

陈璇, 郭雄飞, 陈桂葵, 等. 生物炭和猪粪肥对铜污染土壤中蕹菜生长及铜形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 913–918.  
 CHEN Xuan, GUO Xiong-fei, CHEN Gui-kui, et al. Effects of biochar and pig manure on ipomoea aquatica forsk growth and copper forms in copper-polluted soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(5):913–918.

## 生物炭和猪粪肥对铜污染土壤中蕹菜生长及铜形态的影响

陈璇<sup>1,2</sup>, 郭雄飞<sup>1,2</sup>, 陈桂葵<sup>1,2</sup>, 黎华寿<sup>1,2\*</sup>, 贺鸿志<sup>1,2</sup>

(1. 华南农业大学 农业部华南热带农业环境重点实验室, 广州 510642; 2. 广东省现代生态农业与循环农业工程技术研究中心, 广州 510642)

**摘要:**采用盆栽试验研究了5%质量的生物炭、5%猪粪肥单独或联合施用于外源Cu污染(0、200、400 mg·kg<sup>-1</sup>)土壤, 对蕹菜生长和5种形态Cu含量(Tessier提取法)的影响。结果表明: 在养分含量不高的Cu污染红壤中, 施用猪粪肥能够显著提高蕹菜生物量(平均比CK提高56.4%), 并促进蕹菜对Cu的吸收和累积; 施用生物炭能降低蕹菜含铜量(平均比CK降低21.1%); 单施猪粪肥或联合施用(5%猪粪肥+5%生物炭)的蕹菜含铜量比对照(CK)分别增加了40.2%、31.7%(200 mg·kg<sup>-1</sup>)和27.5%、38.8%(400 mg·kg<sup>-1</sup>); 未添加外源Cu污染时, 土壤中铜的有机结合态>铁锰氧化态>碳酸盐结合态>可交换态; 各形态Cu含量随处理不同差异显著, 其中单施猪粪肥的土壤中可交换态和有机物结合态Cu、单施生物炭的土壤中有机物结合态Cu、二者混施的土壤中碳酸盐结合态和有机物结合态Cu与其他形态Cu含量相比均有明显增长的趋势。联合施用猪粪肥及生物炭处理的蕹菜生物量虽比单施猪粪肥的蕹菜生物量略有降低, 但与单施猪粪肥相比, 钝化土壤重金属的作用明显。

**关键词:**铜污染土壤; 蕩菜; 生物炭; 铜污染猪粪肥; 化学形态

中图分类号:X71 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)05-0913-06 doi:10.11654/jaes.2016.05.014

### Effects of biochar and pig manure on ipomoea aquatica forsk growth and copper forms in copper-polluted soil

CHEN Xuan<sup>1,2</sup>, GUO Xiong-fei<sup>1,2</sup>, CHEN Gui-kui<sup>1,2</sup>, LI Hua-shou<sup>1,2\*</sup>, HE Hong-zhi<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Agro-Environment in the Tropics, Ministry of Agriculture, P.R. China, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Guangdong Engineering Research Center for Modern Eco-agriculture and Circular Agriculture, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** A pot-culture experiment was carried out to compare the effects of biochar, copper(Cu)-containing pig manure, and their mixture on *Ipomoea aquatica* growth as well as the changes of total copper and various chemical forms in soil. Five chemical fractions of copper in soil were analyzed with Tessier sequential extraction procedure. Results showed that applications of pig manure promoted plant growth, and Cu absorption and accumulation of *I. aquatica*. Compared with the control, biochar amendments remarkably reduced *I. aquatica* biomass and soil exchangeable Cu concentrations, but increased soil residual Cu content. In control soil(0 mg Cu·kg<sup>-1</sup> addition), the percentages of various chemical forms of copper was organic>Fe-Mn oxides-bound>carbonate-bound>exchangeable forms. Adding pig manure significantly increased exchangeable Cu and organic Cu, while biochar applications increased organic Cu form gradually. Applying mixture of biochar and pig manure increased carbonate-bound Cu and organic Cu. Although applications of biochar reduced the biomass of *I. aquatica*, but promoted Cu immobilization in soil.

