

玉米秸秆固体酸催化剂及催化合成 生物柴油的工艺研究

马 芳,马海龙,张增强,高锦明,杜宏涛

(西北农林科技大学 理学院,陕西 杨凌 712100)

【摘 要】 【目的】用玉米秸秆制备固体酸催化剂,为生物柴油的制备研发新型高效环保的催化剂。【方法】以玉米秸秆为原料制备固体酸催化剂,通过催化棉籽油和甲醇的酯交换反应,考察不同碳化、磺化条件对催化剂活性的影响,并且评价该催化剂的稳定性;此外,以棉籽油和甲醇的酯交换反应作为制备生物柴油的模型反应,并以制备的固体酸催化剂作为该反应的催化剂,考察不同反应条件对棉籽油转化率的影响,探索该固体酸催化合成生物柴油的最佳条件。【结果】在碳化温度 350~400 ℃、碳化时间 10 h、磺化温度 140~180 ℃、磺化时间 10 h 的条件下,可制备出高活性的固体酸催化剂。该催化剂重复使用 5 次以后,催化棉籽油和甲醇的酯交换反应时,棉籽油的转化率仍可达 89.5%。在催化剂用量 100 g/kg、醇油物质的量比 5:1、反应温度 60 ℃、反应时间 8 h 的条件下,该固体酸催化剂催化棉籽油和甲醇的酯交换反应时,棉籽油的转化率可达 93.2%。【结论】以玉米秸秆为原料,经过碳化-磺化后,可制得活性高、稳定性优、可重复利用的碳基固体酸催化剂。

【关键词】 玉米秸秆;固体酸;酯交换反应;生物柴油

【中图分类号】 O643.36;TQ032.4

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2010)12-0069-06

Solid-acid catalyst made from corn stalk and study on catalytic synthesis of biodiesel technology

MA Fang, MA Hai-long, ZHANG Zeng-qiang, GAO Jin-ming, DU Hong-tao

(College of Sciences, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】Solid acid made from corn stalk was prepared as catalyst effective and environmental friendly catalysts for the preparation of biodiesel were developed. 【Method】Using solid acid made from corn stalk as catalyst, effects on catalyst activity in different preparation conditions were studied. The catalyst with high catalysis preparation method was obtained, and the catalyst stability evaluated. Using the transesterification of cottonseed oil with methanol as the reaction model, the effects on esterification yield of biodiesel preparation conditions were studied. The optimum conditions of biodiesel synthesis were designed with the solid-acid catalyst. 【Result】The optimum conditions were obtained as follows: carbonization temperature 350—400 ℃, carbonization time 10 h, sulfonation temperature 140—180 ℃, sulfonation time 10 h. And the catalyst could keep better stability and catalyst activity after using 5 times. The conversion rate of cottonseed oil reached as high as 89.5%. The best catalytic performance can be obtained under the conditions of catalyst dosage 100 g/kg, molar ratio of methanol to oil 5:1, reaction temperature 60 ℃, reaction time 8 h. The conversion rate of cottonseed oil reached as high as 93.2%. 【Conclusion】Using corn stalk as raw material, through carbonization-sulfonation, carbon-based solid-acid, reusable catalyst with

* [收稿日期] 2010-04-22

[基金项目] 煤转化国家重点实验室开放基金项目(10-11-905);西北农林科技大学基本科研业务费青年项目(QN2009050)

[作者简介] 马 芳(1984—),女,陕西铜川人,在读硕士,主要从事生物质能源研究。E-mail: musicforever1984@yahoo.com.cn

[通信作者] 张增强(1963—),男,陕西扶风人,教授,博士生导师,主要从事废物资源化研究。E-mail: zhangzq58@126.com

high catalysis and stability and were made.

