

酸性矿山废水污染对稻田土壤酶活性影响研究

许 超¹, 夏北成¹, 冯 涓²

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东广州 510275; 2. 华南农业大学经济管理学院, 广东广州 510642)

摘要:通过现场采样及室内测试,对粤北大宝山下游受酸性矿山废水污染的稻田土壤的重金属污染及土壤酶活性进行了研究。运用通径分析方法研究了稻田土壤重金属污染与土壤酶(脲酶、磷酸酶、过氧化氢酶和蔗糖酶)活性之间的关系。结果表明,被酸性矿山废水污染的稻田土壤环境已受到不同程度的 Cd、Zn、Pb、Cu 污染。受污染的稻田土壤有效态 Zn 和 Cu 对土壤脲酶活性有一定程度的抑制作用,但不显著。有效态 Pb 和 Cu 是影响磷酸酶活性的主要因素,既有直接抑制作用,又具有一定程度的间接抑制影响。有效态 Pb 和 Cu 是影响过氧化氢酶活性的主要因素,有效态 Pb 对过氧化氢酶活性具有强烈的直接抑制效应,有效态 Cu 对过氧化氢酶活性既有直接抑制作用,又具有一定程度的间接抑制效应。有效态 Cd 对蔗糖酶活性具有强烈的直接抑制作用,有效态 Zn 对蔗糖酶活性有强烈的间接抑制影响。

关键词:酸性矿山废水;重金属污染;稻田土;土壤酶活性

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)05-1803-06

Effect of Acid Mine Drainage on Soil Enzymatic Activities in a Contaminated Paddy Soils

XU Chao¹, XIA Bei-cheng¹, FENG Juan²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. College of Economics & Management, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Heavy metal contents and soil enzymatic activities were investigated in paddy soils contaminated by acid mine drainage in the lower stream of Dabaoshan mine area, Guangdong Province. Relationships between soil enzyme (urease, phosphatase, catalase, and invertase) activities and heavy metals (Cd, Zn, Pb, and Cu) were analyzed by the method of path analysis. Results revealed that the studied paddy soils have suffered from acid mine drainage pollution of Cd, Zn, Pb and Cu to different degrees. The activity of urease was inhibited by available amount of Zn and Cu, but the inhibitive effect was not significant. Available amount of Pb and Cu was the major factor influencing the activity of phosphatase. The activity of phosphatase was inhibited by available amount of Pb and Cu directly and indirectly. Available amount of Pb and Cu was the major factor influencing the activity of catalase. The activity of catalase was mostly inhibited by available amount of Pb. The activity of catalase was inhibited by available amount of Cu directly and indirectly. The activity of invertase was mostly inhibited by available amount of Cd directly. The activity of invertase was mostly inhibited by available amount of Zn indirectly.

Keywords: acid mine drainage; heavy metal contamination; paddy soil; soil enzymatic activities

金属硫化物矿山开采所产生的大量酸性矿山废水及废石和尾矿等固体废弃物堆积产生的淋滤酸水,导致了严重的环境问题。大量有毒有害重金属离子随着矿山酸水排入下游河道,严重危害矿区及其酸水流

域的生态环境,特别是农田生态系统环境^[1],因而酸性矿山废水污染区土壤环境质量监测及生态恢复等问题引起了人们的关注^[2,3]。近年来,国内外学者对部分酸性矿山废水污染土壤重金属污染现状,包括重金属含量、形态特征以及对污染区植被的影响等方面进行了一些研究^[4-8]。但有关酸性矿山废水污染区重金属对土壤酶活性的研究报道甚少。水稻是世界上最重要的农作物之一,淹水栽培和强度耕作形成了水田复杂的土壤化学和微生物群落反应,使水稻土壤成为独特的农业生态系统^[9],但对水田土壤的重金属污染与土壤

