

傅成诚, 张 建. 不同剂量尿素、硫酸铵处理对土壤 Pb、Zn、Cd 形态分布的影响[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(6): 263–269.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.06.068

不同剂量尿素、硫酸铵处理对土壤 Pb、Zn、Cd 形态分布的影响

傅成诚¹, 张 建²

(1. 贵州省环境监测中心站, 贵州贵阳 550081; 2. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室, 贵州贵阳 550025)

摘要:以埭土为研究对象, 对不同剂量尿素、硫酸铵施入后土壤重金属 Pb、Zn、Cd 形态分布随时间的变化规律进行研究。结果表明, Pb 污染土壤 pH 值逐渐降低, 28 d 后达到稳定, 土壤 pH 值由原土样的 7.87 降至 7.15 左右; Zn 污染土壤 pH 值先降低后升高, 在 28 d 时降为最低, pH 值为 7.22; Cd 污染土壤 pH 值逐渐降低, 42 d 后达到稳定。交换态 Pb、Cd 所占比例先降后升, 而 Zn 先升后降, 且交换态 Pb 所占比例与土壤 pH 值呈显著负相关。碳酸盐结合态 Pb、Zn、Cd 与土壤 pH 值呈明显正相关, 且 Cd 呈先降后升的趋势。铁锰氧化物结合态 Cd 与土壤 pH 值呈显著负相关, 而 Pb、Zn 与土壤 pH 值无明显关系, 其中 Zn、Cd 均先降后升。有机结合态 Pb、Zn、Cd 所占比例在 35 d 内均与土壤 pH 值呈正相关, 35 d 后比例骤然增加, 且其变化与土壤 pH 值无显著关系。残渣态 Pb、Zn、Cd 均先升后降, 且与土壤 pH 值无明显关系。尿素及硫酸铵施入重金属污染埭土后, 短期内约 28 d 对土壤 Pb、Zn、Cd 起钝化作用, Pb、Zn、Cd 最高钝化量分别为各自总量的 11.82%、11.44%、50.00% 以上。

关键词:埭土; 尿素; 硫酸铵; 重金属; 形态; pH 值

中图分类号: S156 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)06-0263-06

土壤重金属污染会对农作物和农产品产生危害, 使其品质下降。为了提高农产品质量和产量, 要施用氮肥、磷肥、钾肥, 以保证农作物正常生长的营养所需。关于氮磷钾肥施入后土壤重金属形态分布及有效性的研究较多^[1-3]。如施用硫酸铵、硝酸铵、尿素能增加土壤中水溶性和交换性的 Mn、Zn、Cd 的含量, 且以硫酸铵的促进作用最大^[4]。冬小麦幼苗经 Pb、Zn 处理后, 叶和根的生长明显受到抑制, 营养液中的其他重金属离子 Cd、Ni、Cr、Cu 对其也有不同程度的抑制作用, 而施用氮肥能减轻以上重金属离子产生的毒性抑制作用, 且随着施氮水平的提高, 毒性抑制作用降低^[5]。氮肥能促进植物吸收 Cd, 增加土壤 Cd 活性, 但氮肥种类不同, 作用程度不同, 硫酸铵使土壤变酸的强度高于硝酸铵, 与增强土壤 Cd 活性顺序一致^[6]。氮肥能促进莴苣对 Cd 的吸收, 但对 Cd 在莴苣体内的分布影响不显著^[7]。土壤对重金属的吸附受土壤溶液中阴离子的影响, 在重金属污染土壤中施加各种氮肥, 必将引入阴离子, 阴离子的进入增加了土壤中重金属的溶出率, 导致植物吸收作用增强^[8]。添加尿素能显著降低土壤水溶态 Cu、Cr、Ni 的比例, 但增加了它们的铁锰氧化物结合态比例^[9]。氮肥主要通过硝态氮、铵态氮的根际碱化和酸化效应来改变土壤 pH 值, 进而影响重金属的活性^[10]。

重金属在土壤中的溶解度和迁移性受到土壤 pH 值、Eh、

CEC、质地、有机质等的影响, 本质是影响土壤中重金属的化学形态, 即土壤中重金属的缔合形式, 当土壤中施入氮、磷、钾肥时, 会使土壤这些性质发生改变, 从而使土壤中重金属存在形态发生改变, 进而影响元素的迁移性^[11]。施入土壤的氮肥形态不同对土壤 pH 值变化的影响程度不同, 对土壤中重金属的溶解度、土壤重金属的吸附量以及重金属形态变化的影响也存在差异。由于不同形态氮肥在土壤中的转化过程不同, 因而对土壤酸化程度影响也不同。因此, 通过试验探明尿素、硫酸铵施入的条件下, 土壤 pH 值和重金属形态分布随时间的变化特征, 研究化肥施入后土壤重金属的各种形态的变化规律, 确定氮肥施入土壤后, 对土壤重金属形态分布的影响程度, 以及最佳施氮水平, 为降低不同程度重金属污染农田的生态风险提供施肥方案, 对土壤改良措施具有理论和实践意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

供试土壤为埭土, 采自西安市东郊白鹿原, 采样深度为地表以下 5~20 cm^[12]。土壤采集后置于室内通风晾干, 去除碎石、植物残根等, 用木棍碾碎, 过 20 目尼龙筛备用。

1.2 重金属污染土壤制备

分别取制备好的土样 10 kg, 置于 3 只塑料大桶内。按顺序分别加入分析纯化学试剂, 使土壤中含量分别达到氯化镉 15 mg/kg、硫酸锌 5 000 mg/kg、硫酸铅 5 000 mg/kg。加入去离子水后搅匀静置 2 个月(大量研究证明外源重金属污染物进入土壤 40 d 后可达到动态稳定), 其间适时加水搅拌, 使土样含水率与田间土壤含水率接近。

1.3 试验设计

分别称取镉污染土样 1 kg(干质量)装入 6 只塑料小桶

收稿日期: 2016-07-20

基金项目: 贵州省优秀科技教育人才省长专项基金(编号: 201115)。

作者简介: 傅成诚(1985—), 男, 贵州毕节人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境化学。E-mail: 1295102780@qq.com。