Key words: corn stalk; solid-acid; transesterification; biodiesel

生物柴油是由动植物油脂制取的一种环境友好型清洁燃料,可以作为柴油的替代品或添加物。生物柴油不仅具有与矿物柴油相似的燃烧与动力特征,还具有环保可再生的优势,已经逐渐成为科学研究的热点^[1-4]。

目前,利用酸性催化剂催化酯交换反应制备生物柴油的研究较多。例如,用于生产生物柴油最广泛的酸性催化剂是浓硫酸,其主要缺点是产物与催化剂分离困难、设备腐蚀和环境污染严重等^[5]。为解决上述问题,人们研究了多种固体酸催化剂。当前研究较多的固体酸催化剂有分子筛催化剂^[6]、阳离子交换树脂^[7]和贵金属氧化物负载催化剂^[8-10]等。然而这些固体酸催化剂制备成本高、催化活性低且稳定性差。因此,研究和开发廉价高效的新型生物柴油固体酸催化剂具有重要的现实意义。

本试验以廉价的玉米秸秆为原料制备碳基固体酸催化剂,考察碳化温度、碳化时间、磺化温度和磺化时间对催化剂活性的影响,并且以棉籽油和甲醇的酯交换反应作为合成生物柴油的模型反应,考察催化剂用量、醇油物质的量比、酯交换反应温度和反应时间对棉籽油转化率的影响,旨在为生物柴油的开发提供一种实用的新型催化剂。

1 材料与方法

1.1 材 料

1.1.1 试 剂 浓硫酸、甲醇、丙酮,均为分析纯;棉籽油购自陕西杨凌西农路粮油店。

1.1.2 仪 器 98-1-C 型数字控温加热套, DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱, AZX-3 型真空干燥箱, Agilent7890A 气相色谱仪, DF-101 恒温加热磁力搅拌器, SHIMADZU 型万分之一天平。

1.2 催化剂的制备

将玉米秸秆粉碎、干燥。取 10 g 干燥样品,在 N_2 保护中、400 °C 下加热 15 h 进行碳化,生成棕黑色固体。将生成的固体研磨成粉末,放入三口烧瓶中,加入 100 mL 浓硫酸,在 N_2 保护中、150 °C 下继续加热 15 h,然后冷却至室温。向烧瓶中加入 500 mL 去离子水,形成黑色沉淀,过滤;再用热的(>80 °C)去离子水反复冲洗沉淀,直至没有 SO_4^{2-} 存在,在 80 °C 下真空干燥,即制得所需固体酸催化剂^[11-12]。

1.3 棉籽油与甲醇的酯交换反应

向装有回流冷凝和磁力搅拌装置的反应瓶中加入 87 g 棉籽油、18 g 甲醇和 8.7 g 催化剂,80 °C 下进行回流,反应过程中不断搅拌^[13]。反应结束后冷却至室温,对反应混合物抽滤,所得滤液静置分层,上层为粗品生物柴油,下层为甘油和甲醇的混合物。利用气相色谱法测定粗品生物柴油中脂肪酸甲酯的含量。

1.4 不同因素对固体酸催化剂活性的影响

1.4.1 碳化温度 固定碳化时间为 15 h,磺化温度为 150 °C,磺化时间为 15 h,考察不同碳化温度(200,250,300,350,400,450 °C)对催化剂活性的影响。

1.4.2 碳化时间 固定碳化温度为 400 °C,磺化温度为 150 °C,磺化时间为 15 h,考察不同碳化时间(1,4,7,10,13,16 h)对催化剂活性的影响。

1.4.3 磺化温度 固定碳化温度为 400 °C,碳化时间为 15 h,磺化时间为 15 h,考察不同磺化温度(100,120,140,160,180,200 °C)对催化剂活性的影响。

1.4.4 磺化时间 固定碳化温度为 400 °C,碳化时间为 15 h,磺化温度为 150 °C,考察不同磺化时间(1,4,7,10,13,16 h)对催化剂活性的影响。

1.5 催化剂稳定性的评价

在碳化温度 400 °C、碳化时间 10 h、磺化温度 150 °C、磺化时间 10 h 的条件下,利用玉米秸秆制备固体酸催化剂。在催化剂用量为 100 g/kg、甲醇和棉籽油的物质的量比为 5 : 1、反应温度 100 °C、反应时间 8 h 的条件下,进行棉籽油和甲醇的酯交换反应,反应结束后,对催化剂和反应混合物进行过滤,用丙酮反复洗涤催化剂,直至除去催化剂表面的油状物,然后于 80 °C 下真空干燥。利用回收的固体酸催化剂催化棉籽油和甲醇的酯交换反应,反应结束后继续回收催化剂。将固体酸催化剂重复使用 5 次,根据棉籽油的转化率评价催化剂的稳定性。

