

Cd Pb 污染土壤中蛋白酶 酸性磷酸酶 脱氢酶活性的变化

王 涵, 高树芳, 罗 丹, 陈玉真, 王 果

(福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002)

摘 要:通过现场采样及室内分析方法,研究了 Cd、Pb 严重污染的土壤中蛋白酶、酸性磷酸酶和脱氢酶活性的变化及其与土壤 Cd、Cu、Pb、Zn 含量和土壤基本性质之间的关系。通径分析表明,影响蛋白酶活性主要直接因素为土壤有效 Cd、土壤有效 Zn、砂粒和黏粒,其中土壤有效 Zn 刺激了酶活性而土壤有效 Cd 抑制了酶活性;影响酸性磷酸酶活性主要直接因素为碱解氮、速效磷、pH 值,土壤有效 Cu、土壤有效 Cd、土壤有效 Pb、土壤有效 Zn 对酸性磷酸酶的直接影响较小;影响脱氢酶活性主要直接因素为土壤有效 Cd、土壤有效 Zn、土壤速效钾,其中土壤有效 Cd 抑制了酶活性而土壤有效 Zn 刺激了酶活性。总体而言,4 种重金属有效态对酶活性毒性大小依次为: Cd>Cu>Pb>Zn。综合简单相关分析结果可知,总体上 Cu、Cd、Pb、Zn 复合污染刺激了蛋白酶活性,抑制了脱氢酶活性,对酸性磷酸酶活性影响不大,脱氢酶可作为上述土壤重金属复合污染的指标。3 种土壤酶活性变化是重金属与土壤理化性质综合作用的结果。

关键词:重金属污染;农田土壤;蛋白酶;酸性磷酸酶;脱氢酶

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2010)03-0500-06

Changes of Protease, Acid phosphomonoesterase and Dehydrogenase Activities in Cd-Pb Polluted Agricultural Soils

WANG Han, GAO Shu-fang, LUO Dan, CHEN Yu-zhen, WANG Guo

(College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The activities of protease, acid phosphomonoesterase and dehydrogenase in Cd-Pb polluted agricultural soils were investigated and the relationships between the enzymatic activities and the contents of Cd, Cu, Pb and Zn as well as the basic soil properties were discussed. Path analysis showed that the contents of available Cd, available Zn, sand and clay were the principal direct factors affecting protease activity. The protease activity increased with the increase in available Zn but with the decrease in available Cd. The principal direct factors influencing acid phosphomonoesterase activity were available N, available P and pH. Available Cu, available Cd, available Pb and available Zn had only small direct effects on acid phosphomonoesterase activity. The principal direct factors affecting dehydrogenase activity were available Cd, available Zn and available K. Available Cd inhibited while available Zn promoted dehydrogenase activity. The toxicity of the available metals to the soil enzymes was in the order of Cd>Cu>Pb>Zn. As a whole, the combined pollution of Cu, Cd, Pb and Zn increased protease activity and inhibited dehydrogenase activity but it had only small effects on acid phosphomonoesterase. Dehydrogenase could be used as a indicator for the combined polluted soil. Soil enzymatic activities were effected by heavy metals and soil physicochemical property.

Keywords: heavy metal pollution; agricultural soil; protease; acid phosphomonoesterase; dehydrogenase

土壤酶在土壤物质循环中发挥着重要作用,与多种土壤因子密切相关,能反映土壤品质变化。一般而言,直接向土壤投入重金属对酶活性影响较大,相关

研究倾向于支持土壤酶对重金属的指示作用^[1-2],但农田施用含有重金属的城市污泥或垃圾堆肥则较少出现抑制酶活性的现象^[3-5]。Belyaeva 等 Cu、Pb、Zn 的添加试验表明,第一年随着重金属添加量的增加过氧化氢酶、脲酶、蔗糖酶、酸性磷酸酶活性不断下降,第二年土壤酶活性的变化较为复杂,较低添加量的重金属显著刺激了土壤酶活性^[6]。这表明土壤酶活性变化受多因素作用,田间土壤酶活性的变化尤为复杂,重金

收稿日期:2009-08-12

基金项目:中央环保专项基金(财建[2007]661号)

