

网络出版时间:2014-02-28 13:13

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.03.016

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.03.016.html

Cr³⁺ 对土壤酶活性的影响

张国庆^a, 和文祥^a, 吕家珑^a, 韦革宏^b

(西北农林科技大学 a 资源环境学院, 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, b 生命科学学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] **【目的】**研究 Cr³⁺ 含量对土壤脲酶和脱氢酶活性的影响, 以筛选出土壤 Cr³⁺ 污染评价的酶学指标以及影响酶与 Cr³⁺ 关系的主要因素。**【方法】**以采自全国的 18 种典型土样为材料, 采用室内模拟方法, 研究不同含量 Cr³⁺ 对 18 种土壤脲酶和脱氢酶活性的影响。**【结果】**Cr³⁺ 总体上抑制了土壤脲酶和脱氢酶活性。拟合土壤脲酶和脱氢酶活性与 Cr³⁺ 含量间的关系, 结果显示二者呈显著或极显著负相关, 且机理为完全抑制(包括竞争性抑制和非竞争性抑制)作用。计算获得 Cr³⁺ 对脲酶和脱氢酶的临界污染浓度分别为 16.38 和 4.32 mg/kg, 远小于 Cr³⁺ 污染国家二级标准。**【结论】**土壤脲酶和脱氢酶在一定程度上可表征土壤 Cr³⁺ 污染的程度, 土壤 pH 和有机质分别是影响 Cr³⁺ 对土壤脲酶和脱氢酶毒害的主要因素。

[关键词] Cr³⁺; 脲酶; 脱氢酶; 生态剂量; 作用机理

[中图分类号] S154.2

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2014)03-0131-06

Effects of Cr³⁺ on soil enzyme activity

ZHANG Guo-qing^a, HE Wen-xiang^a, LÜ Jia-long^a, WEI Ge-hong^b

(a College of Natural Resources and Environment, Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agricultural Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture; b College of Life Sciences, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: **【Objective】**The effect of Cr³⁺ on activities of soil urease and dehydrogenase was studied to screen the enzymology indicators for soil Cr³⁺ pollution and the main factors influencing the relationship between enzymes and Cr³⁺. **【Method】**Using laboratory simulation method, we studied the effect of Cr³⁺ on activities of soil urease and dehydrogenase in 18 typical soil samples collected nationwide. **【Result】**Cr³⁺ generally inhibited the activities of urease and dehydrogenase with significant or extremely significant relations. The reaction was complete inhibition (including competitive inhibition and noncompetitive inhibition). The critical pollution concentrations of urease and dehydrogenase were 16.38 and 4.32 mg/kg respectively, which were lower than the second level of national standards. **【Conclusion】**To a certain extent, activities of soil urease and dehydrogenase can be used to characterize soil Cr³⁺ pollution. The soil pH and organic matter were the domain factors deciding the effects of Cr³⁺ on activities of soil urease and dehydrogenase, respectively.

Key words: Cr³⁺; urease; dehydrogenase; ecological dose; interaction mechanism

随着我国工业化程度的不断提升, 土壤重金属 污染形势愈加严峻。据统计, 我国受重金属污染的

[收稿日期] 2013-03-26

[基金项目] 国家“863”高技术研究发展计划项目(2012AA101402); 公益性行业(农业)科研专项(200903015); 西北农林科技大学基本科研业务费科研创新重点项目(ZD2013012)

[作者简介] 张国庆(1986—), 男, 山东单县人, 硕士; 主要从事土壤生物化学研究。E-mail: zhgq8866@126.com

[通信作者] 和文祥(1968—), 男, 陕西黄龙人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事土壤生态毒理及土壤生物化学研究。E-mail: wxhe1968@163.com

土地约有 $2.5 \times 10^7 \text{ hm}^2$, 其中受到严重污染的土地超过 $7 \times 10^5 \text{ hm}^2$ ^[1]。铬与汞、镉、铅并称为四大污染元素^[2], 其主要随冶金、化工、农业等多领域的“三废物质”污染环境, 我国每年仅铬渣就会产生 (35~42) 万 t^[3], 导致土壤中铬含量为 1.04 ~ 3.015 mg/kg^[2]。其中 Cr^{6+} 由于被土壤胶体吸附较弱、移动性较强, 从动、植物角度获得的生态毒性比 Cr^{3+} 强 100~1 000 倍^[4]。最终含铬废物一方面污染环境, 导致土壤、水体质量下降; 另一方面降低作物产量和品质, 并通过食物链危害人畜健康^[5-6]。

