

黄绵土铅形态与土壤酶活性关系的研究

殷宪强¹, 王昌钊², 易磊¹, 王永浩¹, 张兴昌^{1,3}

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.陕西出入境检验检疫局, 西安 710068; 3.西北农林科技大学/中国科学院水利部水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100)

摘要:采用添加外源铅和室内培养的方法,研究了黄绵土盆栽小青菜后土壤中铅的形态分布规律及土壤酶活性对铅污染的响应,并分析了土壤铅形态与土壤酶活性的关系。结果表明,未污染黄绵土中铅各形态的比例为:可交换态 0.77%,碳酸盐结合态 6.27%,铁锰氧化物结合态 1.82%,有机结合态 13.4%,残渣态 77.74%。铅污染后黄绵土中各形态铅的浓度随着外源铅浓度的增加而极显著增加,土壤受到铅污染后,各形态铅的比例发生了显著变化,上列各形态所占比例依次为 0.346%、18.464%、0.496%、46.532%、34.168%。铅污染对过氧化氢酶和碱性磷酸酶产生极显著影响 [$R_{\text{过氧化氢酶}}=0.841$, $P_{\text{过氧化氢酶}}<0.001$, $n=18$; $R_{\text{碱性磷酸酶}}=-0.986$, $P_{\text{碱性磷酸酶}}<0.001$, $n=18$],二者可以作为土壤铅污染的评价指标;总铅对过氧化氢酶、碱性磷酸酶和脲酶的活性变化没有任何贡献,进一步说明不能采用总铅含量作为土壤铅污染的评价指标。在铅的各化学形态中除有机结合态外,过氧化氢酶与其余各形态铅含量均呈极显著正相关;碱性磷酸酶与各形态铅均呈极显著负相关;碳酸盐结合态对过氧化氢酶和碱性磷酸酶的直接影响最大,而且铅的其他化学形态通过碳酸盐结合态的间接影响亦最大,表明各形态铅中以碳酸盐结合态对两种酶的影响为主,该两种酶与碳酸盐结合态相结合可作为土壤铅污染评价指标。

关键词:土壤;铅形态;土壤酶活性

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2010)10-1979-07

Relationship Between Pb Fractions and Soil Enzyme in Loessal Soil

YIN Xian-qiang¹, WANG Chang-zhao², YI Lei¹, WANG Yong-hao¹, ZHANG Xing-chang^{1,3}

(1.College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710068, China; 3.Northwest A&F University/Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resource, Yangling 712100, China)

Abstract: In this study, we investigated the Pb chemical forms distribution and soil enzyme activity in loessal soil after *Brassica Chinensis* through laboratory cultivation, and discussed the response of soil enzyme to Pb pollution. The result showed that the ratio of different Pb fractions in uncontaminated soil followed the order of exchangeable Pb (0.77%) < carbonates bound Pb (6.27%) < iron and manganese oxides bound Pb (1.82%) < organic matter bound Pb (13.4%) < residual Pb (77.74%). The content of Pb fractions in contaminated soil increased significantly with Pb addition, when the soil was contaminated, the ratio of different Pb fractions were 0.346%, 18.464%, 0.496%, 46.532%, 34.168%, respectively. Pb pollution significantly affected the catalase and phosphatase in soils and catalase and phosphatase could be used as the evaluation index for soil Pb pollution. The activity of catalase had significantly positive correlation with all Pb fractions. The activity of phosphatase had significantly negative correlation with all Pb fractions. Among all the different Pb fractions, the carbonates bound Pb dominated the influence on catalase and phosphatase through direct and indirect way, which showed the combination of catalase, phosphatase and carbonates bound Pb could be the evaluation index for soil Pb pollution.

