田野，程红艳，王劾举，闫双堆，曹艳篆，郝千萍，李丹洋 . 不同生物质炭对污灌区土壤铜形态及玉米吸收转运富集的影响［J］. 广东农业科学，2020，47（4）：61-67.

不同生物质炭对污灌区土壤铜形态及玉米吸收转运富集的影响

田 野[1]，程红艳[1]，王劾举[2]，闫双堆[1]，曹艳篆[1]，郝千萍[1]，李丹洋[1]

（1. 山西农业大学资源环境学院，山西 太谷 030801；
2. 日本埼玉环境科学国际中心，日本 埼玉 347-0115）

摘 要：【目的】研究菌糠生物质炭对污灌区土壤重金属铜形态及玉米吸收转运富集的影响，横向比较3种菌糠生物质炭和玉米秸秆生物质炭及水稻稻壳生物质炭对其效果的优劣。【方法】通过盆栽试验，对施用5种生物质炭的山西某污灌区土壤中重金属铜形态及玉米各部位重金属铜含量和玉米各部位对重金属铜元素转运及富集系数进行分析。【结果】5种不同生物质质炭处理土壤中可交换态铜含量均低于空白对照，其中灵芝菌糠生物质炭处理土壤中可交换态铜含量最低，为1.005 mg/kg，比空白对照降低31.4%；土壤中碳酸盐结合态铜含量比空白对照均为减少，猴头菇菌糠生物质炭处理土壤中碳酸盐结合态铜含量减少量最多，数值降到5.91 mg/kg，比空白对照降低40.65%；除了猴头菇菌糠生物质炭处理土壤中铁锰氧化物结合态铜含量比空白对照升高2.25%之外，其余4种处理土壤中铁锰氧化物结合态铜含量均有所下降；有机结合态铜含量变化不一致，残渣态铜含量比空白对照均有所上升，上升最多的是猴头菇菌糠生物质炭处理的土壤，含量为104.55 mg/kg，比空白对照增加15.76%；各处理之间玉米对铜元素的转运系数均小于1，不同处理玉米对铜的富集系数变化均不统一。【结论】5种不同生物质炭均可以增加土壤中非活性态重金属铜含量，并降低活性态铜含量，为有效利用生物质炭、降低重金属污染土壤中铜的有效性提供一定的科学依据。

关键词：菌糠生物质炭；重金属铜；玉米；富集系数；转运系数

中图分类号：S141.6 **文献标志码**：A **文章编号**：1004-874X（2020）04-0061-07

Effects of Different Biochar on Copper Forms in Soil and Absorption and Transfer Enrichment of Corn in Sewage Irrigation Area

TIAN Ye[1], CHENG Hongyan[1], OH Kokyo[2], YAN Shuangdui[1], CAO Yanzhuan[1], HAO Qianping[1], LI Danyang[1]

（1. *College of Resource and Environment, Shanxi Agricultural University, Taigu* 030801, *China;*
2. *Center for Environmental Science in Saitama, Kazo City, Saitama* 347-0115，*Japan*）

Abstract:【Objective】The effects of biochar from mushroom bran on the forms of heavy metal copper and the absorption and transfer enrichment of corn in sewage irrigation area were studied, and horizontal comparison was conducted

收稿日期：2019-05-15

基金项目：山西省国际科技合作项目（201703D421002）；山西省煤基重大科技攻关项目（FT2014-03）；山西省自然科学基金（201901D111216）；日本学术振兴会科学研究费辅助金（16H05633）

作者简介：田野（1992—），男，在读硕士生，研究方向为农业环境保护和废弃物资源化利用，E-mail：dianyelv@126.com

通信作者：程红艳（1967—），女，硕士，教授，研究方向为农业环境保护和废弃物资源化利用，E-mail：ndchenghy@163.com

on the effects of three kinds of mushroom bran biochar, corn stalk biochar and rice husk biochar.【Method】The forms of heavy metal copper, the heavy metal contents of various parts of corn and the transfer and enrichment coefficients of different parts of the corn to heavy metal copper were analyzed by the application of five kinds of biochar in the soil of a sewage irrigation area in Shanxi through pot experiment.【Result】Under five different biochar treatments, the exchangeable copper content in the soil was lower than that of the blank control. Among them, the EXC-Cu content in the soil was the lowest under LC treatment, which was 1.005 mg/kg, 31.4% lower than the blank control. The CA-Cu content in the soil of all treatments was reduced compared with that of the blank control. Under the HC treatment, the reduction of CA-Cu content was the maximum and the value reduced to 5.91 mg/kg, which was reduced by 40.65% compared with that of the blank control. Except that the R_2O_3-Cu content under HC treatment increased by 2.25% compared with the blank control, R_2O_3-Cu content in soil of the other four treatments decreased slightly. OM-Cu content changed inconsistently. RES-Cu content of all treatments was increased compared with that of the blank control. Under the HC treatment, the increase of RES-Cu content was the maximum, which was 104.55 mg/kg, 15.76% higher than that of the blank control. The transfer coefficients of corn to copper under various treatments were all less than 1, while the enrichment coefficients changed differently.【Conclusion】All of the five different biochar could increase the inactive Cu content and decrease the active Cu content in the soil, which provided some scientific basis for the effective utilization of biochar and the decrease of the effectiveness of Cu content in the heavy metal contaminated soil.

