deplin procesele de îmbătrânire pe termen lung din condiții reale de câmp. În al treilea rând, acest studiu s-a concentrat în principal asupra contaminării cu Cd și a interacțiunilor Cd/Zn. Mecanismele de control sinergic și compromisurile în scenarii de contaminare combinată, precum co-contaminarea Cd–As și Cd–Pb, sunt încă insuficient investigate. În al patrulea rând, experimentele de câmp cu grâu și orez au fost limitate de locația experimentală, tipul de sol, soiul culturii și practicile de management. Aplicabilitatea biocharului obținut din gunoi de porc în diferite regiuni ecologice și sisteme de cultură necesită validări suplimentare. În al cincilea rând, analizele multi-omice au evidențiat în principal corelații între microorganisme, virusuri și metaboliți. Rolurile cauzale ale microorganismelor funcționale-cheie, relațiilor virus–gazdă și căilor metabolice în imobilizarea Cd și refacerea funcțională a solului necesită verificări suplimentare.

8.5 Perspective viitoare

În primul rând, ar trebui stabilite platforme de observație pe termen lung pentru biocharul obținut din gunoi de porc în mai multe regiuni ecologice și sisteme de cultură, pentru a clarifica procesele de îmbătrânire, durata efectivă a acțiunii și intervalul optim de reaplicare în condiții reale de câmp.

În al doilea rând, ar trebui dezvoltate biocharuri funcționalizate adecvate pentru terenurile agricole contaminate simultan cu Cd – As și alte combinații de metale grele, cu accent pe îmbunătățirea imobilizării simultane a mai multor metale și minimizarea riscului potențial de mobilizare a anumitor elemente.

În al treilea rând, interacțiunile dintre biochar, microorganisme, virusuri și metaboliți ar trebui investigate mai aprofundat. Trasarea cu izotopi stabili, metatranscriptomica, metabolomica țintită și experimentele în microcosm ar trebui utilizate pentru verificarea proceselor ecologice-cheie.

În al patrulea rând, ar trebui realizate experimente de câmp pe termen lung, în mai multe locații și cu mai multe culturi, pentru optimizarea dozei de aplicare, frecvenței, strategiilor de combinare și condițiilor adecvate de utilizare a biocharului obținut din gunoi de porc.

În al cincilea rând, controlul la sursă al metalelor grele din dejecțiile zootehnice, conversia prin piroliză, evaluarea calității produsului și utilizarea în condiții de siguranță pe terenurile agricole contaminate ar trebui integrate pentru dezvoltarea unor sisteme regionale de management destinate reciclării dejecțiilor zootehnice și remedierii terenurilor agricole.