Keywords: soil; Pb fractions; soil enzyme activity

收稿日期: 2010-05-25

基金项目: 中科院知识创新工程重要方向(KZCX2-YW-441); 国家科技支撑计划(2006BAD09B06); 国家 973 计划(2007CB106803); 西北农林科技大学科研专项(07ZR044)

作者简介: 殷宪强(1977—), 男, 讲师, 主要从事土壤污染与修复方面的教学与研究工作。E-mail: xianqiangyin@yahoo.com

通讯作者: 张兴昌 E-mail: zhangxc@ms.iswc.ac.cn

重金属 Pb 进入土壤后,通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等各种反应,形成不同的化学形态,并表现出不同的活性^[1]。利用土壤中重金属总量来评估其潜在的风险不是一种很好的方法^[2]。近几十年来,人们用单一提取剂或连续提取的方法来提取土壤中的有效态重金属,更能科学地反映重金属污染土壤后的生物有效性^[3]。大量研究表明土壤中不同的铅形态对有效性的贡献是不同的,并有学者认为土壤中铅形态以及土壤酶^[4-6]均可作为评价土壤铅污染的指标。

土壤酶活性的大小可较灵敏地反映土壤中生化反应的方向和强度^[7]。由于土壤酶活性与土壤重金属污染程度具有一定相关性^[8],且一些酶的活性可较稳定、敏感地反映重金属对土壤的污染程度,人们开始注重探讨用土壤酶活性作为判定土壤污染程度的生化指标^[9]。在诸多土壤酶中,与土壤氮、磷、硫等循环有关的酶对重金属抑制作用的响应较明显,而与土壤碳有关的酶对重金属的抑制反应响应较弱^[10]。目前普遍使用土壤污染监测的土壤酶有脲酶、过氧化氢酶、碱性磷酸酶等^[7]。和文祥等^[6]发现用脲酶和过氧化氢酶可作为判断土壤中全量铅污染程度的主要指标。尹君等^[11]发现 Cd 对土壤酶活性有抑制作用,随着 Cd 浓度的增加,土壤酶活性明显降低,在其所测的 4 种土壤酶中,土壤脲酶和过氧化氢酶活性与土壤 Cd 含量相关性最好,而且在土壤重金属污染评价中,有效 Cd 与土壤酶活性相关性较好。刘树庆^[4]对过氧化氢酶、脲酶与重金属元素含量的分析表明,该两种酶活性均与重金属含量呈显著负相关。

目前人们对土壤铅污染和酶的关系已有所研究,但主要集中在土壤酶与铅总量的关系上,而对土壤酶

与土壤铅形态相结合进行土壤铅污染评价的报道较少。当前重金属污染指标的确定呈现出综合趋势,特别是对于土壤体系,由于其物理、化学、生物及重金属等成分间的关系十分复杂,采用土壤酶活性与土壤重金属相结合的评价方式对土壤重金属污染进行评价具有一定优势,但同时土壤酶活性的影响因素复杂,因此开展不同土壤中重金属形态对土壤酶的影响,以及明确土壤铅形态和土壤酶作为评测土壤铅污染的指标是否矛盾具有重要意义。

本研究以铅污染黄绵土为研究对象,分析了种植小青菜后土壤酶对铅污染的响应特征,为该土壤环境条件下土壤铅污染的评测提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为黄绵土,采自陕西省安塞县,土壤基本理化性质见表 1。

土壤预处理:将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液喷洒入过 2 mm 筛的土壤中,共设对照 CK 和 5 个铅污染处理,分别为:200、400、600、800、1 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。保持湿润,室温下平衡 60 d,待各处理土壤风干后磨细过 2 mm 筛。盆栽小青菜,随机选取 3 盆采集土壤样品。所采土壤样品于室内自然风干后,分别过 0.15 mm 和 1 mm 筛,储存储备用。

1.2 土壤铅的形态及土壤酶活性的测定

土壤样品按表 2 所述方法进行连续提取,所得样品用日立 Z-5000 火焰原子吸收分光光度计测定。土壤酶活性测定参考《土壤酶及其研究法》^[12],过氧化氢酶采用容量法,脲酶采用比色法,碱性磷酸酶采用磷