Key words: mushroom bran biochar ; heavy metal Cu ; corn; transfer coefficient; enrichment coefficient

【研究意义】土壤是生态系统的重要组成部分之一，农田是人类生存不可缺少的的基本资源。最近几年，由于煤碳开采、化工材料燃烧、金属冶炼、尾气排放以及污水灌溉等人类活动导致农田土壤重金属污染[1]，我国农田土壤重金属污染的问题日渐严重，重金属污染物主要有镉(Cd)、铅（Pb）、铜（Cu）、锌（Zn）、砷（As）、汞（Hg）、镍（Ni）等。据《全国土壤污染调查公报》（2014）报道，全国土壤污染总超标率达到 16.1%，重金属土壤污染面积占总污染面积 64.8%，其中中度污染面积占 9.7%，严重污染面积占 8.4%。重金属污染影响农作物生长的农田至少有 360 万 hm^2，每年损失农作物产品近 106 万 t[2-6]，迫切需要研究工作者对此状况提出安全且有效的处理与解决方案。【前人研究进展】在过去的几年，研究者们致力于开发出一些新型合成的环境修复剂，然而在实际的重金属污染修复过程中，成本是一个重要参数，修复剂的选取需要考虑到加工成本与广泛可用性[7]。生物质炭主要是由农林废弃物木材、秸秆等在缺氧或厌氧条件下热裂解产生的一种富含碳的固态物质。已有大量研究发现，生物质炭微孔结构发达，比表面积大，具有很高的阳离子交换量（CEC）和很高的 pH 值，表面附有很多含氧官能团及负电荷，生物质炭的表面理化性质决定其吸附性能的大小，而生物质原料组分又是影响生物质炭表面理化性质的主要因素[8-10]。生物质炭因具有生物质来源丰富、加工简易、环境友好等特点已成为国内外研究的热点，是一种低成本的环保型修复剂，尤其是在吸附有机污染物与重金属方面表现出极大的潜力[11]，其在治理土壤重金属污染中体现出巨大价值，由此引起了人们的热切关注。

【本研究切入点】选择合适的生物质原料是开发出低成本且高效率重金属吸附产品的必要条件。随着全球食用菌产量的增加，作为食用菌栽培副产品之一的菌糠的产生近几年已经开始快速增长。中国作为世界上最大的食用菌生产国，每年菌糠总量高达 13 080 万 ~16 350 万 t[12]，除少量被回收再利用于二次种菇、动物饲料、农作物有机肥等，大部分的菌糠被直接焚烧或者废弃，造成严重的环境破坏和资源浪费等问题。目前，有关菌糠的研究报道指出，废弃后的菌糠在很多方面可作为资源进行重复、反复的利用[13-17]。因此如何更加环保有效地做好食用菌菌糠的循环利用工作，对生态环境和食用菌产业的可持续发展具有十分重要的意义。【拟解决的关键问题】将猴头菇菌糠、平菇菌糠和灵芝菌糠、玉米秸秆、水稻稻壳在无氧、450 ℃条件下碳化成生物质炭进行重金属铜污染土壤修复的研究，为废弃物资源化利用、降低重金属污染土壤中铜的有效性提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验在山西农业大学资源环境学院试验站内的日光温室大棚进行。供试生物质炭为猴头菇菌糠生物质炭（HC）、灵芝菌糠生物质炭（LC）、平菇菌糠生物质炭（PC）、水稻稻壳生物质炭（DC）和玉米秸秆生物质炭（YC），3 种菌糠取自山西农业大学食用菌中心，将其在南京三聚生物质新材料科技有限公司无氧条件下通过 450 ℃碳化成生物质炭，水稻稻壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭取自南京三聚生物质新材料科技有限公司。5 种生物质炭基本理化性质见表 1。

