

煤矿区土壤中重金属形态及其在茶树 不同组织中的含量分布

崔世展¹, 谢佳¹, 缪德仁^{2*}

(1. 昆明学院 农学与生命科学学院, 云南 昆明 650214; 2. 昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

摘要: 对勐旺煤矿周边茶园土壤和大叶种茶树不同组织中重金属元素 (As、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Pb、Sb、Sn、Ti 和 Zn) 的含量进行分析. 结果表明, 茶园土壤为强酸性, 土壤中 As、Cd 和 Pb 的含量已超出我国农用地土壤污染风险筛选值的阈值, 且 Cd 的含量已达 2.13 mg/kg 远超 1.5 mg/kg 的风险管制阈值, 但茶叶嫩叶中各重金属元素的含量较低, 饮用茶叶无健康风险. 转移系数计算结果显示, 大叶种茶树并非重金属超累积植物, 且其具有抗土壤酸化能力强、生长周期长、体型大、重金属耐受性高等特点, 因此, 大叶种茶树在酸性重金属污染土壤治理和矿山复垦方面依然具有较好的应用前景.

关键词: 煤矿区; 大叶种茶树; 重金属; 植物修复技术

中图分类号: X53; TS207.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 5639 (2020) 06 - 0035 - 05

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2020.06.008

Distribution Characteristics of Heavy Metals Form in Soil around Coal Mine Area and in Different Tissues of Large-leaved Tea Plant

CUI Shizhan¹, XIE Jia¹, MIAO Deren^{2*}

(1. School of Agriculture and Life Sciences, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: The concentration of heavy metals (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, Sn, Ti and Zn) in different tissues of large-leaved tea plant and tea garden soil around Mengwang coal mine area were analyzed. The results showed that the soil of tea garden is strongly acidic, and the concentrations of As, Cd and Pb in tea garden soil are higher than the risk screening threshold of agricultural soil quality standards of China, and the concentration of Cd in tea garden soil is 2.13 mg/kg, which is far higher than the risk control threshold of 1.5 mg/kg. However, the concentrations of heavy metals in tender tea leaves are very low, and there are no health risks for drinking tea. The Transfer coefficients (*TFs*) showed that the large-leaved tea plant is not a heavy metal hyper-accumulator; however, it has the characteristics of strong resistance to soil acidification, long growth cycle, large size and high tolerance to heavy metals, so it still has a good application prospect in the treatment of acid heavy metal soil pollution and mine reclamation.

Key words: coal mine area; large-leaved tea plant; heavy metals; phytoremediation technology

矿山开采所引发的一系列环境问题一直是人们关注的焦点之一^[1]. 矿山废渣中富含大量的金属硫化物, 当其暴露于氧化环境中时, 由于金属硫化物的氧化, 释放出高浓度浓度的硫酸根离子、Fe 离子及各种重金属离子, 致使水质和土壤的酸化,

进而引发重金属的迁移扩散和农作物的减产甚至绝收^[2]. 目前, 修复矿山重金属污染土壤主要采用物理、化学、生物和联合修复等方法^[3]. 这些技术各有优劣, 其中生物修复法, 特别是植物修复技术, 由于其具有经济、持久且环境友好等特点, 备

收稿日期: 2020 - 10 - 14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31960057); 云南省高校食品安全检测技术重点实验室建设项目.

作者简介: 崔世展 (1997—), 男, 河北石家庄人, 在读硕士研究生, 主要从事资源利用与植物保护研究.

* 通讯作者: 缪德仁 (1969—), 男, 云南丽江人, 博士, 教授, 主要从事分析化学方面的研究, E-mail: mdr31882@126.com.

