

DOI:10.11766/trxb201807250344

粉煤灰中重金属 Pb/Cr/Cu 在土壤—小白菜中的迁移与形态转化*

白利勇 季慧慧 孙文轩 黄明丽 刘可忠 李玲玉 颜冬云[†]

(青岛大学环境科学与工程学院, 山东青岛 266071)

摘要 以两种粒径粉煤灰与莱西棕壤按不同比例混匀后连续进行了四批次小白菜生长周期试验, 采用欧共体标准物质局提出的三步提取法(简称BCR法)研究施灰土壤中铅(Pb)、铬(Cr)和铜(Cu)四种化学形态的转化特征, 并通过计算小白菜对重金属的富集系数和转移系数, 分析土壤重金属在小白菜中的迁移特性与生物利用率。结果表明: 在小白菜种植整个周期, 各处理施灰土壤中Pb、Cr和Cu均以残渣态为主, 含量随种植批次增加而减少; Pb、Cr的可提取态含量占15%以上, 乙酸溶解态含量随种植批次增加而增加, Cu的可提取态含量占55%以上, 乙酸溶解态含量随种植批次增加而减少。小白菜对三种重金属的富集能力表现为: $Cu > Cr > Pb$, 且均小于临界值1, 因此, 相较Pb和Cr, Cu的生物利用性更强。小白菜由根部向地上可食部分转移系数大于1, 转移能力表现为: $Cr > Cu > Pb$, 因此Cr在小白菜中迁移能力更强。

关键词 粉煤灰; 重金属形态; 富集系数; 转移系数

中图分类号 X825 **文献标识码** A

粉煤灰是燃煤电厂排出的主要固体废物。根据《中国资源综合利用年度报告》和《2016年度中国粉煤灰行业发展报告》, 中国2011年粉煤灰产生量达5.4亿t, 综合利用率68%; 2013年粉煤灰产生量达5.8亿t, 综合利用率69%; 2016年粉煤灰产生量5.65亿t。而发达国家对于粉煤灰的利用率一般在80%以上, 日本粉煤灰利用率已经高达98%, 较中国高28%左右^[1]。

由于粉煤灰粒径小、比表面积大、活性基团较多、吸附能力较强、富含微量元素并兼有少量重金属的特点, 能够促进土壤颗粒的团聚作用, 增加土壤透水性和通透性, 近年来粉煤灰已开始用于农业土壤改良方面^[2-7]。许多学者研究表明, 粉煤灰在

农业上的应用具有积极意义, 但通过统计国内外文献数据发现, 多数研究是基于—季作物种植, 分析作物产量和品质所得的结论^[8-9]。而目前关于粉煤灰施用后其金属元素形态转化的研究较少, 长期施用是否会对土壤环境及人类健康产生危害等后效研究不足^[10]。重金属的生物毒性通常不仅与其总量有关, 更大程度上由其形态分布决定^[11-12]。不同的形态产生不同的环境效应, 直接影响重金属的毒性、迁移及在自然界的循环^[13-17]。此外, 粉煤灰中的重金属元素因产地和形成条件的不同, 其形态转化也受到时间和空间的影响^[18]。因此, 粉煤灰施入土壤后在农业应用和生态环境中依然存在潜在危险性。

* 山东省重点研发计划(公益类专项, 2017GNC11116)资助 Supported by the Major Research Project of Shandong Province in China (Public Welfare Special, No. 2017GNC11116)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: yandongyun666@hotmail.com

作者简介: 白利勇(1992—), 男, 山东鄄城人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: bailiyongyouxiang@163.com

收稿日期: 2018-07-25; 收到修改稿日期: 2018-10-11; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2018-10-31

本文以生长周期短、适应性强的小白菜作为研究对象，通过控制粉煤灰与土壤掺混比例，采用欧共体标准物质局（European Community Bureau of Reference）提出的三级四步连续提取法（简称BCR法）研究施灰土壤重金属铅（Pb）、铬（Cr）、铜（Cu）形态含量变化趋势，探究土壤—小白菜中Pb、Cr、Cu在连续多次生长周期条件下的形态转化，通过重金属富集系数和转移系数分析粉煤灰中的重金属Pb、Cr、Cu迁移规律，为粉煤灰在农业和生态环境中的应用提供数据支撑与理论依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

试验土壤采自山东省青岛市莱西区大田耕作棕

壤，采样深度为0~20 cm，将采集回来的土壤首先去除杂草、草根、砾石、砖块、肥料团块等杂物，自然风干、碾碎磨细、过筛（10目孔径筛）、混匀，装袋备用，其基本性质如表1，结合表2可以看出，供试土壤的背景值中Pb、Cr和Cu含量均低于农用地土壤污染风险筛选值，适用于农田土壤种植的要求。粉煤灰采用粒径分别为8目~100目（锅炉炉膛收集）的粗颗粒、100目~200目（布袋除尘器收集）细颗粒两种（由兖矿集团有限公司提供），其理化性质见表3，供试粉煤灰的Pb、Cr、Cu含量均低于农用粉煤灰要求（GB 8173-1987）（此标准已废止，但目前无最新标准）的最高允许含量500 mg·kg⁻¹（pH>6.5）。供试小白菜（Chinese cabbage, *Brassica chinensis* L.）种子由天津市津科力丰种苗有限公司生产。试验所用的其他试剂均为优级纯（国药集团化学试剂有限公司）。

表1 试验土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the soil in the study

土壤类型 Soil type	化学性质Chemical properties						颗粒组成Soil particles/%			
	pH	SOM /(g·kg ⁻¹)	AP /(g·kg ⁻¹)	AK /(g·kg ⁻¹)	Pb /(mg·kg ⁻¹)	Cr /(mg·kg ⁻¹)	Cu /(mg·kg ⁻¹)	砂粒 Sand	粉粒 Silt	黏粒 Clay
棕壤 ^①	6.08	8.91	7.49	6.63	72.63	51.56	29.26	46.65	42.36	10.99

注：SOM、AP、AK分别表示有机质、有效磷和有效钾Note: SOM, AP and AK stands for soil organic matter, available phosphorus and available potassium, respectively. ①Brown soil

表2 土壤环境质量标准（GB 15618-2018）

Table 2 Standards of soil environmental quality (GB 15618-2018)/(mg·kg⁻¹)

