

保定市污灌区土壤的 Pb、Cd 污染 与土壤酶活性关系研究*

刘 树 庆

(河北农业大学, 保定 071001)

摘 要

本文应用一元线性与非线性回归拟合寻优模型,着重研究了保定市污灌区土壤重金属 Pb、Cd 污染与土壤酶活性之间的关系。结果表明,污灌区土壤 Pb、Cd 含量比清灌区有明显的增加,且均高于国内外重点城市的土壤背景值,已接近或达到轻度污染程度。

土壤脲酶和过氧化氢酶活性随着土壤 Pb、Cd 含量的增加而有明显的降低。经回归拟合寻优结果表明,脲酶和过氧化氢酶活性与土壤 Pb、Cd 含量之间呈极显著的指数负相关,其最大 r^2 模型方程均为 $y = axe^{-bx}$, 其 r 值分别为 -0.804^{**} , -0.795^{**} 和 -0.899^{**} , -0.852^{**} 。故用脲酶及过氧化氢酶活性作为判明污灌区土壤重金属 Pb、Cd 污染程度的主要生化指标是可行的。

关键词 土壤酶活性, 污灌, 重金属污染

关于土壤重金属污染的环境质量评价指标,国内外学者也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、综合指标、生物指标和生化指标等一些建议标准^[1~6]。但土壤重金属的总量指标(容量指标)与植物吸收量的相关性有时不够好,因此,用其来评价土壤重金属污染水平也不够理想。土壤有效量指标(强度指标)能较好地表征土壤重金属的生物有效性,但因采用方法繁多,所用技术设备条件高,其可比性和标准尚待进一步完善和确定。美国的综合指标法其参数多而过于复杂,尚难用作环境质量评价的基准。生物指标和生化指标法能较好地反映土壤的重金属污染状况,其相关性亦较好,这可能是另一种尝试。不过也因作物不同、微生物种类及酶活性各异,土壤类型复杂而有差异,故有待进一步验证。

土壤酶学在环境领域中的应用是新近才为人们注目的课题,国外仅有零星的报道,国内也涉及不多^[5, 6, 12, 13]。而将土壤酶活性用于污灌区土壤重金属污染方面的研究更少。对此,笔者对保定市污灌区土壤 Pb、Cd 污染与土壤酶活性之间的关系进行了初步探讨,旨在为污灌区土壤重金属的环境质量评价或用土壤酶活性作为判断污灌区土壤重金属污染程度的早期预测预报指标提供科学依据。

* 本文属河北省科委及省自然科学基金项目。参加本研究的还有杜孟庸,周建学、许皓、李博文及史吉平、王殿武、霍习良同志;本文曾得到中国科学院南京土壤所鲁如坤教授的指正,在此一并致谢。

收到修改稿日期: 1995-05-26

1 材料和方法

1.1 供试土壤

分别采自河北省保定市附近污染源及市郊污灌区(20—30年污灌历史),并以邻地清灌为对照,在原监测点的基础上选取12个具有代表性的典型剖面,分上下层并取同层混合土样16个,其表土的pH为7.91—8.03, CaCO_3 为30—60g/kg, 土壤类型均为中壤质潮褐土。它们的基本性质列于表1。

1.2 测定方法

1.2.1 土壤Pb、Cd含量用王水—高氯酸消化浸提,原子吸收法测定^[1]。

1.2.2 土壤酶活性测定参照关松荫、周礼恺、赵兰波等介绍的方法^[7-9]。

1.2.3 其它测试项目均按土壤农化常规分析法^[11]。

1.3 数理统计方法

采用一元线性及非线性回归拟合寻优模型^[12],其七种模型是:

曲线类型	模型代号	回归模型方程	相关变量	序号
双曲	B	$y = \frac{a + bx}{x}$	$y \sim 1/x$	1
	D	$y = \frac{x}{a + bx} (x \neq 0)$	$1/y \sim 1/x$	2
	C	$y = \frac{1}{a + bx}$	$1/y \sim x$	3
指数	S	$y = axe^{bx}$	$\ln y \sim x$	4
	F	$y = ae^{bx} (x \neq 0)$	$\ln y \sim \frac{1}{x}$	5
对数	Z	$y = a + b \log x$	$y \sim \lg x$	6
直线	H	$y = a + bx$	$y \sim x$	7