表 1 黄绵土的基本性状

Table 1 The selected properties of loessal soil

pH	Pb/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有机质 OM/%	碳酸钙 CaCO_3 /%	N/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	P/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	K/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	<0.01 mm 粘粒含量/%
7.81	22.85	0.59	11.24	12.99	67.00	44.56	11.7	18.52

表 2 土壤中铅形态连续提取方法^[13]

Table 2 The sequential extraction of Pb in soil

步骤	形态	浸提剂	水土比	提取
1	水溶态与可交换态	1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (pH=7.0)	4:1	25 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 2 h
2	碳酸盐结合态	1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc-HAc (pH=5)	5:1	25 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 6 h
3	铁锰氧化物结合态	0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -25%HAce	10:1	96 $\pm$ 3 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 4 h
4	有机结合态	A:20 mL 30% H_2O_2 (pH=2.0); B:0.2% HNO_3	5:1	A:85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴近干; B:25 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 2 h 浸提
5	总铅	HF-HClO ₄ -HNO ₃ 消化		
6	残渣态	残渣态=总量-(交换态+碳酸盐结合态+铁锰氧化物结合态+有机结合态)		

注:每次离心沉降滤出提取液后用水洗涤残渣。

酸苯二钠比色法。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属铅污染的形态分析

铅进入土壤后将发生一系列的转化、沉淀、吸附等物理化学反应,以不同的形态、物质形式存在于土壤中。当外源铅进入土壤后,各形态铅的含量均随着外源铅浓度升高而极显著增加(图 1,图 2,表 3)。本研究中土壤铅的存在形态以可交换态存在的形式极少,铁锰氧化物结合态含量相当,均比较低($<4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。在各处理中,有机结合态铅的含量最高,其次是碳酸盐结合态,这两种形态是土壤中铅向可交换态铅转化的主要部分,对植物的潜在危害较大,其中以碳酸盐结合态和有机结合态的增幅最大(图 1,图 2)。

黄绵土中可交换态铅的浓度在铅处理小于 $400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时低于检测限,当外源铅为 $800\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,可交换态铅仅为 $2.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因可交换态的重金属在土壤环境中最为活跃,活性大,所以毒性也强,易被植物吸收,同时也易被吸

附、淋失或发生反应转化为其他形态^[4]。铁锰氧化物结合态铅浓度虽然随着外加铅浓度的增加而呈现极显著增加趋势,但其含量较低,主要是因为黄绵土中铁、锰的氧化物和氢氧化物的含量较低,抑或受到反应条件的限制,在短时间内没有与铅离子形成有效的结合。

碳酸盐结合态铅的浓度随着外加铅浓度的增加而升高,达极显著水平(图 2,表 3)。因土壤中存在大量的碳酸盐(11.24% ,见表 1),加入土壤中的铅离子能迅速被碳酸盐所吸附,并逐渐形成碳酸铅沉淀而固定,使铅离子的移动性降低,不易被淋失。有机结合态铅含量随着土壤中外加铅浓度的增加亦极显著增加,外加铅浓度为 $0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土样中有机结合态铅的浓度比较低。在加入少量铅后有机结合态铅的浓度呈现显著增加,其原因是土壤中有机的强烈螯合作用,或者矿物颗粒的包裹层上的有机表层的吸附作用,显著提高了土壤中有机结合态的铅。

残渣态铅浓度随着土壤中外加铅浓度的增加而升高。土壤中残渣态铅的含量较高,其原因是土壤中含有比较多的硅酸盐、原生和次生矿物,外加铅离子能够在土壤颗粒表面发生吸附或者与土壤中的矿物离子发生同晶置换反应,随着反应时间和程度的增加,铅离子存在于土壤的晶格表面及晶格内。但同时由于铅处理后平衡时间的影响,铅首先与土壤中的有机质及氧化物相结合,而残渣态铅的比例低于对照土

