

安徽主要水稻土中重金属形态分布与土壤酶活性研究^①杨红飞^{1,2}, 严 密¹, 王友保¹, 刘登义^{1*}

(1 安徽师范大学生命科学学院, 重要生物资源保护与利用安徽省重点实验室, 安徽芜湖 241000;

2 安徽中医药高等专科学校药理学系, 安徽芜湖 241000)

摘 要: 通过野外调查和实验分析, 对安徽几类不同地貌下的水稻土中重金属 Cu、Zn、Pb 的化学形态特征及其与 4 种土壤酶活性间的关系进行了研究。结果表明: 3 种不同地区水稻土中, 残留态和有机态 Cu、Zn、Pb 含量在总量中所占比例最高。平原和丘陵地区水稻土中有机结合态 Cu、Zn、Pb 明显高于山区; 而山区水稻土中 Fe-Mn 氧化物结合态 Cu、Zn、Pb 相对含量高于平原和丘陵地区。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, 交换态 Pb 对脲酶活性的抑制作用最大。反映水稻土 Cu、Zn 污染用碳酸盐结合态 Cu、Zn 和过氧化氢酶活性指标, 而反映 Pb 污染用交换态 Pb 和脲酶活性指标是可行的。

关键词: 水稻土; 重金属; 形态; 土壤酶

中图分类号: X152

农业生产活动中含重金属污水的农田灌溉、污泥的农业利用以及工业生产活动中矿山的开采与冶炼、汽车尾气的排放等, 使土壤受到重金属污染^[1]。同时由于农药、化肥的大量使用, 农业污染问题已引起公众的日益关注^[2]。而土壤的污染将导致所种植的作物受到不同程度的污染^[3-4], 及其籽实的重金属富集^[5]。关于土壤重金属污染的环境质量评价指标, 国内外学者作了大量的研究工作, 曾提出了土壤重金属的总量指标, 有效量指标等一些建议标准^[6-11]。然而土壤重金属的总量指标难以反映土壤重金属的生物有效性, 用来评价土壤重金属污染水平不够准确。有效量指标又受测定方法等因素的限制, 其可比性较差。从 20 世纪 70 年代开始, 环境科学家就认识到重金属的生物毒性不仅与其总量有关, 更大程度上取决于它们的化学形态^[12-13]。土壤酶是一种生物催化剂, 它们参与土壤系统中诸多重要代谢过程, 即土壤发生与发育、土壤肥力的形成、土壤净化等。土壤酶活性是土壤生物性能的一种最稳定和敏感的指标^[14-16], 是测定土壤污染与监测因污染所导致的土壤的各种变化的一种生物学方法。重金属在土壤中以不同的化学形态存在, 而不同形态的重金属对土壤酶活性产生的影响也是不一样的。目前对城市和郊区土壤重金属污染状况的研究较多^[17-18], 而对大田土壤中有关水稻土的不同重金属

化学形态特征与土壤酶活性间关系的研究少有报道。本研究以安徽 3 类地貌下 5 种不同地区的水稻土为例。通过研究自然状况下水稻土中重金属形态、含量、分布特征以及与土壤酶活性之间的关系, 从而为减少和防治重金属污染提供科学理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土样

根据行政区划和土壤类型, 在全省 5 个地区布点采样。供试土壤分别采自安徽省芜湖、合肥、安庆、潜山、黄山远离城区的农田。采样方法: 根据布设的样点, 在实地选择具有代表性的水稻田, 采集土壤为水稻耕作土, 每个分析样品由 8~12 个取土点取土混合, 将一部分新鲜土壤研磨过 1 mm 筛, 于当天测定土壤酶活性, 另一部分土壤风干后测定土壤中重金属含量及其他指标。供试土壤的基本性质见表 1。

1.2 分析方法

1.2.1 测定土壤的 pH 值、EC 值以及 N、P、K^[19-20]

土样经硫酸-高氯酸消化后, 火焰原子吸收光谱法测 Cu、Zn 和 Pb 全量^[20]; 土样用 0.1 mol/L HCl 提取后火焰原子吸收光谱法测有效态 Cu、Zn 和 Pb 的含量^[20]。

1.2.2 土壤中重金属的形态分级 采用朱熥婉^[21]于 1989 年修改后的 Tessier 连续提取法。交换态用 MgCl₂

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (30470270)、安徽省教育厅自然科学基金项目 (2006KJ059A) 和安徽省高校生物环境与生态安全重点实验室基金项目资助。

