

E-mail: wxhe1968@163.com

铬与汞、镉、铅作为土壤污染四大元素,对土壤的危害十分严重。据统计,我国现有 1 亿 hm² 耕地中,约 1/5 受到不同程度的污染^[1],其中土壤铬含量最高达 3 015 mg/kg^[2]。铬污染不仅降低了土壤质量,而且铬会随着食物链进入植物、动物体内,降低作物品质,严重危害人畜健康。

土壤酶作为土壤的主要组分之一,在营养物质转化、有机质分解、污染物降解等方面发挥着重要作用^[3-5],其中磷酸酶是土壤磷素循环、有机磷农药降解的重要酶类^[6]。近 20 年来,国内外学者对土壤酶与重金属污染间的关系进行了大量研究^[7-9],获得了一些酶监测指标,但大多集中在重金属总量方面,鲜见不同价态铬对土壤酶活性影响的报道。Cr⁶⁺的生物毒性比 Cr³⁺强 100~1 000 倍^[3],但其对土壤酶活性影响的结果不一致,Samborska 等^[10]发现,Cr³⁺对脲酶的毒性要强于 Cr⁶⁺,ED₅₀(土壤酶活性变化 50%时

外界污染物的含量)分别为 0.2 和 0.4 mg/kg,故有必要对不同价态铬的土壤酶效应开展研究。为此,本试验采用室内模拟方法,研究 Cr³⁺、Cr⁶⁺以及二者共同作用对土壤碱性磷酸酶活性的影响,探讨铬与碱性磷酸酶活性影响间的剂量-效应关系,以期环境保护以及重金属铬的监测提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土样

供试土样分别为采自陕西杨凌塿土(土垫旱耕人为土,Eum orthic anthrosols)、榆林风沙土(干旱砂质新成土,Aridi-sandic primosols)和黄龙褐土(简育湿润淋溶土,Hapli-ustic argosols)。采样时,先去除 0~5 cm 表层土,然后采集 5~20 cm 土样,混匀风干,过 1 mm 尼龙筛,保存备用。3 种供试土样的理化性质^[11]见表 1。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils tested

土壤 Soil	编号 No.	粘粒/% Caly	粉粒/% Silt	砂粒/% Sand	有机质/ (g·kg ⁻¹) O, M	全氮/ (g·kg ⁻¹) Total N	碱解氮/ (g·kg ⁻¹) A. N	全磷/ (g·kg ⁻¹) Total P	pH	阳离子 交换量/ (cmol·kg ⁻¹) CEC
塿土 Lou soil	1	34.12	43.62	22.26	23.66	2.11	141.28	1.59	8.34	16.91
	2	35.57	30.06	34.37	22.07	1.78	136.44	1.56	8.46	16.99
	3	31.90	33.54	34.56	18.68	1.56	75.55	1.65	8.46	15.63
风沙土 Sandy soil	4	14.60	23.31	62.09	19.46	0.51	101.39	1.04	8.13	7.27
	5	14.57	20.22	65.21	17.63	0.31	60.37	0.44	8.69	4.49
	6	8.43	9.24	82.33	0.92	0.02	5.87	0.22	8.94	1.63
褐土 Cinnamon soil	7	24.04	50.11	25.85	26.07	0.77	101.93	1.83	8.15	8.05
	8	16.66	36.97	46.37	14.59	0.38	61.33	0.80	8.63	7.41

1.2 试验方案

取 5.00 g 土样,加入 5 滴甲苯和 5 mL 铬溶液(表 2)30 min 后,加入 20 mL 磷酸苯二钠溶液,于 37 ℃培养,定期(3 h 或者 8 h)取样,用磷酸苯二钠比色法^[12]测定土壤碱性磷酸酶活性,单位以形成的酚量(μg/(g·h))表示。每处理重复 3 次,并设未添加底物和未添加土样 2 个对照。

表 2 供试的不同价态铬及其浓度

Table 2 Different valence chromium and its concentrations tested

处理 Treatment	Cr ³⁺ (CrCl ₃)	Cr ⁶⁺ (K ₂ Cr ₂ O ₇)	mg/kg
			Cr ³⁺ +Cr ⁶⁺
1	0	0	0+0
2	250	500	250+500
3	500	1 000	500+1 000
4	750	1 500	750+1 500
5	1 500	2 000	1 500+2 000
6	2 500	2 500	2 500+2 500
7	5 000	5 000	5 000+5 000