土壤酶是土壤的重要组成部分, 在土壤的物质转化、能量代谢和污染物净化等过程中发挥着重要作用^[7]。近 30 年来, 国内外学者对铬与土壤酶的关系进行了大量研究。胡一等^[8]发现, Cr^{3+} 对脲酶、脱氢酶和过氧化氢酶为完全抑制作用, 脲酶、脱氢酶、过氧化氢酶的 ED_{10} 分别为 10, 13 和 45 mg/kg; 和文祥等^[9]认为, Cr^{3+} 显著抑制了土壤脲酶活性和动力学参数, 并得出其 ED_{10} 为 50.59 mg/kg; Samborska 等^[10]研究发现, Cr^{3+} 相对于纯脲酶的生态剂量 ED_{50} 为 0.2 mg/kg。目前关于 Cr^{3+} 对土壤酶活性影响的研究多是利用几个土样来完成的, 但由于不同类型土壤间性质差异较大, 导致土壤酶与 Cr^{3+} 的关系较为复杂。为此, 本试验拟以我国 18 种主要类型土样为材料, 采用室内模拟方法, 研究不同 Cr^{3+} 含量下土壤脲酶和脱氢酶活性的变化, 最终揭示二者间的关系及其主要影响因素, 以期为环境保护和

检测提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试土样

供试 18 种典型土样采自全国 18 个省(市、自治区)。采样时, 先去除 0~5 cm 表层土壤, 然后取 5~20 cm 土层土样, 混匀后风干, 过孔径 1 mm 尼龙筛后备用。采用常规方法^[11]测定土样理化性质。18 种土样的采样地及理化性质详见表 1。

依据土样 pH 的不同, 将湖南红壤、江西红壤、云南赤红壤、重庆紫色土、辽宁棕壤划分为酸性土壤, 将安徽黄棕壤、吉林黑土、黑龙江黑土、江苏乌栅土划分为中性土壤, 将新疆灰漠土、山西褐土、内蒙栗钙土、甘肃灌淤土、陕西塬土、山东潮土、河南潮土、河北潮土、天津滨海盐土划分为碱性土。其中有有机质含量最高的为江苏乌栅土, 最低的为河北潮土。

1.2 试验方案

称取 5.00 g 土样, 先加入 1 mL 甲苯, 15 min 后按土壤 pH 的不同添加不同含量 CrCl_3 溶液(表 2, 其中包括国家土壤质量标准 Cr^{3+} 二级污染水平的 0.75 倍(C_3)和 1 倍(C_4))5 mL, 30 min 后加入相应的底物和缓冲液。37 ℃培养, 定期取样。采用靛酚蓝和三苯基四氮唑氯化物(TTC)比色法测定脲酶和脱氢酶活性。每处理重复 3 次, 并以无底物和无土处理作为对照^[12]。

表 1 供试 18 种土样的理化性质

Table 1 Physic-chemical properties of 18 soil samples tested

土样 Soil samples	pH	有机质/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) OM	全氮/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) TN	全磷/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) TP	全钾/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) TK
湖南红壤 Red soil in Hunan	4.90	15.52	1.14	0.47	15.26
江西红壤 Red soil in Jiangxi	6.01	11.69	0.51	0.52	9.96
云南赤红壤 Latosolic red soil in Yunnan	5.92	34.26	2.01	0.81	4.77
重庆紫色土 Purple soil in Chongqing	5.74	17.48	1.00	0.55	22.61
辽宁棕壤 Brown soil in Liaoning	5.74	25.84	1.00	0.73	23.94
安徽黄棕壤 Yellow brown soil in Anhui	6.25	20.04	0.99	0.35	15.41
吉林黑土 Black soil in Jilin	6.82	32.85	1.75	0.35	24.58
黑龙江黑土 Black soil in Heilongjiang	6.27	35.69	1.74	0.48	24.70
江苏乌栅土 Wushan soil in Jiangsu	6.93	47.69	2.44	0.69	21.03
新疆灰漠土 Grey desert soil in Xinjiang	8.12	19.43	1.32	0.78	25.49
山西褐土 Cinnamon soil in Shanxi	8.24	23.17	1.13	0.95	23.70
内蒙栗钙土 Chestnut soil in Inner Mongolia	8.80	16.30	0.96	0.38	26.40
甘肃灌淤土 Anthropogenic-alluvial soil in Gansu	8.37	19.27	1.05	0.74	23.62
陕西塬土 Lou soil in Shaanxi	7.90	16.49	1.36	0.98	24.37
山东潮土 Moisture soil in Shandong	8.65	11.84	0.93	0.97	21.37
河南潮土 Moisture soil in Henan	8.07	17.79	1.07	0.75	19.86
河北潮土 Moisture soil in Hebei	7.98	8.57	0.68	0.53	24.22
天津滨海盐土 Seashore saline soil in Tianjin	8.29	22.02	1.42	0.92	24.63

