

## 农艺与调制

## 铅、镉在典型植烟土壤中的形态分布及转化趋势研究

杨欣<sup>1</sup>, 陈江华<sup>2</sup>, 张艳玲<sup>1</sup>, 尹启生<sup>1</sup>, 张仕祥<sup>1</sup>

1 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州高新区枫杨街2号 450001;

2 中国烟叶公司, 北京 100055

**摘要:** 以我国主要产烟区4种典型植烟土壤(红壤、水稻土、黄壤、褐土)为试材,采用tisser分级提取法,研究了4种植烟土壤中铅、镉的形态分布及转化趋势。结果表明:未污染土壤中残留态及铁锰氧化物结合态是铅的主要化学形态,分别占土壤中铅总量的30.27%~58.80%和29.41%~53.29%。除褐土外,镉主要以残留态、铁锰氧化物结合态和交换态存在,分别占土壤中镉总量的33.64%~49.59%、22.32%~53.15%和23.94%~37.72%。在污染土壤中,铅主要积累在铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态,其中,红壤和水稻土交换态铅含量较高,占铅总量的25.59%和28.58%。镉主要以交换态存在,占总量的42.20%~61.33%,其次为碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态,分别占总量的11.36%~29.40%和15.10%~27.43%,重金属污染土壤中,交换态镉所占比例高于交换态铅,且不易转化其他形态,镉在土壤中的移动性更强,生物有效性更高。外源铅、镉在水稻土和红壤中的交换态含量更高,移动性和生物有效性更强,而在褐土和黄壤中则相对较低。外源铅、镉进入土壤后的前30d,交换态含量迅速降低,铁锰氧化物结合态和有机结合态含量相应升高,30d后,随着培养时间推移,各形态间的转化趋于平衡,但残留态铅、镉含量未表现出明显的变化趋势。

**关键词:** 铅; 镉; 植烟土壤; 形态转化

doi: 10.3969/j.issn.1004-5708.2010.05.009

中图分类号: S572.061

文献表示吗: A

文章编号: 1004-5708(2010)05-0044-06

## Effects of aging on the fractionation of Lead and Cadmium in tobacco planting soils

YANG Xin<sup>1</sup>, CHEN Jiang-hua<sup>2</sup>, ZHANG Yan-ling<sup>1</sup>, YI Qi-sheng<sup>1</sup>, Zhang Shi-xiang<sup>1</sup>

1 Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China;

2 China National Leaf Tobacco Corporation, Beijing 100055, China

**Abstract:** Distribution and transformation of lead and cadmium chemical forms in Ustic Ferrisols, Hydragric Anthrosols, Perudic Ferrisols and Ustic Luvisols collected from four major tobacco growing regions were investigated. Results showed that in unpolluted soils, the bulk of the Pb distributed between residual (30.27 – 58.80%) and Fe/Mn oxides bound fractions (29.41 – 53.29%). Most Cd was associated with residual (33.64% – 49.59%), Fe/Mn oxides bound (22.32 – 53.15%), and exchangeable fractions (23.94% – 37.72%) except in Ustic Luvisols. In contaminated soils, the majority of Pb was contained in Fe/Mn oxides bound and carbonate bound fractions. The proportion of Cd presented as exchangeable fractions (42.20 – 61.33%) was higher than that of Pb (3.65 – 28.58%), which means Cd had higher potential of downward leaching, runoff transport and bio-availability. The concentration of spiked Pb and Cd which was found in exchangeable fraction was higher in Ustic Ferrisols and Hydragric Anthrosols than in Perudic Ferrisols and Ustic Luvisols. The proportions of heavy metals associated with the most weakly bound fraction (exchangeable) tended to decrease markedly within the first month, with corresponding increases in more strongly binding fractions (Fe/Mn oxides bound and organic bound) during incubation, but the residual form shows no trends in distribution pattern.

