山东省典型烟区烟叶重金属的外源调查①

武小净^{1,2}, 李德成^{1*}, 庄 云^{1,2}, 石 屹³, 马兴华³, 刘海伟³, 徐宜民³, 王程栋³

(1 南京农业大学资源与环境科学学院,南京 210095;2土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;3 中国农业科学院烟草研究所,山东青岛 266101)

摘 要:采集山东省典型烟叶种植片区蒙阴县和临朐县的烟田土壤以及山东省主要的烟草肥料和烟田灌溉水体样品,分析了其中的重金属含量,并与国家相应标准中的限量进行了对比。结果表明:①烟田土壤中 As含量为限量标准的 $9.2\% \sim 84.5\%$,Cd 为 $23.8\% \sim 86.7\%$,Cr 为 $12.6\% \sim 43.8\%$,Hg 为 $0.2\% \sim 78.0\%$,Pb 为 $13.8\% \sim 47.9\%$,目前尚均属安全级别,但个别烟田的土壤 As、Cd、Hg 含量偏高。②烟草肥料中 As 含量为限量标准的 $0.1\% \sim 17.5\%$,Cd 为 $1.0\% \sim 71.9\%$,Cr 为 $0 \sim 4.2\%$,Hg 为 $0.2\% \sim 28.5\%$,Pb 为 $0.36\% \sim 40.6\%$,目前尚均属安全级别,但天然硫酸钾镁肥和磷肥中 Cd 含量相对较高。③灌溉水体中 As 含量为限量标准的 $0 \sim 3.9\%$,Cd 为 $0.5\% \sim 1.1\%$,Cr 为 $0 \sim 1.1\%$,Hg 为 $0 \sim 46.9\%$,Pb 为 $0.5\% \sim 4.5\%$,绝大部分灌溉水体中重金属含量远低于限量标准,均属安全级别。

关键词:重金属;外源;烟田土壤;灌溉水;肥料;山东省

中图分类号: X795

我国是世界烟叶生产第一大国,常年种植烟草 100~ 多万 100~ 为100~ 多万 100~ 为100~ 为10

农作物体内的重金属主要来自土壤、施肥、大气沉降以及降雨或灌溉^[2-3]。但目前对我国烟区烟叶的重金属外源方面的研究还甚少^[4]。摸清烟区烟叶重金属的外源情况,对于采取适当的措施控制烟叶的外源重金属,从而进一步降低烟叶的重金属含量具有积极的意义。山东烟以颜色金黄,光泽鲜亮,香气较好,具有典型中间香型风格,在国内外市场上占有一定位置,是中式卷烟配方中的重要组成部分。为此,本研究在 2010—2011 年采集了山东省两个典型烟叶种植县(蒙阴县和临朐县)烟田土壤以及山东省主要的烟草肥料和烟田灌溉水体样品,测定分析了其中 As、Hg、Cd、Cr 和 Pb 的含量,并与国家相应标准中的限量进行了对比。

1 材料和方法

1.1 临朐县和蒙阴县概况 临朐县地处山东半岛中部潍坊市西南部, 118°14′~118°49′E,36°04′~36°37′N,全县土地总面积 1 835 km²,地势由南至北依次为山地、丘陵和平原,分别占 55.9%、31.3% 和 12.8%。临朐县为温带季风型大陆性气候,年均气温 12.4℃,年均降雨量700 mm 左右,无霜期 191 天。根据临朐县第二次土壤普查办公室 1984 年编制的《临朐县土壤志》,临朐县土壤以石灰岩钙质粗骨土、灰质淋溶褐土、灰质褐土、黄土质褐土为主,有部分酸性粗骨土和少量麻砂棕壤。土壤母质母岩主要以酸性岩类为主,在区域内也有较大面积的基性岩和碳酸盐。

蒙阴县位于山东省东南部的临沂市,地处沂蒙山区腹地,117°45′~118°15′E,35°27′~36°02′N,全县土地总面积 1602 km²。地势南北高、中间低,由西向东逐渐倾斜,其中山地、丘陵和平原各占总面积的57%、37%和6%。蒙阴县属暖温带季风型大陆性气候,年均气温12.8℃,年均降水量约815 mm,无霜期年均196天。根据蒙阴县第二次土壤普查办公室1984年编制的《蒙阴县土壤志》,蒙阴县土壤以石灰岩钙质粗骨土、灰质淋溶褐土、灰质褐土、黄土质褐土为主。