**Keywords:** Cu-polluted soil; *Ipomoea aquatica* Forsk; biochar; Cu-containing pig manure; chemical form

收稿日期:2015-11-06

基金项目:国家高技术研究发展计划项目(2013AA102402); 国家自然科学基金项目(41271469); 广东省科技计划项目(2013B020303001, 2015B090903077)

作者简介:陈璇(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事污染生态学研究。E-mail:877046204@qq.com

\*通信作者:黎华寿 E-mail:lihuashou@scau.edu.cn

铜是一种金属元素,同时也是大多数生物所必需的微量营养元素,但过量的铜会严重损害动植物的生长发育。如今,铜污染是土壤污染和影响食品安全的主要重金属污染之一。畜牧业为了提高饲料的利用率,促进畜禽生长发育,增强其抗病能力,饲料中往往添加铜、锌、有机砷等制剂和兽药<sup>[1]</sup>。特别是大量重金属的超量添加,不仅可能使畜禽产品的重金属含量残留超标<sup>[2]</sup>,而且因动物的吸收率较低,反而造成畜禽粪便中重金属的含量随添加量的增加而显著增加<sup>[3]</sup>,Cu 和 Zn 的直接排泄量占畜禽摄食吸入总量的 95%以上<sup>[4]</sup>。畜禽粪便作为农作物肥料利用是传统农业和现代生态循环农业资源化利用的主要方式之一,长期施用可能导致土壤中重金属的累积以及作物中重金属含量的增加<sup>[5]</sup>。有研究表明,生物炭作为一种吸附剂,不仅能提高土壤肥力,调节土壤的 pH 和水、肥、气、热状况<sup>[6]</sup>,还能吸附和钝化土壤重金属<sup>[7]</sup>及农药残留,提高作物品质。此外,生物炭可以延缓肥料养分的释放,提高肥料利用率,降低肥料淋失<sup>[8]</sup>。当生物炭与有机肥混合施用时,肥料消除了生物炭养分低的缺陷,而生物炭赋予肥料养分缓释性能的互补和协同作用。

蕹菜(*Ipomoea aquatica* Forsk),又名通心菜、空心菜,为南方普遍栽培蔬菜,味道鲜美,营养丰富,是居民餐桌上的一道常见菜,深受大众喜爱,但关于铜影响蕹菜生长的研究在国内报道较少,有关生物炭与粪肥混合施用实现既促进蔬菜生长又控制铜污染的研究也鲜见报道。鉴于此,在现有研究的基础上,以自制 Cu 污染土壤为研究对象,通过盆栽试验,探讨单施猪粪肥(5%)、单施生物炭(5%)及混施(猪粪肥 5%+生物炭 5%)对蕹菜生长及土壤中 Cu 形态的影响具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验于 2015 年 5 月至 7 月在华南农业大学校内农场(113°21' E, 23°9' N)进行。供试蕹菜为泰国空心菜,土壤为华南农业大学农场的红壤,猪粪肥选自华

南农业大学养猪场,生物炭来自商丘市三利新能源有限公司。其基本理化性质见表 1。

### 1.2 试验方法

试验设置 4 个处理,分别为 CK(不施肥)、5% 质量的猪粪肥、5% 质量的生物炭、5% 猪粪肥+5% 生物炭配合施用。另外每个处理设置 3 个铜水平,分别为 0、200、400 mg·kg<sup>-1</sup>(均按纯铜计算),所加的铜为分析纯 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O。温室栽培试验温度条件为 25~30 °C, 相对湿度为 80%~90%。3 个重复,共 36 盆。

将风干的土壤磨细过 2 mm 筛后装入塑料盆内(高 20 cm, 直径 25 cm),每盆装土 4 kg,用纯净水配制试剂(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 化学纯),使化合物充分溶解后,按设计铜污染剂量将含铜药液施入盆栽土壤,同时搅拌土壤使之混合均匀,置于温室中保持田间持水量老化 15 d,再将猪粪肥、生物炭等加入不同处理的盆中,以供种植蕹菜幼苗。

选择饱满健壮、大小一致的蕹菜种子,催芽浸种后播种在洗净的沙中,当幼苗子叶展开时,将长势一致的蕹菜幼苗分别移入各塑料盆中,每盆 3 株,在自然光照条件下培养 3 个月,定时定量浇水,保证灌溉水不外流,同时采收期分为第一茬(0~30 d)、第二茬(31~60 d)和第三茬(61~90 d)。第一次采收留基部芽节 2 节,第二次采收留基部芽节 1 节,第三次采收整株地上部,测定所需指标。