1.3 数据分析

采用 EXCEL 和 DPS7.05 软件,对试验数据进行线性拟合、相关系数计算及差异显著性分析,并获得生态剂量 ED₁₀(Ecological dose 10,指土壤酶活性变化 10%时外界污染物含量,可表征土壤受到轻微污染时的污染物含量^[13-14])。

2 结果与分析

2.1 Cr³⁺对土壤碱性磷酸酶活性的影响

由表 3 可以看出:(1)同一类型土壤碱性磷酸酶活性随着有机质含量的增加而增大,且土壤碱性磷酸酶活性与有机质含量($r=0.857^*$)达到显著正相关。表明碱性磷酸酶活性可在一定程度上表征土壤肥力水平的高低。(2)Cr³⁺的加入导致碱性磷酸酶活性降低,最大降幅为 82%,且 Cr³⁺处理的土壤碱性磷酸酶活性与对照总体上差异显著,表明 Cr³⁺显著抑制了土壤碱性磷酸酶活性。(3)随着 Cr³⁺含量

的增加,土样碱性磷酸酶活性逐渐减小,表明抑制作用增强。

表 3 Cr³⁺ 对土壤碱性磷酸酶活性的影响
Table 3 Effect of Cr³⁺ on soil alkaline phosphatase activity μg/(g·h)

土样 Soil sample	Cr ³⁺ /(mg·kg ⁻¹)						
	0	250	500	750	1 500	2 500	5 000
1	70.58±0.49 a	65.24±0.97 b	60.25±0.73 c	58.09±0.61 c	50.43±1.21 d	44.57±1.95 e	29.76±1.89 f
2	64.87±0.83 a	62.43±0.48 b	60.33±0.36 c	54.74±1.31 d	51.88±0.93 e	42.23±0.00 f	29.27±0.24 g
3	57.29±2.01 a	54.55±1.61 a	49.59±3.13 b	49.29±1.03 b	45.91±2.22 c	36.73±1.72 d	25.08±1.52 e
4	103.44±0.50 a	95.51±2.15 b	91.08±1.82 b	80.69±2.64 c	71.51±2.45 d	55.26±2.33 e	37.99±2.98 f
5	57.52±2.79 a	50.50±1.44 b	47.23±1.70 c	43.37±1.32 d	37.18±0.11 e	30.56±1.65 f	18.85±0.11 g
6	3.12±0.45 a	2.44±0.31 b	2.14±0.22 b	2.09±0.17 b	1.01±0.15 c	0.57±0.26 cd	—
7	110.75±6.65 a	105.32±1.36 ab	103.48±2.23 b	100.38±0.51 b	86.76±0.68 c	74.34±0.51 d	51.47±3.58 e
8	61.09±2.75 a	58.36±2.53 a	53.75±1.50 b	48.93±2.64 c	42.79±2.28 d	35.19±1.96 e	22.56±1.19 f

注:同行数据后标不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。表 5,7 同。

Note: Within the same line, different lowercase letters differ significantly ($P<0.05$). It is the same with below tables 5,7.

借鉴 Speir 等^[15]从米氏动力学方程推导出的 As⁵⁺抑制土壤酶活性模型 $U = A/(1+B\times C)$,拟合外源污染物含量(C)与土壤酶活性(U)间的关系,并赋予其机理为完全抑制作用;式中 A 、 B 为一定底物浓度下,受到抑制常数 K_i 、最大反应速度 $V_{\max}$ 和米氏常数 K_m 以及抑制类型等共同作用下形成的复合参数,其中 A 是污染物含量为 0 mg/kg 时土壤酶活性的理论值。同时,采用 $U=A+B\times C$ 模型对 Cr³⁺ 含量(C)和土壤碱性磷酸酶活性(U)间的关系进行拟合,结果(表 4)表明,土壤碱性磷酸酶活性与 Cr³⁺ 含量间呈极显著负相关,其中 $U=A/(1+B\times C)$ 拟合效果整体上更好,相关系数均 $\geq 0.980^{**}$,表明铬对土壤碱性磷酸酶的机理为完全抑制作用,揭示土壤碱性磷酸酶活性可表征土壤受 Cr³⁺ 污染的程度。

表 4 土壤碱性磷酸酶活性与 Cr³⁺ 含量的拟合方程
Table 4 Regression equations between soil alkaline phosphatase activity and Cr³⁺ content