作者简介:王 涵(1970—),男,福建古田人,博士,主要从事土壤生态方面的研究。E-mail: wanghan702@163.com

通讯作者:王 果 E-mail: gwang572003@yahoo.com.cn

属未必是影响酶活性的主要因素;田间土壤重金属污染是长期作用的结果,重金属生物有效性与添加试验有所不同;长期重金属污染可能造成微生物群落变迁,减轻重金属对土壤酶活性的影响。因此,土壤酶是否适于及何种酶适于重金属污染指示有赖于大量的田间观察,对精细耕作的农田尤其是这样。人为因素对酶活性的影响不可忽视,寻找普适的敏感酶是土壤酶学的重要任务。

蛋白酶和酸性磷酸酶与土壤 N、P 循环有关,脱氢酶能催化底物的脱氢作用,它们都是土壤中重要的酶类。矿区污染调查结果表明,3 种酶活性均随着重金属污染程度的加剧而降低^[7-9],但也有一些研究表明蛋白酶和酸性磷酸酶对重金属污染不敏感,脱氢酶则相对较为敏感^[10-12],可见酶敏感性与污染程度及酶种类有关。农田土壤 3 种酶活性的变化还与土壤理化性质、管理措施明显相关^[13-15],说明影响土壤酶活性变化的条件很复杂。为探讨田间土壤重金属污染酶指示的可行性,本文以 Cd、Pb 污染农田土壤为对象,调查研究了 3 种酶活性与土壤重金属污染之间的关系,以期类似重金属污染土壤的生物评价提供参考。

1 研究区域概况与研究方法

调查区域位于福建省龙岩市新罗区特钢厂污水灌溉造成的重金属污染区。该污染区介于特钢厂所在的丘陵和河流之间,呈条带状分布,总面积 6.6 余 hm^2 。共采集土壤样品 42 个。采样时先确定采样小区,采样区大致均匀分布在污染区中。在小区内采集表层土壤($\leq 20\text{ cm}$)4~5 个,组成混合土样。采样地大多种植蔬菜,少数为抛荒地。采集的土壤样品用无菌塑料袋密封后迅速送回实验室。

将采集的土壤样品混匀,置于阴凉通风处晾 1 d 后按 4 分法取足量土壤,剔除植物残渣、石块,过 2 mm 筛,无菌塑料袋密封后于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保鲜。此为新鲜土样,供测试土壤酶活性,余下土壤样品自然风干,供重金属及土壤理化性质测试。

土壤重金属总量采用 $\text{HClO}_4\text{--HNO}_3\text{--HF}$ 消解,原子吸收分光光度法(火焰或石墨炉)进行测定(GGB/T

17141—1997);土壤重金属有效态采用 DTPA 浸提—原子吸收分光光度法进行测定(HJ/T 166—2004)。土壤 pH 采用电位法测定,水土比为 1:1。土壤颗粒组成采用比重计法测定。有机质含量采用重铬酸钾容量法—外加热法测定。土壤全氮含量采用半微量开氏法测定,碱解氮含量采用碱解扩散法测定。土壤全磷含量采用高氯酸—硫酸消解、钼兰比色法测定,速效磷含量采用碳酸氢钠浸提、钼兰比色法测定。全钾含量采用 $\text{HClO}_4\text{--HNO}_3\text{--HF}$ 消解、火焰光度法测定,速效钾含量采用 NH_4OAc 浸提、火焰光度法测定^[16]。蛋白酶、酸性磷酸酶、脱氢酶活性测定均采用比色法^[17-18],酶指标测定 3 次重复。数据采用 SPSS 14.0 及 Excel 2003 分析处理。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属污染状况和基本性状

调查区域农田土壤全 Cu 均值为 $56.14\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 1),大部分未超过国家农田土壤二级标准。Cd 污染严重,土壤全 Cd 均值为 $4.73\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,所有采样点土壤全 Cd 均超过国家土壤二级标准(GB15618—1995) $0.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤全 Pb 均值为 $679.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,超过国家土壤二级标准 $300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中全 Pb 超过 $300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的采样点有 32 个,占 76.2%。土壤全 Zn 均值为 $230.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,大部分未超过国家土壤二级标准 $250\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,因此土壤 Zn 污染并不严重。可见调查区土壤 Cd、Pb 严重污染,Cu、Zn 基本未受污染。土壤中 4 种重金属有效态含量与全量间呈极显著正相关($P<0.01$),说明土壤重金属全量是影响重金属有效量的主要因素。