### 1.3 指标及其测定

#### 1.3.1 蕩菜生物量测定

样品干重分为地上部和根系,在 105 °C 下杀青 30 min,然后于 75 °C 下烘干至恒重,测定其干物质质量以计算生物量。

#### 1.3.2 蕩菜组织与土壤中 Cu 含量测定

将植物地上部及根系烘干磨细,准确称取植物样品地上部 0.500 0 g、根系 0.200 0 g 分别放于三角瓶中,加入 HNO<sub>3</sub> 和 HClO<sub>4</sub> 之比为 4:1 的混合酸 8 mL,浸泡过夜后,于电热板上消煮,至溶液接近无色透明且无油层,定容至 25 mL;准确称取土壤样 0.250 0 g,加 5 mL 硝酸,5 mL 高氯酸,3 mL 氢氟酸,最后加 2

表 1 试验材料的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical characters of soil, pig manure and biochar used in experiment

指标	pH	TOC/mg·kg <sup>-1</sup>	全量铜/mg·kg <sup>-1</sup>	全氮/mg·kg <sup>-1</sup>	全磷/mg·kg <sup>-1</sup>	全钾/mg·kg <sup>-1</sup>	碱解氮/mg·kg <sup>-1</sup>	速效磷/mg·kg <sup>-1</sup>	速效钾/mg·kg <sup>-1</sup>
红壤	7.22	12.13	69.15	317.60	292.68	2 236.61	27.13	1.14	64.14
猪粪肥	7.33	354.93	385.34	31 112.23	12 953.64	3 225.15	4 031.72	58.28	6 320.71
生物炭	9.95	326.24	没检出	8 495.32	7 763.08	9 672.28	76.16	93.00	8 470.61

mL水,于电热板上消煮,至溶液接近无色透明且无油层,定容至25mL。以上样品中铜含量用原子吸收分光光度计测定。

### 1.3.3 土壤中Cu的形态测定

土壤重金属Cu形态分级采用Tessier连续提取法<sup>[9]</sup>,共分为交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残余态5种组分,各形态Cu含量用原子吸收分光光度计测定。提取试剂依次为0.01 mol·L<sup>-1</sup> Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、pH为5的1 mol·L<sup>-1</sup> NaOAc、0.2 mol·L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+0.2 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+0.1 mol·L<sup>-1</sup> 抗坏血酸(pH=3.3)和30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(pH=2)。经过上述提取过程剩余的残渣,经HCl-HClO<sub>4</sub>三酸微波消解后用于测定残余态Cu的浓度(三酸添加量分别为5 mL、5 mL和2 mL)。

### 1.4 统计分析

试验数据用Excel软件(2013版)进行处理,利用SPSS17.0的单因素方差分析(One-way ANOVA)对每个测定项目统计结果进行显著性方差分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 生物炭和猪粪肥施用对铜污染土壤中蕹菜生长的影响

图1结果表明,5%猪粪肥单独施用及5%猪粪肥+5%生物炭混合施用处理,其3次采集的蕹菜地上部及根系的干重均显著高于5%生物炭单独施用及对照处理组( $P<0.05$ ),且随着外源Cu浓度的增加,其处理间差异达显著水平( $P<0.05$ )。此外,第三茬(61~90 d)采集的蕹菜地上部干重高于第二茬(31~60 d)与第一茬(0~30 d)。由此可知,5%猪粪肥+5%生物炭混合施用既能促进蕹菜生长,亦能一定程度上缓