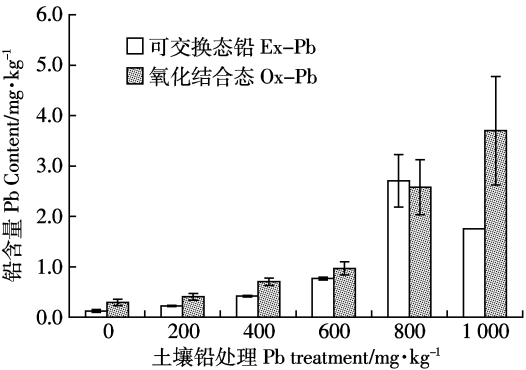


图 1 外源铅对土壤可交换态与铁锰氧化物结合态铅的影响
Figure 1 The effect of added Pb on the Ex-Pb and Ox-Pb in soil

表 3 土壤中各形态铅含量与外源铅处理的相关性
Table 3 The correlation of different fraction Pb in soil with added Pb

	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态
<i>r</i>	0.792 4	0.977 5	0.804 5	0.738 8	0.942 3
<i>P</i>	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 5	<0.000 1

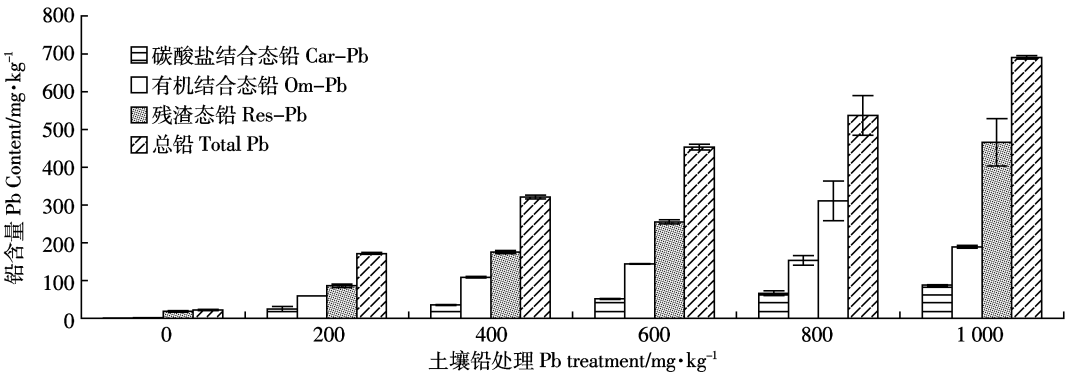


图 2 外源铅对土壤碳酸盐结合态、有机结合态、残渣态与总铅含量的影响
Figure 2 The effect of added Pb on Car-Pb, Om-Pb, Res-Pb and Total-Pb in soil

壤。虽然土壤残渣态铅与土壤结合比较牢固,但在特定的土壤环境下,也会发生化学反应转化为其他形态。

从铅进入土壤后的形态分布比例来看(表 4),在没有外源铅的情况下,黄绵土残渣态铅占总铅的比例高达 77.74%,其次是有机结合态 13.40%,碳酸盐结合态 6.27%,铁锰氧化物结合态 1.82%,可交换态最低 0.77%。

当土壤受到铅污染后,土壤中各形态铅占总铅的比例发生变化,呈有机结合态(46.53%)>残渣态(34.17%)>碳酸盐结合态(18.46%)>可交换态(0.77%)>铁锰氧化物结合态(0.50%)。不同铅处理土壤中铅的各形态中,可交换态极显著增加($P<0.001$),铁锰氧化物结合态显著性增加($P=0.0425$)和有机结合态显著性降低($P=0.0395$),该 3 种形态铅的比例发生了显著和极显著变化,土壤中的碳酸盐结合态铅($P=0.7538$)和残渣态铅($P=0.1935$)在不同铅处理间的比例无显著差异。

2.2 铅污染对酶的影响

从表 5 可以看出,在外加铅浓度较低条件下,过氧化氢酶的活性在外加铅浓度 $<400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时受到抑制,随着外加铅浓度的增加,当土壤铅含量 $>600\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 后,过氧化氢酶活性随着外加铅浓度的升高而呈现显著升高,过氧化氢酶与外源铅呈极显著正相