土壤全氮含量在 $1.07\sim 2.18\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均值为 $1.53\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 2)。所有土壤样品全氮含量均高于 0.08%,其中 88.1% 的土壤样品全氮量超过 0.12%。据福建省第二次土壤普查评价指标^[19](以下评价同样参照此标准),旱地土壤全氮量 $>0.08\%$ 为二级地, $>0.12\%$ 为一级地,可见供试土壤全氮量较高。土壤全磷含量介于 $0.48\sim 3.17\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均值为 $1.41\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中 85.7% 土样全磷含量高于 0.08%。按照 $>0.08\%$ 为一级地的标

表 1 供试土壤重金属全量及有效量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 1 Contents of total and available heavy metals of the soils($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

项目	全 Cu	全 Cd	全 Pb	全 Zn	有效 Cu	有效 Cd	有效 Pb	有效 Zn
最大值	112.9	27.36	3 182.9	344.7	24.53	10.60	522.3	308.2
最小值	32.40	0.97	162.8	147.4	0.09	0.12	2.03	26.90
均值	56.14	4.73	679.8	230.1	17.72	1.61	126.6	117.1

表 2 供试土壤基本理化性质
Table 2 Basic properties of the soils

项目	全氮/ g·kg ⁻¹	碱解氮/ mg·kg ⁻¹	全磷/ g·kg ⁻¹	速效磷/ mg·kg ⁻¹	全钾/ g·kg ⁻¹	速效钾/ mg·kg ⁻¹	有机质/ g·kg ⁻¹	pH (H ₂ O)	颗粒组成/%		
									砂粒	粉粒	黏粒
最大值	2.18	161.7	3.17	418.5	53.61	302.7	65.09	7.9	67.9	39.6	29.7
最小值	1.07	70.81	0.48	6.62	15.32	17.79	21.77	5.0	35.4	20.7	10.9
均值	1.53	107.6	1.41	170.7	38.97	100.8	40.82	6.7	48.8	30.8	20.4

准,土壤磷含量普遍较高。土壤全钾含量在 15.32~53.61 g·kg⁻¹ 之间,均值为 38.97 g·kg⁻¹,其中 73.8% 的土壤全钾含量超过 3%(一级),其余属于二级地。土壤有机质含量范围在 21.77~65.09 g·kg⁻¹ 之间,都达到一级地标准(>2%)。土壤 pH 值为 5.0~7.9,其中 pH>6.5 的土样占 64.3%,pH<6 仅 4 例,因此调查区土壤 pH 值趋向中性。调查区土壤属壤土或黏壤土类,适宜农作物生长。总体上供试土壤属高肥力土壤。

2.2 3 种土壤酶的活性

由表 3 可见,调查区土壤蛋白酶活性介于 301.8~981.3 氨基氮 μg·g⁻¹·d⁻¹ 之间,均值为 631.0 氨基氮 μg·g⁻¹·d⁻¹;酸性磷酸酶活性介于 9.58~35.32 对硝基苯酚 μg·g⁻¹·h⁻¹ 之间,均值为 18.18 对硝基苯酚 μg·g⁻¹·h⁻¹。可见调查土壤酸性磷酸酶活性较低,可能与土壤 pH 趋向中性有关;土壤脱氢酶活性介于 16.29~199.9 TFμg·g⁻¹·d⁻¹ 之间,均值为 68.51 TFμg·g⁻¹·d⁻¹。从变异系数来看,3 种酶中脱氢酶活性的变异系数最大,为 56.8%,可见调查土壤中脱氢酶活性变化程度最大,反映脱氢酶对土壤环境变化的敏感。

表 3 供试土壤酶活性
Table 3 Soil enzyme activities

项目	蛋白酶/ 氨基氮 μg·g ⁻¹ ·d ⁻¹	酸性磷酸酶/ 对硝基苯酚 μg·g ⁻¹ ·h ⁻¹	脱氢酶/ TFμg·g ⁻¹ ·d ⁻¹
最大值	981.3	35.32	199.9
最小值	301.8	9.58	16.29
均值	631.0	18.18	68.51
标准差	135.5	6.36	38.91
变异系数	21.5%	35.0%	56.8%

2.3 Cu、Cd、Pb、Zn 及土壤理化性质对土壤酶活性的影响

简单相关分析表明,蛋白酶活性与土壤全 Pb 间呈极显著正相关($P<0.01$),与土壤有效 Pb 间呈显著正相关($P<0.05$),可见 Pb 污染刺激了蛋白酶活性。蛋白酶活性与土壤有机质含量间呈显著正相关($P<0.05$),与土壤 pH 间呈极显著正相关($P<0.01$),与其