解高浓度Cu胁迫对蕹菜毒害。

### 2.2 生物炭和猪粪肥施用对铜污染土壤中蕹菜含铜量的影响

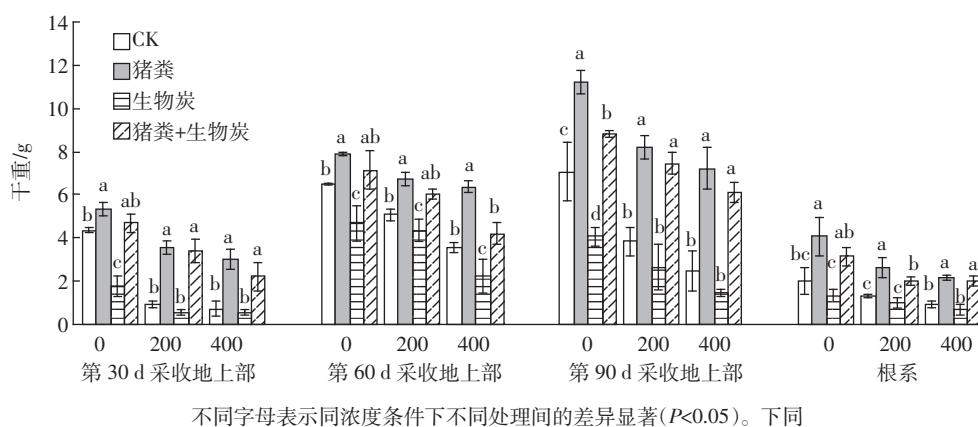
由图2可见,单施猪粪肥(5%)或者混施(猪粪肥5%+生物炭5%)明显提高了植物中Cu含量。第一茬、第二茬及第三茬采收的蕹菜中,单施猪粪肥的蕹菜地上部含铜量随着外源Cu浓度的增加与对照相比分别增加了46.1%(200 mg·kg<sup>-1</sup>)和22.4%(400 mg·kg<sup>-1</sup>)、42.8%(200 mg·kg<sup>-1</sup>)和43.5%(400 mg·kg<sup>-1</sup>)及31.8%(200 mg·kg<sup>-1</sup>)和16.5%(400 mg·kg<sup>-1</sup>);混施的蕹菜地上部含铜量随着外源Cu浓度的增加与对照相比分别增加了46.1%(200 mg·kg<sup>-1</sup>)和21.3%(400 mg·kg<sup>-1</sup>)、35.8%(200 mg·kg<sup>-1</sup>)和36.2%(400 mg·kg<sup>-1</sup>)及13.3%(200 mg·kg<sup>-1</sup>)和58.9%(400 mg·kg<sup>-1</sup>);单施生物炭的蕹菜地上部含铜量与对照相比虽有所降低,但无显著差异。

由图3可知,随着外源Cu浓度的增加,蕹菜根系的含铜量呈上升的趋势,且单施猪粪肥的蕹菜根系含铜量与对照相比分别增加了31.3%(200 mg·kg<sup>-1</sup>)、37.6%(400 mg·kg<sup>-1</sup>);混施的蕹菜根系含铜量与对照相比分别增加了7.0%(200 mg·kg<sup>-1</sup>)、23.7%(400 mg·kg<sup>-1</sup>);单施生物炭的蕹菜根系与对照相比分别降低了18.4%(200 mg·kg<sup>-1</sup>)、4.3%(400 mg·kg<sup>-1</sup>)。

### 2.3 生物炭和猪粪肥施用对土壤重金属Cu形态的影响

由图4可见,有机态是土壤Cu存在的最主要形态。

单施猪粪肥(5%)与CK相比,除铁锰氧化物结合态Cu有随外源Cu浓度增加而下降的趋势外,交换态、碳酸盐结合态、有机结合态Cu均呈现随外源Cu浓度增加而增加的趋势,其中交换态Cu的增



不同字母表示同浓度条件下不同处理间的差异显著( $P<0.05$ )。下同

图1 生物炭和猪粪肥对铜污染土壤中蕹菜生长的影响

Figure 1 Effects of biochar and pig manure on growth of *I. aquatica* in copper-polluted soil