通信作者: 张 建, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境地球化学。

E-mail: jzhanggzdxhjkx@163.com。

内,并于其中 3 只小桶内按剂量高低加入适量尿素,另外 3 只小桶内加入适量硫酸铵,土样中加入尿素、硫酸铵浓度见表 1。其中,低剂量对应土壤含氮量为 100 mg/kg,中剂量对应土壤含氮量为 200 mg/kg,高剂量对应土壤含氮量为 400 mg/kg。自加入尿素、硫酸铵当日起,每隔 7 d 取土 50 g (干质量),连续取样 7 次,每次取样后风干磨碎,测定同批次土样的 pH 值和 Cd 各形态的含量。Pb、Zn 污染土样施氮试验与 Cd 污染土样步骤相同。

表 1 土样中加入尿素、硫酸铵剂量

施肥种类	剂量 (mg/kg)		
	低剂量	中剂量	高剂量
尿素	214.3	428.6	857.1
硫酸铵	485.7	971.4	1 942.9
施氮水平	100.0	200.0	400.0

1.4 测定方法

土壤重金属总量及各形态重金属 Pb、Zn、Cd 含量测定方法依据国家标准 (GB/T 17141—1997)^[13],形态提取试验方法为改进后的 Tessier 法^[14]。重金属含量分析仪器为 AA800 型原子吸收光谱仪 (美国 PE 公司)。

2 结果与分析

2.1 不同剂量重金属污染土壤 pH 值变化

2.1.1 Pb 污染土壤 pH 值的变化 由图 1 可见,随施入后时间的延长,Pb 污染土壤 pH 值呈逐渐降低的趋势,在 28 d 后基本稳定,达到动态平衡,pH 值由 7.87 降至 7.15 左右。在施入 42 d 内,随尿素施入剂量的增高,土壤 pH 值降低幅度减小,相反,不同剂量硫酸铵施入土壤 pH 值下降幅度相对较小,在施入 14 d 后土壤 pH 值分别下降了 0.58、0.60、0.58。施入后 42 d 内,尿素引起土壤 pH 值下降的幅度比硫酸铵引起的幅度小,与 Eriksson 等的研究结果^[6]一致。尿素及硫酸铵引起土壤 pH 值下降原因可能是可溶性 Pb 盐注入后能使土壤 pH 值下降,其次是尿素及硫酸铵施入后,经水解产生的铵在有氧条件下发生硝化作用,从而使土壤 pH 值显著降低。

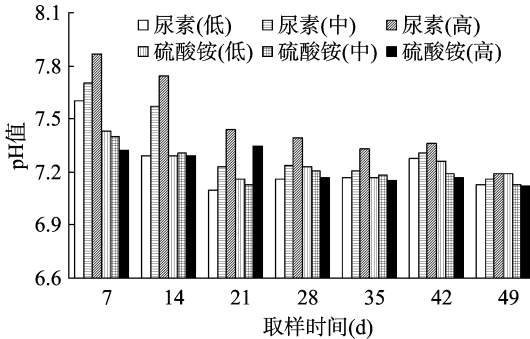


图 1 不同剂量尿素、硫酸铵施入后 Pb 污染土壤 pH 值的变化

2.1.2 Zn 污染土壤 pH 值的变化 由图 2 可见,尿素及硫酸铵施入 Zn 污染土壤后引起土壤 pH 值下降幅度相对较小。土壤 pH 值较原土样均有所下降,但下降幅度与这 2 种氮肥施入剂量的高低无明显关系。随施入时间延长,Zn 污染土壤 pH 值下降幅度均先降后升,施入 28 d 后其 pH 值均降至最低:施入尿素后土壤 pH 值分别降为 7.26、7.25、7.26;施入硫酸铵后 pH 值分别为 7.22、7.22、7.21。此后逐渐升高,在施入

49 d 后土壤 pH 值与施入 7 d 后几乎相等。2 种氮肥施入引起 Zn 污染土壤 pH 值下降机制与引起 Pb 污染土壤下降的机制相同。而土壤 pH 值在施入 35 d 后升高原因可能是在 Zn 污染土壤中,铵态氮转变为硝态氮后,硝态氮又转变为分子态氮或氮氧化合物挥发至空气中,从而使土壤 pH 值有所升高。

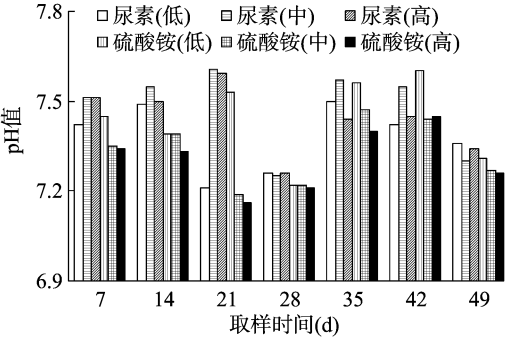


图 2 不同剂量尿素、硫酸铵施入后 Zn 污染土壤 pH 值的变化

2.1.3 Cd 污染土壤 pH 值的变化 由图 3 可见,尿素及硫酸铵的施入可以使 Cd 污染土壤 pH 值下降,但在施入后 14 d 内出现了 Cd 污染土壤 pH 值比原土样高的现象,由于 Cd 污染能使土壤 pH 值上升,而这 2 种氮肥施入后短期内水解量较小,虽使土壤 pH 值下降,但因降幅过小而使 Cd 污染土壤 pH 值仍高于原土样 pH 值。2 种氮肥施入后土壤 pH 值随时间推移均先降后升,施入尿素后土壤 pH 值变化与尿素施入剂量无关,低剂量、中剂量及高剂量施入 49 d 后较原土样 pH 值分别下降了 0.37、0.47、0.42。而 Cd 污染土壤 pH 值下降幅度与硫酸铵施入剂量高低成正比,低剂量、中剂量、高剂量施入 49 d 后较原土样 pH 值分别下降了 0.26、0.39、0.49。2 种氮肥施入引起 Cd 污染土壤 pH 值下降机制与其引起 Zn 污染土壤 pH 值下降的机制相同。