* 通讯作者 (ldy@mail.ahnu.edu.cn)

作者简介: 杨红飞 (1981—), 男, 安徽宣城人, 硕士研究生, 主要从事环境污染生态学和植物生态学研究。E-mail: asdyhf@126.com

表1 供试土壤的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

地点	pH	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	有机质 (g/kg)	全 N (g/kg)	全 P (g/kg)	有效 P (mg/kg)	全 K (g/kg)	速效 K (mg/kg)
S1	7.32	98	17.220	1.68	0.3345	13.034	6.540	117.5
S2	6.89	107	14.712	1.49	0.2562	8.505	7.915	323
S3	7.18	94	18.906	2.12	0.3770	11.525	6.815	230.5
S4	7.13	87	12.696	1.43	0.3260	5.185	3.525	81.5
S5	6.94	83	9.654	0.78	0.0970	1.780	5.100	87.5

注：S1: 芜湖平原, S2: 合肥丘陵, S3: 安庆丘陵, S4: 安庆山区, S5: 黄山山区 (下同)。

提取, 碳酸盐结合态用 NaAc 溶液提取, 铁锰氧化物结合态用 HOAC 溶液提取, 有机结合态用 HNO_3 和 H_2O_2 提取, 残留态用差减法计算。

1.2.3 酶测定 过氧化氢酶采用 0.1 mol/L KMnO_4 容量法测定^[22], 以 20 min 后每克土壤消耗的 0.1 mol/L KMnO_4 的毫升数表示; 蔗糖酶采用 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定法测定^[22], 以 37℃ 下培养 24 h 后每克土消耗 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的毫升数表示; 脲酶采用苯酚钠比色法测定^[22], 以 37℃ 下培养 24 h 后每克土壤中的 $\text{NH}_3^{+}\text{-N}$ 的毫克数表示; 磷酸酶用磷酸苯二钠比色法测定^[22], 以 37℃ 下培养 2 h 后每 100 g 土壤中 P_2O_5 的毫克数表示。

1.3 数据分析

数据处理、回归分析及差异显著性检验采用 SPSS 统计分析软件进行。

2 结果与分析

2.1 土壤中重金属含量水平

根据表 2 中的分析结果, 安徽省主要地区的水稻土中重金属含量差异颇大, 其含量高低相差数倍, Cu 的平均含量范围在 20.8 ~ 46.8 mg/kg 之间, 平均值为 31.06 mg/kg, 含量高的样品主要分布在安庆丘陵地区; Zn 的平均含量范围在 33.8 ~ 116.5 mg/kg 之间, 平均值为 63.58 mg/kg, 安庆丘陵地区样品含量最高; Pb 平均含量范围在 10.62 ~ 37.5 mg/kg 之间, 平均值为 24.05 mg/kg, 高含量样品集中在安庆丘陵地区。从总体上看, 安庆丘陵地区的重金属含量最高, 和土壤环境质量二级标准比较^[23] ($\text{Cu} \leq 100 \text{ mg}/\text{kg}$, $\text{Zn} \leq 250 \text{ mg}/\text{kg}$, $\text{Pb} \leq 300 \text{ mg}/\text{kg}$) (GB15618-1995), 样品重金属含量并未超标, 说明这些地区受污染程度很小或并未受到污染, 但与粮田土壤标准^[24] (Cu : $22.8 \pm 8.7 \text{ mg}/\text{kg}$, Zn : $84.4 \pm 48.0 \text{ mg}/\text{kg}$, Pb : $33.3 \pm 12.9 \text{ mg}/\text{kg}$) 比较, 安庆丘陵地区水稻土壤的重金属全量平均值明显高于粮田土壤, 水稻土中重金属全量存在较大变异性, 部分地区水稻土重金属元素污染问题应引起关注。

表 2 土壤中重金属含量 (mg/kg)
Table 2 Heavy metal contents in the soils

地点	样品数	Cu	Zn	Pb
S1	8	32.8 ± 6.9	78.7 ± 36.7	35.6 ± 11.4
S2	8	20.8 ± 4.7	38.3 ± 14.0	25.8 ± 9.0
S3	8	46.8 ± 9.7	116.5 ± 55.5	37.5 ± 13.8
S4	8	29.9 ± 4.1	50.6 ± 16.7	10.6 ± 3.2
S5	8	25.0 ± 5.6	33.8 ± 19.2	10.7 ± 4.0