References

- Abedi, T., Mojiri, A. (2020). Cadmium uptake by wheat (*Triticum aestivum* L.): An overview. *Plants*, 9, 500. <https://doi.org/10.3390/plants9040500>
- Adrees, M., Khan, Z. S., Hafeez, M., Asrar, M., Alyemeni, M. N., Wijaya, L., & Ali, S. (2021). Foliar exposure of zinc oxide nanoparticles improved the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) and decreased cadmium concentration in grains under simultaneous Cd and water deficient stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111627. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111627>
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19 – 33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Alloway, B. J. (2013). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, 3rd ed. Springer, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Bao, W., Yang, Y., Fu, T., & Xie, G. H. (2019). Estimation of livestock excrement and its biogas production potential in China. *Journal of Cleaner Production*, 229, 1158 – 1166. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.059>
- Belon, E., Boisson, M., Deportes, I. Z., Eglin, T. K., Feix, I., Bispo, A. O., Galsomies, L., Leblond, S., & Guellier, C. R. (2012). An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 439, 87 – 95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.011>
- Biederman, L. A., & Harpole, W. S. (2013). Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB Bioenergy*, 5(2), 202 – 214. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12037>
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M. B., Scheckel, K. (2014). Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266, 141 – 166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.018>
- Bolan, N. S., Szogi, A. A., Chuasavathi, T., Seshadri, B., Rothrock, M. J., Panneerselvam, P. (2010). Uses and management of poultry litter. *World's Poultry Science Journal*, 66, 673 – 698. <https://doi.org/10.1017/S0043933910000656>
- Bunemann, E. K., Bongiorno, G., Bai, Z., Creamer, R. E., De Deyn, G., de Goe, R., Flesskens, L., Geissen, V., Kuyper, T. W., Mader, P., Pulleman, M., Sukkel, W., van Groenigen, J. W., & Brussaard, L. (2018). Soil quality-a critical review. *Soil Biology and Biochemistry*, 120, 105 – 125. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.01.030>
- Cakmak, I. (2008). Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? *Plant and Soil*, 302(1), 1-17. <https://doi.org/10.1007/s11104-007-9466-3>
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, 419 – 428. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084>
- Caporale, A. G., Violante, A. (2016). Chemical processes affecting the mobility of heavy metals and metalloids in soil environments. *Current Pollution Reports*, 2, 15 – 27. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0024-y>
- Chadwick, D. R., Jia, W., Tong, Y., Yu, G. H., Shen, Q. R., Chen, Q. (2015). Improving manure nutrient management towards sustainable agricultural intensification in China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 209, 34 – 46. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.03.025>
- Chen, W., Meng, J., Han, X., Lan, Y., & Zhang, W. (2019). Past, present, and future of biochar. *Biochar*, 1(1), 75 – 87. <https://doi.org/10.1007/s42773-019-00008-3>
- Clemens, S., Aarts, M. G.M., Thomine, S., Verbruggen, N. (2013). Plant science: The key to preventing slow cadmium poisoning. *Trends in Plant Science*, 18, 92 – 99. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2012.08.003>
- Cui, Z., Pan, Y., Li, Z., Liu, J., Ozunu, A., Meng, J., Manevski, K., & Shan, S. (2026). Impact of node restriction on Cd and Zn transportation in wheat plant treated with swine manure and its biochar: A field experiment. *Food Chemistry*, 511, 148820. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2026.148820>
- Di, X., Qin, X., Zhao, L., Liang, X., Xu, Y., Sun, Y., & Huang, Q. (2023). Selenium distribution, translocation and speciation in wheat (*Triticum aestivum* L.) after foliar spraying selenite and selenate. *Food Chemistry*, 400, 134077. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134077>

- Farid S., Healy M. G., Danaher M., Fenton O., & Morrison L. (2025). The presence and fate of priority pollutant metals in animal manure: Legislation, impact and mitigation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 305, 119211. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2025.119211>
- Fierer, N., Wood, S. A., & de Bueno Mesquita, C. P. (2021). How microbes can, and cannot, be used to assess soil health. *Soil Biology and Biochemistry*, 153, 108111. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.108111>
- Guo, B., Hong, C., Tong, W., Xu, M., Huang, C., Yin, H., Lin, Y., & Fu, Q. (2020). Health risk assessment of heavy metal pollution in a soil-rice system: A case study in the Jinqu Basin of China. *Scientific Reports*, 10(1), 11490. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68295-6>
- Guo, P., Li, Z., Luo, J., Xu, X., Liu, H., Cao, Y., Wei, Y., Liu, Z., Qing, Y., & Wu, Y. (2025). Synergistic se/S functionalization of biochar for effective immobilization of multi-target heavy metals in water and soil. *Journal of Hazardous Materials*, 500, 140453. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.140453>
- Hale, S. E., Hanley, K., Lehmann, J., Zimmerman, A. R., & Cornelissen, G. (2012). Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar. *Environmental Science & Technology*, 46(4), 2479 – 2480. <https://doi.org/10.1021/es3001097>
- Hou, D., O’ Connor, D., Igalavithana, A. D., Alessi, D. S., Luo, J., Tsang, D. C.W., Sparks, D. L., Yamauchi, Y., Rinklebe, J., Ok, Y. S. (2020). Metal contamination and bioremediation of agricultural soils for food safety and sustainability. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1, 366 – 381. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0061-y>
- Hu, M., Xiang, Y., & Lu, J. (2016a). Effects of lime application rates on soil acidity and barley seedling growth in acidic soils. *Scientia Agricultura Sinica*, 49(20), 3896 – 3903. <https://doi.org/10.3864/j.issn.0578-1752.2016.20.004>
- Jondreville, C., Revy, P. S., & Dourmad, J. Y. (2003). Dietary means to better control the environmental impact of copper and zinc by pigs from weaning to slaughter. *Livestock Production Science, Animal Factors in the Control of Environmental Pollution from Livestock Production*, 84(2), 147 – 156. <https://doi.org/10.1016/j.livprodsci.2003.09.011>
- Järup, L., Åkesson, A. (2009). Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238, 201 – 208. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.04.020>
- Kerner, P., Struhs, E., Mirkouei, A., Aho, K., Lohse, K. A., Dungan, R. S., & You, Y. (2023). Microbial responses to biochar soil amendment and influential factors: a three-level meta-analysis. *Environmental Science & Technology*, 57(48), 19838 – 19848. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c04201>
- Kosolsaksakul, P., Oliver, I. W., & Graham, M. C. (2018). Evaluating cadmium bioavailability in contaminated rice paddy soils and assessing potential for contaminant immobilization with biochar. *Journal of Environmental Management*, 215, 49 – 56. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.044>
- Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry*, 108, 104388. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>
- Leclerc, A. S. C., & Laurent, A. (2017). Framework for estimating toxic releases from the application of manure on agricultural soil: National release inventories for heavy metals in 2000-2014. *Science of the Total Environment*, 590 – 591, 452 – 460. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.117>
- Lehmann, J. (2007). A handful of carbon. *Nature*, 447(7141), 143 – 144. <https://doi.org/10.1038/447143a>
- Li, H., Lu, X., Xu, Y., & Liu, H. (2019). How close is artificial biochar aging to natural biochar aging in fields? A meta-analysis. *Geoderma*, 352, 96 – 103. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.06.006>
- Li, X., & Zhou, D. (2019). A meta-analysis on phenotypic variation in cadmium accumulation of rice and wheat: Implications for food cadmium risk control. *Pedosphere*, 29(5), 545-553. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(19\)60828-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(19)60828-3)
- Li, X., Chen, D., Carrión, V. J., Revillini, D., Yin, S., Dong, Y., Zhang, T., Wang, X., & DelgadoBaqerizo, M. (2023). Acidification suppresses the natural capacity of soil microbiome to fight pathogenic *Fusarium* infections. *Nature Communications*, 14(1), 5090. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40810-z>
- Li, Y. X., Li, W., Wu, J., Xu, L. C., Su, Q. H., & Xiong, X. (2007). Contribution of additives Cu to its accumulation in pig feces: Study in Beijing and Fuxin of China. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 610 – 615. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60101-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60101-6)