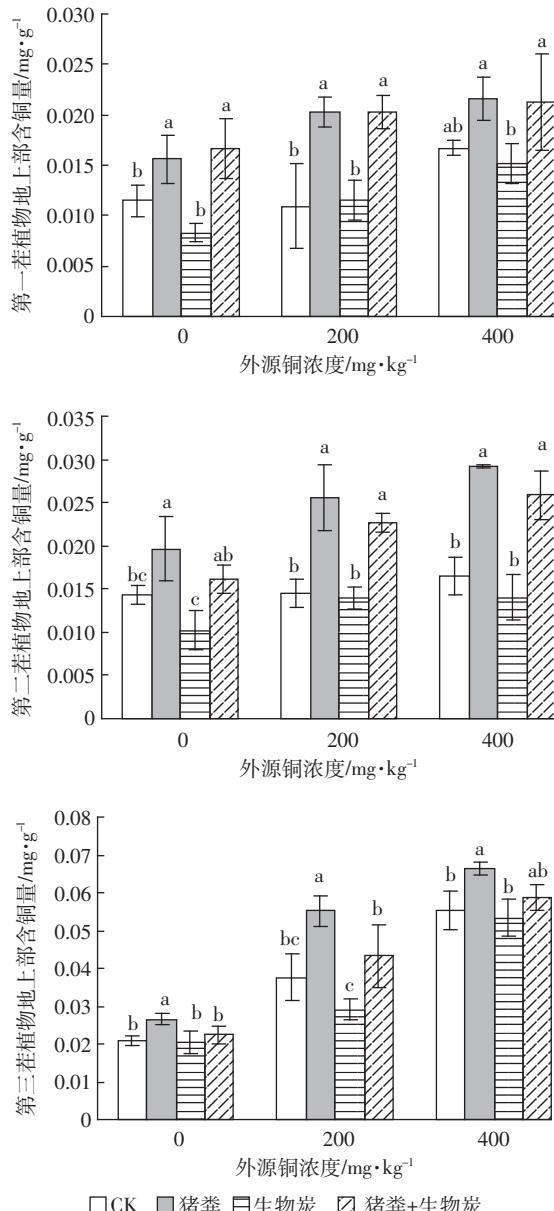


图2 生物炭和猪粪肥对铜污染土壤中蕹菜地上部含铜量的影响

Figure 2 Effects of biochar and pig manure on copper content of aboveground part of *I. aquatica* in copper-polluted soil

加最为明显,其次是有机物结合态 Cu 和碳酸盐结合态 Cu。

单施生物炭(5%)与 CK 相比,除有效态 Cu 和铁锰氧化物结合态 Cu 无显著变化外,碳酸盐结合态 Cu 呈现随外源 Cu 浓度增加先上升后下降的趋势,有机物结合态 Cu 随外源 Cu 浓度增加而增加。

混施(猪粪肥 5%+生物炭 5%)与 CK 相比,除碳酸盐结合态 Cu 和有机物结合态 Cu 呈现出随外源 Cu 浓度的增加而增加的趋势外,可交换态 Cu 随外源 Cu 浓度的增加分别比 CK 降低了 8.9%(200 mg·kg⁻¹)和

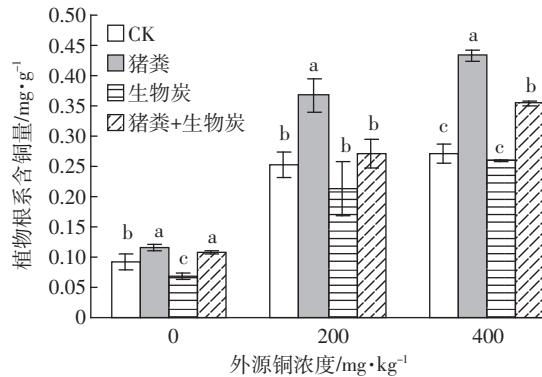


图3 生物炭和猪粪肥对铜污染土壤中蕹菜根系含铜量的影响

Figure 3 Effects of biochar and pig manure on copper content in roots of *I. aquatica* in copper-polluted soil

29.9%(400 mg·kg⁻¹); 铁锰氧化物结合态 Cu 随外源 Cu 浓度的增加分别比 CK 降低了 5.6%(200 mg·kg⁻¹) 和 20.5%(400 mg·kg⁻¹)。