土样 Soil sample	$U=A+B\times C$			$U=A/(1+B\times C)$		
	拟合方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	$ED_{10}/$ (mg·kg ⁻¹)	拟合方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	$ED_{10}/$ (mg·kg ⁻¹)
1	$U=65.61-7.7\times 10^{-3}C$	-0.998**	852.1	$U=70.42/(1+2.82\times 10^{-4}C)$	0.996**	394.4
2	$U=62.89-7.1\times 10^{-3}C$	-0.986**	885.7	$U=67.11/(1+2.68\times 10^{-4}C)$	0.995**	413.9
3	$U=54.85-6.2\times 10^{-3}C$	-0.986**	884.6	$U=58.82/(1+2.35\times 10^{-4}C)$	0.992**	472.2
4	$U=95.66-1.3\times 10^{-2}C$	-0.963**	747.3	$U=105.26/(1+3.16\times 10^{-4}C)$	0.999**	351.9
5	$U=51.42-7.1\times 10^{-3}C$	-0.962**	724.3	$U=57.80/(1+4.05\times 10^{-4}C)$	0.996**	274.6
6	$U=2.79-1.0\times 10^{-3}C$	-0.966**	279.1	$U=4.88/(1+2.93\times 10^{-3}C)$	0.980**	37.9
7	$U=108.24-1.2\times 10^{-2}C$	-0.991**	909.6	$U=114.94/(1+2.30\times 10^{-4}C)$	0.996**	483.3
8	$U=57.44-7.6\times 10^{-3}C$	-0.973**	755.8	$U=63.69/(1+3.82\times 10^{-4}C)$	0.997**	290.7

注:自由度 $n-2=5$, $r_{0.05}=0.754$, $r_{0.01}=0.874$ 。** 表示极显著相关。表 6,8 同。

Note: Freedom $n-2=5$, $r_{0.05}=0.754$, $r_{0.01}=0.874$. ** means remarkable significant correlation. It is the same with below tables 6,8.

2.2 Cr⁶⁺ 对土壤碱性磷酸酶活性的影响

表 5 表明,Cr⁶⁺ 导致土壤碱性磷酸酶活性降低,但是降低幅度较小,最大仅为 56%,且各处理间差异显著性较 Cr³⁺ 差,仅 2、3、4 号土样大多数处理差异显著,表明 Cr⁶⁺ 抑制了土壤碱性磷酸酶活性。随

由表 4 还可以看出,采用 $U=A/(1+B\times C)$ 模型获得的 ED_{10} 值均小于 $U=A+B\times C$ 模型,其中 6 号土样的 ED_{10} 相差 7.36 倍。根据“ ED_{10} 值越小,酶的反应越敏感”原则,表明 $U=A/(1+B\times C)$ 模型在评价污染物含量和酶活性关系方面更准确。在 $U=A/(1+B\times C)$ 模型中,缕土、风沙土和褐土碱性磷酸酶 ED_{10} 分别为 394.4~472.2, 37.9~351.9 和 290.7~483.3 mg/kg。据此得出供试土壤受到 Cr³⁺ 轻度污染的临界含量为 37.9 mg/kg。结合土壤理化性质(表 1)可知,同一类型土样碱性磷酸酶的 ED_{10} 值随有机质含量的降低而减小,这可能是由于有机质对碱性磷酸酶的保护及对铬的缓冲作用能力较强所致。

着 Cr⁶⁺ 含量的增加,供试土样碱性磷酸酶活性逐渐减小,但多个 Cr⁶⁺ 处理差异未达到显著水平,表明随着 Cr⁶⁺ 含量的变化,其对土壤碱性磷酸酶的抑制无明显规律性。