元素 Element	风险筛选值 Risk screening values			
	pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
Pb	70	90	120	170
Cr	150	150	200	250
Cu	50	50	100	100

表3 试验粉煤灰的基本性质

Table 3 Basic properties of the coal ash in the study

粒径 Particle size	pH	Pb/(mg·kg ⁻¹)	Cr/(mg·kg ⁻¹)	Cu/(mg·kg ⁻¹)
8目~100目 8 to 100 mesh size	12.36	149.1	95.29	64.71
100目~200目 100 to 200 mesh size	12.57	167.3	64.84	106.5

1.2 试验方法

选用两种不同粒径的粉煤灰与土壤掺混，设

置5个处理：CK（空白土壤，无粉煤灰的土壤处理）；两种粒径粉煤灰各与土壤进行掺混，掺混后

其中的粉煤灰含量分别为 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。选择口径20 cm、深17 cm的塑料桶（底部无渗漏），将掺混好的5 kg石灰倒入桶中，用薄板压实并置于网室。播种时，选外观较一致的小白菜种子，每盆播10粒，下大雨时覆盖，防止雨水满盆溢流，其余同田间正常管理。待长出真叶后间苗，每盆保留2颗长势一致的小白菜，40天后收获，收获后待土壤表皮干燥，将桶中土壤重新混匀后继续进行下一批次种植。本实验共连续种植4批小白菜（第一批小白菜于2016年7月1日播种，7月22日采收；第二批于2016年8月26日播种，9月19日采收；第三批于2016年9月27日播种，11月23日采收；第四批于2017年4月17日播种，6月4日采收）。每个处理设置5个重复，选长势一致的3个重复用于测试，其余2个备用。

收获前浇透水，将小白菜完整取出后用自来水和蒸馏水清洗干净，将地上部分与根部分开，晾干后放入烘箱 105°C 杀青30 min，然后在 70°C 下烘干至恒重（24 h），分别测定地上部和根部干重。用粉碎机粉碎，过50目筛，置于塑料封口袋，放入干燥器中待测。由于第一批次小白菜生物量不足，因此不做重金属含量分析，将第二至第四批根部与地上部分别记作R2（第二批小白菜的根部）、R3（第三批小白菜的根部）、R4（第四批小白菜的根部）、S2（第二批小白菜的地上部）、S3（第三批小白菜的地上部）、S4（第四批小白菜的地上部）。每次种植前和最后一批小白菜收获后将土壤重新混匀，采集土壤样品，共采集5次，分别记作t1（种植第一批小白菜前的土壤）、t2（种植第二批小白菜前的土壤）、t3（种植第三批小白菜前的土壤）、t4（种植第四批小白菜前的土壤）、t5（第四批小白菜收获后的土壤），土样自然风干、磨碎后保存备用。

1.3 测定方法

施灰土壤中Pb/Cr/Cu形态分析：采用欧共体标准物质局提出的三步提取法（简称BCR法）提取土壤中Pb、Cr、Cu的乙酸溶解态、可还原态、可氧化态、残渣态4种形态，ICP-OES（Optima 8000，PE公司，美国）测定乙酸溶解态、可还原态、可氧化态的含量^[19-21]。

施灰土壤中残渣态Pb/Cr/Cu含量测定：取残渣态于坩埚内放置烘箱（ 100°C ）中烘2 h（烘后

称重），后置于马弗炉（ 600°C ）烧5 h，冷却至室温。称取0.2 g残渣态于聚四氟乙烯坩埚内，滴数滴水使其浸润后先加入5 mL硝酸，置于 90°C 电热板上加热至近干后取下，冷却至室温，再加入5 mL氢氟酸，置于电热板上蒸至近干后取下，冷却至室温，再加入8 mL高氯酸，置于 160°C 电热板上继续加热至冒出大量白烟后盖上盖子，至坩埚内溶液澄清时打开盖子，继续加热至近干后取下冷却，转移至25 mL容量瓶中加蒸馏水定容待测。加标回收率测试方法同上，Pb、Cr、Cu的回收率分别为97.52%、90.97%、94.20%。

小白菜根部/地上部分Pb/Cr/Cu含量的测定：取粉碎后的植株0.4 g于聚四氟乙烯坩埚内，加入10 mL硝酸与高氯酸（V：V=4：1）混合溶液，置于 100°C 的电热板上加热1 h后升温至 150°C 后加盖继续加热至溶液澄清后打开。加热至剩余液体3 mL左右，若坩埚内残留絮状物则滴加数滴氢氟酸，至近干后取下，冷却至室温，转移至25 mL容量瓶中加蒸馏水定容待测。加标回收率测试方法同上，Pb、Cr、Cu的回收率分别为94.5%、101.9%、91.72%。

1.4 数据处理

重金属的生物富集系数（Bioconcentration factor, BCF）是指植株中某种重金属浓度与其所在土壤中同种重金属元素浓度的比值，计算公式为： $BCF = C_{\text{植株}} / C_{\text{施灰土壤}}$ ， $BCF > 1$ ，说明植物具有较强富集能力。重金属转移系数（Biological transfer factor, BTF）是指植物地上部分重金属浓度与地下部分浓度之比，计算公式为 $BTF = C_{\text{地上部位}} / C_{\text{地下部位}}$ ， $BTF > 1$ ，说明植物在体内运输重金属的能力较强^[22]。

数据处理采用Excel 2003和Origin 9.0制图，利用软件SPSS 19.0进行显著性分析（最小显著差异（LSD）法），显著水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与讨论