余因素间均无显著相关。酸性磷酸酶活性与土壤全 Pb 间呈显著负相关($P<0.05$),与土壤全氮及碱解氮呈极显著正相关($P<0.01$),与土壤 pH 值呈显著负相关($P<0.05$),可见随着土壤 pH 升高酶活性降低。酸性磷酸酶活性与其余因素间均无显著相关。脱氢酶活性与土壤全 Zn 间为极显著负相关($P<0.01$),与土壤有效 Cd、Pb 为显著负相关($P<0.05$),与土壤有效 Zn 间为极显著负相关($P<0.01$),可见重金属污染明显抑制了脱氢酶活性。脱氢酶与土壤全氮间为显著正相关($P<0.05$),与土壤速效磷、速效钾为极显著正相关($P<0.01$),与土壤 pH 值为极显著负相关($P<0.01$)。脱氢酶活性与其余因素之间均无显著相关。

简单相关分析显示,重金属及土壤理化性质对 3 种土壤酶活性都存在显著影响,但因因子间的相关有可能掩盖某一因子对酶活性的真实影响。将 3 种土壤酶活性分别与 4 种重金属有效态、全氮、碱解氮、全磷、速效磷、全钾、速效钾、有机质、pH、砂粒、黏粒进行通径分析,以探求上述各因子与土壤酶活性之间关系。

从表 4 可见,直接通径系数中土壤有效 Cd(-0.547)、土壤有效 Zn(0.706)、砂粒(-0.407)、黏粒(-0.566)对蛋白酶活性的直接通径系数较大,说明这些因子对蛋白酶活性的直接影响力较大。土壤有效 Cd 对蛋白酶的直接通径系数为负,说明其直接抑制了蛋白酶活性,但土壤有效 Cd 通过其他因子削弱了这种影响。土壤有效 Zn 的直接通径系数最大,且为正,说明土壤有效 Zn 直接刺激了蛋白酶活性,但通过其他因子削弱了这种影响。砂粒和黏粒对蛋白酶的直接影响都为负,说明蛋白酶在太粘或太砂的土壤中活性都受抑制。

土壤 Cu、Cd、Pb、Zn 有效态对酸性磷酸酶活性直接通径系数较小,而且通过其他因素的间接通径系数也较小(表 4),说明土壤中的 Cu、Cd、Pb、Zn 不是影响酸性磷酸酶活性的主要因素。土壤碱解氮直接通径系数为 0.465,说明碱解氮直接刺激了酸性磷酸酶活性。土壤全磷与速效磷对酸性磷酸酶活性的直接影响最

大,其直接通径系数分别为 0.601 和-0.891,说明土壤磷是影响供试土壤酸性磷酸酶活性的最主要直接因素,土壤中磷的固定很强烈。因此,全磷与酸性磷酸酶活性之间的相关并不能反映土壤磷对酸性磷酸酶的真实影响,而速效磷则可以比较真实地反映土壤磷与酶活性之间的关系。供试土壤速效磷含量的增加降低了酸性磷酸酶的活性。Kang 等的研究表明,土壤磷酸酶活性与土壤中磷酸盐(PO_4^{3-})浓度呈负相关^[20],这与本研究结果一致。其次为土壤 pH 值,直接通径系数为-0.468。说明随着土壤 pH 升高酶活性降低,这与 Wang 等的研究结果一致^[21]。

通径分析表明(表 4),土壤有效 Cu、Cd、Pb 直接抑制了脱氢酶活性,而土壤有效 Zn 则直接刺激了脱

氢酶活性。其中土壤有效 Cd、Zn 对酶活性的直接影响力较大,直接通径系数分别为-0.468 和 0.381。速效钾对脱氢酶的直接通径系数最大为 0.587,可见随着土壤速效钾含量增加酶活性也增加,其余因素对脱氢酶直接或间接影响均较小。

3 讨论

通径分析表明,土壤有效 Cd 对蛋白酶和脱氢酶活性的直接抑制作用较强,对酸性磷酸酶的直接通径系数也为负,可见 4 种重金属中土壤有效 Cd 对酶的毒性最强。土壤有效 Cu 对蛋白酶、脱氢酶直接通径系数皆为负,抑制了二者活性,但抑制作用较土壤有效 Cd 弱。可见调查土壤中土壤有效 Cu 毒性弱于土