受关注^[4]。

勐旺煤矿位于云南省临沧市临翔区章驮乡勐旺村。目前，虽然该煤矿已停产，但经过多年的开采，产生了大量的废渣，在雨水冲刷和人类活动的影响下，重金属元素的迁移和扩散风险日益加剧。鉴于该矿山规模较小，以及受其污染的土壤面积有限和地理位置等因素，采用植物修复技术对其进行修复则更为合理。然而，植物修复的效率受土壤理化性质、重金属的种类和赋存形态，以及所选植物类型等诸多因素的影响^[5]。基于此，本研究选取矿区周围的优势植物—云南大叶种茶树为研究对象，在对土壤中重金属元素（As、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Pb、Sb、Sn、Ti 和 Zn）的含量和赋存形态分析的基础上进一步探究大叶种茶树不同组织中的金属元素含量分布特征，以期为大叶种茶树应用于该区域土壤重金属污染修复的可行性研究提供理论依据。

1 方法与材料

1.1 样品采集与制备

本研究选取云南临沧市临翔区章驮乡勐旺煤矿周边的大叶种茶园（100°01′57″E，23°56′51″N）为研究对象，对茶园中代表性茶树的根围土壤（采集深度为 20~50 cm）、茶树根、茎、皮、老叶（十叶以下）和嫩叶（一芽二至三叶）样品进行采集。所采集的土壤样品经风干、研磨并全部通过

100 目尼龙孔筛，存放于密封袋中，然后置于干燥器中，备用。茶树各组织样品则在现场采用去离子水清洗、晾晒并转移至室内烘箱杀青（100℃），研磨至全部过 60 目尼龙孔筛后封装、贴标、备用。土壤的 pH 值、总有机质（TOC）和阳离子交换容量（CEC）采用标准方法进行测定^[6]。

1.2 土壤重金属元素的形态提取

采用化学形态连续提取法（五步法）对土壤中各重金属元素的赋存形态进行连续提取。提取时，土壤称样质量为 2.000 g，浸提剂体积为 50 mL，操作与 Kurtz 等^[7]和肖涵等^[8]所采用的提取步骤一致。

1.3 重金属元素的测定

土壤样品和茶树各组织样品采用微波消解仪消解，消解步骤和参数与文献[9]所报道的一致。消解液和土壤形态提取液均采用 ICP-OES（Thermo，iCAP 6300）对各重金属元素含量进行测定。每一样品均进行 3 次平行和空白试验，若无特别说明，本研究所采用的试剂均为优级纯，水为超纯水。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属元素含量及形态分布

采用微波消解-ICP-OES 法对土壤中的 As、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Pb、Sb、Sn、Ti 和 Zn 的含量进行测定，结果列于表 1 之中。

表 1 土壤基本理化性质及重金属元素的含量

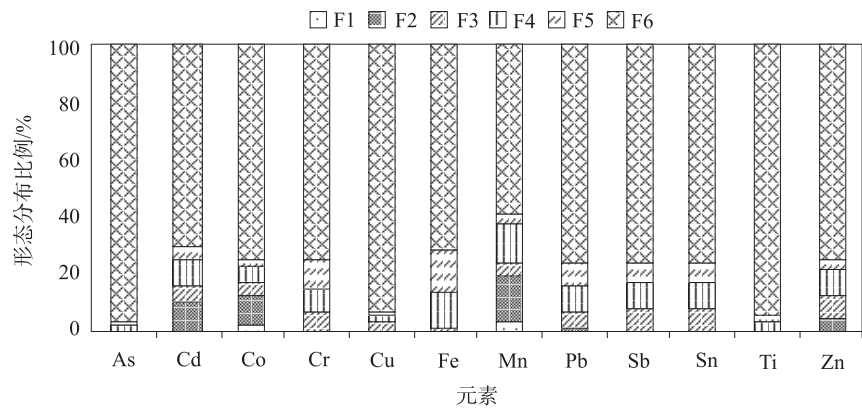
pH	TOC/ (g·kg ⁻¹)	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	元素及含量/(mg·kg ⁻¹)											
			As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Sn	Ti	Zn
4.70	6.60	11.20	170.00	2.13	10.10	73.50	50.60	18 609.00	1 230.00	120.00	11.30	5.22	1 953.00	77.10

分析结果表明，土壤的 pH 值仅有 4.70（该区域茶园土壤的平均 pH 值为 5.09），属强酸性土壤^[10]。但茶树喜酸，最适宜种植的 pH 值在 4.5~5.5，显然，该茶园土壤适宜茶树的栽种。然而，茶园土壤的 TOC 含量相对较低（仅为 6.60 g/kg），明显低于该区域茶园 TOC 的平均含量（43.8 g/kg）^[10]，CEC 仅为 11.2 cmol/kg，具有矿山酸性废水污染土壤的特征^[2]。