供试土壤为山西省晋中市某污灌区土壤，其基本理化性质为：pH值7.87，速效氮71.9 mg/kg，速效磷156.2 mg/kg，速效钾140 mg/kg，电导率0.314 ds/m，CEC 24.7 cmol/kg，有机质20.8 g/kg，全铜592.88 mg/kg，全铜含量超过了国家二级标准（Cu＜100 mg/kg）。供试玉米品种为中科玉505。

1.2 试验设计

2018 年 3—8 月在山西农业大学实验站温室大棚进行盆栽培养试验。试验采用完全随机设计，试验盆钵直径 28 cm、高 35 cm，每盆称取 130 g 生物炭，与土壤混匀后装盆，每盆装土 10 kg。试验设空白对照（CK）、施灵芝菌糠生物炭 130 g（LC）、施平菇菌糠生物炭 130 g（PC）、施水稻秸秆生物炭 130 g（DC）、施玉米秸秆生物炭 130 g（YC）和施猴头菇菌糠生物炭 130 g（HC）6 个处理，每个处理 3 次重复，每个重复 1 盆。试验追施尿素（含氮量 46.3%）每盆 0.70 g。生长期间统一管理，定时补充土壤水分，统一采收。采取植物样后，每盆以对角法用土钻采集土壤样品（0~20 cm）5 点，风干，除杂，磨细过筛混匀后备用。

试验于 3 月初采集基础土样，进行基础土样测定，同时进行育苗。4 月中旬进行装盆、移苗、定苗。8 月底收获，在生长期间适期浇水，定期管理。收获后采集土样和植物样进行测定。

1.3 样品采集与测定方法

1.3.1 样品采集　植物样品采集：采取植株样品，用自来水清洗干净后用去离子水洗净，称取各部分鲜质量后，供鲜样的测定。将植株在 105 ℃杀青 30 min，65 ℃烘干至恒重，称量干重，用粉碎机分别将各部位样品粉碎，供植株干样的测定。

土壤样品采集：采用多点取样法后用四分法取样，待土样风干后，用木棒碾碎后用玛瑙研钵研细，过孔径1.00、0.15 mm尼龙筛，混匀储备备用。

1.3.2 测定方法　pH 值测定采用 pH 计电位测定法，有机质含量测定采用重铬酸钾容量法—外加热法，CEC 测定采用乙酸钠法，生物质炭全氮含量测定采用硫酸和过氧化氢消煮 – 开氏蒸馏法，生物质炭全磷含量测定采用硫酸和过氧化氢消煮 – 钒钼黄比色法，生物质炭全钾含量测定采用硫酸和过氧化氢消煮 – 火焰光度法，土壤中 EC 的测定采用电导法，土壤速效氮含量测定采用碱解扩散法，土壤速效磷含量测定采用 0.5 mol/L $NaHCO_3$ 浸提 – 钼蓝比色法，土壤速效钾含量测定采用乙酸铵 – 火焰光度计法，土壤中重金属铜含量测定采用盐酸 – 硝酸 – 氢氟酸 – 高氯酸消煮 –ICP 法，植物中铜含量测定采用硝酸 – 高氯酸消煮 –ICP 法[18]。计算植物各部位富集系数（EF）和转运系数（TF）[19]：

富集系数（EF）= 植物各部位重金属含量 / 土壤中重金属含量

转运系数（TF）= 植物各地上部重金属含量 / 植物根部重金属含量

试验数据采用 Excel 2016 和 DPS 软件进行统计分析。

表 1　5 种生物质炭基本理化性质

Table 1　Basic chemical properties of five kinds of biochar

处理 Treatment	水分 Water(%)	有机质 Organic matter (g/kg)	阳离子交换量 CEC (cmol/kg)	全氮 Total nitrogen (g/kg)	全磷 Total phosphorus (g/kg)	全钾 Total potassium (g/kg)	pH	电导率 Electrical conductivity (ds/m)
LC	13.34	770.25	48.46	2.36	1.29	2.96	10.5	2.362
HC	3.44	748.00	15.26	1.16	0.99	1.96	9.41	1.208
PC	7.48	618.58	20.98	1.92	0.86	0.34	9.09	1.278
YC	16.63	814.43	29.61	1.25	1.41	2.44	10.33	2.338
DC	9.81	944.71	44.74	0.55	2.18	2.33	10.82	2.239

2 结果与分析

2.1 5种不同生物质炭处理对土壤中铜形态的影响

从表2可以看出，5种不同生物质炭处理土壤中可交换态铜含量均低于空白对照，其中LC处理土壤中可交换态铜含量最低，为1.01 mg/kg，比空白对照降低31.4%，YC、DC处理土壤中可交换态铜含量分别降低28.33%和27.65%，PC处理降低土壤中可交换态铜的能力较弱，仅降低3.07%，5种处理可交换态铜含量平均减少23.14%。