收稿日期:2007-11-17

基金项目:广东省自然科学基金团队项目(06202438);中山大学 985

工程环境污染控制与修复技术创新平台项目

作者简介:许 超(1978—),男,博士,主要从事污染控制与修复技术研究。E-mail: xuchao1388@126.com

通讯作者:夏北成 E-mail: xiabch@mail.sysu.edu.cn

酶活性效应的研究国内外报道还较少。

土壤酶是土壤中稳定的具有特殊催化能力的一类蛋白质。土壤中与物质和能量转化有关的生物化学过程都是在土壤酶的作用下进行的,因此它们在土壤养分的转化、循环和利用及降解土壤中有毒物质、消除土壤污染等方面发挥着重要作用^[10]。土壤酶活性的大小与重金属污染程度存在一定的相关性,可用它来指示土壤中重金属的污染状况^[11~14]。因此,土壤酶活性与重金属污染状况的关系历来为各国学者所关注,所用的方法多见于简单相关、多元回归分析^[13~17]。但是简单相关不能全面考察变量间的相互关系,使结果带有一定的片面性;多元回归分析虽然在一定程度上能够消除变量之间的混淆,能够真实地表现出各个变量和因变量的关系,但由于偏回归系数带有单位,使原因对结果的效应不能直接进行比较。通径分析方法由于具有比相关和回归更为精确、对多变数资料的统计更符合实际的优点,而被广泛应用于经济、土壤物理、遗传育种和作物栽培等许多领域中。为此,本文对粤北大宝山下游受酸性矿山废水长期污染的稻田土壤的重金属污染及土壤酶活性进行了研究,运用通径分析方法研究了稻田土壤重金属污染与土壤酶(脲酶、磷酸酶、过氧化氢酶和蔗糖酶)活性之间的关系,为正确评价酸性矿山废水污染稻田重金属对土壤酶活性的影响提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况及采样

大宝山矿地处广东翁源与曲江交界处,流域范围为东经 $113^{\circ}40' \sim 113^{\circ}43'$,北纬 $24^{\circ}30' \sim 24^{\circ}36'$ 。矿区地处亚热带季风气候区,年平均气温 20.3°C ,年均降水量 1782.7 mm 。大宝山矿是一座大型铁多金属伴生矿床,矿区主体上部为褐铁矿体、中部为铜硫矿体,下部为铅锌矿体,并伴生有钨、铋、钼、金和银等有色金属矿和多种微量毒害元素。20世纪60年代末开始兴建的大量国有和个体露天采矿场和金属冶炼厂产生的酸性采矿废水造成下游农田的大面积污染。本研究在大宝山矿区下游翁源县新江镇凉桥村酸性矿山废水稻田灌溉区内采集6个土壤样品。每个采样点在 5 m^2 范围内采用“S”型选取5个点,取 $0 \sim 15\text{ cm}$ 土层混合土样,土样装入无菌封口塑料袋内。将一部分新鲜土样研磨过 2 mm 尼龙网筛,调节土壤含水量至田间持水量的45%左右,装入无菌塑料袋,置于 4°C 冰箱内保存,以供土壤酶活性指标分析;一部分土样于室内

自然风干、研磨、过20目筛,用以分析土壤pH值和有效态Cd、Zn、Pb和Cu含量,另取少量土样磨细全部过100目筛,用以分析有机碳、Cd、Zn、Pb和Cu全量。

1.2 土壤基本理化性质和重金属含量测定

土壤pH值(水土比2.5:1)用pH计测定;有机碳水合热重铬酸钾氧化-比色法测定;用HF-HClO₄-HNO₃消解后用ICP-OES(Optima 5300DV, Perkin-Elmer Instruments, USA)测定土壤Cd、Zn、Pb和Cu全量,土壤Cd、Zn、Pb、Cu有效态含量用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl提取后用ICP-OES测定^[18]。

1.3 土壤酶测定

土壤脲酶活性测定采用靛酚蓝比色法,土壤磷酸酶活性测定采用磷酸苯二钠比色法,土壤蔗糖酶活性测定采用3,5-二硝基水杨酸比色法,土壤过氧化氢酶活性测定采用高锰酸钾滴定法^[19]。