2.2 土壤中重金属形态分布特征

对所采集土样进行分析, 得出 Cu、Zn、Pb 不同形态的含量以及占全量的百分数 (图 1)。由图 1 可知, 各形态 Cu 元素在芜湖平原、安庆山区和黄山山区水稻土中分布趋势一致, 表现为残留态 > 有机结合态 > Fe-Mn 氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态; 在合

肥丘陵地区表现为残留态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态 > Fe-Mn 氧化物结合态 > 交换态; 在安庆丘陵水稻土中为残留态 > Fe-Mn 氧化物结合态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态。各形态 Cu 元素在这 5 处土样中的分布差异主要在于有机结合态与 Fe-Mn 氧化物结合态的相对含量不同。平原和丘陵地区水稻土中 Cu

元素的有机结合态相对含量要明显高于山区 (图 1), 其中芜湖平原地区水稻土中 Cu 元素的有机态占总量

的百分数高达 16.74%, 其有机态占总量的百分数是安庆山区的 2.05 倍。

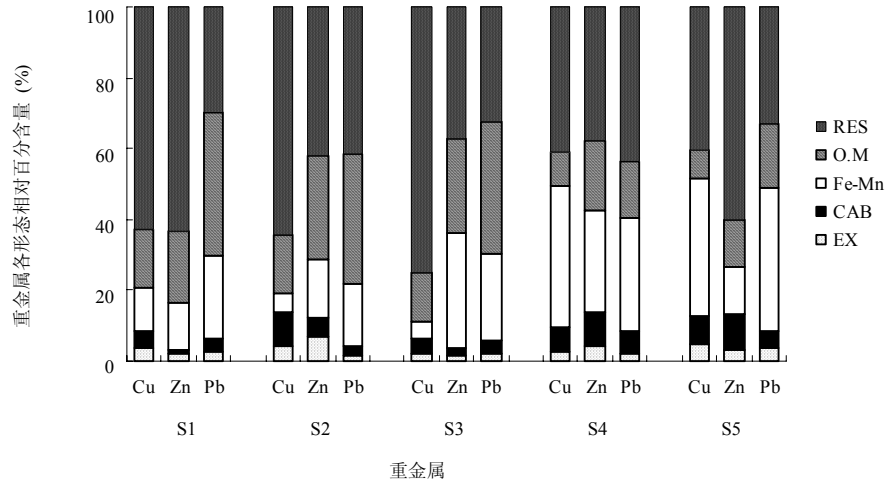


图 1 土壤中重金属的形态分布

Fig. 1 Distribution of different forms of heavy metals in the soils

注: EX 为交换态, CAB 为碳酸盐结合态, Fe-Mn 为铁锰氧化物结合态, O.M 为有机结合态, RES 为残留态, Total 为总量(下同)。

各形态 Zn 元素在芜湖平原和合肥丘陵土样中具有相同的分布趋势, 均为残留态 > 有机结合态 > Fe-Mn 氧化物结合态 > 交换态 > 碳酸盐结合态; 而在安庆丘陵、安庆山区和黄山山区土样中为残留态 > Fe-Mn 氧化物结合态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态; 它们之间的差异主要在于 Fe-Mn 氧化物结合态与有机态的相对百分含量不同 (图 1)。

各形态 Pb 元素在芜湖平原和安庆丘陵土样中分布趋势为有机结合态 > 残留态 > Fe-Mn 氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态; 在合肥丘陵土样中为残留态 > 有机结合态 > Fe-Mn 氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态; 在安庆山区土样中为残留态 > Fe-Mn 氧化物结合态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态; 在黄山山区土样中为 Fe-Mn 氧化物结合态 > 残留态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态。由此可见, Pb 元素在不同地区的土样中各形态分布变异性较大。

2.3 土壤酶活性

土壤酶在土壤系统的物质和能量转运过程中起着不可忽视的作用, 过氧化氢酶和脱氢酶活性与土壤有机质的转化速度有密切关系; 蔗糖酶活性能够反映土壤呼吸强度; 脲酶能够反映土壤有机 N 转化状况; 磷酸酶活性能够表示土壤有机 P 转化状况^[25]。有研究表明^[26-27], 土壤中的脲酶、磷酸酶和脱氢酶等是来自土壤微生物、土壤动物和植物根系的生物活性物质, 它