1.2 烟区施肥和灌溉情况

施肥:无机肥主要是每亩(667 m^2)3.5 kg 纯 N ,6~

基金项目:中国烟叶公司"特色优质烟叶重大专项(110201101006[TS-06])"和中国烟草总公司山东省公司项目(鲁烟科[2011]13号)资助。

作者简介:武小净(1987—),女,山西临汾人,硕士研究生,研究方向为恢复生态学。E-mail:2010103030@njau.edu.cn

^{*} 通讯作者(dcli@issas.ac.cn)

9 kg 磷肥、 $12 \sim 18 \text{ kg}$ 钾肥,氮磷钾比例 $1:1.0 \sim 1.5:2.5 \sim 3$;有机肥主要是每亩 25 kg 豆饼。施肥方式一般为条施和穴施。灌溉:山东省年均降水量在 $550 \sim 950 \text{ mm}$,比较适中,一年中有 $60\% \sim 70\%$ 的降雨量集中于夏季的 6-8 月。正常年景烟区灌溉以降水为主,干旱年份补以地下水和水库水。

1.3 样品采集

在《食用农产品产地环境质量评价标准 (HJ332-2006)》中 Pb 是空气质量限制性重金属,其限量标准为 1.5 μg/dm³[5]。大气中重金属主要来源于工业生产、汽车尾气和汽车轮胎磨损产生的大量含重金属的有害气体和粉尘[6]。王跃等[7]研究西北 4 城镇大气粉尘重金属元素发现工业发达、人口稠密城市的粉尘有毒重金属元素含量高;工业不发达的小城镇粉尘有毒重金属元素含量低。由于临朐和蒙阴两县的烟区多处于以种植业为主的山地丘陵区,工业企业很少,尤其是污染性工业企业更少,空气质量等级高。根据两县环保部门提供的信息,两县连续多年空气质量全优良,因此本研究没有采集大气样品,而将采样重点放在土壤、肥料和灌溉水体。

土壤样品采集采用典型烟田采样法。典型烟田的确定采用"以烟定田"的思路: 首先依据两县第二次土壤普查资料,按地形地貌、成土母质、土壤条件的空间差异,结合烟叶公司的种植区划,以村为单元,确定最能反映山东省烟叶香型风格的典型"植烟片区"; 在每个"植烟片区",依据烟站技术人员和烟农的经验,加上野外农艺性状调查,确定烟叶长势和烟叶质量均具有代表性的田块,最后临朐县选择了10个典型烟田,蒙阴县选择了19个典型烟田(表1)。在各个典型烟田内采用随机多点取实际垄高土样(一般为0~30 cm)组成混合样待测。

灌溉水样采样方法为:对于采集土样的典型烟

田,确定其灌溉水源后采样(主要是蓄积的降雨和水库水),用清洁和干燥的 $1\,000\,\text{ml}$ 的 PVC 塑料瓶,在水深 $20\sim50\,\text{cm}$ 深度采集水体,不搅动水底的沉积物,用记号笔在塑料瓶上标注样品编号,并尽快带回实验室测定分析。

肥料样品采集方法为:采集山东省烟田主要施用肥料(同一厂家同一肥料品种不重复),合计采集了5个无机肥(3个烟草专用复混肥,1个过磷酸钙,1个天然硫酸钾镁肥),6个有机肥(3个饼肥,3个专用有机肥)。采集方法为:对每一类袋装肥料,从烟站库房随机选取3袋,把袋放平并翻转,轻轻拍打数次,使肥料松散,用槽式单管探针(槽向下)从袋的一角成对角线插入袋的四分之三处,将探针旋转180°,使槽向上。取完后应充分混合,用四分法进行缩分至1~2kg,分装于两个清洁和干燥的PVC塑料自封袋,密封好用橡皮筋扎紧,用记号笔在塑料袋标注样品编号。