表 4 重金属有效态、碱解氮、有效磷、速效钾、pH、黏粒对 3 种土壤酶活性的通径系数

Table 4 Path coefficients from available heavy metals, available N P K, pH and clay to three soil enzymatic activities

		→ X_1	→ X_2	→ X_3	→ X_4	→ X_5	→ X_6	→ X_7	→ X_8	→ X_9
蛋白酶	X_1	<u>-0.227</u>	-0.183	0.004	0.345	-0.028	0.012	0.008	0.004	-0.107
	X_2	-0.076	<u>-0.547</u>	0.003	0.544	0.010	-0.049	-0.005	-0.002	0.004
	X_3	-0.042	-0.089	<u>0.021</u>	0.376	0.013	-0.114	-0.027	0.081	0.125
	X_4	-0.111	-0.421	0.011	<u>0.706</u>	0.009	-0.086	-0.025	0.040	-0.011
	X_5	-0.062	0.054	-0.003	-0.058	<u>-0.104</u>	0.069	0.018	-0.052	-0.132
	X_6	-0.012	0.119	-0.011	-0.265	-0.032	<u>0.228</u>	0.074	-0.055	-0.140
	X_7	-0.017	0.028	-0.006	-0.177	-0.018	0.171	<u>0.099</u>	-0.061	-0.161
	X_8	-0.005	0.007	0.010	0.162	0.031	-0.072	-0.035	<u>0.174</u>	0.104
	X_9	-0.043	0.004	-0.005	0.014	-0.024	0.056	0.028	-0.032	<u>-0.566</u>
酸性磷酸酶	X_1	<u>0.156</u>	-0.097	0.020	0.005	0.127	-0.046	0.009	-0.010	-0.028
	X_2	0.052	<u>-0.289</u>	0.018	0.008	-0.046	0.193	-0.006	0.006	0.001
	X_3	0.029	-0.047	<u>0.112</u>	0.006	-0.058	0.446	-0.030	-0.218	0.033
	X_4	0.076	-0.223	0.060	<u>0.011</u>	-0.038	0.335	-0.028	-0.108	-0.003
	X_5	0.043	0.029	-0.014	-0.001	<u>0.465</u>	-0.270	0.020	0.139	-0.034
	X_6	0.008	0.063	-0.056	-0.004	0.141	<u>-0.891</u>	0.085	0.147	-0.037
	X_7	0.012	0.015	-0.030	-0.003	0.082	-0.669	<u>0.113</u>	0.164	-0.042
	X_8	0.003	0.003	0.052	0.003	-0.139	0.280	-0.040	<u>-0.468</u>	0.027
	X_9	0.029	0.002	-0.025	0.000	0.108	-0.220	0.032	0.086	<u>-0.148</u>
脱氢酶	X_1	<u>-0.322</u>	-0.157	-0.038	0.186	-0.013	-0.014	0.045	-0.006	-0.002
	X_2	-0.108	<u>-0.468</u>	-0.033	0.293	0.005	0.058	-0.031	0.004	0.000
	X_3	-0.059	-0.076	<u>-0.205</u>	0.203	0.006	0.134	-0.157	-0.136	0.002
	X_4	-0.157	-0.360	-0.109	<u>0.381</u>	0.004	0.101	-0.147	-0.067	0.000
	X_5	-0.088	0.046	0.026	-0.031	<u>-0.047</u>	-0.081	0.104	0.087	-0.002
	X_6	-0.017	0.102	0.103	-0.143	-0.014	<u>-0.268</u>	0.441	0.092	-0.002
	X_7	-0.025	0.024	0.055	-0.095	-0.008	-0.201	<u>0.587</u>	0.102	-0.003
	X_8	-0.007	0.006	-0.096	0.088	0.014	0.084	-0.205	<u>-0.292</u>	0.002
	X_9	-0.061	0.003	0.045	0.008	-0.011	-0.066	0.167	0.053	<u>-0.010</u>

注: $X_1 \sim X_9$ 分别为土壤有效 Cu、Cd、Pb、Zn、碱解氮、有效磷、速效钾、pH、黏粒。加下划线数值为直接通径系数。蛋白酶、酸性磷酸酶、脱氢酶活性的剩余通径系数分别为 0.677、0.640、0.619。