### 3 讨论

#### 3.1 生物炭和猪粪肥施用对铜污染土壤中蕹菜生长的差异分析

由图 1 可知,外源 Cu 浓度是影响蕹菜生物量的关键因素之一。外源 Cu 浓度越高,蕹菜生物量越小。同时可以看出,猪粪肥促进植物的生长,究其原因,可能是有机肥料含有植物生长需要的大量营养成分,而且这些养分的供给较平缓而持久;同时有机肥在土壤中分解,还转化形成各种腐植酸物质,能促进植物体内的酶活性、物质的合成、运输和积累<sup>[10]</sup>。生物炭明显抑制植物的生长,其原因可能是施加 5% 的生物炭导致土壤有效态养分因生物炭的吸附作用而下降,进而影响植物生长<sup>[11]</sup>;混施的蕹菜生物量比 CK 及单施生物炭的生物量大,比单施猪粪肥的生物量小。这可能是因为混施中的猪粪肥起到提高养分的作用<sup>[10]</sup>,而混施中的生物炭又起到抑制蕹菜生长的作用<sup>[11]</sup>。

#### 3.2 生物炭和猪粪肥施用对铜污染土壤中蕹菜含铜量影响的差异分析

试验中猪粪肥的施入明显提高了蕹菜的含铜量。分析原因认为,猪粪肥能提高植物的含铜量除其本身携入一定的 Cu 直接污染土壤外,还通过改变土壤中重金属的存在形态,增加土壤中有效态 Cu 含量,从而影响蕹菜对重金属的吸收和积累<sup>[12]</sup>;生物炭不仅可以直接吸附固持土壤中的重金属离子,而且能引起土壤 pH 升高,使得重金属阳离子水解,形成重金属氧化物沉淀,降低了土壤中有效态重金属含量,达到抑制