注: x —土壤重金属含量 y —土壤酶活性

2 结果与讨论

2.1 污灌区土壤Pb、Cd污染的含量

由表1和表2可知,污灌区土壤有机质、全N、全P、速效N、速效P等养分均比清灌区有显著增加,同时污灌土壤的Pb、Cd含量也有明显的增加和积累。污灌区土壤Pb含量为25.4—34.3mg/kg(平均为31.6),清灌区为25.2—31.9mg/kg(平均为25.7),表现表层>下层。污灌区土壤Cd含量为0.67—1.15mg/kg(平均0.96),清灌区为0.66—1.05mg/kg(平均为0.82),表现为污灌>清灌,并有表聚现象。污灌土壤Pb、Cd含量

1) 河北师大编,1977:农业化学分析法。河北师大印厂印刷,151—159页。

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Some physical and chemical properties of Soils tested

土壤编号 Soil No.	采土地点 Location	灌水类型 Irrigation type	深度 (cm)	有机质 (g/kg)	全N (g/kg)		全P (g/kg)		有效N (mg/kg)		有效P (mg/kg)		物理性粘粒含量 (g/kg)	土壤质地 名称(卡制) Texture
					Total	O. M.	Total	P	Available	N	Available	P		
1	化纤厂北侧麦地	污灌	0—20	29.3	1.150	1.432	1.432	99.7	28.9	322	中壤			
2	化纤厂北侧麦地	污灌	20—40	18.7	0.839	1.295	1.295	68.0	15.5	364	中壤			
3	磷肥厂南侧麦地	清灌	0—20	17.1	0.581	1.469	1.469	63.9	24.7	319	中壤			
4	磷肥厂南侧麦地	清灌	20—40	10.0	0.424	1.188	1.188	42.3	12.6	316	中壤			
5	化纤厂渠西麦地	污灌	0—20	29.2	1.166	1.429	1.429	100.8	29.3	310	中壤			
6	604造纸厂北稻田	污灌	0—20	21.9	0.899	1.174	1.174	110.8	19.6	327	中壤			
7	604造纸厂北稻田	污灌	20—40	14.3	0.509	0.840	0.840	53.1	4.1	328	中壤			
8	石化厂路西麦地	清灌	0—20	17.7	0.789	1.162	1.162	75.6	11.5	364	中壤			
9	石化厂路西麦地	清灌	20—40	12.4	0.715	1.027	1.027	58.0	4.3	443	中壤			
10	604造纸厂北侧麦地	污灌	0—20	22.1	0.892	1.181	1.181	110.0	19.4	321	中壤			
11	石化厂路北麦地	清灌	0—20	17.8	0.830	1.169	1.169	79.6	11.6	365	中壤			
12	府河北焦庄北麦地	污灌	0—20	35.0	1.028	1.705	1.705	72.6	31.0	347	中壤			
13	府河南樊庄麦地	清灌	0—20	15.6	0.617	1.388	1.388	42.7	10.5	335	中壤			
14	府河南樊庄麦地	污灌	0—20	13.9	0.706	1.813	1.813	86.8	19.5	330	中壤			
15	府河南樊庄麦地	清灌	0—20	15.8	0.624	1.393	1.393	43.0	10.5	334	中壤			
16	府河南焦庄麦地	污灌	0—20	21.5	0.648	1.817	1.817	82.0	33.1	344	中壤			

注: 1—11号土为保定市近西郊, 12—16号土为保定市近东郊。土壤类型均为潮褐土; P以 P_2O_5 表示。

表 2 保定市污灌区土壤酶活性状况与土壤的 Pb, Cd 含量

Table 2 Soil enzyme activities and Pb and Cd contents in the wastewater irrigated area of Baoding City