续表 1 Continued table 1					
土样 Soil samples	碱解氮/ (mg · kg ⁻¹) AN	速效磷/ (mg · kg ⁻¹) AP	速效钾/ (mg · kg ⁻¹) AK	阳离子交换量/ (cmol · kg ⁻¹) CEC	黏粒/% Clay
湖南红壤 Red soil in Hunan	10.17	8.39	93.02	10.85	42.91
江西红壤 Red soil in Jiangxi	9.39	28.89	183.42	8.70	36.51
云南赤红壤 Latosolic red soil in Yunnan	25.48	31.46	223.19	11.10	27.52
重庆紫色土 Purple soil in Chongqing	11.65	18.56	94.82	21.34	24.96
辽宁棕壤 Brown soil in Liaoning	8.01	32.95	94.82	12.19	17.32
安徽黄棕壤 Yellow brown soil in Anhui	12.15	9.60	112.90	19.08	16.84
吉林黑土 Black soil in Jilin	8.11	28.39	167.14	31.11	30.18
黑龙江黑土 Black soil in Heilongjiang	8.57	19.19	145.45	28.59	19.33
江苏乌栅土 Wushan soil in Jiangsu	10.66	11.74	112.90	26.20	45.94
新疆灰漠土 Grey desert soil in Xinjiang	5.27	10.44	299.13	25.25	9.57
山西褐土 Cinnamon soil in Shanxi	3.95	13.36	136.41	16.80	17.74
内蒙栗钙土 Chestnut soil in Inner Mongolia	5.02	7.01	177.99	11.61	10.51
甘肃灌淤土 Anthropogenic-alluvial soil in Gansu	17.69	12.46	246.70	11.23	6.66
陕西楼土 Lou soil in Shaanxi	7.89	11.62	120.14	22.37	26.01
山东潮土 Moisture soil in Shandong	2.76	25.34	76.74	13.09	17.11
河南潮土 Moisture soil in Henan	5.50	13.42	91.21	16.01	18.18
河北潮土 Moisture soil in Hebei	6.65	6.11	98.44	8.12	10.50
天津滨海盐土 Seashore saline soil in Tianjin	6.57	27.75	290.09	24.67	7.59

表 2 不同供试土样中添加的 Cr ³⁺ 含量			
Table 2 Cr ³⁺ contents in the soil samples tested			mg/kg
处理 Treatment	土样 Soil samples		
	酸性土壤 Acid soil	中性土壤 Neutral soil	碱性土壤 Alkaline soil
C ₁ (CK)	0	0	0
C ₂	50	50	50
C ₃	112.5	150	187.5
C ₄	150	200	250
C ₅	500	500	500
C ₆	1 000	1 000	1 000
C ₇	1 500	1 500	1 500
C ₈	3 000	3 000	3 000

2 结果与分析

2.1 Cr³⁺ 对土壤脲酶活性的影响

脲酶是惟一水解尿素肥料的酶类,其活性高低在一定程度上决定着氮肥的利用率。从表 3 可以看出,在对照处理(Cr³⁺ 含量为 0 mg/kg)中,云南土样的脲酶活性最高,为 40.76 μg/(g · h),其余土样脲酶活性为 1.44~22.16 μg/(g · h)。安徽土样的脲酶活性较小,主要是因为安徽土样的有机质和黏粒含量较低,这是由于土壤酶主要吸附固定在土壤有机质和黏粒上,以酶-腐殖质复合体和酶-有机无机复合体等形式存在^[13]。本研究相关分析结果显示,土壤脲酶活性仅与铵态氮含量达到了显著正相关,而与其他理化性质间的相关性并未达到显著水平,这主要是由于供试土壤分别属于不同地区、不同类型的土壤,其生态环境等具有明显差异,因而导致土壤脲酶的特征产生明显变化,这与和文祥等^[14]的研究结果一致。