表 5 Cr^{6+} 对土壤碱性磷酸酶活性的影响

Table 5 Effect of Cr^{6+} on soil alkaline phosphatase activity

$\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$

土样 Soil sample	Cr ⁶⁺ /(mg·kg ⁻¹)						
	0	500	1 000	1 500	2 000	2 500	5 000
1	70.58±0.49 a	68.94±0.37 a	64.09±3.13 b	60.82±2.69 b	60.16±0.85 b	59.90±2.61 b	51.89±0.85 c
2	64.87±0.83 a	62.43±0.48 b	60.33±0.36 c	54.74±1.31 d	51.88±0.93 e	42.23±0.00 f	29.27±0.24 g
3	57.29±1.20 a	49.59±0.60 b	46.90±2.29 c	40.50±1.15 d	32.66±0.69 e	23.82±0.14 f	10.36±0.49 g
4	103.44±0.50 a	95.51±2.15 b	91.08±1.82 b	80.69±2.64 c	71.51±2.45 d	55.26±2.33 e	37.99±2.98 f
5	57.52±2.79 a	54.78±1.82 ab	52.91±2.65 bc	51.73±0.23 bcd	50.52±0.11 cd	48.84±1.58 d	42.57±0.70 e
6	3.12±0.45 a	3.00±0.10 ab	2.98±0.47 ab	2.83±0.45 ab	2.44±0.37 ab	2.29±0.17 bc	1.70±0.34 c
7	110.75±6.65 a	105.00±5.81 ab	104.00±1.53 abc	99.38±2.90 bc	97.49±1.53 bc	93.51±9.89 cd	83.54±1.33 d
8	61.09±1.89 a	59.88±1.46 a	53.78±0.22 b	51.40±0.56 bc	50.33±0.56 c	49.74±2.00 c	37.84±1.90 d

表 6 表明,采用 2 种模型进行拟合,土壤碱性磷酸酶活性与 Cr^{6+} 含量间呈极显著负相关,其中 $U=A/(1+B\times C)$ 的拟合效果更好,相关系数均 $\geq 0.981^{**}$,表明 Cr^{6+} 对土壤碱性磷酸酶表现为完全抑制作用,揭示用土壤碱性磷酸酶活性可表征土壤受 Cr^{6+} 污染的程度。搂土、风沙土和褐土碱性磷酸酶的 ED_{10} 值分别为 955.6~1 722.2,548.7~1 944.4和 894.4~1 685.2 mg/kg,最终获得的供试碱性土壤受 Cr^{6+} 轻度污染的临界含量为 548.7 mg/kg,远大于 Cr^{3+} 的临界含量,二者相差 14.48 倍。

表 6 土壤碱性磷酸酶活性与 Cr^{6+} 含量的拟合方程

Table 6 Regression equations between soil alkaline phosphatase activity and Cr^{6+} content

土样 Soil sample	$U=A+B\times C$			$U=A/(1+B\times C)$		
	拟合方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	$ED_{10}/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	拟合方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	$ED_{10}/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	$U=68.86-3.6\times 10^{-3}C$	-0.961**	1 912.7	$U=69.44/(1+6.94\times 10^{-5}C)$	0.981**	1 600.0
2	$U=63.55-3.4\times 10^{-3}C$	-0.987**	1 869.2	$U=64.52/(1+6.45\times 10^{-5}C)$	0.986**	1 722.2
3	$U=56.76-4.0\times 10^{-3}C$	-0.984**	1 419.0	$U=58.14/(1+1.16\times 10^{-4}C)$	0.986**	955.6
4	$U=101.46-6.1\times 10^{-3}C$	-0.978**	1 663.3	$U=103.09/(1+8.25\times 10^{-5}C)$	0.984**	1 347.2
5	$U=56.37-2.9\times 10^{-3}C$	-0.992**	1 943.8	$U=57.14/(1+5.71\times 10^{-5}C)$	0.998**	1 944.4
6	$U=3.16-3.0\times 10^{-4}C$	-0.980**	1 053.6	$U=3.37/(1+2.02\times 10^{-4}C)$	0.983**	548.7
7	$U=108.52-5.3\times 10^{-3}C$	-0.986**	2 047.5	$U=109.89/(1+6.59\times 10^{-5}C)$	0.995**	1 685.2
8	$U=60.17-4.6\times 10^{-3}C$	-0.981**	1 308.0	$U=62.11/(1+1.24\times 10^{-4}C)$	0.987**	894.4

2.3 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 复合污染对土壤碱性磷酸酶活性的影响

从表 7 可以看出,(1)与单独污染相比, Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 复合污染显著降低了土壤碱性磷酸酶活性,如 750 mg/kg Cr^{3+} 、1 500 mg/kg Cr^{6+} 及两者复合污染时,6 号土样碱性磷酸酶活性的降幅分别为 33.02%,9.44%和 48.46%。除 1、2 号土样的前 2 个处理外,其他处理的土壤碱性磷酸酶活性差异均达显著水平。表明铬复合污染的毒性很强,随着铬复合污染含量的增加,碱性磷酸酶活性逐渐减小。