1.6 不同因素对棉籽油与甲醇酯交换反应的影响

1.6.1 催化剂用量 在棉籽油与甲醇的酯交换反应中,固定醇油物质的量比为 5 : 1、反应温度为 100 °C、反应时间为 8 h,考察不同催化剂用量(0,20,40,60,80,100,120 g/kg)对棉籽油转化率的影响。

1.6.2 醇油物质的量比 在棉籽油与甲醇的酯交

换反应中,固定催化剂用量为 100 g/kg、反应温度为 100 ℃、反应时间为 8 h,考察不同醇油物质的量比(1:1,3:1,5:1,7:1,9:1)对棉籽油转化率的影响。

1.6.3 反应温度 在棉籽油与甲醇的酯交换反应中,固定催化剂用量为 100 g/kg、醇油物质的量比为 5:1、反应时间为 8 h,考察不同反应温度(20,40,60,80,100 ℃)对棉籽油转化率的影响。

1.6.4 反应时间 在棉籽油与甲醇的酯交换反应中,固定催化剂用量为 100 g/kg、醇油物质的量比为 5:1、反应温度为 100 ℃,考察不同反应时间(2,4,6,8,10,12,14 h)对棉籽油转化率的影响。

1.7 测定项目及其方法

利用气相色谱仪测定反应产物中脂肪酸甲酯的含量,通过下式计算棉籽油的转化率:

棉籽油的转化率=(脂肪酸甲酯的质量/棉籽油的质量)×100%。

气相色谱测定条件为:不锈钢填充柱(3 mm×2 m,Silar-9cp);FID 检测器、汽化室温度 250 ℃,衰减 4;柱升温程序为:从 160 ℃开始,以 115 ℃/min 升至 215 ℃,保持 10 min;载气为高纯氮气,19.0 mL/min;氢气,40 mL/min;空气,40 mL/min;进样量 1 μL。

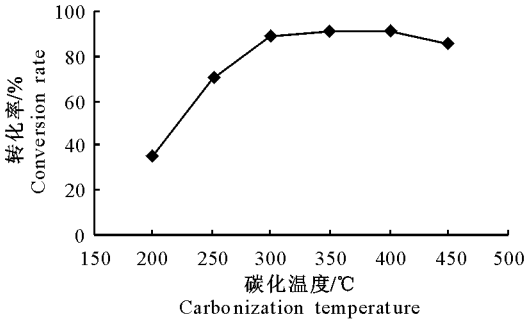


图 1 不同碳化温度对固体酸催化剂活性的影响
Fig.1 Effect of different carbon temperatures on catalyst activity

2.1.3 磺化温度 从图 3 可以看出,当磺化温度为 100~140 ℃时,随着磺化温度的不断升高,棉籽油的转化率逐渐升高;当磺化温度为 140~180 ℃时,催化活性较高,棉籽油的转化率达 92% 以上;当磺化温度高于 180 ℃后,棉籽油的转化率开始下降。在浓硫酸与炭材料的磺化反应中,反应温度和硫酸浓度会直接影响磺化的效果。当温度过低时,很难发生磺化反应,炭载体上磺酸基密度很低,因此催化效率低;当温度过高时,浓硫酸可能与炭材料发生氧

2 结果与分析

2.1 不同制备条件对固体酸催化剂活性的影响

利用玉米秸秆制备固体酸催化剂的过程主要分为碳化和磺化 2 个阶段,其中温度与时间是碳化和磺化的关键,因此对影响催化剂活性的碳化、磺化温度与时间进行了研究,结果见图 1~4。

2.1.1 碳化温度 从图 1 可以看出,随着碳化温度的升高,棉籽油的转化率呈现出先升高后下降的趋势。当碳化温度为 200~350 ℃时,棉籽油转化率逐渐升高;在碳化温度为 350~400 ℃时,棉籽油的转化率最高,达 92% 以上;之后随着碳化温度的升高,棉籽油的转化率稍有下降。可能是因为在 350~400 ℃时,玉米秸秆不完全碳化后的结构有利于与浓硫酸发生磺化反应。因此,利用玉米秸秆制备固体酸催化剂的适宜碳化温度为 350~400 ℃。