1.4 数据分析

数据采用SPSS 13.0进行统计分析,新复极差法作多重比较。

2 结果与分析

2.1 土壤理化性质及重金属含量

6个土壤样品均呈酸性,pH值介于 $3.87 \sim 4.52$ 之间,平均值为4.24;土壤有机碳含量为 $8.56 \sim 12.67\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为9.86(表1)。

6个土样Cd、Zn、Pb、Cu全量分别在 $0.93 \sim 2.03\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $161.00 \sim 332.43\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $239.24 \sim 1094.74\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $208.38 \sim 414.25\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,其平均值分别为 $1.36\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $230.24\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $381.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $316.56\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表2)。6个土壤样点4种重金属全量的平均值分别为国家土壤环境质量二级标准(GB15618—1995, pH<6.5、Cd 0.30 mg·kg⁻¹、Zn 200 mg·kg⁻¹、Pb 250 mg·kg⁻¹、Cu 50 mg·kg⁻¹)的4.53、1.15、1.53和6.33倍。从土壤重金属全量的平均值来看,酸性矿山废水污染

表1 土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of soil samples

| 土样编号 | 采样点位置 | pH/H ₂ O | 有机碳/g·kg ⁻¹ |
|------|---------------------------|---------------------|------------------------|
| 1 | N24°30'11.2"E113°45'10.8" | 3.87 | 9.87 |
| 2 | N24°30'00.0"E113°45'14.0" | 4.18 | 9.27 |
| 3 | N24°29'57.6"E113°45'15.3" | 4.36 | 8.56 |
| 4 | N24°29'56.8"E113°45'16.8" | 4.52 | 9.04 |
| 5 | N24°29'55.2"E113°45'18.1" | 4.45 | 9.77 |
| 6 | N24°29'53.8"E113°45'20.1" | 4.06 | 12.67 |

表 2 土壤重金属含量
Table 2 Heavy metal contents of soil samples

| 土样编号 | 重金属全量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | | | 有效态含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | | |
|------|---|---------|-----------|---------|---|--------|---------|---------|
| | Cd | Zn | Pb | Cu | Cd | Zn | Pb | Cu |
| 1 | 2.03a | 332.43a | 1 094.74a | 414.25a | 0.46a | 66.27a | 257.78a | 150.17a |
| 2 | 1.51bc | 250.04b | 405.50 c | 362.13b | 0.36b | 52.62b | 136.35c | 118.43e |
| 3 | 1.65b | 221.63b | 289.52 d | 283.05d | 0.34c | 42.56d | 110.97e | 129.79d |
| 4 | 0.93c | 206.90b | 802.24 b | 301.28d | 0.24d | 42.51d | 210.89b | 135.15b |
| 5 | 1.33d | 209.46b | 239.24e | 330.20c | 0.35c | 44.34c | 85.07f | 131.42c |
| 6 | 1.63b | 161.00c | 259.99de | 208.38e | 0.37b | 33.48e | 116.09d | 107.18f |

注: 数值为 3 次重复的平均值, 同一列不同字母代表差异显著($P<0.05$)。

稻田土壤 Cd、Zn、Pb 和 Cu 全量超标, 其污染程度为 Cu>Cd>Pb>Zn。6 个土样重金属 Cd、Zn、Pb、Cu 有效态含量分别在 $0.24\sim 0.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $33.48\sim 66.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $85.07\sim 257.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $107.18\sim 150.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 其平均值分别为 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $46.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $152.86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $128.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 2)。6 个土壤样点 4 种重金属有效态含量的平均值分别为珠江三角洲农业土壤重金属有效态含量平均值(Cd $0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Zn $22.76 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb $15.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cu $7.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[20] 的 2.33、2.06、10.06 和 16.61 倍。从土壤重金属有效态含量的平均值来看, 酸性矿山废水污染稻田土壤 Cd、Zn、Pb 和 Cu 有效态含量超标, 其污染程度为 Cu>Pb>Cd>Zn。6 个供试土壤 Cd、Zn、Pb、Cu 的全量及有效态含量均存在显著性差异($P<0.05$)(表 2)。