**Key words:** Pb; Cd; tobacco planting soil; aging

作者简介: 杨欣,男,在读硕士研究生,研究方向为烟草农业, E-mail: nongdayangxin@163.com

基金项目: 郑州烟草研究院科技项目资助(112008CZ0310)

收稿日期: 2009-12-08

土壤是烟叶重金属的主要来源,最近研究发现,我国农田土壤重金属污染呈加重趋势,我国植烟土壤存在不同程度重金属污染<sup>[1-3]</sup>,有可能会使烟叶部分重金属含量偏高,从而影响烟叶安全性。对我国烟叶重金属含量的调查发现,铅、镉可能是我国烟叶中的主要重金属元素<sup>[4]</sup>,研究我国植烟土壤中铅、镉的迁移转运规律对控制烟叶重金属含量有重要意义。重金属在土壤中的移动性和生物有效性不仅与其总量有关,更大程度上取决于它们的化学形态,不同的化学形态有可能表现出不同的移动性和生物毒性<sup>[5]</sup>,研究重金属在土壤中的化学形态有助于了解重金属在土壤中的分散富集过程和迁移转化规律。而我国烟区分布广泛,土壤类型多样,覆盖我国主要烟区典型植烟土壤的重金属

形态研究还未见报道,有关重金属在土壤中的形态分布随时间变化的研究还较少。本研究选取我国主要烟区4种代表性植烟土壤,研究铅、镉在不同类型土壤中的存在形态及外源铅、镉形态转化趋势,以期阐明植烟土壤中重金属的迁移转化规律,为实现我国烟草及烟草制品中重金属的有效控制提供理论和数据参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试植烟土壤为褐土、水稻土、红壤和黄壤耕层土壤,分别采自河南许昌,福建龙岩,云南文山和贵州遵义。采集后的土壤样品经风干并过20目尼龙筛后,密封备用。供试土壤基本性质见表1。

表1 供试土壤基本性质

土壤类型	pH	有机质/ (g·kg <sup>-1</sup> )	CaCO <sub>3</sub> / (g·kg <sup>-1</sup> )	粘粒含量/ (g·kg <sup>-1</sup> )	Pb/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Cd/ (mg·kg <sup>-1</sup> )
水稻土	5.18	24.75	0.63	260.51	40.76	0.26
红壤	5.31	32.87	2.44	576.43	27.61	0.25
黄壤	6.06	37.56	2.48	613.44	35.76	1.45
褐土	7.91	11.42	22.71	273.75	17.01	0.22

### 1.2 试验方法

每种类型土壤设添加镉10 mg/kg、添加铅500 mg/kg 2个处理,各处理重复3次。具体试验方法为:风干后土样过10目筛,分装于塑料杯中,每杯装土200 g。重金属Pb[Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,分析纯]、Cd[Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,分析纯]以溶液形式浇施土壤上,均匀混合,室温下放置,培养期间定期加入适量去离子水,以保持土壤湿度与大田土壤接近。分别在1 d、3 d、7 d、14 d、28 d和60 d取样,按照tisser定义的分级提取法<sup>[8]</sup>获得各个形态:交换态,碳酸盐结合态,铁锰氧化物结合态,有机结合态和残留态。利用原子吸收分光光度法测定各形态重金属。

### 1.3 分析方法与数据处理

铅、镉浓度用原子吸收分光光度计测定。用Microsoft Excel、SPSS13.0进行数据处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 试验前原土壤中铅、镉的形态分配

由表2和图1可知,试验前原土壤中的铅主要以残留态和铁锰氧化物结合态存在,除褐土外,其他3种土壤中两者比例之和均超过80%,碳酸盐结合态、交换态和有机结合态铅所占比例相对较小,尤其是交换

态铅,其所占比例低于1%。镉在土壤中的分配与铅不同,镉主要为残留态、铁锰氧化物结合态和交换态,其中交换态镉所占的比例明显高于铅,除褐土外,交换态镉所占比例均超过了20%(图2),碳酸盐结合态及有机结合态镉所占比例较低,两者之和低于10%。上述铅、镉各形态在土壤中的分布差异主要与两元素的性质有关<sup>[9]</sup>。由表1还可发现,水稻土和红壤中交换态铅、镉所占的比例高于黄壤和褐土,这主要与土壤间的pH差异有关<sup>[10]</sup>,随着土壤pH升高,土壤对重金属的吸附能力增强,交换态含量降低。