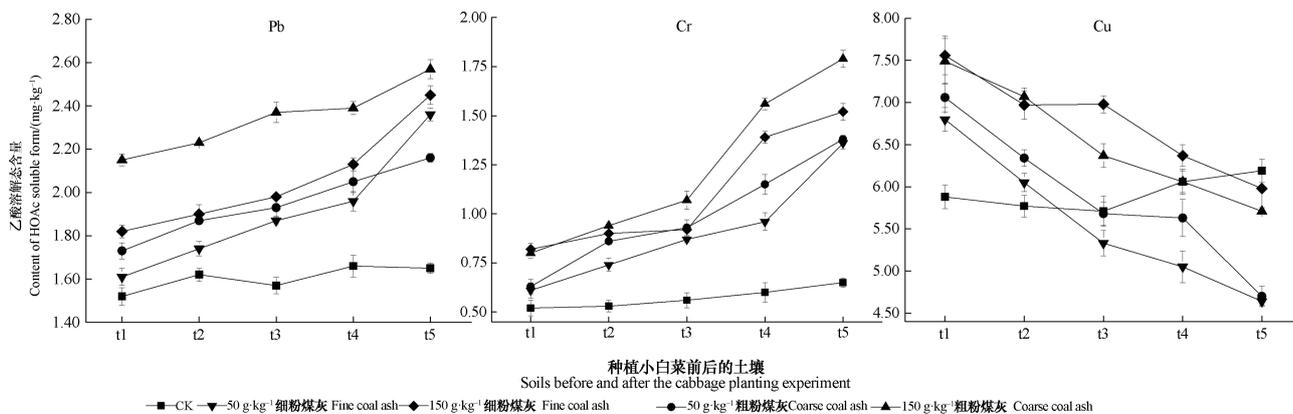
2.1 施灰土壤中Pb/Cr/Cu乙酸溶解态含量的动态变化

从图1可以看出，空白对照土壤中的乙酸溶解态Pb、Cr含量变化基本一致，分别维持在 $1.40 \sim 1.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.50 \sim 0.65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间，添加粉煤灰后的土壤乙酸溶解态Pb含量均大于 $1.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cr含量均大于 $0.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，表明粉煤灰

的施入增加了土壤乙酸溶解态Pb、Cr含量。从整个小白菜生长周期来看,不同施灰土壤中乙酸溶解态Pb、Cr含量的顺序由大到小均为: $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 粗粉煤灰、 $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 细粉煤灰、 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 粗粉煤灰、 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 细粉煤灰、CK,该结果表明粉煤灰的施入量和粒径均会影响乙酸溶解态Pb、Cr的含量,乙酸溶解态含量随粉煤灰施入量增加而增加,且施加粗粉煤灰后含量大于细粉煤灰,而Pb的影响效果更明显。分析原因可能是粉煤灰燃烧时Pb易挥发,会被粉煤灰所吸附^[23],在一定的粒径范围内粉煤灰施入土壤后,与土壤的接触改变了土壤中重金属溶出的含量。此外,随着小白菜种植周期的增加,几种施灰土壤中Pb、Cr的乙酸溶解态含量均呈上升趋势,空白土壤中则保持相对较稳定的水平,说明小白菜的生长促进了粉煤灰中重金属的活化,使Pb、Cr从其他形态向弱酸提取态转化,生物可利用性逐渐增强。其中,种植四批小白菜后(t5)相较种植第一批小白菜前的土壤(t1), $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 粗粉煤灰、 $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 粗粉煤灰、 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 细粉煤灰和 $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 细粉煤灰的乙酸溶解态Pb含量分别增加了24.86%、19.53%、46.58%和34.61%,可以看出,细粒径粉煤灰的增幅大于粗粒径粉煤灰,而Cr含量分别增加了119.1%、123.8%、123.0%和85.37%,增幅显著。

从图1中乙酸溶解态Cu的含量变化可以看

出,小白菜整个种植周期,乙酸溶解态Cu含量随粉煤灰施入量的增加而增加,而空白对照土壤的乙酸溶解态Cu含量基本稳定在 $5.70 \sim 6.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与Pb、Cr相似。同时,不同施灰土壤的乙酸溶解态Cu含量随着小白菜种植次数的增加呈下降趋势,至第四批次种植结束后(t5)施灰土壤的乙酸溶解态Cu含量低于空白土壤,但该结果不同于Pb、Cr的变化趋势。实验数据显示,第四批种植结束后(t5),施灰处理的可还原态Cu含量($50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 粗粉煤灰: $16.82 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 粗粉煤灰: $15.25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 细粉煤灰: $12.68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 细粉煤灰: $7.68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和可氧化态Cu含量($50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 粗粉煤灰: $8.78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 粗粉煤灰: $4.98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 细粉煤灰: $5.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 细粉煤灰: $8.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)高于空白土壤(可还原态Cu: $9.96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,可氧化态Cu: $5.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),而可氧化态和可还原态可向乙酸溶解态转化,因此,施灰土壤中乙酸溶解态Cu被小白菜吸收的量大于其他形态向乙酸溶解态转化的量,导致空白土壤的乙酸溶解态Cu含量反而较施灰处理的高。说明随着时间的推移,乙酸溶解态Cu含量逐渐减少,表明在现阶段土壤中Cu的生物可利用性不断降低,暂时不会对土壤造成Cu污染。



注: t1、t2、t3、t4、t5分别表示种植第一批小白菜前的土壤、种植第二批小白菜前的土壤、种植第三批小白菜前的土壤、种植第四批小白菜前的土壤、种植第四批小白菜后的土壤。CK表示空白土壤,无粉煤灰的土壤处理 Note: t1, t2, t3, t4 and t5 stands for soils before the first cabbage planting experiment, soils before the second cabbage planting experiment, soils before the third cabbage planting experiment, soils before the fourth cabbage planting experiment, soils after the fourth cabbage planting experiment, respectively. CK stands for blank soil, soil treatment without coal ash