表 5 外源铅对土壤酶活性的影响

Table 5 The effect of added Pb on activity of soil enzyme

土壤铅处理/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	过氧化氢酶/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	碱性磷酸酶/ $\text{mL}\cdot 100\text{ g}^{-1}$	脲酶/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
CK	3.526±0.009	355.957±1.077	0.154±0.001
200	3.435±0.006	292.126±3.777	0.119±0.002
400	3.373±0.005	263.979±0.961	0.109±0.002
600	3.613±0.018	216.913±2.181	0.093±0.004
800	3.878±0.030	193.073±0.308	0.127±0.002
1 000	4.059±0.005	163.849±1.598	0.138±0.002
<i>r</i>	0.841 1	-0.986 9	-0.181 0
<i>P</i>	<0.001	<0.001	0.472 3

关($r=0.8411, P<0.001, n=18$)。

碱性磷酸酶的活性随着土壤铅污染浓度的增加而极显著降低($r=-0.9869, P<0.001, n=18$)。其可能的原因是铅占据了碱性磷酸酶的活性中心,或与酶分子的巯基、胺基和羧基的结合,导致碱性磷酸酶活性降低,即有抑制作用。或者铅的结构与底物分子相似,使得重金属与底物分子竞争与酶结合,从而使得碱性磷酸酶降低了与底物分子的几率,降低了碱性磷酸酶的活性。

脲酶活性与铅污染的程度无显著相关性,在外加铅浓度小于 $600\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,脲酶的活性随着铅浓度的增加而降低。当铅浓度大于 $600\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,脲酶的活性随着铅浓度的增加而升高。这是因为在铅浓度较低时,对脲酶起影响的主要是无机形态的铅,从而导致脲酶活性的降低。当铅的浓度大于 $600\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,有机结合态铅的含量显著增加,有机铅虽不易溶解,但可被真菌利用,因此在高浓度铅土壤中,有机铅对土壤酶的活性起到了激活作用。

2.3 土壤酶活性与铅形态的关系

土壤铅形态与酶的通径分析(表 6,表 7,表 8)表明,土壤中铅的总量对 3 种土壤酶的活性没有显著影响,进一步说明不采用总铅含量作为土壤铅污染的评价指标的合理性。

通过各形态铅对过氧化氢酶直接作用与间接作用的通径分析表明,除有机结合态铅外,可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、残渣态铅均对过氧化氢酶产生促进作用(表 6),且促进作用要远远大于抑制作用,碳酸盐结合态的促进作用最大。过氧化氢酶在铅污染土壤后其活性被显著提高主要是因为碳酸盐结合态铅。

通过各形态铅对碱性磷酸酶直接作用与间接作用的通径分析表明,可交换态和铁锰氧化物结合态促进了碱性磷酸酶的活性,碳酸盐结合态、有机结合态及残渣态铅抑制了碱性磷酸酶的活性,且抑制作用显

表 4 土壤中不同形态铅的比例(%)

Table 4 The proportion of different Pb fraction in soil(%)

铅处理/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态
CK	0.54±0.09a	4.74±1.26a	1.38±0.42a	9.71±0.90a	83.63±2.19a
200	0.13±0.01b	14.45±3.68b	0.24±0.04b	34.72±0.55b	50.46±3.14b
400	0.13±0.01b	11.11±0.51b	0.22±0.03b	33.96±0.12bc	54.58±0.42bc
600	0.17±0.01b	11.44±0.12b	0.21±0.03b	31.85±0.35bcd	56.32±0.31bc
800	0.49±0.05a	12.80±2.16b	0.48±0.09b	29.18±3.44cd	57.05±4.73bc
1 000	0.25±0.00b	12.75±0.19b	0.53±0.15b	27.42±0.62d	67.36±8.50c