### 2.2 添加外源铅、镉后供试土壤铅、镉的形态分配

表3为添加外源铅、镉老化2个月后供试土壤中 外源铅、镉的形态分配表,外源铅、镉各形态所占比例由污染土样中铅、镉各形态减去原土各形态获得。由表3及图3、图4可知,外源铅在土壤中主要以铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态及交换态存在,有机结合态和残留态铅所占比例相对较小。而外源镉在土壤中主要以交换态存在,其所占比例在4种土壤中平均达到了54.27%,其次为铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态和有机结合态,外源镉在残留态中所占比例最低,只有1%左右。比较两元素形态分布可知,外源镉进入土壤后主要以交换态存在,其所占比例远高于原状土,残留

态所占比例则远低于原状土,这与前人的研究结果一致。在褐土、红壤、水稻土和黄壤中,交换态镉所占比例分别是交换态铅的13.20、2.32、2.14和7.77倍。由表3还可发现,不同土壤中外源铅、镉的形态分布差异也较大,通过方差分析表明,水稻土和红壤中交换态铅、镉的含量显著高于褐土和黄壤,这与试验前原土壤

中本底铅、镉的形态分配相似。一般认为,交换态重金属是植物吸收利用的主要形态<sup>[11-12]</sup>。因此在同等污染条件下,铅、镉在水稻土和红壤移动性及生物有效性更高,烟叶生产中应更加关注水稻土和红壤中铅、镉的污染问题。

表2 试验前原土壤中铅、镉的各形态含量

土壤类型	含量/(mg/kg)					
	交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残留态	
铅 Pb	黄壤	0.10	0.34	20.50	5.77	11.05
	红壤	0.18	0.79	11.79	2.40	13.45
	褐土	0.09	0.33	5.78	4.08	4.74
	水稻土	0.30	2.17	13.46	2.10	25.73
镉 Cd	黄壤	0.37	0.03	0.34	0.03	0.76
	红壤	0.09	0.02	0.10	0.01	0.11
	褐土	未检出	0.02	0.13	0.01	0.10
	水稻土	0.13	0.01	0.08	0.01	0.12

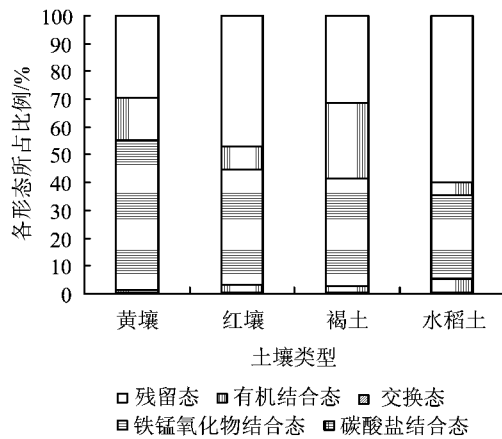


图1 试验前原土壤中铅各形态所占比例

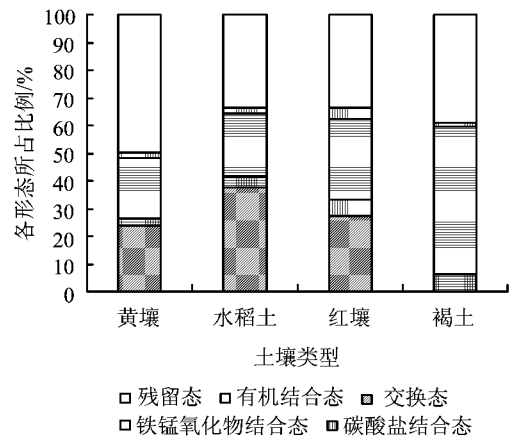


图2 试验前原土壤中镉各形态所占比例

表3 污染土壤中铅、镉的形态分配

土壤类型	含量/(mg/kg)					
	交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残留态	
铅 Pb	黄壤	26.96b	94.66b	276.85a	74.42a	23.02b
	褐土	19.55b	260.52a	183.06b	43.84b	28.35b
	红壤	130.40a	111.73b	196.27b	44.82b	26.28b
	水稻土	150.57a	126.63b	177.45b	27.80c	44.44a
镉 Cd	黄壤	4.56b	1.69b	2.65a	0.66a	0.11a
	褐土	4.82b	2.94a	1.51b	0.65a	0.09a
	红壤	5.64a	1.06c	1.84b	0.72a	0.06b
	水稻土	5.79a	1.40b	1.46b	0.73a	0.06b