- Li, Y., Fan, G., Gao, Y., Chen, W., Shi, G., Tong, F., Zhou, D. (2025). Wheat tends to accumulate higher levels of cadmium in the grains than rice under a wide range of soil pH and Cd concentrations: A field study on rice-wheat rotation farmland. *Environmental Pollution*, 367, 125574. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125574>
- Liu, J., Shu, A., Song, W., Shi, W., Li, M., Zhang, W., Li, Z., Liu, G., Yuan, F., Zhang, S., Liu, Z., & Gao, Z. (2021). Long-term organic fertilizer substitution increases rice yield by improving soil properties and regulating soil bacteria. *Geoderma*, 404, 115287. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115287>
- Liu, W. R., Zeng, D., She, L., Su, W. X., He, D. C., Wu, G. Y., Ma, X. R., Jiang, S., Jiang, C. H., & Ying, G. G. (2020). Comparisons of pollution characteristics, emission situations, and mass loads for heavy metals in the manures of different livestock and poultry in China. *Science of the Total Environment*, 734, 139023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139023>
- Liu, X., Tian, G., Jiang, D., Zhang, C., & Kong, L. (2016). Cadmium (cd) distribution and contamination in Chinese paddy soils on national scale. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(18), 17941 – 17952. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6968-7>
- Long, X.-X., Yu, Z.-N., Liu, S., Gao, T., & Qiu, R.-L. (2024). A systematic review of biochar aging and the potential eco-environmental risk in heavy metal contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 472, 134345. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134345>
- Lopes, C., Herva, M., Franco-Uria, A., & Roca, E. (2011). Inventory of heavy metal content in organic waste applied as fertilizer in agriculture: Evaluating the risk of transfer into the food chain. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(6), 918 – 939. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0444-1>
- Meng, J., Zhang, H., Cui, Z., Guo, H., Mašek, O., Sarkar, B., Wang, H., Bolan, N., & Shan, S. (2022). Comparative study on the characteristics and environmental risk of potentially toxic elements in biochar obtained via pyrolysis of swine manure at lab and pilot scales. *Science of the Total Environment*, 825, 153941. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153941>
- Nicholson, F. A., Chambers, B. J., Williams, J. R., & Unwin, R. J. (1999). Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology*, 70(1), 23 – 31. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00017-6)
- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., & Chambers, B. J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment*, 311, 205 – 219. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00139-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00139-6)
- Nordberg, G. F., Nogawa, K., & Nordberg, M. (2015). Cadmium. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (pp. 667 – 716). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00032-9>
- Palansooriya, K. N., Li, J., Dissanayake, P. D., Suvarna, M., Li, L., Yuan, X., Sarkar, B., Tsang, D. C.W., Rinklebe, J., Wang, X., Ok, Y. S. (2022). Prediction of soil heavy metal immobilization by biochar using machine learning. *Environmental Science & Technology*, 56, 4187 – 4198. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08302>
- Rahim, H. U., Mian, I. A., Akbar, W. A., & Khan, K. (2024). Comparative efficacy of wheat-straw biochar and chicken-waste compost on cadmium contaminated soil remediation, reducing cadmium bioavailability and enhancing wheat performance under cadmium stress. *Journal of Agriculture and Food Research*, 15, 101005. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2024.101005>
- Rehman, M. Z. ur, Rizwan, M., Hussain, A., Shafiq, M., & Hafeez, F. (2018). Alleviation of cadmium (Cd) toxicity and minimizing its uptake in wheat (*Triticum aestivum*) by using organic carbon sources in Cd-spiked soil. *Environmental Pollution*, 241, 557-565. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.005>
- Saifullah, Sarwar, N., Bibi, S., Ahmad, M., & Ok, Y. S. (2014). Effectiveness of zinc application to minimize cadmium toxicity and accumulation in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Environmental Earth Sciences*, 71(4), 1663-1672. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2570-1>
- Santos-Medellín, C., Estera-Molina, K., Yuan, M., Pett-Ridge, J., Firestone, M. K., & Emerson, J. B. (2022). Spatial turnover of soil viral populations and genotypes overlain by cohesive responses to moisture in grasslands. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 119(45), e2209132119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2209132119>
- Sui, F., Wang, M., Cui, L., Quan, G., Yan, J., & Li, L. (2023). Pig manure biochar for contaminated soil management: Nutrient release, toxic metal immobilization, and Chinese cabbage cultivation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 257, 114928. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114928>