土壤编号 Soil No.	灌水类型 Irrigation type	深度 Depth (cm)	过氧化氢酶(0.1N KMnO ₄ ml/g)	转化酶 (0.1N Na ₂ S ₂ O ₃ ml/g)	脲酶 (NH ₃ -Nmg/g)	碱性磷酸酶 (酚 mg/g)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
			Catalase	Invertase	Urease	Alkaline Phosphatase	Lead	Cadmium
1	污灌	0—20	2.12	1.60	0.24	0.70	34.20	1.05
2	污灌	20—40	2.30	1.78	0.43	0.43	16.45	1.06
3	清灌	0—20	2.28	1.66	2.23	0.55	16.40	0.66
4	清灌	20—40	2.12	0.73	0.82	0.22	12.00	0.86
5	污灌	0—20	1.16	1.64	0.82	0.76	34.10	1.15
6	污灌	0—20	2.40	3.04	0.71	0.81	34.30	1.06
7	污灌	20—40	2.68	0.56	0.23	0.30	16.50	0.86
8	清灌	0—20	2.70	3.90	1.50	0.90	29.70	1.05
9	清灌	20—40	3.17	1.74	0.78	0.45	a	0.86
10	污灌	0—20	2.43	3.06	0.73	0.83	34.00	1.05
11	清灌	0—20	2.69	3.88	1.45	0.89	31.90	1.05
12	污灌	0—20	2.29	3.24	1.67	1.01	29.80	0.86
13	清灌	0—20	2.85	4.53	4.60	1.00	25.20	0.66
14	污灌	0—20	2.74	6.17	2.30	1.21	29.70	0.86
15	清灌	0—20	2.83	4.51	4.58	0.98	25.30	0.66
16	污灌	0—20	2.45	3.63	3.40	0.74	25.40	0.67
平均	污灌	0—20	2.23	3.20	1.33	0.87	31.64	0.96
	清灌	0—20	2.67	3.70	2.87	0.86	25.70	0.82
	总平均	0—20	2.41	3.41	1.97	0.86	29.17	0.90

注: a-未检出。

表 3 保定市污灌区土壤 Pb、Cd 含量与土壤背景值比较(0—20cm)

Table 3 Comparison between background values and their Soil Pb and Cd contents in the wastewater irrigated area of Baoding City

土类	重金属 Heavy metal	土壤背景值 (mg/kg)	重金属含量 (mg/kg)	高于背景值 Increment	测定时间 Survey time
		Soil background value	Content of heavy metal	(%)	
褐土	Pb	31.04	40.07	29.1	1982
	Cd	0.69	0.78	13.0	1982
潮褐土	Pb	28.60	31.19	9.1	1982
		29.17	31.64	8.5	1992
	Cd	0.84	0.95	13.1	1982
		0.90	0.96	6.7	1992

注: 1982 年为 125 个样本, 1992 年为 16 个典型样本。

表 4 保定市土壤背景值与其它城市及国家的比较(平均值 mg/kg)

Table 4 Comparison of background values of elements in soil between Baoding City and other cities of china and some countries (mg/kg on verage).

重金属 Heavy metal	国内重点城市 Primary city of china										国外部分国家 Country			世界土壤 范围 World	
	保定 Baoding	北京 Beijing	天津 Tianjin	上海 Shanghai	南京 Nanjing	济南 Jinan	沈阳 Shenyang	长春 Changchun	重庆 Chongqing	平均 Average	加拿大 Canada	日本 Japan	美国 U. S. A		平均 Average
Pb	29.17 (31.64)	18.70	16.70	23.00	24.80	22.71	22.15	17.90	40.32	24.21	11.40	18.00	21.70	17.03	15~25
	0.90 (0.96)	0.15	0.16	0.18	0.19	0.05	0.16	0.09	0.32	0.32	0.56	0.40	0.60	0.52	0.50