注:小写字母不同表示处理间差异达到5%显著水平。

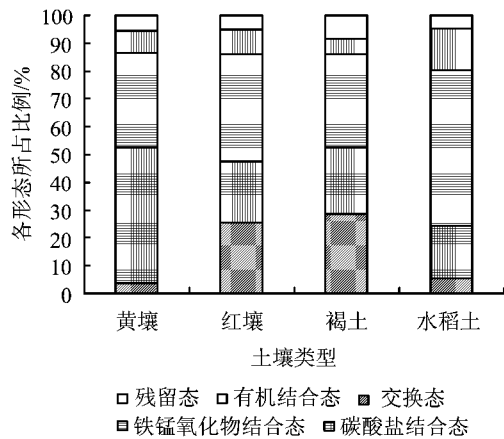


图 3 外源铅各形态所占比例

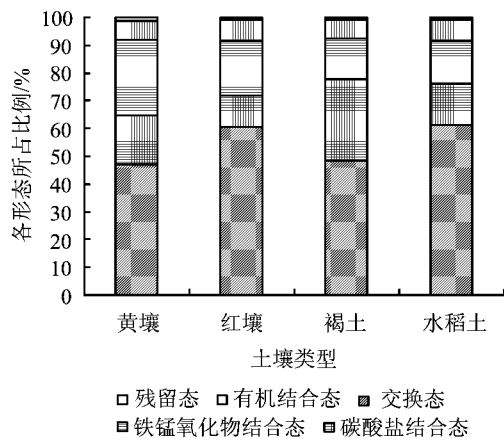


图 4 外源镉各形态所占比例

### 2.3 铅、镉各形态在 4 种植烟土壤中随时间变化趋势

由图 5 可见,外源铅、镉加入土壤后,随着培养时间的推移,污染土壤中铅、镉在各形态的分配上出现明显变化,两元素呈现出不同的转化趋势。

外源铅加入 1 d 后(图 5),在红壤、水稻土、褐土和黄壤中,交换态铅在 4 种土壤中所占的比例分别为 36.78%、37.96%、6.14%和 10.19%,随着加入后时间的延长,交换态含量逐渐下降,铁锰氧化物结合和有机结合态含量不断上升,外源铅加入 30 d 后,变化趋势趋于稳定,加入后 60 d,在红壤和水稻土中,交换态铅所占比例下降到 24.30%和 26.90%,在褐土和黄壤中分别下降了 46.27%和 52.13%,这种降低主要是由于交换态铅通过吸附、络合、矿化转化成其它形态造成的<sup>[13-15]</sup>。土壤间的差异则主要与土壤的性质尤其是土壤碳酸盐含量等因素有关,本试验考察的 4 种土壤中,褐土的碳酸盐含量最高,其碳酸盐结合态铅含量也最高,而且其含量未发生变化,碳酸盐结合态铅所占比例维持在 45%左右,而其他 3 种土壤中,碳酸盐结合态含量均出现一定幅度下降,其占土壤铅总量的比例下降了 35%左右。除褐土外,铁锰氧化物结合态含量在其他 3 种土壤中均呈上升趋势,尤以黄壤增加最为明显,其所占比例从最初的 44.05%增至 54.70%,其含量远高于其他 3 种土壤。外源铅加入后,残留态铅所占比例变化不大,含量维持在 6%至 10%之间。