1.4 样品处理与测定方法

土样和肥料样风干后研磨过 0.15 mm 筛, 土样的 As 和 Hg 采用王水消煮,肥料样 As 和 Hg 采用盐酸和硝酸消煮,均采用原子荧光分光光度法测定。土样的 Pb、Cd 和 Cr 采用氢氟酸、硝酸和高氯酸消煮,肥料的 Pb、Cd 和 Cr 采用硝酸消煮,采用石墨炉原子吸收分光光度法测定 Pb 和 Cd,采用火焰原子吸收分光光度法测定 Cr。水样的 As 和 Hg 采用 50% 盐酸溶液和硫脲-抗坏血酸混合溶液预处理,采用原子荧光分光光度法测定; Pb、Cr 和 Cd 采用硝酸和高氯酸进行消煮,采用 ICP-MS 法测定(美国 Agilent Technologies 公司,型号为 7700x)。

2 结果与讨论

2.1 土壤中的重金属

表 2 是 29 个典型烟田土壤中重金属的含量统计

表 1 山东省典型烟田的信息

Table 1 Information of typical tobacco fields of Shandong Province

编号	地点	编号	地点	编号	 地点
LQ-01	临朐五井大楼村	MY-01	蒙阴常路泉官庄	MY-11	蒙阴联城董家台村
LQ-02	临朐五井大楼村	MY-02	蒙阴常路山泉庄	MY-12	蒙阴联城董家台村
LQ-03	临朐五井马庄	MY-03	蒙阴联城相家庄	MY-13	蒙阴界牌新村
LQ-04	临朐五井北黄谷村	MY-04	蒙阴联城高楼庄	MY-14	蒙阴界牌沂汶庄村
LQ-05	临朐九山土崮堆村	MY-05	蒙阴联城北岭村	MY-15	蒙阴界牌岭前村
LQ-06	临朐寺头东峪村	MY-06	蒙阴联城堂子村	MY-16	蒙阴垛庄长明村东北岭
LQ-07	临朐寺头泉村	MY-07	蒙阴联城大王庄村	MY-17	蒙阴垛庄红日村
LQ-08	临朐寺头山枣村	MY-08	蒙阴联城南炉村	MY-18	蒙阴垛庄红日村
LQ-09	临朐寺头长大峪村	MY-09	蒙阴联城南炉村	MY-19	蒙阴界牌沂汶庄村
LQ-10	临朐寺头山枣村	MY-10	蒙阴联城董家台村		

表っ	山东省典型烟田土壤中重金属含量(mg/kg)
14 4	山水自兴生州山土城下里亚周百里(!!!\$/\\$)

T 11 0	O		. 1 0 11		0.01 1	T
Table 7	Contents of heavy	z metale in tynical	tobacco tield	l coile of	Shandong	Province
14010 2	Contents of neav	y mictais mi typicai	tobacco ficio	1 30113 01	Diffantuong	1 IOVIIICC

项目	As	Cd	Cr	Hg	Pb
范围	$2.77 \sim 25.36$	$0.07\sim0.26$	$25.24 \sim 87.58$	$0.00 \sim 0.39$	11.00 ~ 38.29
平均值	12.41	0.13	63.73	0.06	23.24
国家限量标准	30	0.30	200	0.50	80

注:本研究所有烟田土壤 6.5 < pH < 7.5 ; 均为旱地,国家限量标准按旱地计;土壤中重金属限量标准见《食用农产品产地环境质量评价标准(HJ332-2006)》 [5]。

结果,可以看出,烟田土壤中 As 含量为限量标准的 $9.2\% \sim 84.5\%$, Cd 为 $23.8\% \sim 86.7\%$, Cr 为 $12.6\% \sim 43.8\%$, Hg 为 $0.2\% \sim 78.0\%$, Pb 为 $13.8\% \sim 47.9\%$,目前尚均属安全级别,但个别烟田的土壤 As、 Cd、 Hg 的含量已相当于限量标准的 2/3。土壤中重金属的来源是多途径的,首先是成土母质本身含有重金属,不同的母质、成土过程所形成的土壤重金属含量差异很大。此外,人类工农业生产活动,也造成重金属对土壤的污染 (B)。由于烟区内没有污染源企业存在,土壤中 (B)的分布可能主要和大气沉降以及不合理的施用含 (B)的 (B)0 (