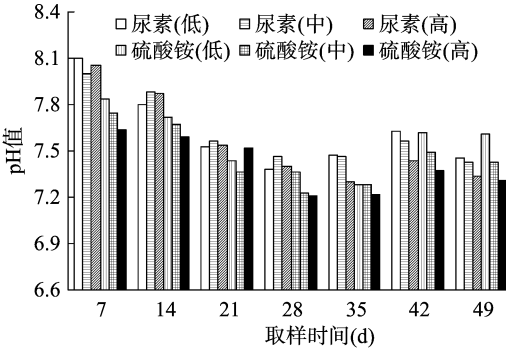


图 3 不同剂量尿素、硫酸铵施入后 Cd 污染土壤 pH 值的变化

2.2 土壤中 Pb 形态分布的变化

污染土壤中交换态 Pb 在 2 种化肥施入前后所占比例均非常小。Tu 等认为尿素 200 mg N/kg 显著降低了土壤中 Pb 交换态的含量^[15],本研究结果与之相似。从图 4 - A 可以看出,不同剂量尿素及硫酸铵施入后,先使土壤中交换态 Pb 所占比例骤降,随时间延长其比例逐渐升高,并在 21 d 后开始超过空白样,49 d 后除高剂量尿素施入土样外,其他样品交换态比例均超过空白样,均达 7% 左右,较空白样增加了约 0.6 百分点。其中,交换态比例增加量与尿素施入量成反比,在 7~49 d 内,低剂量尿素施入后,其比例由 4.85% 逐渐增至 7.29%,中剂量施入后由 3.71% 增至 6.75%,高剂量施入后

由 3.15% 增至 5.87%。而硫酸铵施入较尿素施入后交换态 Pb 所占比例升高幅度更大, 随时间推移, 高剂量硫酸铵施入后交换态 Pb 所占比例快速升高, 由施入 7 d 后的 3.51% 增至 7.76%, 而中、低剂量施入后升高幅度相近, 49 d 后分别为 6.84%、6.63%。对比土壤 pH 值变化可看出, Pb 污染土壤中, 土样 pH 值与可溶态 Pb 所占比例呈显著负相关, 土壤酸度越大, 土壤中可溶态 Pb 所占比例越大。

土壤中碳酸盐结合态 Pb 含量会发生变化, 从图 4-B 可以看出, 其变化幅度与施入化肥剂量无明显关系。结合土壤 pH 值变化可以看出, 土壤中碳酸盐结合态 Pb 与其 pH 值呈显著正相关, 不同剂量硫酸铵施入后, 所占比例均小于空白样; 而尿素施入后, 尤其是中剂量尿素施入后能使其百分比高于其空白样, 且在 14、49 d 时达到最高, 分别比空白样高出了 11.23%、11.50 百分点。

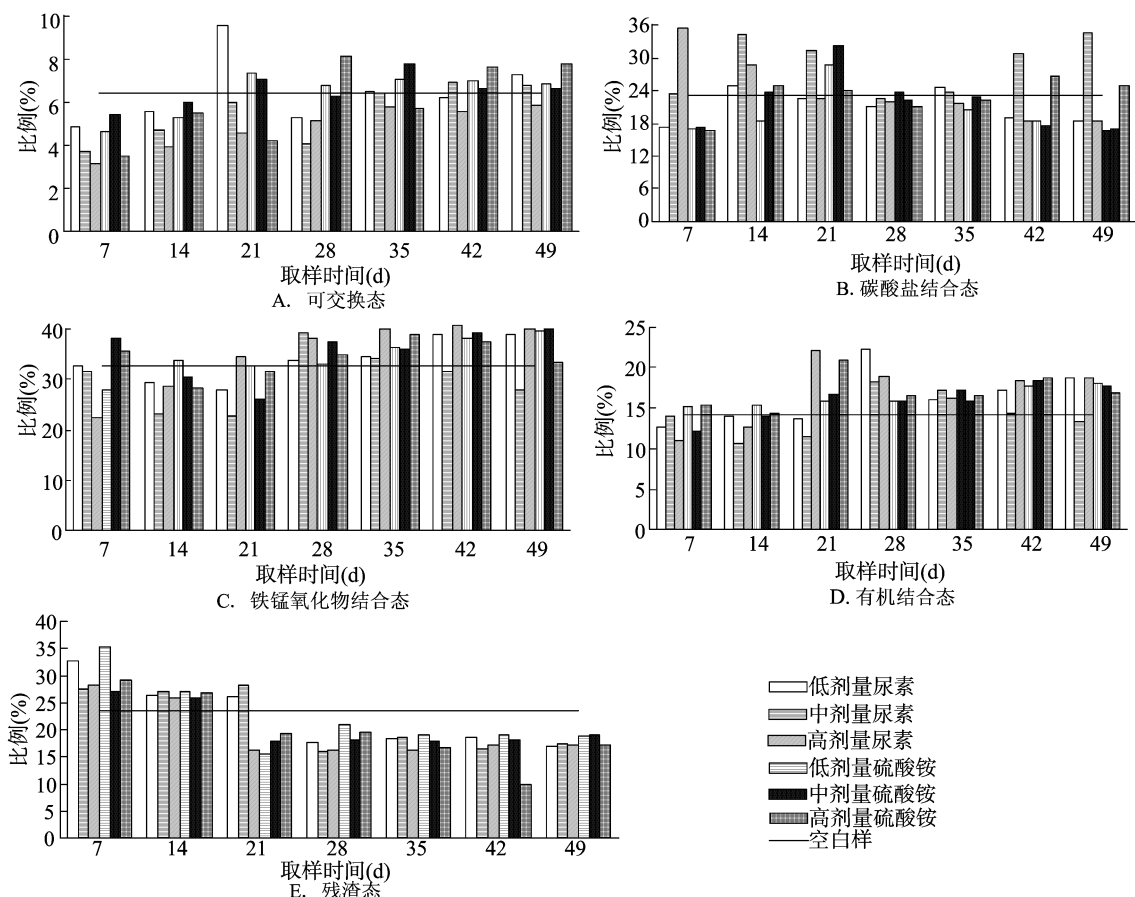
从图 4-C 可以看出, 硫酸铵施入后土壤中铁锰氧化物结合态 Pb 所占百分比均大于尿素施入后引起的变化, 但变化幅度与 2 种氮肥施入剂量无明显关系。随时间延长, 铁锰氧化物结合态所占比例均逐渐上升, 且在 42 d 后基本达到平衡, 平衡后除中剂量尿素施入后使铁锰氧化物结合态 Pb 所占比例低于空白样外, 其他均有升高, 低剂量、高剂量尿素及低剂量、中剂量硫酸铵施入后铁锰氧化物结合态所占比例均在 39% 左右, 比空白样高 7 百分点。