表2 不同处理土壤中不同铜形态的含量

Table 2 Contents of different Cu forms in soil under different treatments（mg/kg）

处理 Treatment	可交换态铜 EXC-Cu	碳酸盐结合态铜 CA-Cu	铁锰氧化物结合态铜 R_2O_3-Cu	有机结合态铜 OM-Cu	残渣态铜 RES-Cu
CK	1.47a	9.95a	23.60a	369.53c	90.31c
HC	1.10a	5.91a	24.13a	362.25c	104.55a
PC	1.42a	6.60a	15.33a	403.27a	96.42abc
LC	1.01a	7.91a	22.73a	377.97b	102.18ab
YC	1.05a	9.28a	18.63a	400.97a	92.44bc
DC	1.06a	8.67a	19.98a	365.70c	100.89ab

注：同列数据后小写英文字母不同者表示差异显著。

Note: Different lowercase letters in the same column represent significant differences.

5种不同生物质炭处理土壤中碳酸盐结合态铜含量比空白对照均减少，HC处理土壤减少量最多，数值降到5.91 mg/kg，比空白对照降低40.65%，YC处理土壤中碳酸盐结合态铜含量比空白对照降低6.73%，是所有处理中降低最少的，总体平均减少22.90%。

在5种不同生物质炭处理中，除了HC处理土壤中铁锰氧化物结合态铜含量比空白对照升高2.25%之外，其余4种处理均有所下降，其中PC处理土壤中铁锰氧化物结合态铜含量减少最多，比空白对照降低35.04%，其含量为15.33 mg/kg，其次是YC处理，比空白对照降低21.06%，LC、DC处理土壤中铁锰氧化物结合态铜含量分别降低3.69%和15.34%。

5种不同生物质炭处理土壤中有机结合态铜含量有的升高，有的降低，其中HC、DC处理土壤中有机结合态铜含量分别降低1.97%和1.04%，另外PC处理土壤中有机结合态铜含量增加最多，比空白对照上升9.13%。

5种不同生物质炭处理土壤中残渣态铜含量比空白对照均有所上升，上升最多的为HC处理，含量为104.55 mg/kg，比空白对照增加15.76%，另外YC处理土壤中有机结合态铜含量增加的幅度最小，仅比空白对照增加2.13 mg/kg，5种处理平均提高38.96%。

2.2 5种不同生物质炭处理对玉米地上部各部位铜含量的影响

由表3可知，5种不同生物质炭处理玉米地上部茎中重金属铜含量仅DC处理高于空白对照，其值为47.56 mg/kg，比空白对照提高11.93%，其余4种处理玉米茎中重金属铜含量均低于空白对照，其含量由小到大为LC处理（38.53 mg/kg）＜HC处理（40.26 mg/kg）＜YC处理（41.07 mg/kg）＜PC处理（42.83 mg/kg）。LC处理玉米地上部叶中重金属铜含量为47.27 mg/kg，高于空白对照（44.63 mg/kg）5.92%，另外4种处理玉米叶中重金属铜含量比空白对照均有所降低，其含量由小到大为DC处理（32.52 mg/kg）＜PC处理（39.44 mg/kg）＜YC处理（39.38 mg/kg）＜HC处理（39.38 mg/kg）。5种不同生物质炭处理成熟期玉米地上部果实中重金属铜含量均小于空白对照（27.73 mg/kg），5种处理玉米果实中铜含量由小到大为LC处理（22.93 mg/kg）＜HC处理（23.61 mg/kg）＜DC处理（23.84 mg/kg）＜PC处理（25.85 mg/kg）＜YC处理（26.89 mg/kg）。与玉米成熟期果实中铜含量变化一致，5种处理玉米穗中铜含量也均低于空白对照（7.31 mg/kg）。5种处理玉米穗中铜含量由小到大为LC处理（5.1 mg/kg）＜PC处理（5.29 mg/kg）＜YC处理（5.82 mg/kg）＜HC处理（5.83 mg/kg）＜DC处理（6.24 mg/kg）。

表3 不同处理玉米地上部铜含量

Table 3 Contents of Cu in above-ground parts of corn under different treatments（mg/kg）

处理 Treatment	茎 Stem	叶 Leaf	果实 Fruit	穗 Corncob
CK	43.75a	44.63ab	27.73a	7.31a
HC	40.26a	39.44bc	23.61a	5.83a
PC	42.83a	32.61c	25.85a	5.29a
LC	38.53a	47.27a	22.93a	5.1a
DC	47.56a	32.52c	23.84a	6.24a
YC	41.07a	39.38bc	26.89a	5.82a

注：同列数据后小写英文字母不同者表示差异显著。

Note: Different lowercase letters in the same column represent significant differences.