2.1.2 碳化时间 从图 2 可以看出,当碳化时间为 1~10 h 时,随着碳化时间的延长,棉籽油的转化率逐渐升高;10 h 后再延长碳化时间,棉籽油的转化率不发生明显变化。可见,碳化 10 h,玉米秸秆可以形成稳定的、能与浓硫酸发生有效磺化反应的炭材料。因此,利用玉米秸秆制备固体酸催化剂的较佳碳化时间是 10 h。

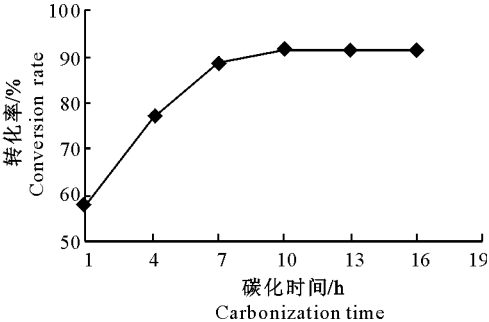


图 2 不同碳化时间对固体酸催化剂活性的影响
Fig.2 Effect of different carbon time on catalyst activity

化反应,生成副产物,并且降低了硫酸的浓度,从而影响磺化效果,因此当温度高于 180 ℃后,催化剂的活性开始下降。所以,利用玉米秸秆制备固体酸催化剂的适宜磺化温度是 140~180 ℃。

2.1.4 磺化时间 从图 4 可以看出,磺化时间对催化剂活性的影响与碳化时间相似,当磺化时间为 1~10 h 时,随着磺化时间的延长,棉籽油的转化率逐渐升高;当磺化时间达到 10 h 时,棉籽油的转化率可以达到 92% 以上;当磺化时间超过 10 h 后,棉籽

油的转化率无明显变化。这说明反应 10 h 时,炭材料和浓硫酸的磺化反应已经完全。所以,利用玉米

秸秆制备固体酸催化剂的较佳磺化时间是 10 h。

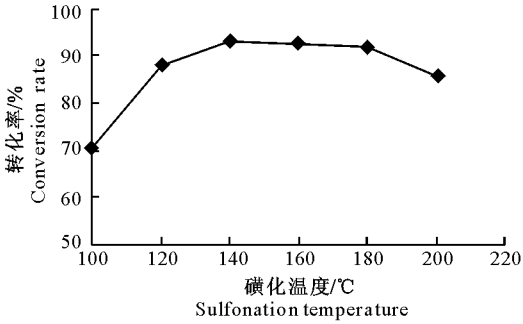


图 3 不同磺化温度对固体酸催化剂活性的影响
Fig. 3 Effect of different sulfonation temperatures on catalyst activity

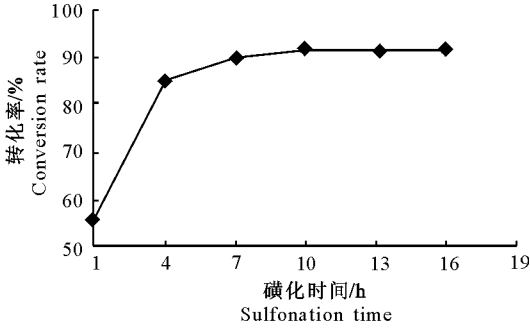


图 4 不同磺化时间对固体酸催化剂活性的影响
Fig. 4 Effect of different sulfonation time on catalyst activity

2.2 固体酸催化剂的稳定性

为了评价固体酸催化剂的稳定性,在催化剂用量为 100 g/kg、甲醇和棉籽油的物质的量比为 5 : 1、反应温度 100 °C、反应时间 8 h 的条件下,考察了固体酸催化剂的重复利用效果,结果见表 1。

表 1 固体酸催化剂的稳定性评价结果

Table 1 Results of solid acid catalyst stability

重复次数 Times of reuse	1	2	3	4	5
转化率/% Conversion rate	92.7	92.3	91.8	90.6	89.5

从表 1 可以看出,随着固体酸催化剂使用次数的增加,催化剂的活性略有下降,但是重复使用 5 次后,催化剂仍具有较高的催化活性,棉籽油的转化率可达 89.5%。这说明用玉米秸秆制备的固体酸催化剂具有较高的稳定性,可以重复使用多次。