从图 4-D 可以看出, 土壤中有机结合态 Pb 含量也会发

生变化, 但变化幅度较小, 且与施入氮肥的种类及剂量没有明显关系。高剂量尿素及硫酸铵施入 21 d 后, 土壤有机结合态 Pb 所占百分比达最大, 分别比空白样高 7.92%、5.77 百分点; 低剂量尿素施入 28 d 后有机结合态 Pb 所占比例达最大, 比空白样高 8.01 百分点。总体来看, 氮肥施入 42 d 后土壤有机结合态 Pb 含量达到稳定, 此时中剂量尿素施入后该态 Pb 比例较空白样约低 1 百分点, 而其他种类及剂量氮肥处理后土壤有机结合态 Pb 比例均达到 18% 左右, 高出空白样约 4 百分点。

从图 4-E 可以看出, 同剂量尿素及硫酸铵施入后, 土壤中残渣态 Pb 所占比例先增后减。2 种氮肥施入 14 d 内残渣态 Pb 所占百分比均高于空白样, 其中低剂量硫酸铵施入 7 d 后使该态所占比例达 35.33%。施入化肥 21 d 后除低剂量、中剂量尿素处理外, 其他处理土壤中残渣态 Pb 均低于空白样。施入化肥 28 d 后残渣态含量达到动态平衡, 此时所占百分比均在 17% 左右, 较空白样约低 6 百分点。同时, 氮肥处理后土壤中残渣态 Pb 所占比例变化与施入氮肥的种类及剂量没有明显关系。

总体来看, 尿素及硫酸铵的施入在短期内对土壤中重金属 Pb 存在较明显的钝化作用。其中低剂量 100 mg N/kg 硫酸铵施入后钝化作用明显, 最高可钝化土壤 Pb 总含量的 11.82%。可认为适量施入硫酸铵后短期内对改善重金属 Pb 污染土壤的生态风险将起到积极作用。



空白样为没有施入化肥的重金属污染样品。图5、图6同

图4 不同剂量尿素及硫酸铵施入后重金属 Pb 不同形态变化

2.3 土壤中 Zn 形态分布的变化

从图 5-A 可以看出,交换态 Zn 在 2 种化肥施入前后所占比例均非常小,均未超过 4%。与 Tu 等的结论^[15]不同,尿素及硫酸铵施入后土壤中交换态 Zn 没有出现显著降低的趋势。结合土壤 pH 值,交换态 Zn 所占比例与 2 种氮肥施入剂量的高低没有显著相关关系,但与土壤 pH 值呈一定负相关。其中,不同剂量尿素施入后,土壤中交换态 Zn 所占比例与空白样接近,低剂量、中剂量、高剂量施入 49 d 后所占比例分别为 1.24%、1.42%、1.22%。而不同剂量硫酸铵施入后,土壤中交换态 Zn 所占比例呈先升后降的变化特征,在 42 d 后达到稳定,此时低剂量、中剂量、高剂量施入后交换态 Zn 所占比例分别为 1.53%、1.50%、1.54%。

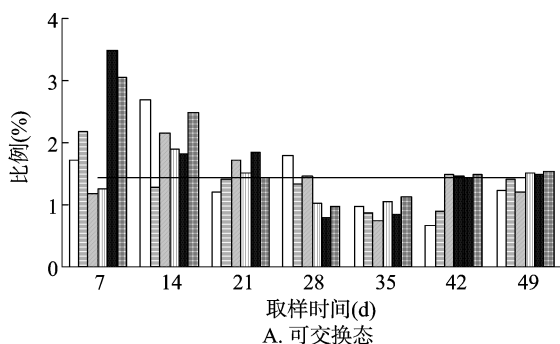
从图 5-B 可以看出,不同剂量尿素及硫酸铵施入后能引起土壤中碳酸盐结合态 Zn 所占比例无规则的变化。低剂量尿素施入后其所占比例与空白样接近,在 14% 左右;而高剂量尿素的施入引起其比例变化幅度最大,在 42 d 时使其升高至 20.78%。相对于尿素,施入硫酸铵后引起土壤中碳酸盐结合态 Zn 比例变化幅度较小。结合土壤 pH 值变化可得出,碳酸盐结合态 Zn 所占比例与土壤 pH 值存在一定正相关。其中,不同剂量氮肥施入后,土壤中碳酸盐结合态 Zn 所占比例均呈先升后降再升趋势,且在施入 49 d 后均达到 15%

左右,较空白样高 1 百分点。

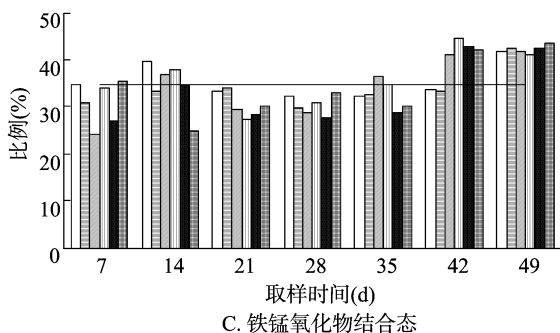
从图 5-C 可以看出,不同剂量尿素及硫酸铵施入后对土壤中铁锰氧化物结合态 Zn 所占比例的影响较小。高剂量尿素施入后 28 d 内能降低铁锰氧化物结合态所占比例,且在 7d 时比例最低,较空白样低 10 百分点。同样高剂量硫酸铵施入后 35 d 内也能引起铁锰氧化物结合态的降低,且在 14 d 时使其低于空白样 10 百分点。施入 2 种氮肥 49 d 后所有土样中铁锰氧化物结合态 Zn 所占比例均达到 42% 左右,较空白样高 7 百分点。结合土壤 pH 值的变化,铁锰氧化物结合态 Zn 所占比例与土壤 pH 值变化无明显相关性。