注: 根据各地资料整理(平均), 详见后有关参考文献^[1-3], 括号内为现实测值。

表5 土壤Pb, Cd含量与土壤酶活性之间的关系及其回归拟合寻优结果

Table 5 Correlations between Pb and Cd contents and enzyme activities in soil and their regressive fitting result

Relation 关系	Pb与脲酶 Lead and Urease			Pb与过氧化氢酶 Lead and Catalase			Pb与转化酶 Lead and invertase			Pb与碱性磷酸酶 Lead and alkaline phosphatase							
	Mod	r	r ²	a	b	Mod	r	r ²	a	b	Mod	r	r ²	a	b		
寻优结果	S	-0.804**	0.654	7.03	-0.17	-0.795**	0.633	0.093	-0.05	0.495	0.245	-4.62	0.51	0.705*	0.497	0.30	0.86
	F	-0.715**	0.511	63.86	-0.13	-0.645*	0.415	-7.24	0.69	-0.481	0.231	0.38	-0.43	0.673*	0.453	4.45	1.04
	H	-0.673*	0.453	7.56	-0.19	0.497	0.240	25.99	1.49	0.238	0.057	47.14	1.77	-0.655*	0.429	0.07	0.03
	D	0.627*	0.393	-120.3	5.43	-0.313	0.098	3.57	-0.01	-0.071	0.005	3.93	-0.07	-0.345	0.125	1.71	-1.72
	C	0.599*	0.359	-3.15	0.15	-0.311	0.097	3.19	-0.03	-0.042	0.002	3.47	-0.003	0.277	0.077	0.10	0.52
	Z	-0.588*	0.345	16.10	-9.70	-0.311	0.097	0.20	0.01	0.024	0.006	2.90	0.35	0.268	0.072	0.63	0.01
B	-0.525	0.276	158.7	-3.63	-0.243	0.059	4.17	-1.21	0.009	0.001	0.34	0.003	0.188	0.035	0.68	0.006	
最大r ² 回归方程	$y = 7.03xe^{-0.17x}$ $y = 0.39xe^{-0.05x}$ $y = \frac{x}{-4.62 + 0.51x}$ $y = \frac{0.30 + 0.86x}{x}$																
Relation 关系	Cd与脲酶 Cadmium and Urease			Cd与过氧化氢酶 Cadmium and Catalase			Cd与转化酶 Cadmium and invertase			Cd与碱性磷酸酶 Cadmium and alkaline phosphatase							
	Mod	r	r ²	a	b	Mod	r	r ²	a	b	Mod	r	r ²	a	b		
寻优结果	S	-0.899**	0.808	225.35	-5.53	-0.852**	0.726	13.01	-1.76	-0.662*	0.438	19.49	-1.89	0.762**	0.581	-0.02	1.22
	D	-0.892**	0.796	1.19	-1.39	0.724**	0.524	-0.28	0.77	0.617*	0.381	-0.22	0.60	-0.754**	0.568	2.82	-1.19
	B	-0.889**	0.791	8.32	-7.06	0.500	0.250	0.95	1.32	-0.332	0.110	5.52	-2.36	0.716**	0.512	0.11	0.74
	F	-0.820**	0.721	69.54	-4.37	-0.475	0.226	3.43	-1.14	-0.317	0.100	6.02	-0.72	-0.086	0.007	0.93	0.08
	H	-0.820**	0.673	5.13	-4.00	-0.469	0.220	4.02	-0.59	-0.303	0.092	3.17	-4.24	-0.056	0.003	0.86	-0.09
	C	0.685*	0.469	-3.57	5.31	0.458	0.210	0.14	0.33	0.285	0.081	0.13	0.25	-0.043	0.002	1.26	-0.06
Z	0.662*	0.439	-2.94	4.57	-0.448	0.201	2.29	-2.12	0.171	0.029	2.06	1.03	-0.024	0.001	0.87	-0.03	
最大r ² 回归方程	$y = 225.35xe^{-5.53x}$ $y = 13.01xe^{-1.76x}$ $y = 19.49xe^{-1.89x}$ $y = \frac{x}{-0.02 + 1.22x}$																