2.2 土壤酶活性分析

6 号点土壤脲酶活性最高, 2 号点次之, 与 1、3、4、5 号点相比, 差异达到显著水平($P<0.05$), 而 1、3、4、5 点之间差异不显著($P>0.05$)(表 3)。6 个样点间土壤磷酸酶活性强弱顺序为: 6 号点>2 号点>3 号点≈5 号点>4 号点>1 号点, 且差异达到显著水平($P<0.05$)。6 个样点间土壤过氧化氢酶活性显著性差异顺

序为: 3 号点≈6 号点>5 号点>2 号点>4 号点≈1 号点($P<0.05$)。6 个土样土壤蔗糖酶活性 1 号点显著低于其他 5 个样点($P<0.05$), 而其他 5 样点间差异不显著($P>0.05$)(表 3)。由此可见, 6 个土样间酶活性存在一定程度的差异, 1 号样点土壤酶活性最低, 6 号点土壤酶活性最高。土壤酶活性改变可能发生在多个环节上, 重金属可直接作用于酶分子本身, 重金属可能与酶分子中的活性部位——巯基和含咪唑的配体等结合, 形成较稳定的络合物, 产生了与底物的竞争性抑制作用有关或者可能由于重金属通过抑制土壤微生物的生长和繁殖, 减少体内酶的合成和分泌, 最后导致土壤酶活性下降^[14, 17, 24], 或干扰了土壤微生物的种类组成、生物量和活性, 或影响作物的代谢活力, 或改变了土壤中某些化感物质的浓度和活性等^[15]。不过重金属复合污染对土壤酶活性的复杂交互作用机理以及重金属对土壤酶活性的作用机理目前尚不清楚, 有待于进一步深入研究。

2.3 土壤重金属有效态含量与土壤酶活性的关系

土壤脲酶活性与土壤有效态 Zn、Pb、Cu 呈负相关, 而与有效态 Cd 呈正相关。土壤磷酸酶活性与有效态 Cd、Zn、Pb、Cu 呈负相关, 且与有效态 Pb、Cu 的

表 3 供试土壤的几种酶活性

Table 3 Enzymatic activities of soil samples tested

| 土样编号 | 脲酶/ $\text{NH}_3\text{-N}$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 37°C | 磷酸酶/ P $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 37°C | 过氧化氢酶/ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 30 min | 蔗糖酶/葡萄糖 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $24 \text{ h}, 37^\circ\text{C}$ |
|------|---|---|--|--|
| 1 | 4.49 ± 0.22 c | 21.28 ± 1.55 e | 0.89 ± 0.04 c | 14.45 ± 0.65 b |
| 2 | 5.50 ± 0.17 b | 31.37 ± 0.43 b | 1.48 ± 0.07 b | 20.27 ± 0.18 a |
| 3 | 4.63 ± 0.02 c | 28.63 ± 0.93 c | 1.66 ± 0.04 a | 19.99 ± 0.78 a |
| 4 | 4.72 ± 0.23 c | 23.54 ± 2.08 d | 0.98 ± 0.06 c | 20.59 ± 0.16 a |
| 5 | 4.62 ± 0.05 c | 28.56 ± 0.59 c | 1.59 ± 0.13 ab | 19.91 ± 0.70 a |
| 6 | 7.73 ± 0.69 a | 33.42 ± 0.83 a | 1.63 ± 0.04 a | 19.59 ± 0.67 a |