从图 5-D 可以看出,土壤中有机关结合态 Zn 所占比例的变化均为先降后升趋势,但其变化幅度与施入氮肥的种类及剂量没有明显关系。2 种氮肥施入 35 d 内,土壤中有机关结合态 Zn 所占比例均低于空白样,且百分比随时间迁移变化较小,此时有机关结合态 Zn 所占比例均在 5.8% 左右,比空白样低 1 百分点。42 d 时有机关结合态所占比例迅速上升并高于空白样,49 d 后均达到 9% 左右,较空白样高 2 百分点。

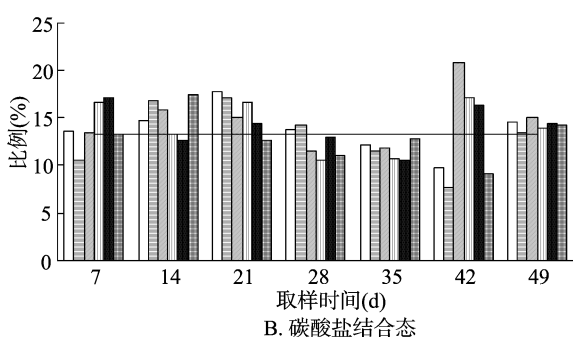
从图 5-E 可以看出,土壤中残渣态 Zn 所占比例呈先增后降的趋势。2 种氮肥施入 42 d 内残渣态 Zn 所占比例变化较小,且均高于空白样,42 d 后该态所占比例低于空白样,49 d 后不同处理条件下残渣态所占比例均骤减至 33% 左右,



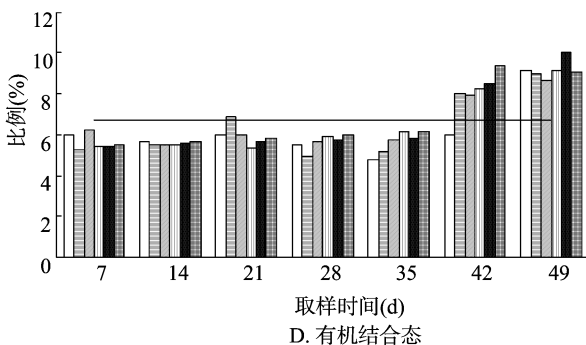
A. 可交换态



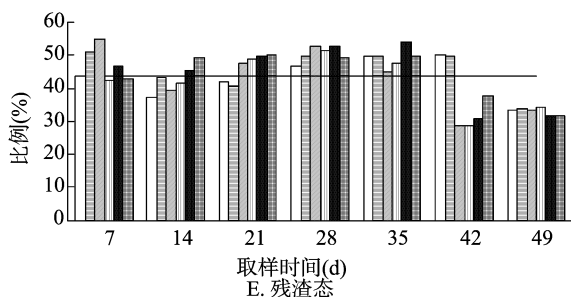
C. 铁锰氧化物结合态



B. 碳酸盐结合态



D. 有机结合态



E. 残渣态



图5 不同剂量尿素及硫酸铵施入后重金属 Zn 不同形态变化

比空白样低 10 百分点。与氮肥施入 Pb 污染土壤一样,土壤中残渣态 Zn 所占比例变化与施入氮肥的种类及剂量无明显关系。

总体来看,2 种化肥施入后并没有改变污染土壤中重金属 Zn 各形态的分布规律,各形态百分比始终为:残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 有机结合态 > 交换态。化肥施入后短期内对 Zn 存在钝化作用,但该作用不明显,钝化作用最高值发生在高剂量尿素 400 mg N/kg 施入后 7 d,可钝化土壤 Zn 总含量的 11.44%。同时,尿素及硫酸铵施入后土壤中有机结合态与残渣态相互转化趋势明显,在 35 d 内主要由有机结合态转化为残渣态,此后转化方向逆转。

2.4 土壤中 Cd 形态分布的变化

从图 6-A 可以看出,不同剂量尿素及硫酸铵施入后,污染土壤中交换态 Cd 所占比例呈先降后升的趋势。交换态 Cd 在 2 种化肥施入前后所占比例都较高,均达到 20% 以上。交换态 Cd 所占比例与氮肥施入剂量及种类无明显关系。其中,不同剂量尿素及硫酸铵施入后,土壤中交换态 Cd 所占比例呈由低到高趋势,且在 28 d 内基本都低于空白样值,28 d 后缓慢升高,42 d 后基本稳定,此时交换态 Cd 所占比例均在 25% 左右。

从图 6-B 可以看出,污染土壤中碳酸盐结合态 Cd 所占比例均呈先降后升趋势,升降幅度与这 2 种氮肥种类及剂量均无明显关系,结合土壤 pH 值变化,碳酸盐结合态 Cd 与土壤 pH 值呈显著正相关。2 种化肥施入 14 d 内碳酸盐结合态

Cd 较稳定,其所占比例均在 15% 左右,较空白样约低 5 百分点;此后缓慢上升,至 28 d 时与空白样接近,35 d 时超过空白样;化肥施入 42 d 后基本达到稳定,此时所占比例均在 23% 左右,较空白样约高 3 百分点。

从图 6-C 可以看出,与交换态及碳酸盐结合态所占比例变化相似,污染土壤中铁锰氧化物结合态 Cd 所占比例也呈先降后升趋势,结合土壤 pH 值变化,该比例变化与土壤 pH 值呈显著负相关。2 种化肥施入后 21 d 内铁锰氧化物结合态所占比例均低于空白样,且在 21 d 时都在 17% 左右,较空白样低 4 百分点。此后铁锰氧化物结合态所占比例缓慢上升,28 d 时与空白样基本接近。42 d 后基本达到稳定,此时铁锰氧化物结合态所占比例均在 26% 左右,较空白样约高 4 百分点。