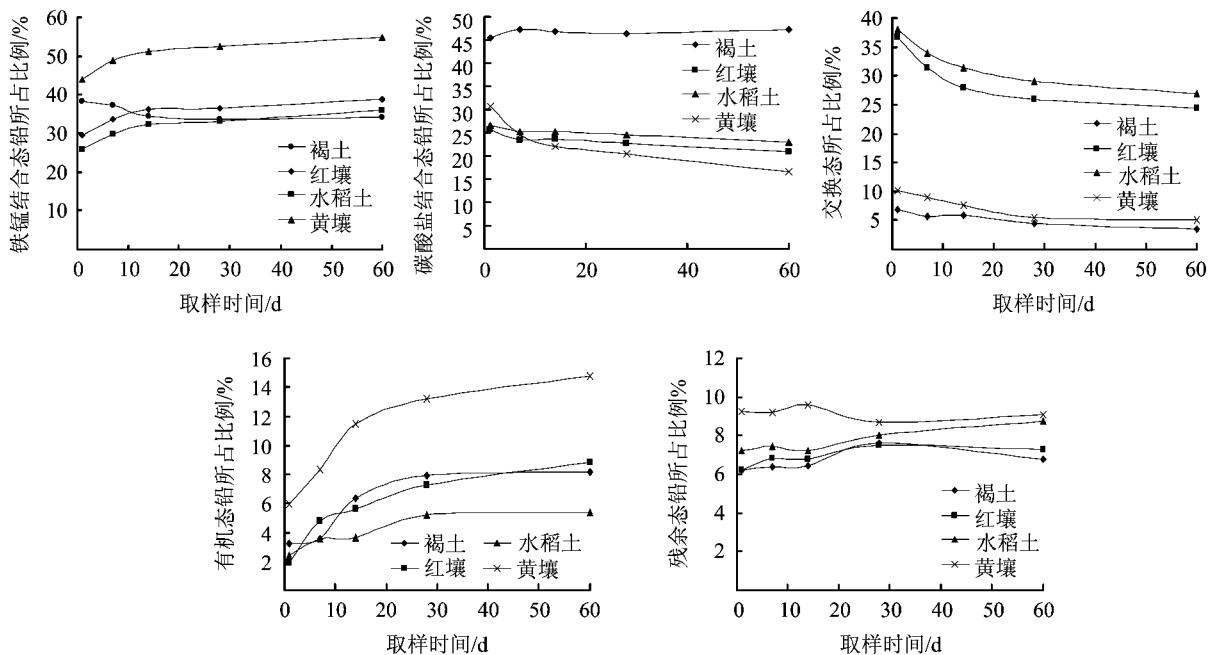


图 5 铅在 4 种植烟土壤中的形态转化趋势

由图6可知,外源镉加入1 d后,红壤和水稻土中交换态镉占到土壤镉总量的82.49%和82.81%,在褐土和黄壤中达到了66.35%和61.97%,随加入后时间的延长,交换态镉含量呈下降趋势,但即使加入后第60d交换态镉在红壤、水稻土、褐土和黄壤中的比例仍高达59.36%、63.74%、47.09%和44.16%。随平衡时间的增加,褐土中碳酸盐结合态镉所占比例由22.80%增至28.88%,而其他3种土壤中碳酸盐结合态镉含量未表现出明显变化。铁锰氧化物结合态镉和有机结合态镉含量均呈明显上升趋势,尤以1~14 d内上升最为剧烈,随后增速逐渐变缓,趋近平衡。残留态镉含量随时间推移未表现出明显的上升或下降趋势。镉在土壤中的形态转化趋势与铅相似。由此可见,外源铅、镉进入土壤后,稳定性较差的交换态是其

最初存在的重要形态,随后逐渐向稳定性强的铁锰氧化物结合态和有机结合态转化,并趋近平衡,但残留态铅、镉含量未表现出明显的变化趋势,这与现有的研究结果一致<sup>[16-18]</sup>。这意味着,铅、镉进入土壤后,尽管其移动性逐渐减弱,生物有效性不断降低,但绝大部分外源重金属仍主要以交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态等非残留态存在,其潜在生物有效性仍维持在相对较高水平,土壤中外源铅、镉对烟叶生产的危害具有长期性和潜在性的特点。比较图5和图6还可发现,铅、镉在土壤中的转化趋势存在着明显差异,在褐土、红壤、水稻土和黄壤中,只有27.92%、26.78%、28.90%、27.96%的交换态镉转化为其他形态,而交换态铅的转化率为46.27%、33.31%、28.25%、52.13%,与铅相比,交换态镉不易向其他稳定形态转化。