加入 50 mg/kg Cr³⁺ (C₂)后,除辽宁、天津和云南土样外,其余 15 个土样的脲酶活性与对照相比均出现了不同程度降低,降幅为 1%~48%,揭示总体上 Cr³⁺ 明显抑制了土壤脲酶的活性。当 Cr³⁺ 污染水平达到国家二级标准(C₄)时,除辽宁和重庆酸性土样、黑龙江中性土样、山东和天津碱性土样外,其余 13 个土样的脲酶活性均显著降低,幅度为 13%~56%,说明当土壤 Cr³⁺ 污染达到国家二级标准时,总体上已明显抑制了土壤脲酶活性。

与对照相比,当 Cr³⁺ 含量增加至 3 000 mg/kg 时(C₈),酸性、中性和碱性土壤脲酶活性降幅分别为 75%~100%,87%~100%,18%~44%,揭示出酸性和中性土壤中脲酶对 Cr³⁺ 的反应比碱性土壤更敏感。

采用 $U=a/(1+b\times C)$ 模型对土壤脲酶活性(U)与 Cr³⁺ 含量(C)间的关系进行拟合^[15],结果(表 4)显示,除新疆土样外,其余土样中土壤脲酶活性与 Cr³⁺ 含量均达到了显著或极显著负相关,表明脲酶

活性在一定程度上可表征土壤 Cr^{3+} 污染的程度,且机理为完全抑制(包括竞争性抑制和非竞争性抑制)作用。并根据上述模型计算土壤的生态剂量 ED_{10} (土壤酶活性降低 10%时,土壤重金属的含量,可表征土壤轻度污染时外源污染物的临界含量),结果

(表 4)显示,酸性和中性土壤脲酶 ED_{10} 为 16.38~213.50 mg/kg,而碱性土壤脲酶的 ED_{10} 为 418.88~2 183.20 mg/kg,表明酸性土壤中铬的毒性更强,对土壤脲酶活性的影响更明显。

表 3 Cr^{3+} 对不同土壤脲酶活性的影响

Table 3 Effects of Cr^{3+} on soil urease activities $\mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{h})$

土样 Soil samples	C ₁ (CK)	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
湖南红壤 Red soil in Hunan	6.06 a	5.70 ab	5.75 ab	5.30 bc	4.98 c	3.38 d	2.62 e	1.53 f
江西红壤 Red soil in Jiangxi	3.88 a	3.40 b	3.13 c	2.57 d	1.96 e	0.98 f	0.54 g	0.00 h
云南赤红壤 Latosolic red soil in Yunnan	40.76 a	40.98 a	39.80 a	35.64 b	32.92 c	29.64 d	25.77 e	11.41 f
重庆紫色土 Purple soil in Chongqing	1.44 a	1.32 ab	0.94 b	1.08 ab	0.38 c	0.00 c	0.00 c	0.00 c
辽宁棕壤 Brown soil in Liaoning	4.53 ab	5.24 a	5.24 a	5.34 a	3.42 bc	2.2 c	0.18 d	0.00 d
安徽黄棕壤 Yellow brown soil in Anhui	2.20 a	1.14 b	1.18 b	1.01 b	0.63 bc	0.00 c	0.00 c	0.00 c
吉林黑土 Black soil in Jilin	5.51 a	4.10 b	4.03 b	3.89 b	3.71 b	2.39 c	1.89 c	0.48 d
黑龙江黑土 Black soil in Heilongjiang	6.96 a	6.89 a	6.37 ab	6.80 a	5.48 b	3.49 c	2.33 d	0.90 e
江苏乌桕土 Wushan soil in Jiangsu	5.89 a	4.98 b	4.33 b	4.62 b	3.47 c	2.64 d	2.04 d	0.26 e
新疆灰漠土 Grey desert soil in Xinjiang	8.03 a	6.89 b	6.08 c	5.92 c	5.95 c	5.56 c	5.61 c	5.98 c
山西褐土 Cinnamon soil in Shanxi	11.86 a	11.41 ab	10.81 abc	9.86 bcd	9.46 cde	8.92 de	8.77 de	7.98 e
内蒙栗钙土 Chestnut soil in Inner Mongolia	22.16 a	19.94 bc	20.37 b	18.99 cd	18.18 de	17.46 e	16.10 f	14.60 g
甘肃灌淤土 Anthropogenic-alluvial soil in Gansu	16.88 a	15.45 b	14.91 bc	14.51 bc	13.88 c	12.22 d	11.07 e	9.50 f
陕西楼土 Lou soil in Shaanxi	16.83 a	14.64 b	12.49 c	12.19 c	12.23 c	10.53 de	11.77 cd	10.19 e
山东潮土 Moisture soil in Shandong	7.00 a	6.32 bc	6.34 bc	6.50 ab	6.12 bc	6.04 bc	6.14 bc	5.73 c
河南潮土 Moisture soil in Henan	9.44 a	8.30 b	7.60 c	7.39 c	7.04 c	6.15 d	5.87 d	5.92 d
河北潮土 Moisture soil in Hebei	7.11 a	6.67 ab	6.39 ab	5.73 cd	5.39 de	4.65 e	4.69 e	4.57 e
天津滨海盐土 Seashore saline soil in Tianjin	12.53 ab	13.60 a	12.43 ab	13.06 a	11.66 b	11.69 b	11.57 b	9.80 c