壤有效 Cd,这可能与调查农田土壤 Cu 污染程度较轻有关。土壤有效 Pb 含量相对较低,因此土壤有效 Pb 对 3 种土壤酶直接影响力较小。供试土壤有效 Zn 接近有效 Pb 水平,却对酸性磷酸酶活性无明显影响,并明显直接刺激了蛋白酶与脱氢酶活性。可见 4 种重金属中有效 Zn 毒性最弱。综合上述分析,调查农田中 4 种重金属有效态对这 3 种酶活性的毒性大小依次为: Cd>Cu>Pb>Zn。重金属对酶活性的影响还与土壤酶种类有关,其中脱氢酶对重金属污染相对较为敏感。脱氢酶是一种典型的胞内酶,Oliveira 等的研究显示,田间条件下脱氢酶对重金属污染较为敏感^[12],这与本研究结论相吻合。

通径分析还表明,土壤理化性质对 3 种土壤酶活性均存在较强的直接影响力。其中土壤速效磷对酸性磷酸酶活性的抑制体现了磷酸酶的专性作用,土壤碱解氮对酸性磷酸酶,土壤速效钾对脱氢酶活性的直接影响较大,说明土壤氮、钾为相关微生物提供了营养,从而提高了酶活性。土壤有机质含量对 3 种酶活性的直接或间接通径系数均较小,这与安韶山等人的研究结果不一致^[22],说明供试土壤中有机质并不是 3 种土壤酶活性的限制因子。土壤 pH 对酸性磷酸酶的直接影响力体现了生物催化剂对环境 pH 变化的敏感。蛋白酶在壤土中活性较高可能反映了相关微生物对水分与氧气含量的特殊要求。

综合简单相关分析结果可知,总体上 Cu、Cd、Pb、Zn 复合污染刺激了土壤蛋白酶活性,抑制了脱氢酶活性,对酸性磷酸酶活性影响不大。脱氢酶活性变化可作为土壤 4 种重金属复合污染的参考指标。3 种土壤酶活性变化与重金属和土壤理化性质都有关,土壤酶活性变化是重金属与土壤理化性质综合影响的结果。由于多种因子对土壤酶都具有一定影响力,酶活性变化较为复杂。

秦建桥等对铅锌尾矿区的调查表明,蛋白酶、酸性磷酸酶、脱氢酶活性随土壤重金属污染程度加剧显著下降,可指示重金属污染^[7]。就污染程度来看,本次调查农田土壤的 Cd、Pb 污染较严重,而 Cu、Zn 污染较轻。上述铅锌尾矿区土壤的酸化程度严重,大部分

采样点 pH 值远低于本调查农田土壤,随重金属流出的酸性废水可能进一步加剧对土壤酶的毒性作用,因此酶活性下降明显。滕应等对铜尾矿污染区的调查也表明蛋白酶、酸性磷酸酶、脱氢酶对土壤重金属污染有一定指示作用^[8],但滕应等调查的铜尾矿区重金属污染程度远超出本研究的土壤,重金属成为影响土壤酶活性的主导因素。本研究 3 种酶活性的逐步回归方程对酶活性变化的可解释力度较小(表 5),均未超过 50.0%。脱氢酶模型可解释 48.7%酶活性变化(校正后的 R^2);蛋白酶模型可解释 22.5%酶活性变化;酸性磷酸酶模型可解释 34.1%酶活性变化。这说明,尽管 3 种土壤酶活性的逐步回归模型都具有统计学上的意义,但在预测酶活性变化方面的价值有限。此外,3 种土壤酶活性均具较高的剩余通径系数,其中蛋白酶为 0.677,酸性磷酸酶为 0.640,脱氢酶为 0.619,除了本研究未考虑的因素外,也反映农田土壤酶活性的多因素影响,其中并不存在具绝对影响力的因子。上述种种迹象显示,农田重金属复合污染对土壤酶活性的影响是一个相当复杂的问题,必须谨慎对待农田土壤重金属污染的酶指示。

参考文献:

[1] Hemida S K, Omar S A, Abdel-mallek A Y. Microbial populations and enzyme activity in soil treated with heavy metals[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, 95:13-22.

[2] Wyszowska J, Kucharski J, Lajszner W. Enzymatic activities in different soils contaminated with copper[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2005, 14(5):659-664.

[3] Bhattachryya P, Chakrabarti K, Chakraborty A. Effect of MSW compost on microbiological and biochemical soil quality indicators[J]. *Compost Science and Utilization*, 2003, 11(3):220-227.