2.3 不同因素对酯交换反应的影响

以玉米秸秆制备的固体酸催化剂为催化剂,以棉籽油与甲醇的酯交换反应作为合成生物柴油的模型,研究催化剂用量、醇油物质的量比及反应温度和时间对生物柴油制备的影响,结果见图 5~8。

2.3.1 固体酸催化剂的用量 图 5 显示,当固体酸催化剂用量为 0~100 g/kg 时,棉籽油的转化率逐渐升高;当催化剂用量为 100~120 g/kg 时,棉籽油的转化率不再增加,稳定在 92%。这是因为催化剂用量较少时,其提供的活性中心较少,因此转化率较低;随着催化剂用量的增加,活性中心不断增多,转化率相应逐渐增高;但当催化剂用量超过 100 g/kg 后,棉籽油的转化率几乎没有变化,说明此时的反应受热力学控制,继续增加催化剂用量已很难再提高转化率。所以,催化剂最佳用量为 100 g/kg。

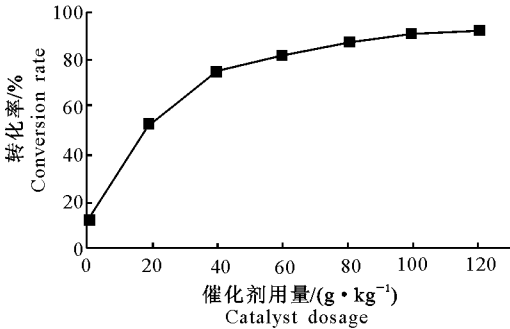


图 5 固体酸催化剂用量对酯交换反应的影响
Fig. 5 Effect of catalyst dosage on transesterification

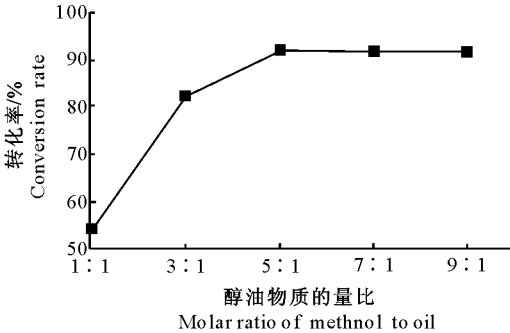


图 6 醇油物质的量比对酯交换反应的影响
Fig. 6 Effect of molar ratio of methanol to oil on transesterification

2.3.2 醇油物质的量比 图 6 显示,当醇油物质的量比从 1 : 1 增加到 5 : 1 时,棉籽油的转化率逐渐升高;当醇油物质的量比大于 5 : 1 后,棉籽油的转化率几乎不变。从理论上讲,按化学计量关系,醇油

物质的量比应为 1 : 1,由于酯交换反应是可逆反应,增加甲醇的用量有利于反应向正反应方向进行,所以棉籽油的转化率随醇油物质的量比增加而升高;但是当醇油物质的量比大于 5 : 1 以后,体系中

棉籽油的相对浓度降低从而影响反应的进行。所以,该固体酸催化剂催化制备生物柴油的最佳醇油物质的量比是 5 : 1。

2.3.3 反应温度 图 7 显示,当反应温度为 20~60 ℃ 时,棉籽油转化率逐渐升高;当反应温度为 60~100 ℃ 时,棉籽油的转化率变化不明显。原因是随着反应温度的升高,体系中的分子运动速度加快,并且反应体系的黏度降低,导致反应物之间的接触更加充分,促进了反应的进行,故转化率逐渐升高。所以,该固体酸催化剂催化合成生物柴油的最

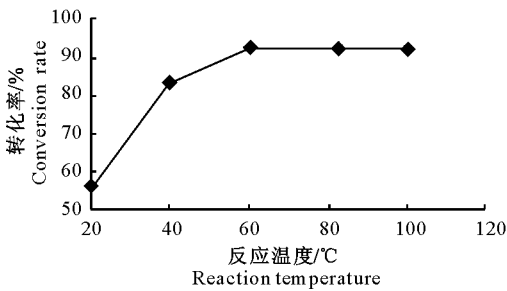


图 7 反应温度对酯交换反应的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on transesterification