著高于激活作用,碳酸盐结合态的抑制作用最大(表 7)。说明碱性磷酸酶在铅污染土壤后其活性被显著降低主要是因为碳酸盐结合态铅。

通过各形态铅对脲酶直接作用与间接作用的通径分析表明,可交换态、铁锰氧化物结合态铅显著提高脲酶活性,碳酸盐结合态作用较小,有机结合态、残渣态铅抑制了脲酶的活性,抑制作用大于激活作用(表 8)。结合脲酶在铅污染后活性的变化趋势来看,脲酶尚不足以作为铅污染的评价指标。

碳酸盐结合态对铅污染响应最明显的过氧化氢酶与碱性磷酸酶的影响最大,因此可以认为该两种酶与碳酸盐结合态同时作为土壤铅污染评价指标是可行的。

3 讨论

3.1 土壤重金属铅污染的形态

土壤铅形态的变化主要是由于游离态铅离子与土壤中各组分发生物理化学反应,生成不同的化合物

表 6 过氧化氢酶与铅形态的通径分析
Table 6 The path analysis between catalase and Pb fraction

项目	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态	总铅
直接通径系数	0.417	0.492	0.132	-0.186	0.032	0.000
间接通径系数	可交换态	0.362	0.097	-0.109	0.025	0.000
	碳酸盐结合态	0.307	0.107	-0.130	0.030	0.000
	铁锰氧化物结合态	0.305	0.400	-0.050	0.028	0.000
	有机结合态	0.243	0.344	0.036	0.017	0.000
	残渣态	0.317	0.450	-0.100		0.000
	总铅	0.329	0.472	-0.138	0.031	
	<i>r</i>	0.791 6	0.805 3	0.814 9	0.453 7	0.814 5
	<i>P</i>	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	0.058 6	<0.000 1

表 7 碱性磷酸酶与铅形态的通径分析
Table 7 The path analysis between phosphatase and Pb fraction

项目	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态	总铅
直接通径系数	0.010	-0.427	0.030	-0.279	-0.411	0.000
间接通径系数	可交换态	-0.315	0.022	-0.163	-0.312	0.000
	碳酸盐结合态	0.007	0.025	-0.195	-0.376	0.000
	铁锰氧化物结合态	0.007	-0.347	-0.075	-0.359	0.000
	有机结合态	0.006	-0.299	0.008	-0.220	0.000
	残渣态	0.008	-0.391	0.026	-0.150	0.000
	总铅	0.008	-0.410	0.024	-0.207	-0.396
	<i>r</i>	-0.758 0	-0.966 6	-0.744 4	-0.784 2	-0.917 6
	<i>P</i>	0.000 3	<0.000 1	0.000 4	0.000 1	<0.000 1

表 8 脲酶与铅形态的通径分析
Table 8 The path analysis between urease and Pb fraction

项目	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态	总铅
直接通径系数	0.556	0.093	0.511	-0.549	-0.792	0.000
间接通径系数	可交换态	0.068	0.374	-0.320	-0.602	0.000
	碳酸盐结合态	0.410	0.415	-0.384	-0.725	0.000
	铁锰氧化物结合态	0.408	0.075	-0.148	-0.692	0.000
	有机结合态	0.325	0.065	0.138	-0.424	0.000
	残渣态	0.423	0.085	0.447	-0.294	0.000
	总铅	0.439	0.089	0.403	-0.407	-0.762
	<i>r</i>	0.077 36	-0.190 07	0.153 75	-0.445 49	-0.131 12
	<i>P</i>	0.760 3	0.450 0	0.542 4	0.063 9	0.604 0

或螯合物,以及吸附于土壤颗粒上。随着反应的进行以及土壤各组分反应物质量的变化,各形态的分配比例显现不同的变化。由于大量铅进入土壤中,在实验时间内,虽然铅离子与各组分发生了反应,但剩余的铅离子导致了可交换态比例的增加,土壤中存在的大量铁锰氧化物由于强烈的吸附作用导致其结合态铅的比例增加。由于有机质的吸附结合反应较为迅速,随着反应的进行,其吸附及结合点位的减少导致了随着土壤铅含量的增加,有机结合态铅的比例降低。由于土壤富含碳酸钙及土壤矿物,强烈的化学反应、吸附和离子交换作用,在反应的时间和反应的程度上残渣态和碳酸盐结合态基本稳定。