图1 小白菜种植批次对不同施灰土壤中乙酸溶解态Pb/Cr/Cu含量变化的影响

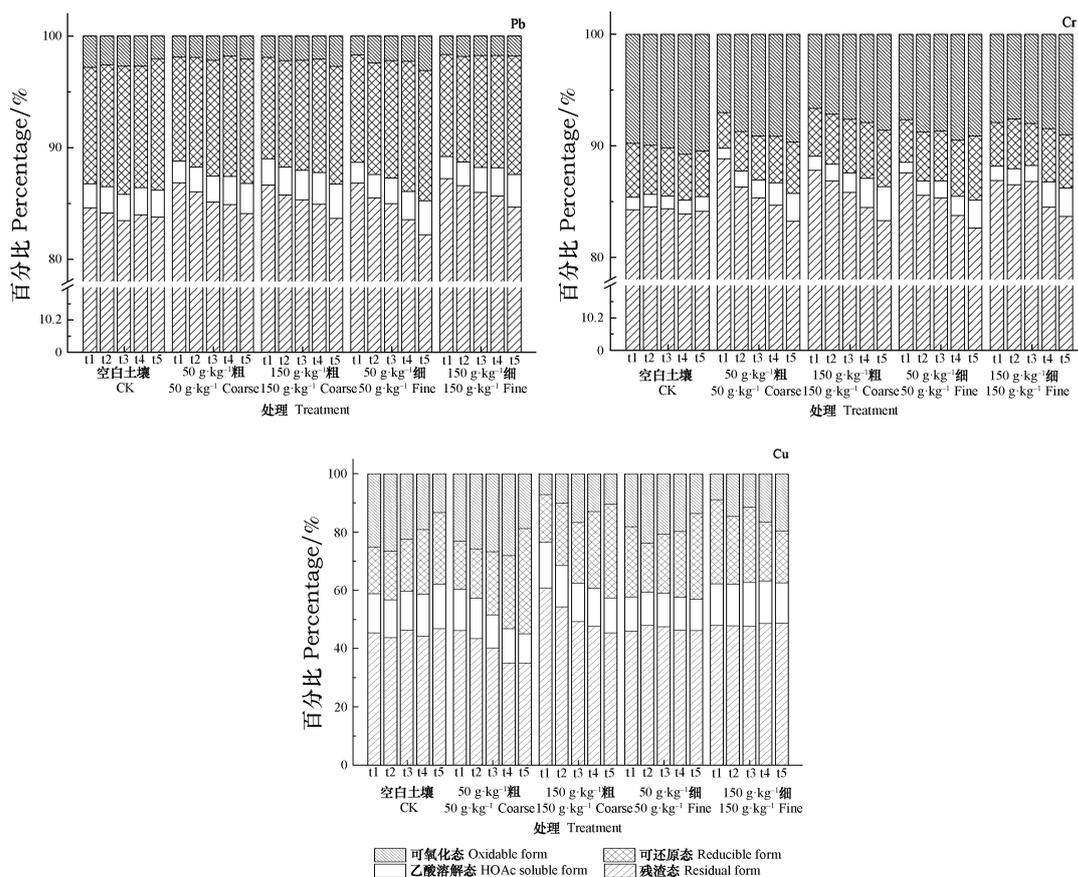
Fig. 1 Effects of seasons of Chinese cabbage on contents of Pb, Cr and Cu in HOAc (acetic acid) soluble form in the treated soils

2.2 施灰土壤中Pb/Cr/Cu各形态的分配及转化

本试验采用稳定性及重现性较好的BCR法,利用反应性不断增强的试剂将重金属分为乙酸溶解态、可还原态、可氧化态、残渣结合态4种形态。其中,乙酸溶解态、可还原态、可氧化态统称为可提取态,是可以被生物利用的形态,对生态环境具有潜在的危害;乙酸溶解态(即可交换态和碳酸盐结合态重金属)是对环境条件改变最敏感的重金属形态,可氧化态和可还原态成为潜在有效态,与乙酸溶解态和残渣态之间存在动态转化平衡,在一定物理化学条件下会释放出来而具有生物有效性。

随小白菜种植批次的增加不同施灰土壤中Pb、Cr、Cu的各形态分配情况见图2。从图中可以看出,Pb、Cr的残渣态含量均在80%以上,而Cu的残渣态含量相对较低,集中在40%~60%,说明粉煤灰中Cu的生物有效性更大。从图1可以看出,粉煤灰的施入增加了土壤中重金属Pb、Cr、Cu的

乙酸溶解态含量,但同一批次小白菜种植后不同施灰处理间的乙酸溶解态含量占比不存在明显变化。同时本研究数据显示,残渣态也存在相同的变化情况,施入粉煤灰后土壤中的Pb、Cr、Cu总量平均分别增加了27.45%、37.53%、18.44%,而不同施灰处理间的差异不显著,说明粉煤灰施入土壤后虽然会增加土壤中的重金属含量,但对各形态的转化不存在明显影响。随着小白菜种植批次的增加,各施灰处理的土壤在不同种植批次后发生明显的形态变化,而空白土壤重金属含量形态一直处于较稳定的状态。从图2可以看出,随着种植批次的增加,施灰土壤中残渣态Pb、Cr的占比呈下降趋势,而可提取态比例增加,其中,潜在有效态占比的变化趋势较乙酸溶解态的趋势更明显。Pb的可氧化态比例处于较稳定的状态,可还原态的比例则有增加的趋势,而Cr的可氧化态和可还原态比例变化与Pb相反。说明随着小白菜的生长,施灰土壤中的



注: 50 g·kg⁻¹粗、150 g·kg⁻¹粗、50 g·kg⁻¹细和150 g·kg⁻¹细分别表示50 g·kg⁻¹粗粉煤灰、150 g·kg⁻¹粗粉煤灰、50 g·kg⁻¹细粉煤灰和150 g·kg⁻¹细粉煤灰。下同 Note: 50 g·kg⁻¹ Coarse, 150 g·kg⁻¹ Coarse, 50 g·kg⁻¹ Fine and 150 g·kg⁻¹ Fine stands for 50 g·kg⁻¹ coarse coal ash, 150 g·kg⁻¹ coarse coal ash, 50 g·kg⁻¹ fine coal ash and 150 g·kg⁻¹ fine coal ash, respectively. The same below

图2 小白菜种植批次对不同施灰土壤中Pb/Cr/Cu的各形态百分比的影响

Fig. 2 Effects of seasons of Chinese cabbage on fractionation of Pb, Cr and Cu in the treated soils

Pb、Cr逐渐从残渣态向潜在有效态和乙酸溶解态转化。但Cu的形态变化则表现出一定的差异性，在粗粒径粉煤灰的施灰土壤中Cu的形态变化与Pb、Cr相似，但在施用细粒径粉煤灰的土壤中Cu的形态并未发生明显的转化，与空白土壤同样较稳定。