2.3 5种不同生物质炭处理对玉米地下部铜含量的影响

如图1所示，5种不同生物质炭处理玉米根部重金属铜含量均低于空白对照（117.45 mg/kg），其中LC处理玉米地下部重金属铜含量最低，为100.54 mg/kg，比空白对照降低14.39%，HC处理玉米地下部重金属铜含量最高，比空白对照降低3.13%，其余3种生物质炭处理玉米地下部重金属铜含量由小到大为PC处理（109.28mg/kg）＜DC处理（111.31 mg/kg）＜YC处理（102.57 mg/kg），比空白对照分别降低6.96%、5.23%和12.67%。

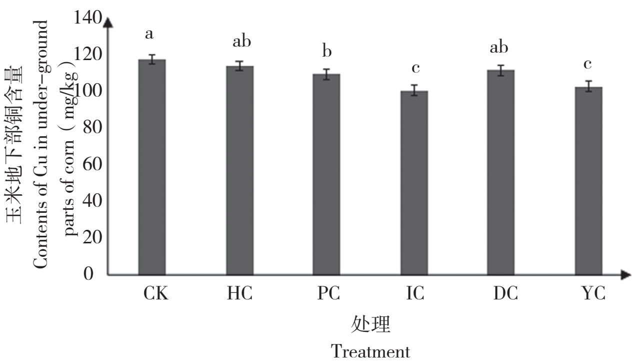

图 1 不同处理玉米地下部铜含量

Fig.1 Contents of Cu in under-ground parts of corn under different treatments

2.4 5种不同生物质炭处理对玉米各部位铜元素转运系数的影响

由表 4 可知，5 种不同生物质炭处理成熟期玉米茎对铜元素的转运系数均小于 1，且变化不一致，只有 HC 处理其转运系数（0.354）小于空白对照（0.372），其余 4 个处理玉米茎对铜元素的转运系数均高于空白对照。成熟期玉米叶对铜元素的转运系数均小于 1，而且各处理之间变化不统一，LC、YC 处理玉米叶对铜元素的转运系数分别为 0.470 和 0.384，均高于空白对照的 0.380，其余 3 个处理转运系数均低于空白对照。成熟期玉米果实对铜元素的的转运系数均小于 1，且各处理之间变化不一致，HC 处理玉米果实对铜元素的转运系数最小为 0.208，且低于空白对照（0.236），PC、YC 处理玉米果实对铜元素的转运系数均高于空白对照，分别为 0.237 和 0.262。玉米穗对铜元素的转运系数不同处理均小于 1 且均低于空白对照（0.062），5 种处理玉米穗对重金属铜的转运系数由小到大依次为：PC 处理（0.048）＜ LC 处理（0.0507）＜ HC 处理（0.0512）＜ DC 处理（0.0560）＜ YC 处理（0.0567）。

2.5 5种不同生物质炭处理对玉米各部位铜元素富集系数的影响

由表 5 可知，不同处理成熟期玉米茎部对铜元素的富集系数均小于 1 且变化不一致，其中 LC 处理玉米茎部对铜元素的富集系数最小（0.207），低于空白对照（0.219）；其次为 YC 处理（0.209），其余 3 种处理玉米茎部对铜元素的富集系数由小到大为 DC 处理（0.224）＜ PC 处理（0.231）＜ HC 处理（0.250）。成熟期玉米叶对重金属铜元素的富集系数也均小于 1，只有 LC 处理其富集系数（0.0795）大于空白对照（0.0814），其余 4 种处理均小于空白对照。5 种不同生物质炭处理成熟期玉米果实对铜元素的富集系数只有 LC 处理（0.0473）和 DC 处理（0.0481）低于空白对照（0.0516），其余 3 种处理玉米果实对重金属铜元素的富集系数均大于空白对照。成熟期玉米穗对铜元素的富集系数均小于空白对照（0.0136）且小于 1。5 种不同生物质炭处理玉米穗的富集系数排列顺序为LC处理（0.0105）＜PC处理（0.0111）＜ YC 处理（0.0119）＜ DC 处理（0.0126）＜ HC 处理（0.0128）。

表 4 不同处理玉米对铜元素的转运系数

Table 4 Cu transfer coefficients of corn under different treatments

处理 Treatment	茎 Stem	叶 Leaf	果实 Fruit	穗 Corncob
CK	0.372	0.380	0.236	0.062
HC	0.354	0.347	0.208	0.051
PC	0.392	0.298	0.237	0.048
LC	0.383	0.470	0.228	0.051
DC	0.427	0.292	0.214	0.056
YC	0.400	0.384	0.262	0.057