注:同行数据后标不同字母者表示差异显著($P<0.05$)。表 5 同。

Note:Different uppercase letters in each row mean significant difference at $P=5\%$ level. The same for Table 5.

表 4 不同土壤脲酶活性(U)与 Cr^{3+} 含量(C)的拟合方程

Table 4 Regression equations between soil urease activity (U) and Cr^{3+} content (C)

土样 Soil samples	拟合方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	$ED_{10}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
湖南红壤 Red soil in Hunan	$U=6.11/(1+7.92 \times 10^{-4} \times C)$	-0.99 **	140.36
江西红壤 Red soil in Jiangxi	$U=3.92/(1+2.86 \times 10^{-3} \times C)$	-0.99 **	38.90
云南赤红壤 Latosolic red soil in Yunnan	$U=41.26/(1+5.20 \times 10^{-4} \times C)$	-0.97 **	213.50
重庆紫色土 Purple soil in Chongqing	$U=1.546/(1+5.30 \times 10^{-3} \times C)$	-0.97 **	22.86
辽宁棕壤 Brown soil in Liaoning	$U=5.60/(1+1.77 \times 10^{-3} \times C)$	-0.93 **	62.92
安徽黄棕壤 Yellow brown soil in Anhui	$U=2.07/(1+7.26 \times 10^{-3} \times C)$	-0.96 **	16.38
吉林黑土 Black soil in Jilin	$U=4.98/(1+1.18 \times 10^{-3} \times C)$	-0.96 **	94.12
黑龙江黑土 Black soil in Heilongjiang	$U=7.45/(1+1.12 \times 10^{-3} \times C)$	-0.97 **	99.42
江苏乌桕土 Wushan soil in Jiangsu	$U=5.64/(1+1.40 \times 10^{-3} \times C)$	-0.98 **	79.34
新疆灰漠土 Grey desert soil in Xinjiang	$U=6.63/(1+8.06 \times 10^{-5} \times C)$	-0.50	
山西褐土 Cinnamon soil in Shanxi	$U=11.03/(1+1.68 \times 10^{-4} \times C)$	-0.89 **	662.43
内蒙栗钙土 Chestnut soil in Inner Mongolia	$U=20.57/(1+1.63 \times 10^{-4} \times C)$	-0.94 **	681.02
甘肃灌淤土 Anthropogenic-alluvial soil in Gansu	$U=15.88/(1+2.65 \times 10^{-4} \times C)$	-0.98 **	418.88
陕西楼土 Lou soil in Shaanxi	$U=14.17/(1+1.81 \times 10^{-4} \times C)$	-0.74 *	612.71
山东潮土 Moisture soil in Shandong	$U=6.52/(1+5.09 \times 10^{-5} \times C)$	-0.78 *	2 183.20
河南潮土 Moisture soil in Henan	$U=8.26/(1+2.20 \times 10^{-4} \times C)$	-0.84 **	505.75
河北潮土 Moisture soil in Hebei	$U=6.51/(1+2.32 \times 10^{-4} \times C)$	-0.86 **	478.40
天津滨海盐土 Seashore saline soil in Tianjin	$U=12.96/(1+1.04 \times 10^{-6} \times C)$	-0.92 **	1 073.06

注:自由度 $n-2=6$, $r_{0.05}=0.707$, $r_{0.01}=0.834$ 。表 6 同。

Note:Freedome $n-2=6$, $r_{0.05}=0.707$, $r_{0.01}=0.834$. The same for Table 6.