们对土壤中的养分转化和利用具有非常重要的意义。5 处试验土样的土壤酶活性测定结果见表 3, 过氧化氢酶活性五者相差不是很大, 芜湖地区水稻土的过氧化氢酶活性相对较高; 平原和丘陵地区的土壤蔗糖酶活性高于山区, 其中安庆丘陵地区水稻土的蔗糖酶活性是安庆山区的 3.41 倍, 脲酶活性是安庆山区略高; 而磷酸酶活性则为山区水稻土明显要高于平原和丘陵地区, 安庆山区水稻土的磷酸酶活性是芜湖平原的 2.06 倍, 是安庆的 1.92 倍。将土壤酶活性与有机质进行相关分析, 结果表明: 过氧化氢酶和蔗糖酶与有机质均呈正相关, 相关系数分别为 0.727 ($p > 0.05$) 和 0.890* ($p < 0.05$); 脲酶与有机质呈负相关, 相关系数为 -0.733 ($p > 0.05$), 这正是脲酶在生长季节中大量分解有机质, 使有机质含量减少的原因之一^[28]。磷酸酶活性与有机质呈负相关, 相关系数为 -0.699 ($p > 0.05$)。酶活性差异可能与土壤的本身性质差异有关, 水稻土是以种植水稻为主的土壤, 它是典型的农业生产活动的产物。水稻土由各种地带性土壤种植水稻、水耕熟化而成。所以, 水稻土发育在各个生物气候带的不同耕作制度下, 有地带性, 也有共性。南方水稻土分布于亚热带以南的双季稻地区, 长江中下游的单季或双季稻地区及温带北部一年一季水稻或水旱轮作地区。由于自然条件、栽培措施差异较大, 水稻土性质差异也较大^[22]。

表 3 土壤酶活性
Table 3 Enzymatic activities of the soils

地点	过氧化氢酶	蔗糖酶	脲酶	磷酸酶
S1	3.08	32.30	1.660	8.661
S2	2.95	25.80	2.024	10.682
S3	3.01	34.65	1.879	9.293
S4	2.78	10.15	2.344	17.852
S5	2.89	14.80	2.145	13.348

注: 过氧化氢酶活性以 0.1 mol/L KMnO₄ ml/g 土计量, 脲酶活性以 NH₃⁺-N mg/g 土计量, 蔗糖酶活性以 0.1mol/L Na₂S₂O₃ ml/g 土计量, 磷酸酶活性以 P₂O₅ mg/100g 土计量 (下同)。

2.4 土壤中重金属形态与土壤酶活性的关系

大田土壤酶活性结果见表 3, 又由表 4 可知, 水稻土中 Cu 总量与 4 种土壤酶活性的关系大多不显著, 并且相关系数很小。只有碳酸盐结合态 Cu 和 Fe-Mn 氧化物结合态 Cu 分别与过氧化氢酶和蔗糖酶活性达到显著负相关, 相关系数分别为 -0.920* 和 -0.895* (p<0.05); 碳酸盐结合态 Cu 对脲酶活性表现出显著正相关, 相关系数为 0.959* (p<0.01); 有机结合态 Cu 和 Fe-Mn 氧化物结合态 Cu 分别与蔗糖酶和磷酸酶活

性达到显著正相关, 相关系数分别为 0.905* (p<0.05) 和 0.887 (p<0.05)。因此, 在水稻土中, 碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态 Cu 以及有机结合态 Cu 对土壤酶活性产生重要影响。

水稻土中只有碳酸盐结合态 Zn 对蔗糖酶活性达到显著负相关, 相关系数为 -0.887* (p<0.05), 对过氧化氢酶活性达到了极显著负相关外, 相关系数达到 -0.973** (p<0.01)。而总量 Zn 对 4 种土壤酶活性的相关系数相对都较小。

表 4 土壤中各形态重金属的含量与土壤酶活性的相关关系
Table 4 Correlation between contents of heavy metals of various forms and activities of soil enzymes in the soils