2.3 Pb/Cr/Cu在施灰土壤—小白菜体系中迁移富集特征

重金属富集系数可用来表征土壤—植物体系内重金属迁移的难易程度及其生物有效性^[22]。由表5对比分析，施入粉煤灰后在不同种植批次的土壤—小白菜体系中地上部和根部的三种重金属富集系数均表现为：Cu>Cr>Pb，均小于临界值1。此结果与张家春等^[24]研究的不同功能土壤结果一致，也与方凤满等^[25]研究的叶菜类重金属Pb、Cr、Cu的富集特征一致。Cu的富集系数在体系中最大，这与图2显示的施灰土壤中乙酸溶解态Cu含量占比大于Pb、Cr的结果相一致，说明相较Pb、Cr，各形态的Cu更易转化，植物生物利用性更强。

表4中，在相同粒径粉煤灰施入土壤后，随着施加粉煤灰量的增加，根部重金属Pb、Cr、Cu的富集系数均呈现增加趋势，且均高于空白对照土壤，说明粉煤灰的施入量与根部富集特征呈正比

关系；而地上部重金属也基本呈现与根部相同的增加趋势，但重金属Cu在加上部的富集特征相对空白对照较小，说明粉煤灰施入土壤后，重金属Pb、Cr、Cu在小白菜根部富集增加。对于不同粒径粉煤灰施入土壤后，研究测得的小白菜鲜重发现，种植批次对小白菜生物量影响较小，施灰处理第二批小白菜的生物量（50 g·kg⁻¹粗粉煤灰：44.66 g、150 g·kg⁻¹粗粉煤灰：39.24 g、50 g·kg⁻¹细粉煤灰：44.24 g、150 g·kg⁻¹细粉煤灰：28.96 g）普遍较空白土壤小白菜生物量（45.69 g）要低，说明施加粉煤灰影响小白菜的生长；50 g·kg⁻¹的粉煤灰施入量相较150 g·kg⁻¹施入量的小白菜生物量要高，此结果和50 g·kg⁻¹粉煤灰施入量下的富集系数小于150 g·kg⁻¹粉煤灰施入量下的富集系数相一致，说明富集系数与小白菜生物量成反比关系。不同处理的第二批小白菜根部、地上部的富集系数均与空白土壤呈现较一致的富集特征，而表5中随种植批次增加，施灰土壤种植的小白菜根部、地上部富集重金属量也随之增加，空白土壤仍保持与第二批小白菜相同的富集特征，同时，本研究施灰土壤中重金属Pb、Cr、Cu含量随种植批次的增加呈逐渐下降趋势，说明粉煤灰的加入提高重金属从土壤向植株迁移的能力，也导致重金属在小白菜体内富集，因此，粉煤灰施入土壤农用具有潜在危险性。

表4 小白菜根部、地上部的重金属Pb/Cr/Cu富集系数

Table 4 Pb, Cr and Cu enrichment coefficients of root and shoot of in the Chinese cabbage/($\times 10^{-3}$)

元素 Element	样品编号 Sample number	空白土壤 CK	50 g·kg ⁻¹ 粗 50 g·kg ⁻¹ coarse	150 g·kg ⁻¹ 粗 150 g·kg ⁻¹ coarse	50 g·kg ⁻¹ 细 50 g·kg ⁻¹ fine	150 g·kg ⁻¹ 细 150 g·kg ⁻¹ fine
Pb	R2	2.88a	2.41bc	2.79a	2.11c	2.62ab
	R3	2.98a	2.67bc	2.89ab	2.54c	3.03a
	R4	2.98b	3.12b	3.73a	2.82b	3.52a
	S2	3.71a	3.39a	3.57a	2.85b	3.42a
	S3	3.96b	3.83b	4.52a	3.20c	4.02b
	S4	3.20e	4.11c	5.38a	3.61d	4.67b
Cr	R2	2.48d	3.61bc	5.21a	3.32c	3.90b
	R3	2.71d	4.39c	6.39a	6.15ab	5.69b
	R4	2.64b	5.04b	7.37a	7.07a	7.08a
	S2	7.03ab	6.19c	7.32a	7.16a	6.70b
	S3	6.67d	8.42c	8.75bc	9.22b	9.92a
	S4	6.90d	9.18c	10.28b	10.23b	11.13a

续表

元素 Element	样品编号 Sample number	空白土壤 CK	50 g·kg ⁻¹ 粗 50 g·kg ⁻¹ coarse	150 g·kg ⁻¹ 粗 150 g·kg ⁻¹ coarse	50 g·kg ⁻¹ 细 50 g·kg ⁻¹ fine	150 g·kg ⁻¹ 细 150 g·kg ⁻¹ fine
Cu	R2	50.58bc	60.69a	48.11c	57.46ab	63.14a
	R3	51.88c	61.78ab	65.24a	50.97c	54.52bc
	R4	52.62d	61.34c	83.10a	65.09bc	68.17b
	S2	93.15b	84.51c	105.3a	88.78bc	102.3a
	S3	100.4a	83.88d	97.28ab	91.66c	93.74bc
	S4	103.5a	61.16c	61.92c	70.33b	72.09b

注: R2、R3、R4、S2、S3、S4分别表示第二批小白菜的根部、第三批小白菜的根部、第四批小白菜的根部、第二批小白菜的地上部、第三批小白菜的地上部、第四批小白菜的地上部。同一行中不同字母表示数据差异显著 ($P < 0.05$)。下同 Note: R2, R3, R4, S2, S3 and S4 stands for root after the second cabbage planting experiment, root after the third cabbage planting experiment, root after the fourth cabbage planting experiment, shoot after the second cabbage planting experiment, shoot after the third cabbage planting experiment, shoot after the fourth cabbage planting experiment, respectively. Different lowercase letters in the same row mean significant differences at the 0.05 level. The same below

表5 小白菜根部和地上部重金属Pb/Cr/Cu含量

Table 5 Contents of Pb, Cr and Cu in root and shoot of the Chinese cabbage/(Dry weight, mg·kg⁻¹)