从图 6-D 可以看出,土壤中有有机结合态 Cd 所占比例也呈先降后升趋势,且其升降幅度与施入氮肥的种类及剂量也无明显关系。2 种化肥施入后 14 d 内有机结合态 Cd 所占比例基本稳定,且均在 10% 左右,低于空白样 5 百分点,此后该态比例逐渐升高。至 28 d 时高于空白样,且在 42 d 后达到稳定,此时所占比例均在 20% 左右,高于空白样约 5 百分点。

从图 6-E 可以看出,土壤中残渣态 Cd 所占比例呈先骤升后骤降的趋势,通过比较认为,土壤中残渣态 Cd 所占比例变化与施入氮肥的种类及剂量无明显关系。2 种化肥施入后 14 d 内残渣态 Cd 基本呈上升趋势,所占比例高于空白样 25 百分点。从 21 d 开始逐渐下降,35 d 时已低于空白样,42 d 后基本达到稳定,此时残渣态所占比例均在 3% 左右,低于空

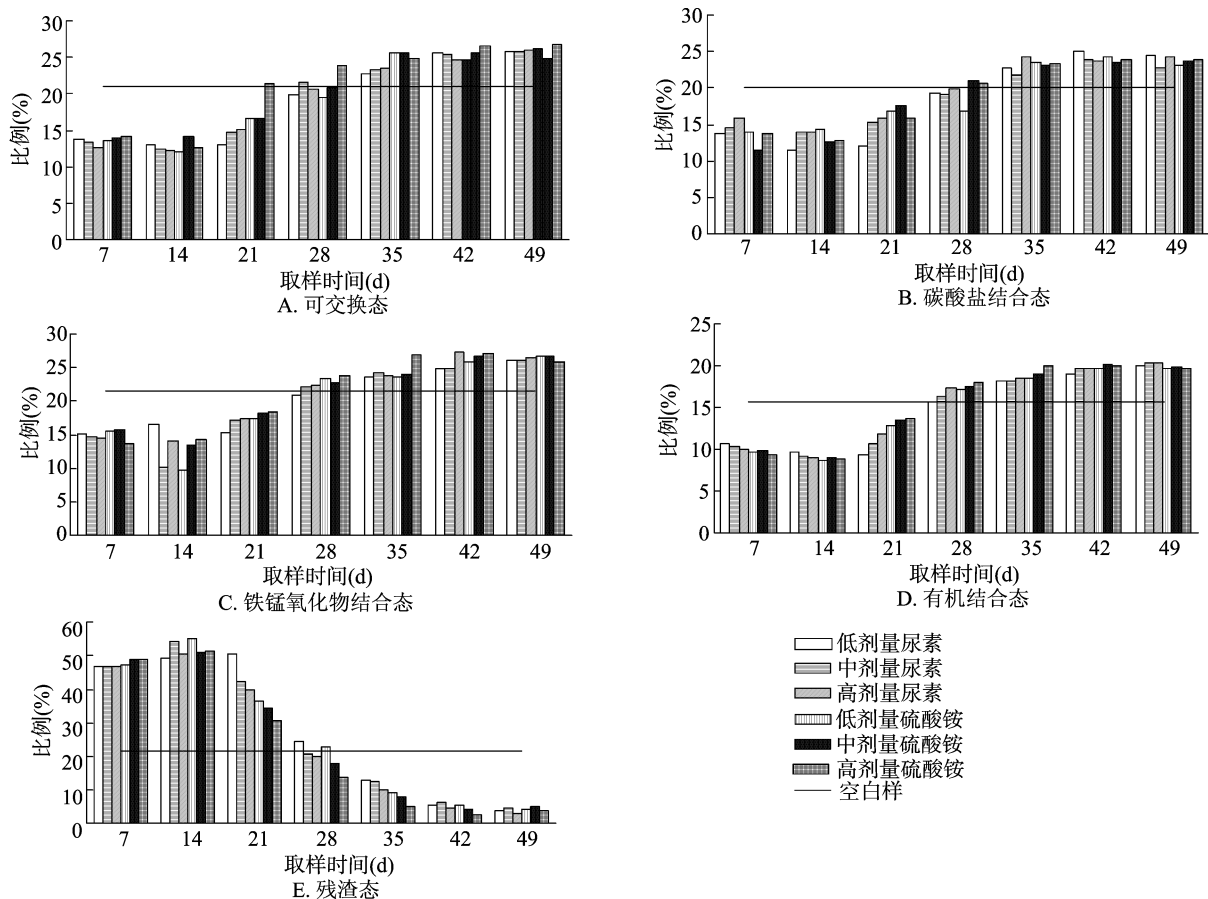


图6 不同剂量尿素及硫酸铵施入后重金属 Cd 不同形态变化

白样 17 百分点。

总体来看,尿素及硫酸铵施入后 21 d 内可促使交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态及有机结合态向残渣态 Cd 转化,但此后转化方向发生逆转,大量残渣态 Cd 向其他形态转化,其所占比例还不足空白样的 50% (约 4%)。因此,认为 2 种化肥施入在短期内能对重金属污染土壤中的 Cd 存在强烈的钝化作用,最高可钝化土壤 Cd 总含量的 50% 以上。施入化肥可在短期内改善 Cd 污染土壤的生态风险,但随时间的推移,这种风险可能会逐渐增大,甚至远远高于化肥施入前的水平。