表 5 不同处理玉米对铜元素的富集系数

Table 5 Cu enrichment coefficients of corn under different treatments

处理 Treatment	茎 Stem	叶 Leaf	果实 Fruit	穗 Corncob
CK	0.2185	0.0814	0.0516	0.0136
HC	0.2499	0.0884	0.0519	0.0128
PC	0.2309	0.0905	0.0546	0.0112
LC	0.2074	0.0795	0.0473	0.0105
DC	0.2247	0.0960	0.0481	0.0126
YC	0.2093	0.0838	0.0549	0.0119

3 讨论

土壤中可交换态铜和碳酸盐结合态铜比空白对照均有所降低，可能是在污染土壤中施入生物质炭后，生物质炭吸附了土壤中活性高、易被植物吸收的铜，在铁锰氧化物结合态铜的测定中，除了猴头菇菌糠生物质炭处理比空白对照有所下降外，其余处理均上升，这是因为不同原料制成的生物质炭对重金属的吸附效果可能不同，有机结合态铜含量有的处理上升，有的处理下降，可能是不同种类的生物质炭对吸附土壤中有机结合态铜的位点不同导致，这与杨惟薇等[20]研究结果基本一致。因为材料不同生物质炭表面所携带的官能团有所不同，所发生的化学反应和吸附效应均有所不同[21-22]。5 种处理残渣态铜含量都有所上升，说明生物质炭可以促进有效态铜转化成残渣态铜。

藏婷婷等[23]研究表明，土壤中有机物质的增多也可能是铜生物有效性降低的原因之一。另外，生物质炭表面具有的丰富官能团与良好的多孔结构可以为土壤中铜在其表面的络合、沉淀以及交换吸附提供较多的结合位点，降低土壤中铜的活性。对于土壤中铜形态由有效态向惰性态的转化，可能与生物质炭中碳酸盐的沉淀作用以及污染土壤中理化性质的改变有关。此外，生物质炭的大比表面积、良好的孔径结构以及较多的灰分含量可能是其对土壤中铜钝化效果最佳的主要原因[24]。

富集系数和转运系数是评价植物吸收和转运重金属能力的两种常用指标，富集系数反映植物从土壤中吸收重金属的能力，生物转运系数反映植物吸收重金属后从地下转运到地上的能力[25]。本试验说明玉米吸收重金属铜后，铜元素大部分被固定在地下，很少一部分转运到地上部。不同生物质炭导致植物从土壤中吸收重金属的能力也各不相同，因为生物质炭的原材料不同会导致其吸收重金属的能力不同，生物质炭施入土壤后导致植物对重金属吸收的能力也不同。

4 结论

在 5 种不同生物质炭处理中，污染的土壤中重金属铜的形态由小到大排序为：可交换态＜碳酸盐结合态＜铁锰氧化物结合态＜残渣态＜有机结合态，其中以有机结合态和残渣态为主。土壤中可交换态铜含量均低于空白对照，其中在施用灵芝菌糠生物质炭的土壤中可交换态铜含量最低。

土壤中碳酸盐结合态铜含量比空白对照均减少，猴头菇菌糠生物质炭处理土壤中碳酸盐结合态铜含量减少量最多。

除了施用猴头菇菌糠生物质炭的土壤外，其余 4 种处理土壤中铁锰氧化物结合态铜含量均有所下降，有机结合态铜含量变化不一致，残渣态铜含量比空白对照均有所上升，上升最多的是施用猴头菇菌糠生物质炭的土壤。

在 5 种不同生物质质炭处理中，各处理之间玉米对铜元素的转运系数均小于 1，不同处理玉米对铜的富集系数变化均不统一。5 种不同生物质炭均可以增加土壤中非活性重金属铜含量，并降低活性态铜含量。

参考文献（References）：

[1] 熊严军 . 我国土壤污染现状及治理措施［J］. 现代农业科技，2010（8）:294-295, 297. doi:10.3969/j.issn.1007-5739.2010.08.186.
XIONG Y J. Current situation of soil pollution in China and control measures［J］.*Modern Agriculture Tecnology*, 2010（8）:294-295, 297. doi:10.3969/j.issn.1007-5739.2010.08.186.

[2] 宋伟,陈百明,刘琳 . 中国耕地土壤重金属污染概况［J］. 水土保持究，2013,20（2）:293-298. doi:CNKI:SUN:STBY.0.2013-02-056.
SONG W,CHEN B M,LIU L.Soil heavy metal pollution of cultivated land in China［J］.*Research of Soil and Water Conservation*, 2013,20（2）:293-298. doi:CNKI:SUN:STBY.0.2013-02-056.