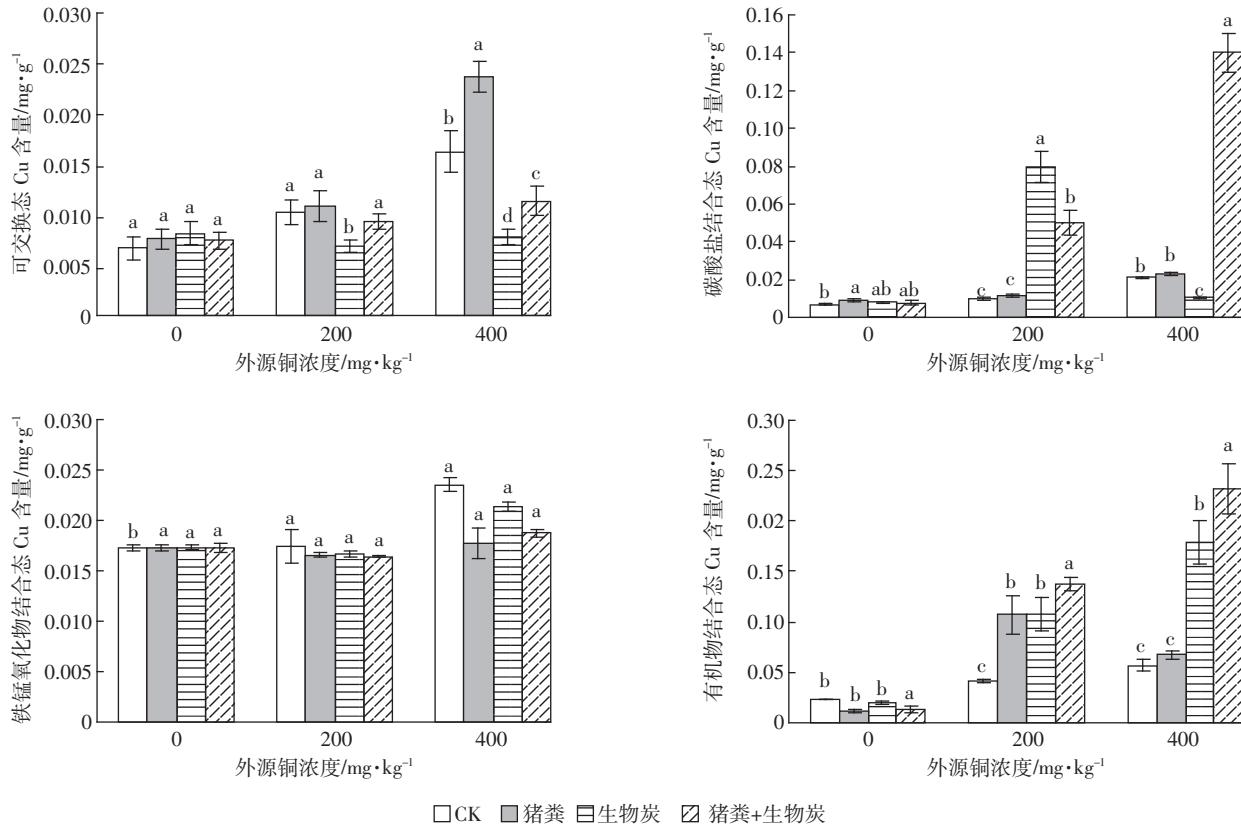


图 4 生物炭和猪粪肥对土壤重金属 Cu 形态的影响

Figure 4 Variations of copper fractions in soil under different treatments

植物吸收重金属的目的<sup>[13]</sup>。这与本试验中生物炭的施入致使蕹菜含铜量比对照有所降低的结果一致。

### 3.3 生物炭和猪粪肥施用对土壤重金属 Cu 形态影响的差异分析

本研究中,污染土壤中各形态铜因处理和时间的变化而差异显著。可交换态 Cu 因其在土壤中活性最高<sup>[14-15]</sup>,故最易于被植物吸收利用<sup>[16-17]</sup>。相比于对照,单施猪粪肥处理的土壤中可交换态 Cu 浓度明显上升,有研究表明,猪粪可明显提高土壤水溶性物质(DOM)含量<sup>[18]</sup>,而 DOM 在土壤胶体表面的强竞争性吸附会引起重金属离子解吸作用<sup>[19]</sup>,提高重金属的溶解性<sup>[20]</sup>和浸提性<sup>[21]</sup>,导致可交换态 Cu 浓度增加,加重铜污染土壤的危害性。还有研究表明,Cu 随有机肥施入土壤后,优先与有机物结合,表现了 Cu 与有机质有较强的亲和力和稳定性<sup>[22]</sup>。这些都与本试验中猪粪肥提高土壤交换态、碳酸盐结合态、有机物结合态 Cu 结果一致。Ippolito 等<sup>[23]</sup>认为生物炭对 Cu 的吸附主要以有机化合物形态存在或以碳酸盐形态存在,本研究中,从图 2 和图 3 也可以看出,施加生物炭后土壤中碳酸盐结合态 Cu 和有机物结合态 Cu 有明显

的变化,且各形态 Cu 含量随处理不同有所差异,其中单施猪粪肥可增加土壤中可交换态和有机物结合态 Cu、单施生物炭可增加土壤中有机物结合态 Cu、二者混施可增加土壤中碳酸盐结合态和有机物结合态 Cu。

## 4 结论

单施 5%质量的含铜猪粪肥促进蕹菜的生长且提高蕹菜的生物量,但同时带来含铜量增长的负效应。单施 5%质量的生物炭虽阻碍蕹菜对土壤有效态 Cu 的吸收,减少 Cu 的生物有效性,控制土壤环境中 Cu 向蕹菜的迁移,但却会抑制蕹菜的生长。联合施用(5%猪粪肥+5%生物炭)后的蕹菜与单施猪粪肥相比,能够达到降低蕹菜含铜量的作用;与单施生物炭相比,能够起到供应养分的作用。

## 参考文献:

- [1] Formentini T A. Copper and zinc accumulation and fractionation in a clayey hapludox soil subject to long-term pig slurry application[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 536:831-839.