重金属元素含量分析结果表明，茶园土壤中 Co、Cr、Cu 和 Zn 的含量均未超过我国《土壤环境质量：农用地土壤污染风险管控标准》^[11]中所规定

的农用土壤污染风险筛选值的阈值。但 As、Cd 和 Pb 的含量已明显超出农用土壤污染风险筛选值的阈值，虽然 As 和 Pb 的含量未超出该标准中所规定的农用土壤污染风险管制值的阈值，但 Cd 的含量则显著高于土壤污染风险管制值的阈值（1.5 mg/kg）。显然，该茶园土壤原则上应当采取禁止种植食用农产品及退耕还林等严格管控措施。

采用化学形态连续提取法对土壤中各重金属元素的赋存形态进行连续提取，各重金属元素的各种形态分布比例如图 1 所示。



F1~F6分别表示: 可交换态; 酸可提取态; 有机结合态; 非晶型铁锰铝氧化物结合态; 晶型铁锰铝氧化物结合态; 残渣态.

图1 土壤中重金属元素的形态分布比例

形态提取结果表明, 土壤中 As、Cu 和 Ti 主要以残渣态为主 (分别为 96.34%、93.04% 和 93.89%), 且 As、Cr、Cu、Sb、Sn 和 Ti 的可交换态含量均约为 0.00% (提取液中金属离子含量低于检出限), 表明茶树根围土壤中 As、Cr、Cu、Sb、Sn 和 Ti 的植物有效性极低, 然而 Cu 是植物必需的微量元素, 在茶树根围土壤中的可交换态含量较低, 则有可能导致 Cu 元素的缺乏, 进而不利于茶树的生长^[12]. 土壤中可交换态含量比例较高的重金属元素是 Mn、Co、Cd 和 Zn (分别为 4.57%、2.43%、0.48% 和 0.47%), 显然, 高比例可交换态 Mn、Co 和 Zn 有利于茶树的生长, 而

高比例可交换态 Cd 则可能导致茶产品的饮用风险. 值得注意的是, 尽管土壤为强酸性, 但土壤中酸可提取态 Cd 的分布比例仍高达 10.11%, 这进一步加剧了该茶园茶产品的饮用风险.

2.2 茶树各组织中重金属元素的含量分布

尽管化学形态提取法可在一定程度上反应土壤重金属元素的植物有效性, 但对不同植物而言, 其相关性也有较大的差别. 基于此, 本研究对茶树根、茎、皮、老叶和嫩叶中各重金属元素的含量进行分析以探究茶树不同组织对重金属元素的富集程度. 茶树不同组织中各重金属元素的含量分析结果汇总于表 2 之中.

表2 茶树不同组织中重金属元素的含量

元素	组织及含量/(mg·kg ⁻¹)				
	根	茎	皮	老叶	嫩叶
As	0.837	0.514	0.035	0.427	0.013 0
Cd	0.117	0.027	0.034	0.020	0.000 3
Co	0.054	0.085	0.054	0.052	0.164 0
Cr	0.285	0.483	0.257	1.094	1.245 0
Cu	1.590	5.280	1.820	8.510	16.100 0
Fe	603.000	185.000	356.000	201.000	81.600 0
Mn	948.000	432.000	652.000	531.000	187.000 0
Pb	1.710	0.618	4.450	0.462	0.216 0
Sb	0.050	0.063	0.045	0.037	0.117 0
Sn	0.205	0.158	0.087	0.320	0.173 0
Ti	5.870	2.430	3.590	3.740	1.040 0
Zn	3.310	10.700	4.380	16.600	32.200 0

分析结果表明, 重金属元素在茶树不同组织中的含量分布明显可以分为两大类, 一类是嫩叶含量高于老叶, 即: Co、Cr、Cu、Sb 和 Zn; 另一类是

老叶含量高于嫩叶, 即: As、Cd、Fe、Mn、Pb、Sn 和 Ti. 尽管 Co、Cu、Fe、Mn 和 Zn 均为植物所必须的微量元素^[12], 但其在茶树各组织中的含量

分布则存在着较大的差别. 分析认为, 各重金属元素在茶树不同组织中含量分布的差异可能是由于茶树对不同元素的吸收-转运机制不一所致, 至于茶树对不同元素的吸收-转运机制, 有待进一步深入研究.