3.2 铅污染对酶的影响

铅对土壤酶活性的影响,是因为铅能与酶分子中的-SH、-NH₂、-NH 结合,置换出其中的锰、铁或镁。李博文等^[15]利用模拟试验研究表明,在 Cd、Zn、Pb 复合污染处理土壤中,过氧化氢酶、脲酶活性与碱性磷酸酶或转化酶活性可构成综合评价体系,反映土壤 Cd、Zn、Pb 污染含量以及土壤 Cd、Zn、Pb 复合污染效应,用其评价土壤 Cd、Zn、Pb 复合污染具有一定可行性。董军等^[16]对铅锌矿冶区植被恢复地土壤酶活性的研究中建议用土壤脲酶、蛋白酶活性作为 Pb/Zn 矿冶区植被自然恢复的指示指标,过氧化氢酶作为参考指标。

在多种重金属中,Pb 对微生物的毒害作用较小,且 Pb 在多数情况下对微生物存在显著刺激的浓度范围^[7],而酶活性又与微生物的数量、种类密切相关,Pb 对微生物的这种刺激作用,可能是 Pb 对过氧化氢酶表现为激活作用的一个原因;或者 Pb 的这种激活作用也可能与土壤理化性质、Pb 的存在形态、Pb 的污染程度以及 Pb 与酶的作用机制等有关。

3.3 土壤酶活性与铅形态的关系

石汝杰等^[17]采用根袋法研究了黄壤中外源铅总量及不同化学形态铅对脲酶、过氧化氢酶、中性磷酸酶、淀粉酶的影响。结果表明,用 Pb 的化学形态研究重金属对土壤酶活性的影响明显好于总量铅,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态铅对淀粉酶活性有显著抑制作用,呈显著负相关($r=-0.998$),可以把碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态铅与淀粉酶活性总体共同作用作为评价黄壤铅污染程度的主要生物学指标,并表明总铅与土壤酶活性的相关性要远远弱于铅的化学形态。杨红飞等^[18]研究亦表明在水稻土中,碳酸盐结合态 Cu、Zn 对过氧化氢酶活性的抑制作用最

大。碱性磷酸酶在铅污染土壤后其活性被显著降低,主要是因为碳酸盐结合态铅的作用。将各形态铅与土壤酶受到铅污染后的变化情况来,酶系统的反应因铅的形态差异而表现有所不同,碳酸盐结合态对铅污染响应最明显的过氧化氢酶与碱性磷酸酶的影响最大,因此可以认为该两种酶与碳酸盐结合态同时作为土壤铅污染评价指标是可行的。

4 结论

(1)外源铅进入黄绵土后,土壤中各形态铅的浓度随着外源铅浓度的增加而极显著增加,与土壤中的各组分反应平衡后,土壤中各形态铅按照一定比例存在于土壤中。

(2)总铅对过氧化氢酶、碱性磷酸酶、脲酶的活性变化没有任何贡献,进一步说明不采用总铅含量作为土壤铅污染的评价指标的合理性。过氧化氢酶和碱性磷酸酶与铅污染呈极显著相关,在铅的各形态中以碳酸盐结合态对该两种酶的作用为主,说明该两种酶与碳酸盐结合态相结合可作为土壤铅污染评价指标。

参考文献:

- [1] 魏树和,周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. 生态学杂志, 2004, 23(1):65-72.
WEI Shu-he, ZHOU Qi-xing. Discussion on basic principles and strengthening measures for phytoremediation of soils contaminated by heavy metals[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(1):65-72.
- [2] Ya-wei W, Chun-gang Y, Xing-long J I N, et al. Application of chemometrics methods for the estimation of heavy metals contamination in river sediments[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(4):540-544.
- [3] Krishnamurti G S R, Naidu R. Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils[J]. *Environ Science Technol*, 2002, 36:2645-2651.
- [4] 刘树庆. 保定市污灌区土壤的 Pb、Cd 污染与土壤酶活性关系研究[J]. 土壤学报, 1996, 33(2):175-182.
LIU Shu-qing. Relationship between soil Pb and Cd pollution and enzyme activities in waste water irrigated area of Baoding City[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1996, 33(2):175-182.
- [5] 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 enzymic activities[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(1):60-63.
- [6] 刘 霞, 刘树庆, 王胜爱. 河北主要土壤中重金属镉、铅形态与土壤酶活性的关系[J]. 河北农业大学学报, 2002, 25(1):33-37.
LIU Xia, LIU Shu-qing, WANG Sheng-ai. The relationship between heavy metal forms and soil enzymatic activities in the main soils of

- Hebei Province[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2002, 25 (1):33-37.
- [7] 和文祥, 朱铭莪, 张一平. 土壤酶与重金属关系的研究现状[J]. 土壤与环境, 2000, 9(3):139-142.
- HE Wen-xiang, ZHU Ming-e, ZHANG Yi-ping. Recent advance in relationship between soil enzymes and heavy metal[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2000, 9(3):139-142.
- [8] Tyler G. Heavy metals in soil biology and biochemistry[C]//Soil Biochemistry, Paul E A, Ladd T W. Editors. Marcel Dekker, New York. 1998, 371-414.
- [9] Doran J W, Coleman D C, Bezdicek D F, et al. Defining soil quality for a sustainable environment[C]//Soil Science Society of America Special Publication Number 35. 1994, Madison, Wisconsin; Soil Science Society of America. 244.
- [10] Kandeler F, Kampichler C, Horak O. Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1996, 23(3):299-306.
- [11] 尹 君, 高如泰, 刘文菊, 等. 土壤酶活性与土壤 Cd 污染评价指标[J]. 农业环境保护, 1999, 18(3):130-132.
- YIN Jun, GAO Ru-tai, LIU Wen-ju, et al. The soil enzyme activity and evaluation index for soil Cd pollution[J]. *Agro-Environmental Protection*, 1999, 18(3):130-132.
- [12] 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.
- [13] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [14] 李学恒. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2001.
- LI Xue-heng. Soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [15] 李博文, 杨志新, 谢建治, 等. 土壤酶活性评价镉锌铅复合污染的可行性研究[J]. 中国农业生态学报, 2006, 14(3):132-134.
- LI Bo-wen, YANG Zhi-xin, XIE Jian-zhi, et al. Possibility of enzyme activities as indicators of assessing soil compound contamination with cadmium, zinc and lead[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2006, 14(3):132-134.
- [16] 董 军, 杨清伟, 栾天罡, 等. Pb/Zn 矿冶区植被恢复地土壤酶的活性特征[J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(2):200-202.
- DONG Jun, YANG Qing-wei, LUAN Tian-gang, et al. Activity characteristics of soil enzyme in restored areas of lead-zinc mining and smelting circumjacent districts[J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2006, 12(2):200-202.
- [17] 石汝杰, 陆引罡, 丁美丽. 植物根际土壤中铅形态与土壤酶活性的关系[J]. 山地农业生物学报, 2005, 24(3):225-229.
- SHI Ru-jie, LU Yin-gang, DING Mei-li. The relationship between heavymetal forms and soil enzymatic activitis in rhizosphere of different plants[J]. *Journal of Mountain Agriculture and Biology*, 2005, 24(3):225-229.
- [18] 杨红飞, 严 密, 王友保. 安徽主要水稻土中重金属形态分布与土壤酶活性研究[J]. 土壤, 2007, 39(5):753-759.
- YANG Hong-fei, YAN Mi, WANG You-bao. Activities of soil enzymes related to forms and distribution of heavy metals in paddy soil in Anhui Province[J]. *Soils*, 2007, 39(5):753-759.