重金属	形态	过氧化氢酶	蔗糖酶	脲酶	磷酸酶
Cu	EX	0.716	0.516	-0.710	-0.671
	CAB	-0.920*	-0.842	0.959**	0.807
	Fe-Mn	-0.796	-0.895*	0.736	0.887*
	O.M	0.780	0.905*	-0.786	0.738
	RES	0.600	0.793	-0.581	-0.605
	Total	0.380	0.552	-0.390	-0.335
Zn	EX	-0.097	0.158	0.133	-0.008
	CAB	-0.973**	-0.887*	0.952*	0.973**
	Fe-Mn	0.234	0.501	-0.216	-0.253
	O.M	0.556	0.782	-0.537	-0.568
	RES	0.807	0.775	-0.851	-0.685
	Total	0.579	0.744	-0.587	-0.536
Pb	EX	0.942*	0.922*	-0.955*	-0.875
	CAB	0.775	0.870	-0.795	-0.707
	Fe-Mn	0.858	0.900*	-0.862	-0.806
	O.M	0.925*	0.984**	-0.920*	-0.906*
	RES	0.792	0.938*	-0.763	-0.838
	Total	0.904*	0.987**	-0.894*	-0.892*

交换态 Pb 和有机态 Pb 对蔗糖酶活性呈现正相关性, 而总量 Pb 和有机态 Pb 对蔗糖酶活性达到了极显著正相关。交换态 Pb 对脲酶活性也达到了显著负相

关, 有机态 Pb 和总量 Pb 对脲酶和磷酸酶都达到了显著负相关。但由相关系数的大小, 可看出各形态对土壤酶活性相关性要明显高于总量与土壤酶的相关性,

说明以重金属的形态分析来研究重金属对土壤酶活性的关系比用总量更为准确。

由表 5 各形态重金属的含量对土壤酶活性的逐步回归分析结果可知,碳酸盐结合态 Cu 对水稻土中过氧化氢酶的抑制作用最大,交换态 Cu 对水稻土中磷酸酶活性的抑制作用最大,而碳酸盐结合态 Cu 和有机态 Cu 对蔗糖酶和脲酶活性有一定的刺激作用,表现为一定的激活作用。而水稻土中 Zn 元素的各形态与 4 种土壤酶活性的关系与 Cu 则明显不同,碳酸盐结合态 Zn 对过氧化氢酶和蔗糖酶活性都有一定的抑制作用,而对脲酶和磷酸酶活性表现出有一定的激活作用。在水稻土中交换态 Pb 和有机态 Pb 分别对过氧化氢酶和蔗糖酶表现出一定的刺激作用,而对脲酶和磷酸酶活性表现出很强的抑制作用,其中对脲酶活性的抑制作用

更明显。由此可见,重金属 Cu、Zn、Pb 三者,它们的不同形态对土壤酶活性的影响是存在很大差异的,大田土壤中碳酸盐结合态 Cu 对土壤酶活性的影响较大,尤其是对过氧化氢酶活性的影响,交换态 Cu 对磷酸酶活性的影响也很大。

碳酸盐结合态 Zn 对土壤酶活性的影响较大,有机态 Zn 对土壤酶活性的影响程度要低一些,与 Cu 元素的各种形态与土壤酶的关系相比,水稻土中 Zn 元素的各种形态对过氧化氢酶和蔗糖酶活性的影响程度较明显,对脲酶酶和磷酸酶的影响较小。

在水稻土中,Pb 对土壤酶活性起主要影响作用的是交换态和有机态,对过氧化氢酶和蔗糖酶起促进作用,而对脲酶和磷酸酶活性则主要起抑制作用,其中对脲酶活性的抑制作用更为明显。

表 5 土壤中各形态重金属的含量对土壤酶活性的逐步回归分析结果
Table 5 Step regression analysis of effect of contents of heavy metals by form on activities soil enzymes in the soils

重金属	土壤酶	逐步回归方程	r
Cu	过氧化氢酶	$y=4.351-0.749x_2$	0.920
	蔗糖酶	$y=2.665+5.175x_4$	0.905
	脲酶	$y=-1.315+1.767x_2$	0.959
	磷酸酶	$y=18.557-9.839x_1+0.596x_3$	0.995
Zn	过氧化氢酶	$y=3.039-0.06x_2+0.002x_5$	0.999
	蔗糖酶	$y=29.195-4.881x_2+0.530x_4$	0.999
	脲酶	$y=1.881+0.12x_2-0.007x_5$	0.999
	磷酸酶	$y=5.317+2.436x_2$	0.973
Pb	过氧化氢酶	$y=2.744+0.349x_1$	0.942
	蔗糖酶	$y=9.479+1.686x_4$	0.984
	脲酶	$y=2.465-0.800x_1$	0.955
	磷酸酶	$y=16.481-0.542x_4$	0.906