- Trivedi, P., Leach, J. E., Tringe, S. G., Sa, T., & Singh, B. K. (2020). Plant-microbiome interactions: from community assembly to plant health. *Nature Reviews Microbiology*, 18(11), 607 – 621. <https://doi.org/10.1038/s41579-020-0412-1>
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, 88, 299 – 309. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>
- Uchimiya, M., Chang, S., & Klasson, K. T. (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1), 432 – 441. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.063>
- Uraguchi, S., Fujiwara, T. (2012). Cadmium transport and tolerance in rice: Perspectives for reducing grain cadmium accumulation. *Rice*, 5, 5. <https://doi.org/10.1186/1939-8433-5-5>
- Wang, H., Dong, Y., & Wang, H. (2014). Hazardous metals in animal manure and their changes from 1990 to 2010 in China. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 96, 1346 – 1355. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1023305>
- Wang, H., Dong, Y., Yang, Y., Toor, G. S., & Zhang, X. (2013). Changes in heavy metal contents in animal feeds and manures in an intensive animal production region of China. *Journal of Environmental Sciences*, 25(12), 2435 – 2442. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60473-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60473-8)
- Wang, J., Shi, L., Zhai, L., Zhang, H., Wang, S., Zou, J., Shen, Z., Lian, C., & Chen, Y. (2021). Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111261. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111261>
- Wang, P., Chen, H., Kopittke, P. M., & Zhao, F. J. (2019). Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety. *Environmental Pollution*, 249, 1038 – 1048. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.063>
- Wang, Y. W., Rui, Y. K., Li, Z. Y., & Su, D. C. (2020). Characteristics of heavy metal absorption by winter wheat and its quantitative relationship with influencing factors. *Environmental Science*, 41(3), 1482-1490. (in Chinese). <https://doi.org/10.13227/j.hjlx.201909077>
- Westerman, P. W., & Bicudo, J. R. (2005). Management considerations for organic waste use in agriculture. *Bioresource Technology*, 96, 215 – 221. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.011>
- Wuana, R. A., Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology*, 2011, 402647. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
- Xia, H., Riaz, M., Ming, C., Li, Y., Wang, X., & Jiang, C. (2023). Assessing the difference of biochar and aged biochar to improve soil fertility and cabbage (*Brassica oleracea* var. capitata) productivity. *Journal of Soils and Sediments*, 23(2), 606 – 618. <https://doi.org/10.1007/s11368-022-03368-9>
- Xia, R., Zhou, J., Cui, H., Liang, J., Liu, Q., & Zhou, J. (2023). Nodes play a major role in cadmium (Cd) storage and redistribution in low-Cd-accumulating rice (*Oryza sativa* L.) cultivars. *Science of the Total Environment*, 859, 160436. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160436>
- Xu, Y., Li, J., Zhang, X., Wang, L., Xu, X., Xu, L., Gong, H., Xie, H., & Li, F. (2019). Data integration analysis: Heavy metal pollution in China's large-scale cattle rearing and reduction potential in manure utilization. *Journal of Cleaner Production*, 232, 308 – 317. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.337>
- Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M., & Zimmerman, A. R. (2012). Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere*, 89(11), 1467 – 1471. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.002>
- Zeng, X., Xiao, Z., Zhang, G., Wang, A., Li, Z., Liu, Y., Wang, H., Zeng, Q., Liang, Y., & Zou, D. (2018). Speciation and bioavailability of heavy metals in pyrolytic biochar of swine and goat manures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132, 82 – 93. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.012>
- Zhang, F., Li, Y., Yang, M., & Li, W. (2012). Content of heavy metals in animal feeds and manures from farms of different scales in Northeast China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9(8), 2658 – 2668. <https://doi.org/10.3390/ijerph9082658>
- Zhang, P., Zhang, X., Li, Y., & Han, L. (2020). Influence of pyrolysis temperature on chemical speciation, leaching ability, and environmental risk of heavy metals in biochar derived from cow manure. *Bioresource Technology*, 302, 122850. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122850>