注: 同一列不同字母代表差异显著($P<0.05$)。

相关性达到显著性水平($P<0.05$)。土壤过氧化氢酶活性与有效态 Cd、Zn、Pb、Cu 呈负相关,且与有效态 Pb、Cu 的相关性分别达到极显著($P<0.01$)和显著水平($P<0.05$)。土壤蔗糖酶活性与有效态 Cd、Zn、Pb、Cu 呈负相关,且与有效态 Cd、Zn 的相关性达到显著水平($P<0.05$)(表 4)。由此可见,在自然条件下,在酸性矿山废水污染的稻田土壤中,有效态 Zn、Pb、Cu 对脲酶活性的影响表现出一定的协同抑制作用,有效态 Cd 对脲酶活性有一定的刺激作用;有效态 Cd、Zn、Pb、Cu 对磷酸酶、过氧化氢酶和蔗糖酶活性有一定的抑制作用。酸性矿山废水污染的稻田土壤脲酶活性受土壤有效态 Zn、Cu 一定程度的影响,但不显著,磷酸酶和过氧化氢酶活性主要受有效态 Pb、Cu 影响,蔗糖酶活性主要受有效态 Cd、Zn 影响。

2.4 土壤重金属有效态与土壤酶活性的通径分析

通径系数计算结果如表 5,有 * 号的数据为直接通径系数,其余为间接通径系数。脲酶、磷酸酶、过氧化氢酶和蔗糖酶剩余项的通径系数分别为 0.146、0.221、0.004 和 0.077。

有效态 Cd 对脲酶活性的直接通径系数较大且为正,说明它对脲酶活性具有较强的直接激活效应;然而,它对土壤脲酶活性的直接激活效应被通过有效态 Zn、Cu 对土壤脲酶活性的反向间接效应(抑制作用)所抵消。因此,从表观看来,它与土壤脲酶活性的相关性较小,不是影响土壤脲酶活性的主要因素。有效态 Zn 对脲酶活性的直接通径系数为负、但其绝对值最大,说明它对脲酶活性具有强烈的直接抑制效应,而且它通过其他因素对脲酶活性影响的反向间接通径系数之和较小,从表观上表现为与土壤脲酶活性呈负相关,相关性较大,但不显著。有效态 Pb 对脲酶活性的直接通径系数较小为正,说明它对脲酶活性有一定的直接激活作用,但它通过其他因素对脲酶活性的反向间接效应比它的直接效应略大,从表观上表现为与脲酶活性呈负相关,且这种相关性较小。有效态 Cu 对脲酶活性的直接通径系数为负,且其绝对值较

小,说明它对脲酶活性有一定的直接抑制效应,同时,它对脲酶活性的直接抑制效应通过其他因素对脲酶活性的间接抑制效应有一定程度的加强,因此,从表观看来,它与脲酶活性呈负相关,且相关性最大,但不显著。

有效态 Cd 对磷酸酶活性的直接通径系数为正且较小,说明它对磷酸酶活性有一定的直接激活作用,但它对磷酸酶活性的直接激活效应被通过其他因素对磷酸酶活性的反向间接抑制效应所抵消,从表观看来,它与磷酸酶活性呈负相关,且相关性较小,不是影响磷酸酶活性的主要因素。有效态 Zn、Pb 和 Cu 对磷酸酶活性的直接通径系数均为负,且其绝对值都不大,说明有效态 Zn、Pb、Cu 对磷酸酶活性有一定的直接抑制作用。同时,它们对磷酸酶活性的直接抑制效应通过其他因素对磷酸酶活性的间接抑制效应有一定程度的加强。从表观看来,有效态 Zn 与磷酸酶活性呈负相关,相关性较大,但不显著;有效态 Pb 和 Cu 与磷酸酶活性呈负相关,且相关性均达到显著水平($P<0.05$)。有效态 Pb 和 Cu 是影响磷酸酶活性的主要因素。

有效态 Cd 对过氧化氢酶活性的直接通径系数为负且其绝对值最小,而它通过其他因素对过氧化氢酶活性的间接通径系数之和为负且绝对值也较小,说明它对过氧化氢酶活性的直接抑制效应和间接抑制效应都较小,不是影响土壤过氧化氢酶活性的主要因素。有效态 Zn 对过氧化氢酶活性的直接通径系数为正且不大,说明它对过氧化氢酶活性有一定的激活作用。然而,它对土壤过氧化氢酶活性的直接激活效应被通过其他因素对过氧化氢酶活性的反向间接抑制效应所大大的抵消,因此,从表观看来,它与过氧化氢酶活性呈负相关,且相关性较小,不是影响土壤过氧化氢酶活性的主要因素。有效态 Pb 对过氧化氢酶活性的直接通径系数为负且其绝对值最大,说明它对过氧化氢酶活性具有强烈的直接抑制效应。虽然它通过其他因素对过氧化氢酶活性影响的间接通径系数之