[3] 樊霆，叶文玲，陈海燕，鲁洪娟，张颖慧，李定心，唐子阳，马友华 . 农田土壤重金属污染状况及修复技术研究［J］. 生态环境学报，2013,22（10）:1727-1736. doi:10.3969/j.issn.1674-5906.2013.10.015.
FAN T, YE W L, CHEN H Y, LU H J, ZHANG Y H, LI D X, TANG Z Y, MA Y H. Review on contamination and remediation technology of heavy metal in agricultural soil［J］. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22（10）: 1727-1736. doi:10.3969/j.issn.1674-5906.2013.10.015.

[4] 刘俭根 . 我国土壤重金属污染现状及治理战略［J］. 资源节约与环保，2019（4）:145. doi:10.16317/j.cnki.12-1377/x.2019.04.108.
LIU J G.Current situation of soil pollution in China and control measures［J］. *Resources Economization & Environmental Protection*,2019（4）:145. doi:10.16317/j.cnki.12-1377/x.2019.04.108.

[5] 曾希柏,徐建明,黄巧云,唐世荣,李永涛,李芳柏,周东美,武志杰 . 中国农田重金属问题的若干思考［J］. 土壤学报，2013,50（1）:186-194. doi:CNKI:SUN:TRXB.0.2013-01-023.
ZENG X B,XU J M,HUANG Q Y,TANG S R,LI Y T,LI F B,ZHOU,D M,WU Z J.Some deliberations on the issues of heavy metals in farmlands of China［J］.*Acta Pedologica Sinica*,2013,50（1）:186-194. doi:CNKI:SUN:TRXB.0.2013-01-023.

[6] 陈能场，郑煜基，何晓峰，李小飞，张晓霞 .《全国土壤污染状况调查公报》探析［J］. 农业环境科学学报，2017,36（9）:1689-1692. doi:10.11654/jaes.2017-1220.

CHEN N C,ZHENG Y J,HE X F,LI X F,ZHANG X X.Analysis of the report on the nationnal general survey of soil contamination [J]. *Journal of Agro-environment Science*,2017,36(9):1689-1692. doi:10.11654/jaes.2017-1220.

[7] ROSALES E, MEIJIDE J, PAZOS M. Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: from batch assays to continuous-Flow Systems [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246:176-192. doi:10.1016/j.biortech.2017.06.084.

[8] CHANG J N, ZHANG H B, CHENG H Y. Spent Ganoderma Lucidum substrate derived biochar as a new bioadsorbent for Pb^{2+}/Cd^{2+} removal in water [J]. *Chemosphere*, 2019,241: 125121. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125121.

[9] ZHOU Z, XU Z H, FENG Q J. Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem Biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187:996-1005. doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.268.

[10] 熊静，王蓓丽，刘渊文，郭丽莉，李书鹏，林启美，陈有鑑 . 生物炭去除土壤重金属的研究进展[J]. 环境工程，2019,37(9):182-187. doi:10.13205/j.hjgc.201909033.
XIONG J,WANG B L,LIU Y W,GUO L L,LI S P,LIN Q M,CHEN Y J. Research progress in removal effect of biochar on heavy mental soil [J]. *Environmental Engineering*,2019,37(9):182-187. doi:10.13205/j.hjgc.201909033.

[11] JAQUELINE R M, SERGIO A S M, UMESH C, J SEBASTIÁN M, LAURO T K, IGOR I S. Development of a semigraphitic sulfur-doped ordered mesoporous carbon material for electroanalytical applications [J]. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2018,257(3): 347-353. doi:10.1016/j.snb.2017.10.164.

[12] 李键，赵瑞华，周云 . 海鲜菇菌糠对废水中重金属铜离子的吸附性能研究[J]. 延安大学学报(自然科学版)，2017, 36(4):67-71. doi:10.13876/J.cnki.ydnse.2017.04.067.
LI J,ZHAO R H,ZHOU Y.Study on the biosorption of heavy metal copper lons from effluent by seafood mushroom [J] .*Journal of Yan'an University*(*Natural Science Edition*), 2017,36(4):67-71. doi:10.13876/J.cnki.ydnse.2017.04.067.

[13] VINEET Y,KARAK T,Saudan S,ANIL K S,PUJA K. Benefits of biochar over other organic amendments: Responses for plant productivity (*Pelargonium graveolens* L.)and nitrogen and phosphorus losses[J]. *Industrial Crops &amp Products*,2019,131:96-105. doi:10.1016/j.indcrop.2019.01.045.