2.2 肥料中的重金属

表 3 是采集的肥料样品中的重金属含量 ,可以看出 ,烟草肥料中 As 含量为限量标准的 $0.1\% \sim 17.5\%$, Cd 为 $1.0\% \sim 71.9\%$, Cr 为 $0 \sim 4.2\%$, Hg 为 $0.2\% \sim 28.5\%$, Pb 为 $0.36\% \sim 40.6\%$ 。因此 , 山东烟区的肥料目前尚均属安全级别 ,但天然硫酸钾镁肥和磷肥中 Cd 含量相对较高。影响肥料中重金属含量的一个主要原因就是生产肥料的原料 , 其次是肥料的生产工艺 [11]。 天然硫酸钾镁肥 Cd 含量偏高可能是提供肥料的外地生产厂家生产过程中受到了一些化工企业的点源污染 ;而磷肥是以含有一定量重金属元素的磷矿石为原料的 [12] ,因此,磷肥中 Cd 含量偏高可能与生产磷肥的矿渣原料中 Cd 含量偏高有关。

2.3 灌溉水体中的重金属

表 4 是灌溉水体重金属的含量统计数据,可以看出,灌溉水体中 As 含量为国家限量标准的 $0 \sim 3.9\%$, Cd 为 $0.5\% \sim 1.1\%$, Cr 为 $0 \sim 1.1\%$, Hg 为 $0 \sim 46.9\%$, Pb 为 $0.5\% \sim 4.5\%$, 绝大部分灌溉水体中重金属含量远低于限量标准,均属安全级别。

总体上看,山东烟叶产区均在以农业为主的山地 丘陵区,山清水秀,碧水蓝天,烟区周围3km以内

表 3 山东烟区肥料中重金属含量(mg/kg)
Table 3 Contents of heavy metals in tobacco fertilizers
of Shandong Province

肥料类型	As	Cd	Cr	Hg	Pb	
烟草专用肥 1	8.75	1.87	12.30	0.05	59.38	
烟草专用肥 2	2.76	1.85	10.29	0.03	54.81	
烟草专用肥3	4.22	1.18	14.43	0.03	55.62	
磷肥	0.05	4.37	13.50	0.03	81.23	
天然硫酸钾镁	0.10	7.19	1.17	0.01	80.07	
豆饼 1	6.34	0.10	0.00	0.06	0.72	
豆饼 2	1.70	0.10	0.74	0.03	10.02	
豆饼 3	0.38	0.80	1.87	0.01	6.46	
有机肥料1	3.01	1.20	11.04	1.42	26.98	
有机肥料 2	0.14	0.92	21.11	0.03	25.99	
有机肥料3	0.63	3.23	20.41	0.06	22.54	
国家限量标准	50	10	500	5	200	

注:肥料样品中重金属限量标准见《肥料中砷镉铬铅汞生态指标(GB/T23349-2009)》 $^{[10]}$ 。

表 4 山东省烟区灌溉水中重金属含量(μg/L)
Table 4 Heavy metal contents in tobacco irrigation water of
Shandong Province

		_			
项目	As	Cd	Cr	Hg	Pb
范围	0 ~ 3.90	0.05~0.11	0.00~1.12	0.00~0.47	1.05~8.91
平均值	0.78	0.09	0.35	0.18	3.74
国家限量标准	100	10	100	1	200

注:国家限量标准单位为 mg/L,但由于样品的重金属测定值太低,因此表中测定值和国家限量标准的单位均以 $\mu g/L$ 表示;水样中重金属限量标准见《食用农产品产地环境质量评价标准 (HJ332-2006)》 [1] 《农田灌溉水质标准(GB5084-2005)》 [1] 。

无产生污染的工矿企业,无"三废"污染,无工矿企业排污。而大气和雨水中重金属主要来源于工业生产、汽车尾气、化石燃料燃烧以及汽车轮胎磨损产生的大量有害气体和粉尘^[6,14]。因此山东省烟区生态环境良好。但需要注意的是,个别烟田土壤 As、Cd、Hg 的含量已相当于限量标准的 2/3 ,除了地质地理条件造成的土壤重金属背景值略高之外,施用重金属含量较高的农药及肥料,也会在一定程度上造成土壤重金属富集,烟草系统应当采取适当的措施避免烟田土壤重金属进一步积累。

3 结论

本研究结果初步表明:山东省典型烟叶种植片区蒙阴县和临朐县的烟田土壤以及山东省主要的烟草肥料和烟田灌溉水体样品普遍低于国家相应的限量标准,目前尚均属安全级别。但个别烟田的土壤 As、Cd、Hg 含量略高,天然硫酸钾镁肥和磷肥中 Cd 含量略高,因此,需要严把肥料生产原料的质量,规范肥料的生产工艺,合理施用农药和肥料,合理灌溉,降低烟叶外源重金属的植入。

致谢:在本研究的采样过程中得到山东省潍坊市、临朐县、临沂市、蒙阴县各市县烟草公司及相关人员的大力支持和帮助, 谨此一并致谢!