通过试验可知,以玉米秸秆为原料制备的固体酸在催化剂用量为 100 g/kg、醇油物质的量比为 5 : 1、酯交换反应温度 60 ℃、酯交换反应时间 8 h 的条件下,对棉籽油和甲醇的反应有很好的催化效率。

2.4 使用固体酸催化剂的最佳工艺验证

在固体酸催化剂用量为 100 g/kg、甲醇和棉籽油物质的量比为 5 : 1、酯交换反应温度 60 ℃、酯交换反应时间 8 h 的条件下,催化棉籽油和甲醇的酯交换反应,对此最佳工艺进行验证,结果如表 2 所示。

表 2 用固体酸催化剂催化棉籽油和甲醇酯交换反应最佳工艺的验证

Table 2 Verification results of optimum conditions of the transesterification of cottonseed oil with methanol catalyzed by solid-acid

重复次数 Times of reuse	1	2	3	均值 Average value
转化率/% Conversion rate	92.8	93.5	93.3	93.2

由表 2 可以看出,固体酸催化剂在最佳工艺条件下使用时,棉籽油的转化率高达 93.2%,高于其他条件下棉籽油的转化率。因此,该最佳工艺条件是可行的。

3 结 论

1)在碳化温度 350~400 ℃、碳化时间 10 h、磺

佳温度是 60 ℃。

2.3.4 反应时间 图 8 显示,当反应时间为 0~8 h 时,随着反应时间的增加,棉籽油的转化率逐渐升高;当反应进行 8 h 以后,体系达到了化学平衡,棉籽油的转化率基本不变。在反应初期,由于反应体系中棉籽油和甲醇的比例很高,正反应速率很快,所以转化率迅速增加。随着反应时间的延长,体系中生物柴油的浓度不断增加,逆反应速率加快,棉籽油转化率不再提高。所以,固体酸催化剂催化制备生物柴油的最佳反应时间是 8 h。

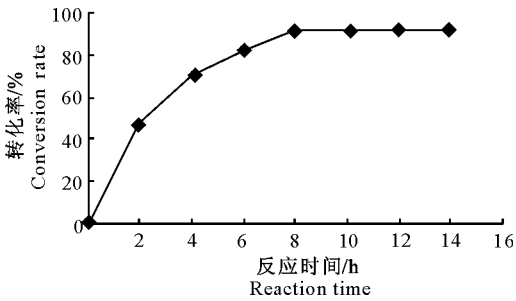


图 8 反应时间对酯交换反应的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on transesterification

化温度 140~180 ℃、磺化时间 10 h 的条件下,可得到高活性的固体酸催化剂;并且这种催化剂具有很好的稳定性,重复使用 5 次以后,催化棉籽油和甲醇的酯交换反应时,棉籽油的转化率仍可达 89.5%。

2)在固体酸催化剂用量为 100 g/kg、醇油物质的量比为 5 : 1、酯交换反应温度 60 ℃、酯交换反应时间 8 h 的条件下,这种固体酸催化剂可使棉籽油的转化率达 92% 以上。

3)以玉米秸秆为原料,经过碳化-磺化,不但成功制备出了稳定性好、活性强、对环境无污染的新型固体酸催化剂,而且实现了玉米秸秆的资源化利用。

[参考文献]

[1] Yuji S, Yomi W, Taichi S, et al. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized Candida Antarctica Lipase [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1999, 76(7): 789-793.

[2] Boocock David G B, Konar Samir K, Mao V, et al. Fast formation of high purity methyl esters from vegetable oils [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998, 75(9): 1167-1172.

[3] Alcantara R, Amores J, Canoira L, et al. Catalytic production of biodiesel from soybean oil used frying oil and tallow [J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 18(6): 515-527.

[4] Hidek F, Akihiko K, Hideo N. Biodiesel fuel production by transesterification of oils [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001, 92(5): 405-416.