为了获得影响土壤脲酶毒性的主要因素,采用 SPSS 18.0 软件计算了脲酶生态剂量 ED_{10} 与土壤理化性质指标间的关系,得到的多元回归方程为: $\lg ED_{10} = -0.551 + 0.401 \times \text{pH}$ ($r = 0.811^{**}$),达到极显著水平。揭示土壤 pH 是影响 Cr^{3+} 对土壤脲酶毒害的主要因素,pH 值越大,土壤脲酶活性受到的影响越小, ED_{10} 值越大;同时说明该方程可很好地预测土壤脲酶 ED_{10} 的模型变异,可控制 ED_{10} 回归模型变异的 65.8%。这是由于外源 Cr^{3+} 进入土壤后,可被土壤吸附和沉淀, Cr^{3+} 吸附量随 pH 的升高而降低,沉淀量随 pH 的升高而增加,高 pH 下,水溶性和交换态 Cr^{3+} 含量很低,从而可降低 Cr^{3+} 的生态毒性^[16-17]。

2.2 Cr³⁺ 对不同土壤脱氢酶活性的影响

土壤脱氢酶是表征土壤微生物活性的酶类。从表 5 可以看出,对照处理中,不同类型土壤的脱氢酶活性差异很大,如山东和河南土样脱氢酶活性较低,分别为 0.89 和 1.01 $\mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{h})$;安徽黄棕壤的最高,为 2.17 $\mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。当 Cr^{3+} 含量为 50 mg/kg (C_2)时,辽宁、新疆、内蒙和山西 4 个土样的脱氢酶

活性受到不同程度激活,这是由于 Cr^{3+} 在生物体中大部分形成了稳定的惰性络合物,可作为酶的结构部分,起一定的功能作用^[18];其余 14 个土样的脱氢酶活性均降低,降幅为 3%~68%,揭示 Cr^{3+} 对脱氢酶有抑制作用。

当 Cr^{3+} 污染水平达到国家二级标准(C_4)时,除湖南、云南、辽宁和重庆的酸性土样,以及河南和天津的碱性土样外,其余 12 个土样的脱氢酶活性均显著降低,降幅为 9%~85%,揭示出土壤 Cr^{3+} 污染达到国家二级标准时, Cr^{3+} 对土壤脱氢酶活性的影响随土壤类型和性质的不同而有所差异,表明从土壤脱氢酶角度来讲,国家的二级污染标准还是比较严格的,因为在这个浓度下,有的土壤的脱氢酶活性并没有受到抑制。

与对照相比,当 Cr^{3+} 污染水平增加至 1 500 mg/kg (C_7)时,中性和酸性土壤脱氢酶活性降低了 52%~90.2%,而碱性土壤则降低了 21%~78%,揭示出酸性土壤中脱氢酶对 Cr^{3+} 的反应比碱性土壤更敏感。

表 5 Cr³⁺ 对不同土壤脱氢酶活性的影响
Table 5 Effects of Cr³⁺ on soil dehydrogenases activities $\mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{h})$

土样 Soil samples	C ₁ (CK)	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
湖南红壤 Red soil in Hunan	1.14 ab	1.08 b	1.22 a	1.15 ab	0.77 c	0.57 d	0.45 e	0.27 f
江西红壤 Red soil in Jiangxi	1.54 a	1.27 b	1.26 b	0.98 c	0.52 d	0.17 e	0.15 e	0.15 e
云南赤红壤 Latosolic red soil in Yunnan	1.16 a	1.02 b	1.13 a	1.18 a	0.85 c	0.41 e	0.55 d	0.05 f
重庆紫色土 Purple soil in Chongqing	1.38 ab	1.35 ab	1.47 a	1.31 b	1.13 c	0.85 d	0.13 e	0.57 f
辽宁棕壤 Brown soil in Liaoning	1.28 bc	1.43 ab	1.32 abc	1.48 a	1.22 c	1.31 bc	0.63 d	0.23 e
安徽黄棕壤 Yellow brown soil in Anhui	2.17 a	0.70 b	0.57 c	0.50 d	0.21 e	0.24 e	0.27 ef	0.16 f
吉林黑土 Black soil in Jilin	1.46 a	0.69 b	0.52 c	0.49 d	0.21 d	0.23 d	0.19 d	0.11 e
黑龙江黑土 Black soil in Heilongjiang	1.64 a	0.77 b	0.56 c	0.47 d	0.25 e	0.26 e	0.21 e	0.11 f
江苏乌桕土 Wushan soil in Jiangsu	1.86 a	0.68 b	0.55 c	0.47 d	0.22 e	0.27 f	0.22 f	0.11 g
新疆灰漠土 Grey desert soil in Xinjiang	2.09 b	2.30 a	1.77 c	1.69 d	1.28 e	0.88 f	0.69 g	0.49 h
山西褐土 Cinnamon soil in Shanxi	1.36 a	1.41 a	0.89 b	0.69 c	0.75 c	0.48 d	0.35 e	0.21 f
内蒙栗钙土 Chestnut soil in Inner Mongolia	2.12 b	2.38 a	1.79 c	1.71 c	1.28 d	0.88 e	0.69 f	0.49 g
甘肃灌淤土 Anthropogenic-alluvial soil in Gansu	1.96 a	1.64 b	1.26 c	1.32 c	1.10 d	0.76 e	0.59 f	0.27 g
陕西塬土 Lou soil in Shaanxi	2.14 a	1.85 b	1.56 c	1.39 d	1.22 e	0.80 f	0.63 g	0.28 h
山东潮土 Moisture soil in Shandong	0.89 a	0.65 b	0.48 c	0.59 b	0.46 c	0.43 c	0.20 d	0.04 e
河南潮土 Moisture soil in Henan	1.01 b	0.97 b	1.14 a	0.98 b	1.03 b	0.89 c	0.80 d	0.45 e
河北潮土 Moisture soil in Hebei	1.07 a	0.98 b	1.04 ab	0.98 bc	1.03 ab	0.90 c	0.81 d	0.43 e
天津滨海盐土 Seashore saline soil in Tianjin	1.10 ab	1.03 bc	1.16 a	1.03 bc	1.08 ab	0.97 c	0.86 d	0.48 e