参考文献:

- [1] 中国农业科学院烟草栽培所. 中国烟草栽培学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005
- [2] 张艳玲,周汉平.烟草重金属研究概述[J].烟草科技, 2004(12):20-27
- [3] 牟树森. 环境土壤学[M]. 北京: 农业出版社, 1993
- [4] 马啸, 杨志敏, 李云平, 陈玉成. 重庆市主产烟区重金属 污染背景特征分析[J]. 三峡环境与生态, 2010, 3(3): 23-

29, 59

- [5] 国家环境保护总局. 食用农产品产地环境质量评价标准 (HJ332-2006) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007
- [6] 胡星明, 王丽, 毕建洪. 城市大气重金属污染分析[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(1): 302-303
- [7] 王跃, 陈惠忠. 西北四城镇大气粉尘重金属元素研究[J]. 城市环境与城市生态, 1996, 9(4): 25-28
- [8] 郑喜坤,鲁安怀,高翔,赵谨,郑德圣.土壤中重金属污染现状与防治方法[J].土壤与环境,2002,11(1):79-84
- [9] 和秋红,曾希柏. 土壤中砷的形态转化及其分析方法[J]. 应用生态学报,2008,19(12):2763-2768
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标(GB/T 23349-2009) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
- [11] 陈林华, 倪吾钟, 李雪莲, 孙建兵. 常用肥料重金属含量的调查分析[J]. 浙江理工大学学报, 2009, 26(2): 223-227
- [12] 高阳俊, 张乃明. 施用磷肥对环境的影响探讨[J]. 中国农学通报, 2003, 19(6): 162-165
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会.农田灌溉水质标准 (GB5084-2005) [S].北京:中国标准出版社, 2005
- [14] 王华, 马宁, 杨晓静, 杨开明, 韩贵琳. 成都市雨水中的 重金属特征[J]. 地球与环境, 2010, 38 (1): 49-53

Study on Heavy Metal Contents in Exogenous Sources of Tobacco-planting Areas in Shandong Province

WU Xiao-jing^{1,2}, LI De-cheng^{1*}, ZHUANG Yun^{1,2}, SHI Yi³, MA Xing-hua³, LIU Hai-wei³, XU Yi-ming³, WANG Cheng-dong³

(1 College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China; 3 Tobacco Research Institute of CAAS, Qingdao, Shandong 266101, China)

Abstract: Samples of tobacco field soils in Mengying and Linqu counties and samples of fertilizers and irrigation water in Shandong Province were collected and the contents of As, Cd, Hg and Pb of these samples were measured. The results showed that the contents of As, Cd, Cr, Hg and Pb in tobacco field soils were 9.2% - 84.5%, 23.8% - 86.7%, 12.6% - 43.8%, 0.2% - 78.0% and 13.8% - 47.9% of the relative limits, respectively, but As, Cd and Hg in some fields were a bit high; the contents of As, Cd, Cr, Hg and Pb in fertilizers were 0.1% - 17.5%, 1.0% - 71.9%, 0 - 4.2%, 0.2% - 28.5% and 0.36% - 40.6% of the relative limits, respectively, but Cd in potash magnesium sulphate fertilizer and phosphate fertilizer were a bit high; the contents of As, Cd, Cr, Hg and Pb in irrigation water were 0 - 3.9%, 0.5% - 1.1%, 0 - 1.1%, 0 - 6.9% and 0.5% - 4.5% of the relative limits, respectively. So the soils, fertilizers and irrigation water in Shandong were all at the safety levels.

Key words: Heavy metals, Exogenous source, Tobacco field soil, Irrigation water, Fertilizer, Shandong Province