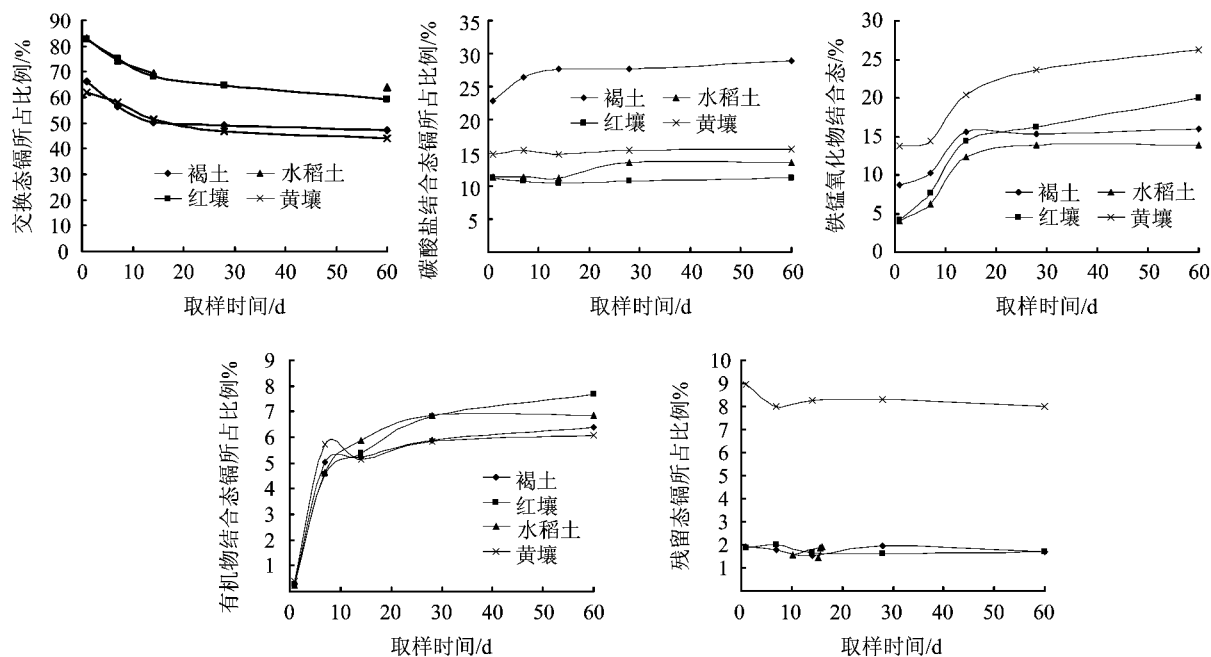


图6 镉在4种植烟土壤中的形态转化趋势

### 3 结论

(1) 试验前原土中残留态及铁锰氧化物结合态是铅的主要化学形态,除褐土外,镉主要以残留态、铁锰氧化物结合态存在。而污染土中,在供试时间内外源铅、镉主要积累在交换态、铁锰氧化物结合态及碳酸盐结合态,只有很小一部分外源重金属进入残留态。

(2) 外源铅、镉在水稻土和红壤中的交换态含量更高,移动性和生物有效性更强,而在褐土和黄壤中则相对较低,烟叶生产中应更加关注水稻土和红壤中铅、镉

的污染控制。

(3) 在本研究条件下,重金属铅、镉“污染”的植烟土壤中,交换态镉所占比例高于交换态铅,且不易转化其他形态,镉在土壤中的移动性更强,生物有效性更高,烟叶更易受到镉污染。

(4) 在本研究的试验条件下,外源铅、镉进入土壤后,移动性强、稳定性差的交换态含量逐渐降低,稳定性较强的铁锰氧化物结合态和有机结合态含量相应升高,但残留态铅、镉含量未表现出明显的变化趋势,随着时间推移,各形态间的转化趋于平衡。

参考文献

[1] 李毅君,牛柱峰,杜永利,等.五莲植烟土壤及烟叶中重金属、农药残留状况研究[J].中国烟草科学,2006(1): 26-28.