- [2] Lasky T, Sun W, Kadry A, et al. Mean arsenic concentrations in chicken 1989—2000 and estimated exposures for consumers of chicken[J]. *Environ Health Perspect*, 2004, 112: 18–21.
- [3] Tian W. Short-term changes in total heavy metal concentration and bacterial community composition after replicated and heavy application of pig manure-based compost in an organic vegetable production system [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2015, 51(5): 593–603.
- [4] Cang L, Wang Y J, Zhou D M, et al. Study of heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16(3): 371–374.
- [5] 罗春丽. 规模化养殖猪粪中重金属对土壤及蔬菜影响研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2014.
- LUO Chun-li. Effects of large scale farm's swine manure-born heavy metals on soil and vegetables[D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2014.
- [6] 张忠河, 付娅琦, 尤希凤, 等. 生物炭在农业上的应用[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(22): 11880–11882.
- ZHANG Zhong-he, FU Ya-qi, YOU Xi-feng, et al. Study on the applications of biocharcoal in agriculture[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(22): 11880–11882.
- [7] 张广恪, 邓春生, 张燕荣. 生物炭对土壤拦截外源氮磷等污染物效果的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1782–1789.
- ZHANG Guang-ke, DENG Chun-sheng, ZHANG Yan-rong. Effect of biochar on interception of sewage nitrogen, phosphorus and COD[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2015, 34(9): 1782–1789.
- [8] Troy S M, Lawlor P G. The impact of biochar addition on nutrient leaching and soil properties from tillage soil amended with pig manure [J]. *Water and Soil Pollution*, 2014, 225(3).
- [9] Amacher M C, Nickel. Cadmium and Lead[M]/Sparks D L. Methods of soil analysis, part 3: Chemical methods. Madison: SSSA and ASA, 1996: 739–768.
- [10] 曹健. 有机资源与化肥配施农业模式的农学和环境效应评价[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- CAO Jian. Evaluation of agricultural and environmental performance of combination of organic sources and chemical fertilizer on cropping systems[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [11] 武玉, 徐刚, 吕迎春, 等. 生物炭对土壤理化性质影响的研究进展[J]. 地球科学进展, 2014, 29(1): 68–73.
- WU Yu, XU Gang, LÜ Ying-chun, et al. Effects of biochar amendment on soil physical and chemical properties: Current status and knowledge gaps[J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(1): 68–73.
- [12] 鲁洪娟, 樊霆, 张国漪, 等. 有机肥中重金属特征及其控制技术研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(12): 2022–2030.
- LU Hong-juan, FAN Ting, ZHANG Guo-yi, et al. Research progress on characteristics of heavy metals in organic manure and control technology[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(12): 2022–2030.
- [13] Yuan J H, Xu R K, Qian W, et al. Comparison of the ameliorating effects on an acidic ultisol between four crop straws and their biochars[J]. *J Soils Sediments*, 2011, 11(5): 741–750.
- [14] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499–1502.
- HAN Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12): 1499–1502.
- [15] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 154–155.
- LI Yu-qing, CHEN Ling, QIU Yan-Ling, et al. Speciation of heavy metals in soil from Shanghai Chemical Industry Park[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2004, 13(2): 154–155.
- [16] 刘霞, 刘树庆. 土壤重金属形态分布特征与生物效应的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊): 407–410.
- LIU Xia, LIU Shu-qing. Progress in research on relationship between heavy metal speciation and bioavailability in soils[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2006, 25(Suppl): 407–410.
- [17] 王诗宇, 马义兵, 黄占斌. 外源铜和镍在土壤中的化学形态及其老化研究[J]. 中国土壤与肥料, 2009(6): 18–23.
- WANG Shi-yu, MA Yi-bing, HUANG Zhan-bin. Chemical forms of exogenous copper and nickel in field soils and the effect of aging[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2009(6): 18–23.
- [18] 王艮梅, 周立祥, 黄焕忠. 水溶性有机质在土壤中的吸附及对Cu沉淀的抑制作用[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 754–759.
- WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang, HUANG Huan-zhong. Adsorption of dissolved organic matter in soil and dissolved organic matter effect on the copper precipitation in high pH range[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(4): 754–759.
- [19] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 472–511.
- CHEN Huai-man. The Behavior of the chemicals in the soil and environmental quality[M]. Beijing: Science Press, 2002: 472–511.
- [20] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metal and in polluted wetland soil and its dependence on dissolved organic matter[J]. *Sci Total Environ*, 1998, 209: 27–39.
- [21] Ashworth D J, Alloway B J. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper nickel and zinc[J]. *Environ Pollut*, 2004, 127(1): 137–144.
- [22] 刘平, 王辉, 董元华, 等. 有机肥施用对土壤铜形态的影响研究[J]. 土壤, 2013, 45(5): 910–917.
- LIU Ping, WANG Hui, DONG Yuan-hua, et al. Effect of organic fertilizer application on copper speciation in soil[J]. *Soils*, 2013, 45(5): 910–917.
- [23] Ippolito J A, Strawn D G, Scheckel K G, et al. Macroscopic and molecular investigations of copper sorption by a steam-activated biochar[J]. *J Environ Qual*, 2012, 41(4): 1150–1156.