注: x_1 为交换态含量, x_2 为碳酸盐结合态含量, x_3 为 Fe-Mn 氧化物结合态含量, x_4 为有机结合态含量, x_5 为残留态含量, y 为土壤酶活性。

3 讨论

3.1 土壤重金属形态分布特征及其相关因素的分析

在这 5 处不同地区的水稻土中,交换态重金属在各形态的含量中所占的比例相对最少,而残留态和有机态的相对含量较高。这可能与平原和丘陵地区水稻土的有机质含量较高有关,从表 1 可以看出芜湖平原、合肥丘陵和安庆丘陵地区水稻土有机质含量要明显高于安庆和黄山山区 ($p<0.01$)。Cu、Zn、Pb 元素有机结合态相对含量与土壤有机质含量的相关分析表明,两者均呈正相关,相关系数分别为 0.967** ($p<0.01$)、0.900* ($p<0.05$)、0.928* ($p<0.05$);有机结合态的各重金属均与土壤有机质含量呈正相关,碳酸盐态和 Fe-Mn 氧化物结合态 Cu、Zn、Pb 与有机质含量均呈

负相关或显著负相关。这与有机质对重金属的强吸附作用或络合作用有关^[29-30]。由于重金属含量与土壤性质密切相关^[18],增加有机质可使碳酸盐态向有机态转化,而有机质络合的重金属在较强的氧化条件下可随有机物质的降解而释放到土壤溶液中,说明有机态重金属是交换态重金属的潜在来源,因此,在增施有机肥以减少土壤重金属危害的同时,也应注意调节土壤的氧化还原电位,避免有机结合态重金属向交换态转化,而使重金属危害程度加深。

各重金属元素的交换态和有机结合态是对植物有效的化学形态,其中交换态是对植物的营养或毒害影响最关键的形态,残留态和结合态重金属元素只有通过一些转化作用,转变为交换态和小分子有机态,才可以被植物所利用。本试验研究的 5 处水稻土中重金

属的交换态含量较低(图 1),但有机结合态重金属含量相对较高,尤其 Pb 元素,可见水稻土中重金属潜在的对植物的毒害作用在一定程度上还存在。但由于有机结合态重金属的植物有效性甚为复杂,因为土壤中所形成的有机络合态重金属,有易溶并能为植物所利用的,也有溶解度较低的(如胡敏酸等大分子有机络合态重金属),并不能为植物所吸收^[31]。试验说明安徽范围内所调查的这 5 处水稻土中重金属对植物的直接毒害能力较弱。

3.2 土壤重金属污染与土壤酶活性关系的分析

大田水稻土土壤酶活性与重金属 Cu、Zn 总量的相关性较差,与 Pb 总量的相关性相对较明显。而各形态重金属 Cu、Zn、Pb 含量与土壤酶活性的相关性要高于总量对土壤酶的相关性。由土壤中各形态 Cu、Zn、Pb 对土壤酶活性的逐步回归结果分析可知,碳酸盐结合态 Cu、Zn 对土壤酶活性的抑制作用相对最大,尤其是对过氧化氢酶活性的影响。残留态 Cu、Zn、Pb 对土壤酶的影响较小。Fe-Mn 氧化物结合态 Cu 对磷酸酶有一定的影响,Fe-Mn 氧化物结合态 Zn、Pb 对土壤酶活性的影响较小。由总量和各形态 Cu、Zn、Pb 对土壤酶的相关性上可以看出,当总量与土壤酶活性相关性显著时,一定有某几个或某个形态与土壤酶活性相关性也显著,有的相关系数超过总量与土壤酶活性的相关系数,可达到极显著相关。当总量 Cu、Zn 对土壤酶活性不显著时,有的形态的 Cu、Zn 与土壤酶活性的相关性已达显著水平,有的甚至达极显著水平。由此可以说明,研究重金属与土壤酶活性的关系用重金属的形态分析相比用总量要更科学准确,这与前人研究的结果一致^[32]。

由表 4 和表 5 分析可知,过氧化氢酶与碳酸盐结合态 Cu、Zn 达到显著负相关,脲酶活性与交换态 Pb 也为显著负相关,这说明过氧化氢酶对 Cu 和 Zn 的污染很敏感,而脲酶对 Pb 污染很敏感,其活性大小能够反映土壤重金属污染程度。在本研究中,土壤中有机结合态 Pb 对土壤酶有时有一定的激活作用。土壤酶活性的改变可能发生在多个环节上,一般认为重金属通过与酶促基质络合,与酶-基质混合物反应,与酶蛋白的活性基相结合,如与催化活性部位的巯基反应等钝化酶活性^[22]。