表 7 $\text{Cr}^{3+}+\text{Cr}^{6+}$ 复合污染对土壤碱性磷酸酶活性的影响

Table 7 Effect of $\text{Cr}^{3+}+\text{Cr}^{6+}$ on soil alkaline phosphatase activity

$\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$

土样 Soil sample	$\text{Cr}^{3+}+\text{Cr}^{6+}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$						
	0+0	250+500	500+1 000	750+1 500	1 500+2 000	2 500+2 500	5 000+5 000
1	70.58±3.34 a	66.10±0.71 a	59.00±3.04 b	50.46±0.14 c	38.96±0.14 d	31.14±1.00 e	12.31±1.82 f
2	64.87±2.01 a	62.04±1.77 a	58.36±0.13 b	52.80±0.79 c	43.05±2.34 d	30.35±0.26 e	15.32±0.65 f
3	57.29±1.20 a	49.59±0.60 b	46.90±2.29 c	40.50±1.15 d	32.66±0.69 e	23.82±0.14 f	10.36±0.49 g
4	103.44±0.12 a	89.41±4.34 b	83.28±0.74 c	76.98±4.16 d	57.07±1.50 e	38.33±2.17 f	20.95±2.65 g
5	57.52±0.97 a	48.07±3.13 b	43.61±2.81 b	38.65±4.72 c	28.67±1.89 d	17.93±0.63 e	6.38±1.48 f
6	3.12±0.03 a	2.71±0.03 b	2.26±0.06 c	1.61±0.06 d	0.74±0.18 d	0.51±0.03 e	—
7	110.75±1.14 a	97.29±0.00 b	87.54±0.71 c	73.52±2.57 d	65.23±2.18 e	46.69±3.39 f	17.61±2.03 g
8	61.09±2.15 a	53.54±3.23 b	49.12±3.23 c	43.97±1.65 d	35.44±2.16 e	24.52±1.21 f	9.55±0.19 g

由 2 种模型的拟合结果(表 8)可见,铬复合污染含量与土壤碱性磷酸酶活性间均呈极显著负相关,揭示土壤碱性磷酸酶活性同样可表征土壤铬复合污染的程度,机理为完全抑制作用。供试搂土、风

沙土、褐土碱性磷酸酶的 ED_{10} 值分别为 112.7~224.4,17.8~186.1 和 84.0~91.1 mg/kg,可知铬

表 8 土壤碱性磷酸酶活性与 $Cr^{3+} + Cr^{6+}$ 复合污染含量的拟合方程

Table 8 Regression equations between soil alkaline phosphatase activity and $Cr^{3+} + Cr^{6+}$ content

土样 Soil sample	$U=A+B\times C$			$U=A/(1+B\times C)$		
	拟合方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	$ED_{10}/$ ($mg\cdot kg^{-1}$)	拟合方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	$ED_{10}/$ ($mg\cdot kg^{-1}$)
1	$U=66.43-5.9\times 10^{-3}C$	-0.961**	1 126.0	$U=140.85/(1+9.86\times 10^{-4}C)$	0.968**	112.7
2	$U=63.94-5.3\times 10^{-3}C$	-0.978**	1 206.4	$U=99.01/(1+4.95\times 10^{-4}C)$	0.977**	224.4
3	$U=52.53-4.6\times 10^{-3}C$	-0.972**	1 141.9	$U=101.01/(1+8.08\times 10^{-4}C)$	0.973**	137.5
4	$U=94.30-8.3\times 10^{-3}C$	-0.955**	1 136.1	$U=149.25/(1+5.97\times 10^{-4}C)$	0.987**	186.1
5	$U=50.89-5.0\times 10^{-3}C$	-0.957**	1 017.9	$U=625.00/(1+6.25\times 10^{-3}C)$	0.962**	17.8
6	$U=3.04-6.0\times 10^{-4}C$	-0.979**	507.3	$U=11.00/(1+3.30\times 10^{-3}C)$	0.962**	33.7
7	$U=101.03-9.1\times 10^{-3}C$	-0.974**	1 110.2	$U=243.90/(1+1.22\times 10^{-3}C)$	0.961**	91.1
8	$U=56.42-5.1\times 10^{-3}C$	-0.976**	1 106.3	$U=147.06/(1+1.32\times 10^{-3}C)$	0.964**	84.0