元素 Element	种植批次 Season	空白土壤 CK		50 g·kg ⁻¹ 粗 50 g·kg ⁻¹ coarse		150 g·kg ⁻¹ 粗 150 g·kg ⁻¹ coarse		50 g·kg ⁻¹ 细 50 g·kg ⁻¹ fine		150 g·kg ⁻¹ 细 150 g·kg ⁻¹ fine	
		R	S	R	S	R	S	R	S	R	S
		Pb	第二批 Second	0.19c	0.25cd	0.20bc	0.28bc	0.25a	0.32a	0.17c	0.23d
	第三批 Third	0.20b	0.27d	0.22b	0.31c	0.24a	0.38a	0.20b	0.25d	0.26a	0.34b
	第四批 Fourth	0.20c	0.22e	0.25b	0.33c	0.31a	0.45a	0.22c	0.28d	0.29a	0.39b
Cr	第二批 Second	0.12d	0.34c	0.21c	0.36c	0.32a	0.45a	0.19c	0.41b	0.25b	0.43ab
	第三批 Third	0.13d	0.32d	0.25c	0.48c	0.38a	0.52b	0.34b	0.51bc	0.35ab	0.61a
	第四批 Fourth	0.13d	0.34e	0.28c	0.51d	0.43a	0.60b	0.38b	0.55c	0.42a	0.66a
Cu	第二批 Second	2.15c	3.96d	3.01a	4.19c	2.32bc	5.08a	2.65ab	4.10cd	2.92a	4.73b
	第三批 Third	2.17b	4.20b	2.93a	3.98c	3.02a	4.50a	2.27b	4.08bc	2.38b	4.10bc
	第四批 Fourth	2.13c	4.19a	2.86b	2.85c	3.95a	2.94bc	2.80b	3.03bc	2.93b	3.10b

注: R、S分别表示小白菜的根部和地上部。同行根部和地上部分别进行显著性分析 Note: R and S stands for the root and shoot of the Chinese cabbage, respectively. Significant differences analysis of the root and the shoot in the same row, respectively

2.4 Pb/Cr/Cu在小白菜根部—地上部转移特征

由表6可知, 小白菜根部—地上部体系中重金

属Pb、Cr、Cu的转移系数均大于0.5, 空白对照土壤中种植的小白菜对不同金属的转移能力表现为:

Cr>Cu>Pb。同时，小白菜种植批次的增加对重金属在其体内的运移情况并无显著影响。

由表6中Pb的转移系数可知，重金属Pb的转移系数均在1.0~1.5之间，为临界值（1）的1倍~1.5倍，且施加粉煤灰后相较空白土壤的转移系数均有增加，说明在粉煤灰施入土壤后，促进了小白菜体内Pb由根部向地上部的运输；在相同粉煤灰施入量处理下，粗粉煤灰的施入更加促进小白菜对Pb的转移。由表6中Cr的转移系数可知，施加粉煤灰处理的小白菜Cr转移系数均小于空白土壤，而表4中显示施加粉煤灰处理的小白菜根部和地上部Cr富集系数均大于空白土壤，说明在施入粉煤灰之后，根部对于重金属Cr的运移能力较弱，主要因为粉煤灰中可提取态的Cr主要以可氧化态形式存在（图2），不利于被运输至地上部，降低生物可利用性。由表6中Cu的转移系数可知，对于重金属Cu的转移系数，施加粉煤灰处理的均小于空白土壤，而表4中Cu在根部的富集系数和施加粉煤灰后根部的

富集系数基本一致，但施加粉煤灰后的地上部重金属Cu含量明显降低，说明Cu在根部的积累基本不受粉煤灰的影响，但粉煤灰对Cu从根部向地上部的转移呈明显的负相关关系。

随着种植时间的推移，由表5可知，小白菜中可食用部分Cr、Pb含量随之增加，可食用部分Cu含量逐渐减少，150 g·kg⁻¹粗粉煤灰种植第四批的小白菜可食用部分重金属Pb含量最高，相比第二批增加了40.63%；150 g·kg⁻¹细粉煤灰种植第四批的小白菜可食用部分重金属Cr含量最高，相比第二批增加了53.49%；50 g·kg⁻¹粗粉煤灰种植第四批的小白菜可食用部分重金属Cu含量最低，相比第二批减少了31.98%。施灰培养的小白菜内重金属含量较高，且随着粉煤灰施入量的增加，小白菜中重金属含量随之增加。综上所述，粗粒径粉煤灰混合土壤更易释放重金属，小白菜由根部向可食用部分转移系数大于1，说明小白菜可食部分较根部更易富集重金属，导致食用安全隐患。

表6 重金属Pb/Cr/Cu由小白菜根部向地上部的转移系数

Table 6 Pb, Cr and Cu transfer coefficients of root and shoot of in the Chinese cabbage

元素 Element	种植批次 Season	空白土壤 CK	50 g·kg ⁻¹ 粗 50 g·kg ⁻¹ coarse	150 g·kg ⁻¹ 粗 150 g·kg ⁻¹ coarse	50 g·kg ⁻¹ 细 50 g·kg ⁻¹ fine	150 g·kg ⁻¹ 细 150 g·kg ⁻¹ fine
Pb	第二批 Second	1.286a	1.404a	1.278a	1.350a	1.304a
	第三批 Third	1.328bc	1.438ab	1.568a	1.263c	1.324bc
	第四批 Fourth	1.074c	1.316b	1.441a	1.280b	1.325b
Cr	第二批 Second	2.833a	1.714c	1.406d	2.158b	1.720c
	第三批 Third	2.462a	1.920b	1.368d	1.500cd	1.743bc
	第四批 Fourth	2.615a	1.821b	1.395c	1.447c	1.571bc
Cu	第二批 Second	1.842b	1.393c	2.189a	1.545c	1.620bc
	第三批 Third	1.936a	1.358b	1.491b	1.798a	1.719a
	第四批 Fourth	1.967a	0.997c	0.745d	1.081b	1.058bc

3 结 论

土壤中Pb、Cr、Cu形态分布基本表现由大到小依次为：残渣态、可还原态/可氧化态、弱酸提取态。粉煤灰施入土壤后增加了土壤重金属含量，但对各形态的转化不存在明显影响。经四个生长周期后，施灰土壤中重金属Pb、Cr可提取态逐渐提高，残渣态逐渐降低，生物可利用性逐渐增强，对土壤及作物存在污染进一步加剧的风险。不同