表 4 土壤重金属有效态含量与土壤酶活性的相关性

Table 4 Relationships between available heavy metal content and soil enzyme activities

| 项目 | 有效态 Cd | 有效态 Zn | 有效态 Pb | 有效态 Cu | 脲酶 | 磷酸酶 | 过氧化氢酶 | 蔗糖酶 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|---------|
| 有效态 Cd | 1.000 | 0.618 | 0.199 | 0.215 | 0.021 | -0.100 | -0.024 | -0.823* |
| 有效态 Zn | | 1.000 | 0.673 | 0.733 | -0.702 | -0.756 | -0.539 | -0.815* |
| 有效态 Pb | | | 1.000 | 0.684 | -0.394 | -0.878* | -0.927** | -0.695 |
| 有效态 Cu | | | | 1.000 | -0.739 | -0.866* | -0.816* | -0.621 |

注: * 和 ** 分别代表 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 显著水平。

表 5 重金属有效态含量对土壤酶活性的通径系数

Table 5 Path coefficients between available heavy metal content affecting activities of the soil enzymes

| 因变量 | 自变量 | 有效态 Cd/ X_1 | 有效态 Zn/ X_2 | 有效态 Pb/ X_3 | 有效态 Cu/ X_4 | 总和 |
|---------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| 脲酶活性 | X_1 | 0.824* | -0.853 | 0.114 | -0.063 | 0.021 |
| | X_2 | 0.509 | -1.381* | 0.386 | -0.216 | -0.702 |
| | X_3 | 0.164 | -0.930 | 0.573* | -0.202 | -0.394 |
| | X_4 | 0.177 | -1.012 | 0.392 | -0.295* | -0.739 |
| 磷酸酶活性 | X_1 | 0.314* | -0.256 | -0.086 | -0.071 | -0.100 |
| | X_2 | 0.194 | -0.414* | -0.293 | -0.243 | -0.756 |
| | X_3 | 0.062 | -0.279 | -0.435* | -0.227 | -0.878 |
| | X_4 | 0.067 | -0.304 | -0.297 | -0.332* | -0.866 |
| 过氧化氢酶活性 | X_1 | -0.016* | 0.282 | -0.167 | -0.123 | -0.024 |
| | X_2 | -0.010 | 0.456* | -0.565 | -0.421 | -0.539 |
| | X_3 | -0.003 | 0.307 | -0.839* | -0.392 | -0.927 |
| | X_4 | -0.003 | 0.335 | -0.573 | -0.574* | -0.816 |
| 蔗糖酶活性 | X_1 | -0.789* | 0.119 | -0.098 | -0.055 | -0.823 |
| | X_2 | -0.488 | 0.192* | -0.332 | -0.187 | -0.815 |
| | X_3 | -0.157 | 0.130 | -0.493* | -0.175 | -0.695 |
| | X_4 | -0.169 | 0.141 | -0.337 | -0.256* | -0.621 |

注: * 为直接通径系数。

和为负,且其绝对值较小。从表观上表现为与过氧化氢酶活性呈极显著负相关($P<0.01$),说明它是影响土壤过氧化氢酶活性的主要因素。有效态 Cu 对过氧化氢酶活性影响的直接通径系数为负,其绝对值较大,且它通过其他因素对过氧化氢酶活性的间接通径系数之和的绝对值为负,且其绝对值较大。从表观上表现为与过氧化氢酶活性呈显著负相关($P<0.05$),说明它是影响土壤过氧化氢酶活性的主要因素。