采用 $U = a/(1 + b \times C)$ 模型对土壤脱氢酶活性 (U)与 Cr^{3+} 含量(C)间的关系进行拟合,结果(表 6)显示,所有土样脱氢酶活性与 Cr^{3+} 含量间均呈极显著负相关,揭示出脱氢酶活性可在一定程度上表征土壤受 Cr^{3+} 污染的程度。根据拟合方程可求出土壤 Cr^{3+} 污染的生态剂量 ED_{10} ,结果(表 6)显示,酸

性、中性和碱性土壤的 ED_{10} 分别为 27.34~190.21, 4.32~9.04,47.82~394.12 mg/kg ,可知大部分碱性土壤的 ED_{10} 要高于酸性和中性土壤,说明酸性土壤中脱氢酶对 Cr^{3+} 的反应要比在碱性土中更敏感。根据最小最敏感的原则,本试验以 4.32 mg/kg 作为土壤 Cr^{3+} 轻度污染的临界值,作用机理为完全抑

制(包括竞争性抑制和非竞争性抑制)作用。

表 6 不同土壤脱氢酶活性(U)与 Cr^{3+} 含量(C)的拟合方程

Table 6 Regression equations between soil dehydrogenases activity (U) and Cr^{3+} content (C)

土样 Soil samples	拟合方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	$ED_{10}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
湖南红壤 Red soil in Hunan	$U=1.22/(1+1.07 \times 10^{-3} \times C)$	0.98**	104.12
江西红壤 Red soil in Jiangxi	$U=1.58/(1+4.06 \times 10^{-3} \times C)$	0.99**	27.34
云南赤红壤 Latosolic red soil in Yunnan	$U=1.22/(1+1.23 \times 10^{-3} \times C)$	0.94**	90.40
重庆紫色土 Purple soil in Chongqing	$U=1.49/(1+1.01 \times 10^{-3} \times C)$	0.89**	109.63
辽宁棕壤 Brown soil in Liaoning	$U=1.47/(1+5.84 \times 10^{-4} \times C)$	0.87**	190.21
安徽黄棕壤 Yellow brown soil in Anhui	$U=2.14/(1+2.57 \times 10^{-2} \times C)$	0.97**	4.32
吉林黑土 Black soil in Jilin	$U=1.40/(1+1.23 \times 10^{-2} \times C)$	0.97**	9.04
黑龙江黑土 Black soil in Heilongjiang	$U=1.59/(1+1.39 \times 10^{-2} \times C)$	0.97**	8.02
江苏乌栅土 Wushan soil in Jiangsu	$U=1.81/(1+1.99 \times 10^{-2} \times C)$	0.97**	5.57
新疆灰漠土 Grey desert soil in Xinjiang	$U=2.25/(1+1.42 \times 10^{-3} \times C)$	0.99**	78.41
山西褐土 Cinnamon soil in Shanxi	$U=1.40/(1+2.32 \times 10^{-3} \times C)$	0.97**	47.82
内蒙栗钙土 Chestnut soil in Inner Mongolia	$U=2.30/(1+1.48 \times 10^{-3} \times C)$	0.98**	75.16
甘肃灌淤土 Anthropogenic-alluvial soil in Gansu	$U=1.84/(1+1.58 \times 10^{-3} \times C)$	0.99**	70.49
陕西楼土 Lou soil in Shaanxi	$U=2.07/(1+1.66 \times 10^{-3} \times C)$	0.99**	67.11
山东潮土 Moisture soil in Shandong	$U=0.79/(1+1.64 \times 10^{-3} \times C)$	0.93**	67.61
河南潮土 Moisture soil in Henan	$U=1.08/(1+2.92 \times 10^{-4} \times C)$	0.90**	381.07
河北潮土 Moisture soil in Hebei	$U=1.08/(1+2.96 \times 10^{-4} \times C)$	0.92**	374.96
天津滨海盐土 Seashore saline soil in Tianjin	$U=1.14/(1+2.82 \times 10^{-4} \times C)$	0.91**	394.12