本研究中反映水稻土 Cu、Zn 污染可用过氧化氢酶活性指标,而反映 Pb 污染可用脲酶活性指标,同时亦须注意到有些土壤酶活性并不表现出同样的降低趋势,或者说降低不明显。简单地用土壤酶活性高低来判断土壤污染状况是危险的,有些酶可作为某一类污染物污染状况的指标,另一些酶可以作为另一类污染

物污染状况的指标。因此,对于某一类特定的土壤污染物及其程度只能用某几种土壤酶活性大小来衡量^[33]。如何寻找一个敏感的、普遍适合的指标,而无需对土壤中的多个指标进行测定和比较,是防治土壤重金属污染的一项重要研究内容之一。

4 结论

(1) 安徽水稻土中重金属 Cu、Zn、Pb 的平均含量未超出国家土壤环境二级标准规定的含量水平。但重金属含量的地区差异性较大,平原与丘陵地区水稻土的重金属含量普遍要高于山区。安庆丘陵地区重金属含量相对较高。

(2) 水稻土中重金属 Cu、Zn、Pb 的形态分布特征主要是残留态和有机结合态含量较高,而且随着有机质含量的增加,重金属有机结合态含量呈上升趋势,两者呈显著正相关。在山区水稻土中重金属的 Fe-Mn 氧化物结合态相对含量要明显高于平原和丘陵地区水稻土。

(3) 水稻土中重金属 Cu、Zn、Pb 的各化学形态与土壤酶的关系是:交换态和碳酸盐结合态对土壤酶活性的抑制作用最大,Fe-Mn 氧化物结合态和有机结合态对土壤酶也有一定影响,而残留态对土壤酶活性影响程度最小。反映水稻土 Cu、Zn 污染可用过氧化氢酶活性指标,而反映 Pb 污染可用脲酶活性指标,同时碳酸盐结合态 Cu、Zn 和交换态 Pb 可分别作为评价土壤 Cu、Zn 和 Pb 污染程度的主要生化指标。

参考文献:

- [1] 陈怀满. 土壤—植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996: 309-333
- [2] 董元华, 张桃林. 基于农产品质量安全的土壤资源管理与可持续利用. 土壤, 2003, 35(3): 182-186
- [3] Tu C, Zheng CR, Chen HM. Effect of heavy metal pollution on potassium behavior in typical udic ferrisol. Pedosphere, 2000, 10(1): 21-30
- [4] Chen HM, Zheng CR, Wang SQ, Tu C. Combined pollution and pollution index of heavy metals in red soil. Pedosphere, 2000, 10(2): 117-124
- [5] 王广林, 刘登义. 冶炼厂污灌区土壤—水稻系统重金属积累特征的研究. 土壤, 2005, 37(3): 299-303
- [6] 高拯民. 土壤—植物系统污染生态学研究. 北京: 中国科学技术出版社, 1986
- [7] 张学询, 王连平, 宋胜焕. 天津污灌区土壤、作物重金属污染状况的研究.//高拯民主编. 土壤—植物系统污染生态研究, 北京: 中国科学技术出版社, 1986: 285-294
- [8] 吴燕玉, 陈涛, 张学询. 沈阳张士灌区 Cd 的污染生态研究.//