注: P < 0.05 = 0.576* P < 0.01 = 0.708** n = 12 r——相关系数 r²——决定系数, Mod——函数模型, x——重金属含量, y——土壤酶活性。

分别比清灌区相对增加 8.5% 和 6.7%。与 10 年前(1982)测定的土壤 Pb、Cd 含量和背景值相比也有所增加(表 3),与国内外主要城市土壤背景值相比较(表 4),保定市污灌区土壤 Pb、Cd 含量及背景值大多高于国内重点城市及全国平均水平,也高于发达国家世界土壤背景值。仅以闻名全国的张士污灌区土壤 Cd 严重污染区为 5—7mg/kg;中度污灌区为 3—5mg/kg;轻度污染区为 1—3mg/kg 的标准衡量^[3],以及参照 1982 年和 1992 年测得土壤背景值及污染起始值相比较,保定市污灌区土壤 Pb、Cd 污染现状已接近或达到土壤轻度污染程度,且市西郊比东郊污染严重,故应引起高度重视,严控污染源及慎用污水。

2.2 污灌区土壤酶活性与土壤 Pb、Cd 污染的关系

据近年来国内外学者研究认为^[5,6,13,14],土壤酶活性对重金属反映比较敏感,Pb、Cd、Hg 等重金属对土壤酶活性均有不同程度的抑制作用,而且其对土壤酶活性的抑制作用顺次为 Hg>Cd>Pb。由表 2 可知,污灌区土壤酶活性随着土壤重金属 Pb、Cd 含量的增高而有明显的降低,尤以脲酶、转化酶、过氧化氢酶降低程度较大,其酶活性大多表现为污灌<清灌、表层<下层,与土壤 Pb、Cd 含量在剖面中的垂直分布正好相反。造成上述 Pb、Cd 对土壤酶活性抑制作用机理,可能与其酶活性分子中的活性部位-SH 和含咪唑的配体等结合产生了与底物的竞争性抑制作用有关^[5]。经对污灌土壤 Pb、Cd 含量与土壤酶活性之间应用一线性及非线性七种函数回归拟合寻优结果表明(表 5),脲酶和过氧化氢酶活性与土壤 Pb、Cd 含量的负相关显著性较好,且均表现为指数关系的相关系数(r)及决定系数(r^2)均大于直线相关等 5 种函数关系的 r 和 r^2 值。如 Pb 与脲酶和过氧化氢酶的直线相关方程及相关系数分别为 $y_{\text{脲}} = 7.56 - 0.19x_{\text{Pb}} (r = -0.673^*, r^2 = 0.453)$ 和 $y_{\text{过}} = 3.19 - 0.03x_{\text{Pb}} (r = -0.311, r^2 = 0.097)$; Cd 与脲酶和过氧化氢酶为 $y_{\text{脲}} = 5.13 - 4.00x_{\text{Cd}} (r^2 = -0.820^{**}, r^2 = 0.673)$ 和 $y_{\text{过}} = 3.43 - 1.14x_{\text{Cd}} (r = -0.475, r^2 = 0.226)$ 。而用指数关系表示 Pb 与脲酶和过氧化氢酶的相关系数(r)值则分别为 -0.804^{**} 和 -0.795^{**} , 决定系数(r^2)则分别为 0.654 和 0.633,均达到了极显著负相关水准并优于其它六种函数关系,其最大 r^2 回归拟合寻优模型方程分别为: $y_{\text{脲}} = 7.03x_{\text{Pb}}e^{-0.17x}$ 和 $y_{\text{过}} = 0.39x_{\text{Pb}}e^{-0.05x_{\text{Pb}}}$; Cd 与脲酶和过氧化氢酶的 r 值分别为 -0.899^{**} 和 -0.852^{**} ,也分别达到极显著负相关指数关系,其最大 r^2 回归模型方程分别为: $y_{\text{脲}} = 225.35x_{\text{Cd}}e^{-5.53x_{\text{Cd}}}$ 和 $y_{\text{过}} = 13.01x_{\text{Cd}}e^{-1.75x_{\text{Cd}}}$ 。而转化酶与 Cd 达到了显著负相关($r = -0.662^*$),但与 Pb 相关性不显著。碱性磷酸酶与 Pb 和 Cd 含量也达到了极显著负相关的指数关系,其 r 值分别为 -0.655^* 和 -0.754^{**} ,但不如曲线关系 r 值大,其余多表现较差。因此,从这四种土壤酶活性与土壤重金属 Pb、Cd 污染的 7 种函数关系的相关显著性来看,唯有脲酶和过氧化氢酶的相关显著性最好,且均表现为极显著的指数负相关,其 r 值和 r^2 值最大。故用脲酶及过氧化氢酶活性作为判别污灌区土壤重金属 Pb、Cd 污染程度的主要生化指标是可行的。