值得注意的是, 尽管 Cd 在土壤中的含量已远超我国土壤环境质量标准中土壤污染风险管制值的阈值, 且化学形态连续提取结果也表明, 其可交换态和酸可提取态分布比例也相对较高, 但是其在茶叶嫩叶中其含量极低 (仅为 $0.3\text{ }\mu\text{g/kg}$). 比较而言, 虽然土壤中可交换态 Cu 含量极低, 但其在茶树嫩叶中的含量却高达 16.1 mg/kg . 显然, 茶树

对土壤重金属元素具有独特的营养策略和解毒机制, 对于其生长必需元素 (如 Cu), 则其在根部的累积较少, 大量的转移至嫩叶部分; 而对于有毒有害元素 (如 Cd), 则累积于根部, 并可能启用解毒机制限制其进一步向上部转移.

2.3 重金属元素在茶树各组织中的转移系数

为了探究茶树各组织对土壤重金属的吸收情况, 本研究采用转移系数 (TFs) 计算公式 (1) 对各重金属元素在茶树各组织中的 TFs 进行计算^[13-14], 计算结果汇总于表 3 之中.

$$TFs = \frac{\text{植株元素含量}}{\text{土壤元素含量}} \quad (1)$$

表 3 重金属元素在茶树各组织中的转移系数

元素	茶树组织及转移系数 (TFs)/ 10^{-2}				
	根	茎	皮	老叶	嫩叶
As	0.492	0.302	0.021	0.251	0.008
Cd	5.490	1.270	1.600	0.939	0.014
Co	0.535	0.842	0.535	0.515	1.620
Cr	0.388	0.657	0.350	1.490	1.690
Cu	3.140	10.400	3.600	16.800	31.800
Fe	3.240	0.990	1.910	1.080	0.438
Mn	771.000	351.000	530.000	432.000	152.000
Pb	1.430	0.515	3.710	0.385	0.180
Sb	0.442	0.558	0.398	0.327	1.040
Sn	3.930	3.030	1.670	6.130	3.310
Ti	0.301	0.124	0.184	0.192	0.053
Zn	4.290	13.880	5.680	21.530	41.760

迁移系数计算结果表明, 在茶树根部组织中 TFs 最高的元素是 Mn、Cd、Zn、Sn、Fe 和 Cu, TFs 分别为 771×10^{-2} 、 5.49×10^{-2} 、 4.29×10^{-2} 、 3.93×10^{-2} 、 3.24×10^{-2} 和 3.14×10^{-2} ; 在茶树树干 (茎)、皮、老叶和嫩叶各组织中, TFs 最高的元素均为 Mn、Zn 和 Cu. 对于 As、Cd、Fe、Mn、Pb、Sn 和 Ti 而言, 其在嫩叶中的 TFs 均较低, 而对于 Co、Cr、Cu、Sb 和 Zn 来说, 其在嫩叶中的 TFs 远高于茶树其他各组织.

植物固定、提取、根际过滤、挥发和降解是植物修复的 5 种基本类型^[15]. 在本研究中, 茶树各组织中 Cu 的含量远低于 300 mg/kg ^[16], Cr、Co 和 Pb 的含量远低于 $1\,000\text{ mg/kg}$, Mn 和 Zn 的含量也远低于 $10\,000\text{ mg/kg}$, 同时也仅有 Mn 在茶树各组

织中的 TFs 大于 1. 显然, 按照超累积植物的定义^[17-18], 大叶种茶树并非是重金属超累积植物. 然而, 大叶种茶树是一种木本经济植物, 其抗土壤酸化能力强、生长周期长、体型大、重金属耐受性高, 随着“绿色矿山”生产模式的积极推行, 其在酸性重金属污染土壤的治理和矿山复垦方面依然具有较好的应用前景.