- 高拯民主编. 土壤—植物系统污染生态研究, 北京: 中国科学技术出版社, 1986: 295-301
- [9] 吴启堂. 土壤重金属环境质量基准指标的选择探讨.//中国土壤学会青年工作委员会编. 土壤资源的特性与利用, 北京: 北京农业大学出版社, 1992: 86-91
- [10] 周礼凯. 土壤的重金属污染与土壤酶活性. 环境科学学报. 1985, 5(2): 176-184
- [11] 刘树庆. 论土壤酶活性与土壤污染. 河北环境学报, 1990, 1(5): 52-57
- [12] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展. 环境科学, 1996, 17(1): 89-91
- [13] Ma LQ, Rao GN. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. J. Environ. Qual., 1997, 26: 259-264
- [14] 史长青. 重金属污染对水稻土壤酶活性的影响. 土壤通报, 1995, 26(1): 34-35
- [15] 刘树庆. 保定市污灌区土壤的 Pb, Cd 污染与土壤酶活性关系的研究. 土壤学报, 1996, 33(2): 175-182
- [16] 周礼凯. 土壤的重金属污染与土壤酶活性. 环境科学学报, 1985, 5(2): 176-184
- [17] Zhang MK, Ke ZX. Heavy metals, phosphorus and some other elements in urban soils of Hangzhou City, China. Pedosphere, 2004, 14(2): 177-185
- [18] 陈晶中, 陈杰, 谢学俭, 毛久庚, 张学雷. 北京城市边缘区土壤重金属污染物分布特征. 土壤学报, 2005, 42(1): 149-152
- [19] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978: 68-361
- [20] 南京农学院. 土壤农化分析. 北京: 农业出版社, 1980: 104-227
- [21] 朱燕婉, 沈壬水, 钱钦文. 土壤中重金属元素的五个组分的连续提取法. 土壤, 1989, 21(3): 163-166
- [22] 关松荫. 土壤酶及其研究法. 北京: 农业出版社, 1986: 153, 274-340, 209
- [23] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准(GB 15618-1995). //http://www.sepa.gov.cn/eic/650208312909889536/19951206/1023470.html
- [24] 张民, 龚子同. 我国菜园土壤中某些重金属元素的含量与分布. 土壤学报, 1996, 33(1): 85-93
- [25] 许光辉, 郑洪元. 土壤微生物分析方法手册. 北京: 农业出版社, 1986: 249-250
- [26] Li X, Sarah P. Enzyme activities along a climatic transect in the Judean Desert. Catena, 2003, 53: 349-363
- [27] Aon MA, Colaneri AC. Temporal and spatial evolution of enzyme activities and physico-chemical properties in an agricultural soil. Applied Soil Ecology, 2001, 18: 255-270
- [28] 王颖, 许广波, 刘文利. 苹果梨园土壤酶活性初报. 土壤通报, 2005, 36(3): 383-386
- [29] Lottermoser BG. Natural enrichment of top soils with chromium and other heavy metals in Port Macquarie, New South Wales, Australia. Aust. J. Soil Res., 1997, 35: 1165-1176
- [30] 符建荣. 土壤中铅的积累及污染的农业防治. 农业环境保护, 1993, 12(5): 223-226, 232
- [31] 陈怀满, 陈能场, 陈英旭, 韩凤祥, 李勋光, 林玉锁, 杨国治, 郑春荣, 朱永官, 朱月珍. 土壤—植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996
- [32] 刘霞, 刘树庆, 唐兆宏. 潮土和潮褐土中重金属形态与土壤酶活性的关系. 土壤学报, 2003, 40(4): 581-587
- [33] 常学秀, 文传浩, 沈其荣, 王焕校. 锌厂Pb污染农田小麦根际与非根际土壤酶活性特性研究. 生态学杂志, 2001, 20(4): 5-8

Activities of Soil Enzymes Related to Forms and Distribution of Heavy Metals in Paddy Soil in Anhui Province

YANG Hong-fei^{1,2}, YAN Mi¹, WANG You-bao¹, LIU Deng-yi¹

(1 College of Life Science, Anhui Normal University, Provincial Key Laboratory of Conservation and Exploitation of Biological Resources in Anhui, Wuhu, Anhui 241000, China; 2 Department of Pharmacy, Anhui College of Chinese Traditional Medicine, Wuhu, Anhui 241000, China)

Abstract: Based on the field investigation and laboratory analyses, relationships were studied of activities of four soil enzymes (calatase, invertase, urease, phosphatase) with forms, contents, and distribution of Cu, Zn and Pb in paddy soils of five regions different in landform in Anhui Province. Results showed that the contents of Cu, Zn and Pb in residual and organic forms occupied the biggest proportion in the total in all these paddy soils. The contents of organic Cu, Zn and Pb were obviously higher in the plain and hill regions than in the mountain region, whereas the relative contents of Fe-Mn oxide combined Cu, Zn and Pb were the other way round. In paddy soils, carbonate combined Cu and Zn inhibited the activity of calatase the most significantly, while exchangeable Pb did the activity of urease the most. It is, therefore, feasible to use carbonate combined Cu, Zn and calatase activity as biochemical indicators of Cu and Zn pollution, and exchangeable Pb and urease activity as indicators of Pb pollution of soils.

Key words: Paddy soil, Heavy metal, Forms, Soil enzyme