[4] Bastida F, Moreno J L, García C, et al. Addition of urban waste to semi-arid degraded soil: Long-term effect[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(5):557-567.

[5] Macdonald C A, Singh B K, Peck J A, et al. Long-term exposure to Zn-spiked sewage sludge alters soil community structure[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39(10):2576-2586.

[6] Belyaeva O N, Haynes R J, Birukova O A. Barley yield and soil microbial and enzyme activities as affected by contamination of two soils with

表 5 3 种土壤酶活性的逐步回归方程
Table 5 Stepwise regression equations of three soil enzymatic activities

土壤酶种类	逐步回归模型	校正后的 R^2	模型显著性检验
脱氢酶	196.367 + 0.267 速效钾-21.914 pH-5.661 有效 Cd	0.487	$P = 0.000$
蛋白酶	-61.879 + 81.439 pH + 3.712 有机质	0.225	$P = 0.003$
酸性磷酸酶	5.564 + 0.198 碱解氮-0.213 有机质	0.341	$P = 0.000$

- lead, zinc or copper[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2005, 41(2):85-94.
- [7] 秦建桥, 夏北城, 周 绪, 等. 粤北大宝山矿区尾矿场周围土壤重金属含量对土壤酶活性影响[J]. *生态环境*, 2008, 17(4):1503-1508.
- QIN Jian-qiao, XIA Bei-cheng, ZHOU Xu, et al. Soil enzymatic activities in heavy metals contaminated soils around Dabaoshan mine tailings, northern Guangdong[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(4):1503-1508.
- [8] 滕 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 soils contaminated by abandoned copper tailings[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11):1976-1980.
- [9] Chen C L, Liao M, Huang C Y. Effect of combined pollution by heavy metals on soil enzymatic activities in areas polluted by tailings from Pb-Zn-Ag mine[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(4):637-640.
- [10] Simona C, Angela R F, Amalia V D S. Suitability of soil microbial parameters as indicators of heavy metal pollution[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, 158(1):21-35.
- [11] Xu D M, Chen B, Liu W L, et al. Effects of Hg and Cu on the activities of soil acid phosphatase[J]. *Journal of Zhejiang University, Science A*, 2007, 8(7):1157-1163.
- [12] Oliveira A, Pampulha M E. Effects of long-term heavy metal contamination on soil microbial characteristics[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, 102(3):157-161.
- [13] 秦 韧, 杨团结, 刘树堂, 等. 长期定位施肥对无石灰性潮土酶活性的影响[J]. *中国生态农业学报*, 2007, 15(1):33-36.
- QIN Ren, YANG Tuan-jie, LIU Shu-tang, et al. Effects of a long-term located fertilization on enzyme activity of the non-calcareous fluoro-aquic soil[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2007, 15(1):33-36.
- [14] Olander L P, Vitousek P M. Regulation of soil phosphatase and chitinase activity by N and P availability[J]. *Biogeochemistry*, 2000, 49(2):175-190.
- [15] Mijangos L, Pérez R, Albizu I, et al. Effects of fertilization and tillage on soil biological parameters[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, 40(1):100-106.
- [16] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006:19-76.
- China extension and service center of agricultural technique. Code of soil analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2006:19-76.
- [17] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- GUAN Song-yin. Soil enzyme and research methods for soil enzyme [M]. Beijing: Agricultural Press, 1986.
- [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, 1999.
- LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999.
- [19] 林景亮. 福建土壤[M]. 福州: 福建科学技术出版社, 1991.
- LIN Jing-liang. Fujian soil[M]. Fuzhou: Fujian Science and Technology Press, 1991.
- [20] Kang H, Freeman C. Phosphatase and arylsulphatase activities in wet-land soils: Annual variation and controlling factors[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1999, 31(3):449-454.
- [21] Wang A S, Angle J S, Chaney R L, et al. Changes in soil biological activities under reduced soil pH during *Thlaspi caerulescens* phytoextraction[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38(6):1451-1461.
- [22] 安韶山, 黄懿梅, 刘梦云. 宁南山区土壤酶活性特征及其与肥力因子的关系[J]. *中国生态农业学报*, 2007, 15(5):55-58.
- AN Shao-shan, HUANG Yi-mei, LIU Meng-yun. Characteristics of soil enzyme activities and their relationships with soil properties in southern Ningxia Loess hilly region[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2007, 15(5):55-58.