3 结论

本研究对勐旺煤矿周边大叶种茶园土壤中重金属的含量及形态分布, 以及茶树根、茎、皮、老叶和嫩叶组织中重金属的含量和茶树不同组织中各重金属元素的迁移系数进行了分析和计算, 可以得出如下结论:

1) 勐旺煤矿周边大叶种茶园土壤中 As、Cd 和 Pb 的含量已超出农用土壤污染风险筛选值的阈值, 且 Cd 的含量已达 2.13 mg/kg 远超 1.5 mg/kg 的风险管制阈值, 原则上应对该茶园采取禁止种植食用农产品及退耕还林等严格管控措施;

2) 茶园土壤为强酸性土壤, 土壤中 As、Cu 和 Ti 主要以残渣态为主, Mn、Co 和 Zn 的可交换态比例分别为 4.57%、2.43% 和 0.47%, 有利于茶树的生长。虽然可交换态和酸可提取态 Cd 的比例分别为 0.48% 和 10.11%, 但其在茶叶嫩叶中的含量仅为 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 无饮用的安全风险;

3) 虽然 Mn 在茶树根、茎、皮、老叶和嫩叶组织中的 TFs 分别为 7.71、3.51、5.30、4.32 和 1.52 (其余元素的 TFs 均小于 1, 但其在各茶树组织中的含量远小于 10 000 mg/kg)。显然, 大叶种茶树并非重金属超累积植物。然而, 大叶种茶树具有抗土壤酸化能力强、生长周期长、体型大、重金属耐受性高等特点, 其在酸性重金属污染土壤治理和矿山复垦方面依然具有较好的应用前景。

[参考文献]

- [1] CHEN Y T, LI J T, CHEN L X, et al. Biogeochemical processes governing natural pyrite oxidation and release of acid metalliferous drainage [J]. Environ Sci Technol, 2012, 48 (10): 5537–5545.
- [2] LOUIS A M P, YU H, SHUMLAS S L, et al. Effect of phospholipid on pyrite oxidation and microbial communities under simulated acid mine drainage (AMD) conditions [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49 (13): 7701–7708.
- [3] 姜琦, 吴凯, 施洋, 等. 矿区污染土壤生物修复技术研究进展 [J]. 环境生态学, 2019, 1 (2): 35–40.
- [4] 赵云峰, 张涛, 田志君, 等. 矿区周边重金属污染土壤植物修复技术研究进展 [J]. 城市地质, 15 (1): 22–33.
- [5] 赵首萍, 叶雪珠, 张棋, 等. 重金属污染土壤几种生物修复方式比较 [J]. 中国农学通报, 2020, 36 (20): 83–91.
- [6] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [7] KURTZ A C, DERRY L A, CHADWICK O A. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, 66: 1525–1537.
- [8] 肖涵, 鲁翼岚, 缪德仁. 凤庆县典型茶园土壤中稀土元素的含量及形态分布 [J]. 昆明学院学报, 2019, 41 (3): 48–51.
- [9] 缪德仁, 李晓, 杨婉秋. 云南凤庆茶叶中铜、铅、锌、镉、铬和砷的健康风险评估 [J]. 昆明学院学报, 2019, 41 (3): 56–60.
- [10] 罗开忠, 杨蜀云, 杨庆, 等. 临沧市茶园土壤养分含量分析 [J]. 农业科技通讯, 2018 (4): 170–173.
- [11] 生态环境部. 土壤环境质量标准 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [12] TANMOY K, FUNSO R, KUTU J R, et al. Micronutrients (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, and Zn) content in made tea (*Camellia sinensis* L.) and tea infusion with health prospect: A critical review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2017, 57 (14): 2996–3034.
- [13] WICHE O, HEILMEIER H. Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils [J]. Miner Eng, 2016, 92: 208–215.
- [14] WICHE O, ZETANI V, HENTSCHEL W, et al. Germanium and rare earth elements (REEs) in soils and soil grown plants in the area of Freiberg (Saxony, Germany) [J]. J Geochem Explor, 2017, 175: 120–129.
- [15] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [16] ENT A, BAKER A J M, REEVES R D, et al. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction [J]. Plant & Soil, 2013, 362 (1–2): 319–334.
- [17] 褚兴飞, 唐晓声, 徐翔, 等. 超积累植物修复土壤重金属污染的富集机理的研究与进展 [J]. 广东化工, 2017, 44 (17): 146–147.
- [18] 黄明煜, 章家恩, 全国明, 等. 土壤重金属的超富集植物研发利用现状及应用入侵植物修复的前景综述 [J]. 生态科学, 2018, 37 (3): 194–203.