[14] ZHANG J J,WEI Y X,LIU J Z,YUAN J C,LIANG Y,REN J,CAI H G. Effects of maize straw and its biochar application on organic and humic carbon in water-stable aggregates of a Mollisol in Northeast China: A five-year field experiment [J]. *Soil & Tillage Research*,2019,1-9. doi:10.1016/j.still.2019.02.014.

[15] GUO W,LU S Y,SHI J H,ZHAO X. Effect of corn straw biochar application to sediments on the adsorption of 17α-ethinyl estradiol and perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*,2019,174. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.01.128.

[16] 刘健 . 食用菌菌糠修复水土环境中重金属污染的研究[D]. 杭州：浙江大学，2016.
LIU J.Study on repairing of heavy metal pollution in soil and water by mushroom [D]. Hangzhou: Zhejiang University,2016.

[17] 李丹洋，董卿，王効举，程红艳，郝千萍，常建宁，黄菲 . 菌糠对污灌区不同作物种植土壤重金属铜和铬形态的影响[J]. 广东农业科学，2018,45(9):66-71. doi:10.16768/j.issn.1004-874X.2018.09.011.
LI D Y,DONG Q,WANG X J,CHENG H Y,HAO Q P,CHANG J N,HUANG F.Effects of fungus chaf on chenmical speciation of Cu and Cr in soils planting different crops in sewage irrigation area [J] *Guangdong Agricultural Sciences*,2018,45(9):66-71. doi:10.16768/j.issn.1004-874X.2018.09.011.

[18] 鲍士旦 . 土壤农化分析[M]. 第 3 版 . 北京：中国标准出版社，2005.
BAO S D. Soil agrochemical analysis [M]. Third edition. Beijing:Standards Press of China, 2005.

[19] 戴静，刘阳生.生物炭的性质及其在土壤环境中应用的研究进展[J].土壤通报，2013,44(6):1520-1525. doi:10.19336/j.cnki.trtb.2013.06.042.
DAI J,LIU Y S. Biochar' s nature and study progress in soil environment [J].*Chinese Journal of Soil Science*,2013,44(6):1520-1525. doi:10.19336/j.cnki.trtb.2013.06.042.

[20] 杨惟薇 . 生物炭对镉污染土壤的修复研究[D]. 南宁：广西大学，2014.
YANG W W. Study of biochar on Cd soil pollution repairsion [D]. Nanning: Guangxi University,2014.

[21] 刘瑞凡 . 小麦秸秆生物炭修复污染土壤重金属 Pb、Cd 的研究[D]. 西安：西安科技大学，2018.
LIU R F.Study of repairing soil pollution of heavy mental Pb、Cd by wheat straw biochar [D].Xi an: Xi' an University of Science and Technology,2018.

[22] 郭素华 . 生物炭对铅、锌污染土壤的修复作用[D]. 湘潭：湖南科技大学，2015.
GUO S H.Effect of biochar on Pb、Zn pollution soil [D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology,2015.

[23] 藏婷婷，胡晓婧，顾海东 . 黑木耳菌糠对 Cu^{2+} 的生物吸附及其机理[J]. 环境科学学报，2014, 34(6):1421-1428. doi:10.13671/j.hjkxxb.2014.0209.
ZANG T T,HU X J,GU H D. Biosorption of Cu^{2+} by Auricularia Auricula spent substrate and its mechanism [J] .*Acta Scientiae Circumstantiae*,2014,34(6):1421-1428. doi:10.13671/j.hjkxxb.2014.0209.

[24] 陈昱，钱云，梁媛，施维林.生物炭对Cd污染土壤的修复效果与机理[J].环境工程学报，2017,11(4):2528-2534. doi:10.12030/j.cjee.201510234.
CHEN Y,QIAN Y,LIANG Y,SHI W L.Repair effect and mechanism of biochar on cd soil pollution [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017,11(4):2528-2534. doi:10.12030/j.cjee.201510234.

[25] 毛懿德，铁柏清，叶长城，周焱，杨生茂.生物炭对重污染土壤镉形态及油菜吸收镉的影响[J].生态与农村环境学报，2015,31(4):579-582. doi:CNKI:SUN:NCST.0.2015-04-023.
MAO Y D,TIE B Q,YE C C,ZHOU,Y,YANG S M.Effects of biochar on forms and uptake of cadmium by rapeseed in cadmiun-polluted soil[J]. *Journal of Ecology And rural Environment*,2015,31(4):579-582. doi:CNKI:SUN:NCST.0.2015-04-023.

（责任编辑　杨贤智）