施灰土壤中Pb、Cr乙酸溶解态含量由高到低顺序均为：150 g·kg⁻¹粗粉煤灰、150 g·kg⁻¹细粉煤灰、50 g·kg⁻¹粗粉煤灰、50 g·kg⁻¹细粉煤灰、CK，粉煤灰的施入量和粒径均影响乙酸溶解态Pb、Cr的含量，小白菜的种植活化了施入的粉煤灰，使土壤中的Pb、Cr逐渐从残渣态向潜在有效态和乙酸溶解态转化，生物可利用性逐渐增强。随时间推移，乙酸溶解态Cu含量逐渐减少，粗粒径粉煤灰的施灰土壤中Cu的形态变化与Pb、Cr相似，但在细粒

径粉煤灰的施灰土壤中Cu的形态并未发生明显转化,与空白土壤呈现相同的稳定变化,因此,现阶段土壤中Cu的生物可利用性不断降低,暂时不会对土壤造成Cu污染。小白菜生长对于粉煤灰中重金属的富集特征和转移能力说明粉煤灰土壤种植的小白菜可食部分较根部更易富集重金属,导致食品安全隐患。

参考文献

- [1] 张刚. 粉煤灰在水、土壤中的环境效应与环境评价. 沈阳: 沈阳师范大学, 2016
Zhang G. Environmental effect and evaluation of coal ash in the water and soil (In Chinese). Shenyang: Shenyang Normal University, 2016
- [2] Adriano D C, Weber J, Bolan N S, et al. Effects of high rates of coal fly ash on soil, turfgrass, and groundwater quality. *Water Air & Soil Pollution*, 2002, 139 (1/4): 365—385
- [3] 赵亮, 唐泽军, 刘芳, 等. 粉煤灰改良沙质土壤水分物理性质的室内试验. *环境科学学报*, 2009, 29 (9): 1951—1957
Zhao L, Tang Z J, Liu F, et al. Laboratory tests of fly ash as a sandy soil amendment and its effects on soil water (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29 (9): 1951—1957
- [4] 李广慧, 许虹, 邵伟, 等. 粉煤灰改良栗钙土物理性质的实验研究. *水土保持学报*, 2002, 16 (6): 113—115
Li G H, Xu H, Shao W, et al. Experimental study on improvement of physical properties of chestnut soil using fly ash in Baotou (In Chinese). *Journal of Soil and Water Conservation*, 2002, 16 (6): 113—115
- [5] Gangloff W J, Ghodrati M, Sims J T, et al. Field study: Influence of fly ash on leachate composition in an excessively drained soil. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26 (3): 714—723
- [6] 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 等. 磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤. *环境科学*, 2018, 39 (1): 389—398
Zhao Q Y, Li X M, Yang Q, et al. Passivation of simulated Pb- and Cd-contaminated soil by applying combined treatment of phosphate, humic acid, and fly ash (In Chinese). *Environmental Science*, 2018, 39 (1): 389—398
- [7] 刘玲, 刘海卿, 张颖, 等. 石灰和粉煤灰固化修复六价铬污染土试验研究. *硅酸盐通报*, 2015, 34 (11): 3361—3365
Liu L, Liu H Q, Zhang Y, et al. Experimental study of lime and fly ash for solidification remediation of hexavalent chromium contaminated soil (In Chinese). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34 (11): 3361—3365
- [8] 郑海金, 曾峰海, 欧立业. 粉煤灰对土壤性质和草坪生长的影响. *土壤*, 2005, 37 (2): 205—209
Zheng H J, Zeng F H, Ou L Y. Effect of fly ash on soil properties and growth of turfgrass (In Chinese). *Soils*, 2005, 37 (2): 205—209
- [9] Parab N, Sinha S, Mishra S. Coal fly ash amendment in acidic field: Effect on soil microbial activity and onion yield. *Applied Soil Ecology*, 2015, 96: 211—216
- [10] 吴家华, 董云中, 刘宝山, 等. 粉煤灰中有害元素对土壤、粮食影响的初步评价. *土壤学报*, 1995, 32 (2): 194—201
Wu J H, Dong Y Z, Liu B S, et al. A preliminary assessment of the effect of poisonous elements in coal ash on soils and grains (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1995, 32 (2): 194—201
- [11] 李念, 李荣华, 冯静, 等. 粉煤灰改良重金属污染农田的修复效果植物甄别. *农业工程学报*, 2015, 31 (16): 213—219
Li N, Li R H, Feng J, et al. Remediation effects of heavy metals contaminated farmland using fly ash based on bioavailability test (In Chinese). *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31 (16): 213—219
- [12] 崔红标, 吴求刚, 张雪, 等. 粉煤灰对污染土壤中铜镉的稳定化. *土壤*, 2016, 48 (5): 971—977
Cui H B, Wu Q G, Zhang X, et al. Immobilization of Cu and Cd in contaminated soil by coal fly ash (In Chinese). *Soils*, 2016, 48 (5): 971—977
- [13] 林琦, 陈怀满, 郑春荣, 等. 根际环境中镉的形态转化. *土壤学报*, 1998, 35 (4): 461—467
Lin Q, Chen H M, Zheng C R, et al. Transformation of cadmium species in rhizosphere (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35 (4): 461—467
- [14] Wang P, Qu E, Li Z, et al. Fractions and availability of nickel in loessial soil amended with sewage or sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26 (3): 795—801
- [15] Li Z, Shuman L M. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Science*, 1996, 161 (10): 656—666
- [16] 陈有鑑, 黄艺, 曹军, 等. 玉米根际土壤中不同重金属的形态变化. *土壤学报*, 2003, 40 (3): 367—373