参 考 文 献

1. 高拯民主编,1986:土壤-植物系统污染生态研究。中国科学技术出版社。
2. 张学询、王连平、宋胜焕,1986:天津污灌区土壤、作物重金属污染状况的研究。土壤-植物系统污染生态研究。

285—294页,中国科学技术出版社。

3. 吴燕玉、陈涛、张学询,1986:沈阳张士灌区Cd的污染生态研究。土壤-植物系统污染生态研究。295—301页,中国科学技术出版社。
4. 吴启堂,1992:土壤重金属环境质量基准指标的选择探讨。土壤资源的特性与利用。86—91页,北京农业大学出版社。
5. 周礼恺,1985:土壤的重金属污染与土壤酶活性。环境科学学报,第5卷2期,176—184页。
6. 刘树庆,1990:论土壤酶活性与土壤污染。河北环境学报,第1卷5期,52—57页。
7. 关松荫编著,1986:土壤酶及其研究法。农业出版社。
8. 周礼恺、张志明,1980:土壤酶的测定方法。土壤通报,第11卷5期,37—38页。
9. 赵兰波、姜岩,1986:土壤磷酸酶的测定方法探讨。土壤通报,第17卷3期,138—141页。
10. 李首开主编,1984:《土壤农化常规分析法》。67—69页,科学出版社。
11. 王庆成,1987:一元线性与非线性回归分析计算与作图程序。山东农业科学,第4期,36—39页。
12. Kitagish,1981:Heavy metal pollution in soil of Japan. Japan scientific societies press.Tokyo, pp.89—90.
13. Tulyer, G, 1974:Heavy metal pollution and soil enzymatic activity. Plant and Soil, 41:pp.303.

RELATIONSHIP BETWEEN SOIL Pb AND Cd POLLUTION AND ENZYME ACTIVITIES IN WASTEWATER IRRIGATED AREA OF BAODING CITY

Liu Shuqing

(Hebei Agricultural University, Baoding 071001)

Summary

This paper deals mainly with the relationship between Pb and Cd pollution and enzyme activities of soil in wastewater irrigated area of Baoding city. The results show that the contents of Pb and Cd in soils of wastewater irrigated area were higher than those in soils irrigated with fresh water and exceeded the standards of soil background values for some cities at home and abroad, and the contents of Pb and Cd in soils of wastewater irrigated area approached or reached the lightly polluted levels. There appeared a close relationship between heavy metal pollution and enzyme activity. The soil urease and catalase activities decreased evidently with increasing contents of Pb and Cd. According to the regressive fitting results there existed a very significant exponential negative correlation between soil urease and catalase activities and Pb and Cd contents with the maximum r^2 model equation of $y = axe^{-bx}$ and the correlation coefficients (r) of -0.804^{**} , -0.795^{**} and -0.899^{**} , -0.852^{**} , respectively. It is feasible to use soil urease and catalase activities as primary biochemical indexes to evaluate Pb and Cd pollution in soils of the wastewater irrigated area.

Key words Soil enzyme activity, Heavy metal pollution, Wastewater irrigation