[5] Lotero E, Goodwin, James G, et al. A comparison of the esteri-

- fication of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis [J]. Journal of Catalysis, 2006, 242(2): 278-286.
- [6] Machado M D, Perez-Pariente J, Sastre E, et al. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves [J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 203(2): 321-328.
- [7] Alvaro M, Corma A, Das D, et al. "Nafion"-functionalized mesoporous MCM-41 silica shows high activity and selectivity for carboxylic acid esterification and Friedel-Crafts acylation reactions [J]. Journal of Catalysis, 2005, 231(1): 48-55.
- [8] Furuta S, Matsushashi H, Arata K, et al. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure [J]. Catalysis Communications, 2004, 5(12): 721-723.
- [9] Ramu S, Lingaiah N, Devi B L A P, et al. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts; effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 276(1/2): 163-168.
- [10] Lopez D E, Suwannakarn K, Bruce D A, et al. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcinations temperature [J]. Journal of Catalysis, 2007, 247(1): 43-50.
- [11] Toda Masakazu, Takagaki Atsushi, Okamura Mai, et al. Biodiesel made with sugar catalyst [J]. Green Chemistry, 2005, 438(7065): 178.
- [12] Zong M H, Duan Z Q, Lou W Y, et al. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel [J]. Green Chemistry, 2007, 9(5): 434-437.
- [13] 杨振强, 谢文磊, 李海涛. 酸催化油脂酯交换反应研究进展 [J]. 粮食与油脂, 2006(3): 13-15.
- Yang Z Q, Xie W L, Li H T. Research in transesterification of oils and fats via acid catalysts [J]. Cereals and Oils, 2006(3): 13-15. (in Chinese)
- (上接第 68 页)
- [20] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- Bao S D. Soil analysis in agricultural chemistry [M]. 3rd edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000. (in Chinese)
- [21] 陈素华, 孙铁珩, 周启星. 重金属复合污染对小麦种子根活力的影响 [J]. 应用生态学报, 2003, 14(4): 577-580.
- Chen S H, Sun T H, Zhou Q X. Effects of combined pollution of heavy metals on root vitality of wheat seed [J]. Chin J Appl Ecol, 2003, 14(4): 577-580. (in Chinese)
- [22] 薛 艳, 周东美, 郝秀珍, 等. 两种不同耐性青菜种子萌发和根伸长对铜响应的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5): 1107-1111.
- Xue Y, Zhou D M, Hao X Z, et al. Response of seed germination and root elongation of two different tolerance cultivars of Pakchoi (*Brasica chinensis*) to Cu [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(5): 1107-1111. (in Chinese)
- [23] 李丽君, 郑晋山, 周怀平, 等. 铬对玉米种子萌发的影响 [J]. 山西农业科学, 2001, 29(2): 32-34.
- Li L J, Zheng J S, Zhou H P, et al. Effect of chromium on seed germination [J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2001, 29(2): 32-34. (in Chinese)
- [24] Liu T F, Wang T, Sun C, et al. Single and joint toxicity of cypermethrin and copper on Chinese cabbage (Pakchoi) seeds [J]. J Hazard Mater, 2009, 163: 344-348.
- [25] 贾秀英, 李喜梅, 杨亚琴, 等. Cu-Cr(VI) 复合污染对蚯蚓急性毒性效应的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 31-34.
- Jia X Y, Li X M, Yang Y Q, et al. Acute toxicological effects of Cr(VI) and Cu single and combined pollution on earthworm *Eisenia foetida* [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, 24(1): 31-34. (in Chinese)
- [26] Abedin M J, Meharg A. A Relative toxicity of arsenite and arsenate on germination and early seedling growth of rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Plant and Soil, 2002, 243(1): 57-66.
- [27] 丁 园, 宗良纲. 镉·铜胁迫对不同品种水稻种子萌发及幼苗生长的影响 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36(19): 8052-8054.
- Ding Y, Zong L G. Effect of cadmium and copper stress on seed germination and seedling growth of different rice varieties [J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2008, 36(19): 8052-8054. (in Chinese)
- [28] Xu Z Q, Zhou Q X, Liu W T. Joint effects of cadmium and lead on seedlings of four Chinese cabbage cultivars in north-eastern China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21: 1598-1606.
- [29] Kjaer C, Pedersen N, Elmegaard N. Effects of soil copper on black bindweed (*Fallopia convovulus* L.) in the laboratory and in the field [J]. Arch Environ Contamn Toxicol, 1998, 35: 14-19.
- [30] Luo Y M, Rimmer D L. Zinc-copper interaction affecting plant growth on a metal-contaminated soil [J]. Environmental Pollution, 1995, 88: 79-83.