- Chen Y J, Huang Y, Cao J, et al. Changes in fractions of heavy metals in maize rhizosphere soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40 (3): 367—373
- [17] 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. *生态学杂志*, 2005, 24 (12): 1499—1502
- Han C M, Wang L S, Gong Z Q, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance (In Chinese). *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24 (12): 1499—1502
- [18] 刘楷, 杨常亮, 李世玉, 等. 火电厂粉煤灰中重金属元素的分布和富集特性. *环境科学与技术*, 2015, 38 (12): 145—150
- Liu K, Yang C L, Li S Y, et al. Characteristics of distribution and enrichment of heavy metal elements in fly ash from coal-burning electric power plant (In Chinese). *Environmental Science & Technology*, 2015, 38 (12): 145—150
- [19] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. 香港土壤研究VII. BCR提取法研究重金属的形态及其潜在环境风险. *土壤学报*, 2010, 47 (5): 865—871
- Zhang H B, Luo Y M, Zhao Q G, et al. Hongkong soil researches VII. Research on fractions of heavy metals and their potential environmental risks in soil based on BCR sequential extraction (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47 (5): 865—871
- [20] 冯素萍, 刘慎坦, 杜伟, 等. 利用BCR改进法和 Tessier修正法提取不同类型土壤中Cu、Zn、Fe、Mn的对比研究. *分析测试学报*, 2009, 28 (3): 297—300
- Feng S P, Liu S T, Du W, et al. Assessment of Cu, Zn, Fe, Mn species in different soils by modified BCR and Tessier extraction procedures (In Chinese). *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28 (3): 297—300
- [21] Pérez C B, Fernández A A, Fernández G E, et al. Metal fractionation in olive oil and urban sewage sludges using the three-stage BCR sequential extraction method and microwave single extractions. *Analyst*, 2001, 126 (8): 1304—1311
- [22] 严莉, 李龙山, 倪细炉, 等. 5种湿地植物对土壤重金属的富集转运特征. *西北植物学报*, 2016, 36 (10): 2078—2085
- Yan L, Li L S, Ni X L, et al. Accumulation of soil heavy metals in five species of wetland plants (In Chinese). *Acta Botanica Boreali-occidentalia Sinica*, 2016, 36 (10): 2078—2085
- [23] 赵文霞, 冯辉. 粉煤灰中重金属元素分布规律的研究. *粉煤灰综合利用*, 2002 (2): 38—39
- Zhao W X, Feng H. Study on distribution rules of the heavy metal element in fly ash (In Chinese). *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2002 (2): 38—39
- [24] 张家春, 曾宪平, 张珍明, 等. 不同功能区土壤-钩藤系统重金属累计特征及评价. *中国中药杂志*, 2016, 41 (20): 3746—3752
- Zhang J C, Zeng X P, Zhang Z M, et al. Evaluation and cumulative characteristics of heavy metals in soil-*Uncaria rhynchophylla* system of different functional areas (In Chinese). *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2016, 41 (20): 3746—3752
- [25] 方凤满, 汪琳琳, 谢宏芳, 等. 芜湖市三山区蔬菜中重金属富集特征及健康风险评估. *农业环境科学学报*, 2010, 29 (8): 1471—1476
- Fang F M, Wang L L, Xie H F, et al. Enrichment characteristic and health risk assessment of heavy metals in vegetables in Sanshan district, Wuhu city, China (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29 (8): 1471—1476

Morphological Transformation and Migration of Heavy Metals (Pb, Cr and Cu) in Coal Ash Applied to the Soil-Chinese Cabbage System

BAI Liyong JI Huihui SUN Wenxuan HUANG Mingli LIU Kezhong LI Lingyu YAN Dongyun[†]
(College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract 【Objective】 So far little has been reported in the literature about morphological transformation of heavy metal elements in coal ash applied as soil amendment and hazards of long-term application of the coal ash to the soil environment and human health, though a quite number of researchers

reported that application of coal ash in agriculture is of positive significance. However, statistics of the literatures both at home and abroad indicates that most of their conclusions were based on cultivation of only one crop and analysis of yield and quality of the crop. Therefore, this paper aimed to explore transformation, migration and concentration trend of Pb, Cr and Cu in the soil-Chinese cabbage system under long-term continuous cultivation, in an attempt to provide a certain theoretical basis and support with data for use of coal ash as amendment in agriculture and ecological environment. 【Method】 Chinese cabbage was cultivated for four consecutive seasons in pots of brown soil amended with coal ashes different in particle size, i.e. fine coal ash collected with a bag-type dust remover and coarse coal ash collected from a boiler furnace and different in rate, separately. In this project, samples of the soils mixed with coal ash were collected for analyses of chemical fractions of heavy metals (Cr, Cu and Pb) by following the three-step sequential extraction procedure laid down by the EC Reference Bureau (BCR). Contents of heavy metals (Cr, Cu and Pb) in the roots and edible parts of the cabbage were also determined for calculation of enrichment coefficients and transfer coefficients of the heavy metals in the Chinese cabbage and for analysis of migration behavior and bioavailability of the heavy metals in the Chinese cabbage. 【Result】 Contents of HOAc(acetic acid) soluble fractions of Pb and Cr in different coal ash treatments were measured, displaying an order of $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ coarse coal ash > $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ fine coal ash > $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ coarse coal ash > $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ fine coal ash > CK, which indicates that both application rate and particle size of coal ash affected the fraction of HOAc soluble Pb or Cr in content. Analysis of distributions of Pb, Cr and Cu relative to form in the soil exhibits an order of residual fraction > reducible fraction/oxidable fraction > HOAc soluble fraction. All the findings demonstrate that Pb, Cr and Cu remains mainly as residue in the treated soils, and their contents decrease with the cultivation going on season by season. The fraction of extractable Pb and Cr accounted for $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ or more, and that of HOAc soluble ones increased with the cultivation going on season by season. However, both the fractions of extractable Pb and Cr accounted for 55% or more, and the fraction of HOAc soluble ones decreased with the cultivation going on season by season. Heavy metal enrichment ability of the plant varied in the order of Cu > Cr > Pb, all of which were lower than the threshold value of 1. Therefore, compared with Pb and Cr, Cu was higher in bioavailability. The contents of heavy metals in the root of Chinese cabbage were lower than their respective ones in the edible part, and their transfer coefficients were all > 1. Their transfer capacity was in the order of Cr > Cu > Pb, so the migration ability of Cr in Chinese cabbage was higher than the other two. 【Conclusion】 With the plant growing on, contents of the heavy metal residues in the treated soils decrease gradually, while contents of the HOAc soluble fractions increase gradually, indicating that the residues become HOAc soluble. The organic acids secreted from roots of the Chinese cabbage activate the coal ash applied to soil, thus making the heavy metals in the soil gradually transform from residual form into potentially available form and/or HOAc soluble form, thereby enhancing bioavailability of the heavy metals gradually. Although the heavy metal enrichment coefficients of the Chinese cabbage are low, the heavy metal transfer coefficients are high, which will pose a safety hazard with the edible part of the Chinese cabbage.

Key words Coal ash; Heavy metal form; Enrichment coefficient; Transfer coefficient

(责任编辑: 陈荣府)