3 讨论与结论

造成交换态 Pb、Zn、Cd 所占比例变化的原因,是在外源可溶性 Pb、Zn 盐注入后,由于土壤发生专性吸附而使土壤胶体释放 H^+ ,在尿素及硫酸铵施入后,随土壤酸度的增大,土壤胶体吸附重金属离子的量将减少,从而导致交换态 Pb、Zn 浓度增大;反之,酸度减小,土壤中交换态 Pb、Zn 浓度也减小。尿素或硫酸铵施入量越大,越容易使土壤中交换态 Pb 浓度增大,从而促进植物对重金属 Pb 的吸收转化,潜在的生态风险也随之增大;尿素或硫酸铵施入后,短期内土壤中交换态 Zn 浓度增大,重金属 Zn 生态毒性较强,而 35 d 后其浓度又恢复至施入前状态,其潜在的生态风险不变;而不同剂量尿素及硫酸铵施入后,在 21 d 内能降低交换态 Cd 浓度,从而降低重金属 Cd 的生态毒性,但 21 d 后随交换态 Cd 浓度增大,其生态毒性也随之增强,尿素及硫酸铵短期内对土壤重金属 Cd 存在钝化作用。

土壤中碳酸盐结合态重金属所占比例与施入氮肥种类及剂量无明显关系,而与土壤 pH 值呈明显正相关,尤其是碳酸盐结合态 Pb 相关性较高,氮肥通过改变土壤 pH 值来影响土壤中碳酸盐结合态重金属的比例,与前人研究结果^[16]一致。土壤中铁锰氧化物结合态重金属所占比例与施入氮肥的种类及剂量无明显关系,且在化肥施入 42 d 后达到平衡,此时各条件处理后所占比例均较接近,如铁锰氧化物结合态 Pb、Zn、Cd 分别达到 39%、42%、26% 左右。结果表明,土壤中重金属的铁锰氧化态含量随 pH 值的升高缓慢增加,且当 pH 值在 6 以上时,其含量随 pH 值升高迅速增加^[17],本研究得出铁锰氧化态 Pb、Zn 与土壤 pH 值无明显关系,铁锰氧化态 Cd 与土壤 pH 值呈显著负相关,其机制尚待进一步研究。

土壤中有有机结合态重金属 Pb、Zn、Cd 所占比例与施入氮肥种类及剂量无明显关系,且在氮肥施入后一段时间(约 30 d)内其值小于空白样,结合土壤 pH 值变化可看出,此时有机结合态比例与 pH 值呈正相关,与前人研究结论^[18]一致,其机制在于土壤有机质/金属络合物的稳定性随 pH 值降低而减弱,从而减弱了重金属在有机质表面的结合和专性吸附。此后,土壤中有有机结合态重金属比例逐渐升高并超过空白样,且与土壤 pH 值无明显相关。原因可能是随氮肥施入时间延长,土壤中残渣态重金属受 pH 值等因素影响而大量转换成交换态、有机质结合态等相对不稳定态,从而使有机质结合态重金属所占比例出现了高于空白样的现象。

残渣态重金属由于土壤酸度的增加而被部分主要是硫化物溶解,从而使残渣态所占比例下降^[19]。综合土壤 pH 值变

化可以看出,氮肥施入后引起重金属污染土壤 pH 值降低,而在土壤 pH 值降低前期残渣态 Pb、Zn 所占比例略有增高,残渣态 Cd 所占比例骤然增高,只有在一段时间(约 30 d)后,残渣态 Pb、Zn、Cd 所占比例才低于空白样,其中残渣态比例的增高可认为是部分碳酸盐结合态及铁锰氧化物结合态重金属转化为残渣态造成的。土壤中残渣态 Pb、Zn、Cd 含量的变化,不但受土壤 pH 值的影响,还与时间变化密切相关。

不同剂量尿素及硫酸铵注入后均能降低外源重金属污染土壤 pH 值,且降低幅度与时间存在一定关系。不同剂量尿素及硫酸铵施入后,Pb 污染土壤 pH 值呈逐渐降低趋势,在 28 d 后达到稳定,土壤 pH 值由原土样的 7.87 降至 7.15;Zn 污染土壤 pH 值呈先降后升的趋势,且在 28 d 时降至最低,pH 值为 7.22;Cd 污染土壤呈逐渐降低趋势,在 42 d 后达到稳定。

土壤中交换态 Pb、Cd 所占比例随时间呈先降后升的趋势,而 Zn 呈先升后降的趋势,且交换态 Pb 所占比例与土壤 pH 值呈显著负相关。碳酸盐结合态 Pb、Zn、Cd 与土壤 pH 值呈明显正相关,其中 Cd 呈明显先降后升趋势。铁锰氧化物结合态 Cd 与土壤 pH 值呈显著负相关,而 Pb、Zn 与土壤 pH 值无明显关系,其中 Zn、Cd 均呈先降后升趋势。有机结合态 Pb、Zn、Cd 所占比例在 35 d 内均与土壤 pH 值呈正相关,35 d 后比例骤然增大,且其变化与土壤 pH 值无明显关系。残渣态 Pb、Zn、Cd 均呈先升后降趋势,与土壤 pH 值无明显关系。

尿素及硫酸铵施入重金属污染土壤后,短期(28 d)内可对其中 Pb、Zn、Cd 起到钝化作用,其中最高可钝化土壤中 Pb 总含量的 11.82%、Zn 总含量的 11.44%、Cd 总含量的 50% 以上。

参考文献:

- [1] Lee J H, Doolittle J J. Phosphate application impacts on cadmium sorption in acidic and calcareous soils[J]. Soil Science, 2002, 167 (6): 390–400.
- [2] 李瑞美,王果,方玲. 钙镁磷肥与有机物料配施对作物镉铅吸收的控制效果[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4): 348–351.
- [3] 陈苏,孙丽娜,孙铁珩,等. 钾肥对镉的植物有效性的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 182–188.
- [4] Willaert G, Verloo M. Effect of various nitrogen fertilizers on the chemical and biological activity of major and trace elements in a cadmium contaminated soil[J]. Pedologie, 1992, 42: 83–91.
- [5] Fabian G, Dezi – Devay M. Ecophysiological studies of the relationship between heavy metal toxicity and nitrogen nutrition in the early development stage of winter wheat[J]. Acta Botanica Hungarica, 1987, 33(3): 219–234.
- [6] Eriksson J E. Effects of nitrogen – containing fertilizers on solubility and plant uptake of cadmium[J]. Water Air and Soil Pollution, 1990, 49(3/4): 355–368.
- [7] Florijn P J, Nelemans J A, van Beusichem M L. The influence of the form of nitrogen nutrition on uptake and distribution of cadmium in lettuce varieties[J]. Journal of Plant Nutrition, 1992, 15(11): 2405–2416.
- [8] 高善民,薛家骅. 陪伴阴离子对土壤专性吸持铜的影响[J]. 环境化学, 1993, 12(4): 258–261.
- [9] Liu J, Duan C Q, Zhu Y N, et al. Effect of chemical fertilizers on the