有效态 Cd 对蔗糖酶活性的直接通径系数为负,其绝对值最大,说明它对蔗糖酶活性具有强烈的直接抑制效应,虽然它通过其他因素对蔗糖酶活性影响的间接通径系数之和的绝对值较小,但具同向性。从表观上表现为与蔗糖酶活性呈显著负相关($P<0.05$),说明它是影响土壤蔗糖酶活性的主要因素。有效态 Zn 对蔗糖酶活性的直接通径系数为正且较小,说明它对蔗糖酶活性有一定的直接激活作用。然而,它通过其他因素对蔗糖酶活性的反向间接通径系数之和为负但其绝对值却很大。因此,从表观上表现为与土壤蔗糖酶活性呈显著负相关,说明它是影响土壤蔗糖酶活性的主要因素。有效态 Pb 和 Cu 对蔗糖酶活性的直接通径系数为负且其绝对值较小,虽然它们对蔗糖酶活性的直接抑制效应通过其他因素对蔗糖酶活性的间接抑制效应有一定程度的加强,但总体效应不显

著。因此,从表观表现为它们与蔗糖酶活性呈负相关,相关性却不大。

土壤脲酶、磷酸酶、过氧化氢酶和蔗糖酶的剩余通径系数分别为 0.146、0.221、0.004 和 0.077,说明分析误差较小,从而证明了通径分析法在考察酸性矿山废水污染稻田土壤酶活性与土壤重金属有效态含量之间关系的可行性。

3 结论

受酸性矿山废水污染的稻田土壤环境已受到不同程度的 Cd、Zn、Pb、Cu 污染,从重金属全量看,酸性矿山废水污染稻田土壤污染程度为 Cu>Cd>Pb>Zn,而从重金属有效态含量来看,其污染程度为 Cu>Pb>Cd>Zn。在自然条件下,酸性矿山废水污染的稻田土壤有效态 Zn 和 Cu 对土壤脲酶活性有一定程度的影响,但不显著。有效态 Pb 和 Cu 是影响磷酸酶活性的主要因素,既有直接抑制作用,又具有一定程度的间接抑制效应。有效态 Pb 和 Cu 是影响过氧化氢酶活性的主要因素,有效态 Pb 对过氧化氢酶活性具有强烈的直接抑制效应,有效态 Cu 对过氧化氢酶活性既有直接抑制作用,又具有一定程度的间接抑制效应。有效态 Cd 对蔗糖酶活性具有强烈的直接抑制作用,有效态 Zn 对蔗糖酶活性有强烈的间接抑制影响。

参考文献:

- [1] 许乃政,陶于祥,高南华.金属矿山环境污染及整治对策[J].火山地质与矿产,2001,22(1):63-70.
XU Nai-Zheng, TAO Yu-Xiang, GAO Nan-hua. Metal deposit environmental pollution and its remediation[J]. *Volcanology & Mineral Resources*, 2001, 22 (1): 63-70.
- [2] Gray N F. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: A management problem [J]. *Environmental Geology*, 1997, 30: 62-71.
- [3] Naicker K, Cukrowska E, McCarthy T S. Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg, South Africa and environs[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 22 (1): 29-40.
- [4] Neagoe A, Ebenâ G, Carlsson E. The effect of soil amendments on plant performance in an area affected by acid mine drainage[J]. *Chemie der Erde Geochemistry*, 2005, 65 (S1): 115-129.
- [5] Concas A, Ardau C, Cristini A, et al. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site[J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 244-253.
- [6] Schmidt A, Haferburg G, Sineriz M, et al. Heavy metal resistance mechanisms in actinobacteria for survival in AMD contaminated soils [J]. *Chemie der Erde Geochemistry*, 2005, 65 (S1): 131-144.
- [7] Zhou J M, Dang Z, Cai M F, et al. Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China[J]. *Pedosphere*, 2007, 17 (5): 588-594.
- [8] 付善明,周永章,赵宇鵠,等.广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染[J].环境科学,2007,28(4):805-812.
FU Shan-ming, ZHOU Yong-zhang, ZHAO Yu-yan, et al. Study on heavy metals in soils contaminated by acid mine drainage from Dabaoshan mine, guangdong[J]. *Environmental Science*, 2007, 28 (4): 805-812.
- [9] Liesack W, Schnell S, Revsbeck N P. Microbial of flooded rice paddies[J]. *FEMS Microbial Reviews*, 2000, 24: 625-645.
- [10] Bruins M R, Kapil S, Oehme F W. Microbial resistance to metals in the environment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 45 (3): 198-207.
- [11] Lorenz N, Hintemann T, Kramarewa T, et al. Response of microbial activity and microbial community composition in soils to long-term arsenic and cadmium exposure[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38 (6): 1430-1437.
- [12] Malley C, Nair J, Ho G. Impact of heavy metals on enzymatic activity of substrate and on composting worms *Eisenia fetida* [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97 (13): 1498-1502.
- [13] 罗虹,刘鹏,宋小敏.重金属镉、铜、镍复合污染对土壤酶活性的影响[J].水土保持学报,2006,20(2):94-96.
LUO Hong, LIU Peng, SONG Xiao-min. Effect of compound pollution of Cd, Cu, and Ni on soil enzyme activities[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2006, 20 (2): 94-96.
- [14] 杨志新,刘树庆.重金属Cd、Zn、Pb复合污染对土壤酶活性的影响[J].环境科学学报,2001,21(1):60-63.
YANG Zhi-xin, LIU Shu-qing. Effect of compound pollution of heavy metals on soil enzyme activities[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21 (1): 60-63.
- [15] 王广林,王立龙,王育鹏,等.冶炼厂污灌区土壤铜和锌污染与土壤酶活性[J].应用生态学报,2005,16(2):328-332.
Wang Guang-lin, Wang Li-long, Wang Yu-peng, et al. Cu and Zn pollution and soil enzyme activities in sewage irrigation area near smeltery [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005, 16 (2): 328-332.
- [16] 袁三德,田大伦.湘潭锰矿废弃地土壤酶活性与重金属含量的关系[J].中南林学院学报,2006,26(3):1-4.
YAN San-de, TIAN Da-lun. Relationship between enzyme activities and heavy metal contents in soils of deserted land in xiangtian manganese mine [J]. *Journal of Central South Forestry University*, 2006, 26 (3): 1-4.
- [17] 腾应,黄昌勇,龙健,等.铜尾矿污染区土壤酶活性研究 [J].应用生态学报,2003,14(11):1976-1980.
TENG Ying, HUANG Chang-yong, LONG Jian, et al. Enzyme activities in soil contaminated by abandoned copper tailings [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14 (11): 1976-1980.
- [18] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
LU Ru-kun. Assay on Agro-Chemical Properties of Soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [19] 关松荫.土壤酶及其研究法[M].北京:中国农业出版社,1987.
GUAN Song-yin. Soil Enzyme and Research Method [M]. Beijing: Agricultural Press, 1987.
- [20] 陈玉娟,温琰茂,柴世伟.珠江三角洲农业土壤重金属含量特征研究[J].环境科学研究,2005,18(3):75-77.
CHEN Yu-juan, WEN Yan-mao, CHAI Shi-wei. The heavy metal content character of agricultural soil in the Pearl River Delta[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18 (3): 75-77.
- [21] Chou H T, Ahn J S, Jung M C. Seasonal variations and chemical forms of heavy metals in soils and dusts from the satellite cities of Seoul, Korea[J]. *Environmental Geochemistry Health*, 1998, 20 (2): 77-86.
- [22] Jung M C. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16 (11-12): 1369-1375.
- [23] Li J X, Yang X E, He Z L, et al. Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants[J]. *Geoderma*, 2007, 141(3-4):174-180.
- [24] Nannipieri P. The potential use of soil enzymes as indicators of productivity, sustainability and pollution [A]/*Soil biota: management in sustainable farming systems*[M]. Australia: CSIRO, 1994. 238-244.