[2] 王树会.云南烟区主要植烟土壤环境质量调查与评价[J].农业环境科学学报,2006,25: 579-581.

[3] 李义强,李成富,许立峰,等.我国部分烟叶产区土壤和烟叶重金属现状及相关性研究[C]//中国烟草学会 2006 年学术年会论文集.

[4] 张艳玲,尹启生,周汉平,等.中国烟叶铅、镉、砷的含量及分布特征[J].烟草科技,2006,36(11): 49-57.

[5] 李宗利,薛澄泽.污灌土中铅、镉形态的研究[J].农业环境保护,1994,13(4): 152-157.

[6] Wang Zhongwen, Shan Xiaoquan, Zhang Shuzhen. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils[J]. Chemosphere, 2002(46): 1163-1171.

[7] Abollino O, Aceto M, Malandrino M. Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment[J]. Chemosphere,2002(49): 545-557.

[8] Tessie A. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004: 1-18.

[9] 林青,徐绍辉.土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展[J].土壤,2008,40(5): 706-711.

[10] 杨忠芳,陈岳龙,郭莉,等.土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究[J].地学前缘,2005(12): 252-260.

[11] Lu Anxiang. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils[J]. Geoderma, 2005: 225-234.

[12] Chen Su, Zhou Qixing, Sun Tieheng. Speciation of Cadmium, Lead in Soils as Affected by Metal Loading Quantity and Aging Time[J]. Bull Environ Contam Toxicol,2007,79: 184-187.

[13] 莫争,王春霞.重金属铅、镉在土壤中的形态分布和转化[J].农业环境保护,2002,21(9): 9-12.

[14] Rajaie M, Karimian N, Maftoun M, et al. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time [J]. Geoderma, 2006(136): 533-541.

[15] Jalali M, Khanlari Z V. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran[J]. Geoderma,2008 (143) 26-40.

[16] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, et al. Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment[J]. Chemosphere,2002 (49): 545-557.

[17] Tang XiangYu, Zhu YongGuan, Cui Yan-Shan. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China[J]. Environment International,2006 (32): 682-689.

[18] Lena Q Ma, Angela L. Choate. Effects of Incubation and Phosphate Rock on Lead Extractability and Speciation in Contaminated Soils [J]. Journal of Enviromental quality, 1997 (26): 801-806.

《烟草科技》2010 年第 9 期目次

·烟草工艺	袁庆钊,黄宪忠,张优茂,等
烟叶在高温湿度环境中平衡含水率的数学模型	云南不同品种和产区烤烟烟碱含量的差异
郑松锦,李 斌,王宏生	吴玉萍,邓建华,文大荣,等
基于雾化技术的三醋酸甘油酯自动喷雾系统的设计与实现	烟草中有机磷农药残留的 GC/MS 快速分析
陈燕东,孟志强,张 恒,等	石 杰,杨 静,刘惠民,等
·设备与仪器	冷原子吸收光谱法测定卷烟主流烟气中的汞
SPC 的 3σ 原理在叶丝干燥出口含水率监测中的应用	庞永强,陈再根,陈 欢,等
刘穗君,张新锋,王玉建	·烟草农学
YB55A 盒外透明纸包装机彩膜包装装置的设计与应用	白肋烟香气物质含量的遗传分析
胡国胜	程君奇,章新军,毕庆文,等
滤棒储存输送系统的改造	上部叶采收方式对烤烟理化和经济性状的影响
陈国栋	高卫锴,史宏志,刘国顺,等
·信息技术	·病虫害防治
烟草行业国际标准投票系统的设计与应用	烤烟品种 K326 抗 PVY <sup>N</sup> 突变株 SN02 的筛选及其抗病生理
马 永,向兰康,胡启秀,等	生化特性
·烟草化学	杨丽萍,吴元华,赵秀香
龙涎香类化合物中基团的空间可接近性与其香气的关系	27.12% 碱式硫酸铜 SC 防治烟草气候性斑点病的田间
胡永华,徐迎波,王程辉,等	药效试验
不同 pH 下柠檬酸钾热裂解产物分析	王新生,王贵斌,卢惠芝,等