计算 ED_{10} 与土壤理化性质指标间的关系,得出多元回归方程为 $\lg ED_{10}=3.899-1.641 \times \lg$ (有机质) ($r=0.506^*$),达显著水平。说明有机质是影响 Cr^{3+} 对土壤脱氢酶毒害的主要因素,其可预测土壤脱氢酶 ED_{10} 的模型变异,并可以控制 ED_{10} 回归模型变异的25.6%。

3 结 论

本试验对我国 18 个典型土壤酶活性与 Cr^{3+} 的关系进行了研究,结果发现,不同类型土壤的脲酶和脱氢酶活性变化特征不一致,主要是生态环境条件、土壤基本理化性质等不同所致。总体上土壤脲酶和脱氢酶活性受 Cr^{3+} 抑制。采用 $U=a/(1+b \times C)$ 模型可较好地表征二者的关系,揭示出土壤脲酶和脱氢酶活性在一定程度上可作为监测土壤 Cr^{3+} 污染程度的指标,而且 Cr^{3+} 与土壤脲酶和脱氢酶的作用机理为完全抑制(包括竞争性抑制和非竞争性抑制)作用;计算出脲酶和脱氢酶 2 种酶 Cr^{3+} 的临界污染含量为 16.38 和 4.32 mg/kg,远小于 Cr^{3+} 污染国家二级标准。

[参考文献]

[1] 李培军,刘 宛,孙铁珩,等.我国污染土壤修复研究现状与展望[J].生态学杂志,2006,25(12):1544-1548.
Li P J, Liu W, Sun T H, et al. Remediation of contaminated soil: Its present research situation and prospect [J]. Chinese Journal of Ecology, 2006, 25(12): 1544-1548. (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 extractable metals in soil [J]. Soil Biol Biochem, 2004, 36 (1): 91-98.
[3] 杜 良,王金生.铬渣毒性对环境的影响与产出量分析[J].安全与环境学报,2004,4(2):34-37.
Du L, Wang J S. Environmental impact of chromic slag and a-nalysis of chromic slag's output [J]. Journal of Safety and En-vironment, 2004, 4(2): 34-37. (in Chinese)
[4] Malgorzata G, Mieczyslaw K, Katarzyna T. Extraction and de-termination of hexavalent chromium in soil samples [J]. Annl Bioanal Chem, 2006, 386(2): 357-362.
[5] 许友泽,杨志辉,向仁军.铬污染土壤的微生物修复[J].环境化学,2011,30(2):555-560.
Xu Y Z, Yang Z H, Xiang R J. Reduction of chromium contami-nated soils by microorganism [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(2): 555-560. (in Chinese)
[6] 鲁先文,余 林,宋小龙,等.重金属铬对小麦叶绿素合成的影响[J].农业与技术,2007,27(4):60-63.
Lu X W, Yu L, Song X L, et al. Effect of heavy metal Cr on chlorophyll synthesis in wheat [J]. Agriculture & Technology, 2007, 27(4): 60-63. (in Chinese)
[7] 王 新,周启星.土壤重金属污染生态过程、效应及修复[J].生态科学,2004,23(3):278-281.
Wang X, Zhou Q X. The ecological process, effect and remedia-tion of heavy metals contaminated soil [J]. Ecologic Science, 2004, 23(3): 278-281. (in Chinese)
[8] 胡 一,孔 龙,和文祥,等. Cr^{3+} 的土壤酶效应研究[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2012,40(5):166-172.
Hu Y, Kong L, He W X, et al. Effects of Cr^{3+} on soil enzyme activity [J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2012, 40(5): 166-172. (in Chinese)