胡剑波, 桂姗姗. 西南民族地区碳安全等级评估[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(6): 269–272.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.06.069

西南民族地区碳安全等级评估

胡剑波, 桂姗姗

(贵州财经大学经济学院, 贵州贵阳 550025)

摘要:我国西南民族地区属于生态脆弱区,对气候变化颇为敏感,如何坚守发展与生态 2 条底线是一项重要的研究课题。基于此,依据西南民族地区 1990—2015 年相关数据,在利用 IPCC 分析法测算西南民族地区能源消费 CO₂ 排放基础上,构建出西南民族地区碳排放指数模型,对其碳排放安全等级进行综合评价,实证研究结果显示:(1)西南民族地区化石能源消费产生的 CO₂ 排放量处于逐年递增态势,从 13 245.79 万 t 上升到 73 862.55 万 t,年均增长率高达 7.12%;(2)西南民族地区碳排放指数从 0.03 飙升到 0.16,年均增幅高达 6.93%,虽然目前处于低排放安全等级阶段,但随着 CO₂ 排放增加,若不加以控制,预计未来几年将跨入中等排放等级。

关键词:西南民族地区;碳排放;碳安全;等级评估

中图分类号: F327 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)06-0269-04

2016 年 11 月 14 日,全球碳项目发布了《2016 年全球碳预算报告》,报告显示:2015 年,全球化石燃料及工业 CO₂ 排放量总量约 363 亿 t,与 2014 年持平,比 1990 年[即《京都议定书》(Kyoto Protocol)规定的排放量计算基准年]增加了 63%,碳排放量排在前 4 位的经济体分别是中国、美国、欧盟和印度,其排放量总和占全球 60% 左右的份额,各国占比依次为 29%、15%、10% 和 6%。其中:中国年排放量(105.27 亿 t)比美国与欧盟排放量之和还要大,目前只有我国年排放量超过 100 亿 t。2015 年,大气中的 CO₂ 浓度已经超过 784.54 mg/m³,远远高于工业革命刚刚兴起之时的 550 mg/m³,碳安全成为当今刻不容缓、亟待解决的重大问题。所谓碳安全主要包括 2 个层面的含义:一是狭义上的碳安全,它属于气候安全和生态安全的研究范畴,主要是指人类

生产、生活、健康等方面不受 CO₂ 排放引发气候变暖进而产生负面影响的保障程度;二是广义上的碳安全,既包括狭义上的碳安全,又包括 CO₂ 排放引起气候变化造成生态、环境等的恶化,进而影响经济运行、社会安定、军事部署等方面的安全^[1]。碳安全作为国家安全的一个组成部分,无论是在广度上还是在深度上都要远远高于其他传统的国家安全,作为国家安全体系的重要载体,必须要把碳安全提升到国家战略层面进行考量^[2]。碳安全等级评价主要依据该国或地区碳排放与碳固定之间的平衡关系,碳排放压力越大,碳安全程度越低;反之,则碳安全等级越高^[3]。目前,碳排放指数是用来评价一个国家或地区碳安全程度的主流方法。为此,本研究利用碳排放指数分析法,以处于生态脆弱区的贵州、云南和广西 3 个多民族省份为例,在分析西南民族地区化石能源消耗产生的 CO₂ 排放现状基础上,重点探讨西南民族地区碳排放所处的安全等级,以期西南民族地区节能减排、优化产业结构等方面提供实证数据。

1 研究方法 with 数据来源

1.1 研究区域概况

我国西部民族地区一方面生态环境十分恶劣,另一方面自然资源又极其丰富,其中,包括贵州、云南和广西在内的西

收稿日期:2017-01-16

基金项目:国家社会科学基金青年项目(编号:14CJL032);商务部国际贸易经济合作研究院与贵州财经大学联合研究基金(编号:2016SWBZD05)。

作者简介:胡剑波(1982—),男,四川泸州人,博士,教授,硕士生导师,研究方向为贸易与气候变化、低碳经济。E-mail: hjbbo@126.com。

fractionation of Cu, Cr and Ni in contaminated soil[J]. Environmental Geology, 2007, 52(8): 1601–1606.

[10] 孙磊, 郝秀珍, 范晓晖, 等. 不同氮肥处理对污染红壤中铜有效性的影响[J]. 土壤学报, 2009, 46(6): 1033–1039.

[11] 赵晶. 不同氮磷钾肥对土壤镉有效性和小麦吸收镉的影响[D]. 雅安: 四川农业大学, 2009.

[12] 林大仪. 土壤学实验指导[M]. 北京: 中国林业出版社, 2004: 4–91.

[13] 齐文启, 刘京. 土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法: GB/T 17141—1997[S]. 北京: 中国环境监测总站, 1997.

[14] 朱婉婉, 沈壬水, 钱钦文. 土壤中金属元素的五个组分的连续提取法[J]. 土壤, 1989, 21(3): 163–166.

[15] Tu C, Zheng C, Chen H. Effect of applying chemical fertilizers on forms of Lead and cadmium in red soil[J]. Chemosphere, 2000, 41(1/2): 133–138.

[16] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844–851.

[17] 丁疆华, 温琰茂, 舒强. 土壤环境中镉、锌形态转化的探讨[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(2): 47–49.

[18] 王洋, 刘景双, 王金达, 等. 土壤 pH 值对冻融黑土重金属 Cd 赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 574–578.

[19] 贾建业, 兰斌明, 谢先德, 等. 硫化物矿物溶解度与溶液 pH 值的关系[J]. 长春科技大学学报, 2001, 31(3): 241–246.