- Zhang, Y., Wang, Z., Sun, Y., Zeng, Y., & Huang, S. (2025). Long-term effect of lime application on quantity and quality of soil organic carbon in double rice cropping system. *Agriculture*, 15(6), 650. <https://doi.org/10.3390/agriculture15060650>
- Zhao, F. J., Tang, Z., Song, J. J., Huang, X. Y., & Wang, P. (2022). Toxic metals and metalloids: Uptake, transport, detoxification, phytoremediation, and crop improvement for safer food. *Molecular Plant*, 15(1), 27-44. <https://doi.org/10.1016/j.molp.2021.09.016>
- Zhao, F. J., Ma, Y., Zhu, Y. G., Tang, Z., McGrath, S. P. (2015). Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies. *Environmental Science & Technology*, 49, 750 – 759. <https://doi.org/10.1021/es5047099>
- Zhao, F. J., Wang, P. (2020). Arsenic and cadmium accumulation in rice and mitigation strategies. *Plant and Soil*, 446, 1 – 21. <https://doi.org/10.1007/s11104-019-04374-6>
- Zhao, J., Qiu, Y. B., Yi, F., Li, J., Wang, X., Fu, Q., Fu, X., Yao, Z., Dai, Z., Qiu, Y. P., & Chen, H. (2024). Biochar dose-dependent impacts on soil bacterial and fungal diversity across the globe. *Science of the Total Environment*, 930, 172509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172509>
- Zhou, X., Wang, J., Lu, C., Liao, Q., Gudda, F. O., & Ling, W. (2020). Antibiotics in animal manure and manure-based fertilizers: Occurrence and ecological risk assessment. *Chemosphere*, 255, 127006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127006>
- Zhou, Z., Lu, M., Huang, Y., Zhao, C., Wang, Y., Pidou, M., Wu, M., Chen, Q., Jeffrey, P., & Pan, B. (2025). Molecular mechanistic insights towards aggregation of nano-biochar moderated by aromatic components in dissolved organic matter. *Environment International*, 197, 109350. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2025.109350>
- Zong, Y., Xiao, Q., Malik, Z., Su, Y., Wang, Y., & Lu, S. (2021). Crop straw-derived biochar alleviated cadmium and copper phytotoxicity by reducing bioavailability and accumulation in a field experiment of rice-rape-corn rotation system. *CHEMOSPHERE*, 280, 130830. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130830>