比较 3 种铬处理的土壤碱性磷酸酶效应,可见总体上呈现 $Cr^{3+} + Cr^{6+} > Cr^{3+} > Cr^{6+}$ 的规律性变化,而且供试土样碱性磷酸酶的最小 ED_{10} 值分别为 17.8,37.9 和 548.7 mg/kg, Cr^{6+} 的 ED_{10} 分别是 Cr^{3+} 和 $Cr^{3+} + Cr^{6+}$ 复合污染的 14.48,30.83 倍,表明 Cr^{3+} 对土壤碱性磷酸酶的毒性明显高于 Cr^{6+} 。究其原因可能是因为土壤酶主要以吸附态存在,而 Cr^{3+} 正电荷在土壤中是吸附态, Cr^{6+} 呈阴离子形态,主要以游离态存在,结果导致了 Cr^{3+} 与土壤酶可较紧密地接触在一起,更容易受到重金属的影响,反应也更为敏感;铬复合处理中,部分游离态 Cr^{6+} 在土壤中还还原为 Cr^{3+} 而被土壤吸附,导致土壤吸附态铬含量较单一铬处理高,因此铬复合污染对土壤碱性磷酸酶的毒性较单一铬处理更强。

3 结 论

综上所述,铬抑制了土壤碱性磷酸酶的活性,抑制作用为 $Cr^{3+} + Cr^{6+} > Cr^{3+} > Cr^{6+}$,这可能与土壤酶及不同价态铬的存在状态有关;采用 $U=A/(1+B\times C)$ 模型可较好地表征土壤碱性磷酸酶活性与不同价态铬含量之间的关系,拟合方程均达极显著相关,揭示出土壤碱性磷酸酶活性可表征土壤铬污染的程度,不同价态铬对土壤碱性磷酸酶的影响机理均为完全抑制作用;计算获得了土壤铬轻度污染的 $Cr^{3+} + Cr^{6+}$ 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 的临界含量分别为 17.8,37.9 和 548.7 mg/kg。

[参考文献]

[1] 周东美,郝秀珍,薛 艳,等. 污染土壤的修复技术研究进展 [J]. 生态环境,2004,13(2):234-242.
Zhou D M, Hao X Z, Xue Y, et al. Advances in remediation technologies of contaminated soils [J]. Ecology and Environ-

ment,2004,13(2):234-242. (in Chinese)

[2] Dai J, Becquer T, Rouiller J H, et al. Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DT-PA extrable metals in soils [J]. Soil Biochem,2004,36:91-98.

[3] Grabarczyk M, Korolczuk M, Tyszcak K. Extraction and determination of hexavalent chromium in soil samples [J]. Annl Biolanal Chem,2006,386:357-362.

[4] James B R, Bartlett R J. Behavior of chromium in soils. VI: Interaction between oxidation and organic complexation [J]. J Environ Qual,1983,12:173-176.

[5] James B R, Bartlett R J. Behavior of chromium in soils. VII: Adsorption and reduction of hexavalent forms [J]. J Environ Qual,1983,12:177-181.

[6] Eary L E, Rai D. Chromate removal from aqueous wastesby reduction with ferrousion [J]. Environ Sci Technol,1988,22:972-977.

[7] Gianfreda L, Sannino F, Violante A. Pesticides effects on the activity of free, immobilized and soil invertase [J]. Soil Bio& Biochem,1995,27:1201-1208.

[8] Gianfreda L, Sannino F, Ortega N, et al. Activity of free and immobilized urease in soil: Effects of pesticides [J]. Soil Bio& Biochem,1994,26:777-784.

[9] 和文祥,马爱生,武永军,等. 砷对土壤脲酶活性影响的研究 [J]. 应用生态学报,2004,15(5):895-898.
He W X, Ma A S, Wu Y J, et al. Effect of arsenic on soil urease activity [J]. Chinese Journal of Applied Ecology,2004,15(5):895-898. (in Chinese)

[10] Samborska A, Stepniewska Z, Stepniewski W. Influence of different oxidation states of chromium (VI, III) on soil urease activity [J]. Geoderma,2004,122(224):317-322.

[11] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京:中国农业出版社,2000.
Bao S D. Soil agro-chemical analysis [M]. Beijing:China Agricultural Publishing House,2000. (in Chinese)

[12] 关松荫. 土壤酶及其研究法 [M]. 北京:农业出版社,1987.
Guan S Y. Soil enzymes and research [M]. Beijing: Agricultural Publishing House,1987. (in Chinese)