

镉、锌、铅单元素及其复合污染 与土壤过氧化氢酶活性关系的研究*

杨志新 冯圣东 刘树庆

(河北农业大学 保定 071001)

摘要 试验研究潮褐土中 Cd、Zn、Pb 单元素及其复合污染与土壤过氧化氢酶活性的关系结果表明,单因素处理 Zn 主要表现为抑制作用,并与土壤过氧化氢酶活性间存在显著线性负相关;Cd < 10mg/kg 时表现为激活作用,达 50mg/kg 时表现为抑制作用,并与土壤过氧化氢酶活性间存在显著指数负相关;而 Pb 主要表现为激活作用,与土壤过氧化氢酶活性间存在显著线性正相关,且单因素 Cd、Zn、Pb 对土壤过氧化氢酶活性抑制顺序为 Zn > Cd > Pb。复合污染条件下重金属 Cd、Zn、Pb 交互作用较复杂,Cd、Zn 对土壤过氧化氢酶活性交互作用表现出协同抑制负效应特征,而 Pb 表现出明显的拮抗作用或屏蔽效应,尤其 Pb 浓度高时其屏蔽作用明显。同浓度 Cd、Zn 其复合因素处理土壤过氧化氢酶活性高于单因素处理,而 Pb 复合因素处理土壤过氧化氢酶活性明显低于单因素处理。

关键词 Cd Zn Pb 复合污染 土壤过氧化氢酶活性 拮抗和抑制作用

Effect of single element and compound pollution of Cd, Zn, Pb on soil catalase activity. YANG Zhi-Xin, FENG Sheng-Dong, LIU Shu-Qing (Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China). *CJEA* 2005, 13(4): 138~141

Abstract Pot experiment was conducted to study effect of single cadmium, zinc and lead as well as compound pollution of the three elements on soil catalase activity in medium loam meadow cinnamon soil. The results show that single element zinc exhibits an obvious inhibiting effect on catalase and there is a significant linear negative correlation between them, whereas lead has an activating function on it, there is a significant linear positive correlation between them. When the concentration of cadmium is less than 10mg/kg, cadmium exhibits an activating function on catalase. When the concentration of the element reaches 50mg/kg, the activity of the enzyme is inhibited. The toxicity order of the inhibiting effect of the three elements on catalase is Zn > Cd > Pb. Under the combination of the three elements, influence of Cd, Zn, Pb compound pollution on catalase activity differs from that of each single element treatment. The characteristics of Cd and Zn exhibit a synergistic inhibiting negative effect, whereas Pb for catalase exhibits a protective effect, especially the high concentration of Pb. The catalase activity of compound pollution is more than that of single element Cd under the same Cd concentration. Zn is the same as Cd, but Pb is different from the front elements. The catalase activity of compound pollution is less than that of single element Pb under the same Pb concentration.

Key words Cd, Zn, Pb, Compound pollution, Soil catalase activity, Inhibiting and protective function

(Received Sept. 2, 2004; revised Oct. 17, 2004)

随着化肥、农药的大量使用及工业废弃物、污水灌溉的增加,土壤环境中污染物及元素间交互作用更趋复杂性,尤其重金属复合污染日趋严重,因此研究重金属复合污染远比研究单因素污染价值更大。目前有关 Cd、Zn、Pb 复合污染及单因素对土壤过氧化氢酶活性影响的研究尚少见报道。本试验研究了 Cd、Zn、Pb 单元素及其复合污染与土壤过氧化氢酶活性的关系,为评价环境质量及防止土壤-植物系统重金属污染提供理论依据。

1 试验材料与方法

本试验 Cd、Zn、Pb 复合污染采用三因子五水平回归正交设计方案,Cd、Zn、Pb 单因素及复合污染处理浓度见表 1。网室盆栽供试土样(0~40cm 土层)取自河北农业大学标本园,属中壤质潮褐土,pH 为 7.43,土壤有机质为 1.09mg/kg,速效氮 22.7mg/kg,速效磷 14.0mg/kg,速效钾 98.0mg/kg,CaCO₃ 16.5mg/kg,重金属 Cd 含量 0.83mg/kg,Zn 为 75.9mg/kg,Pb 30.54mg/kg,土壤机械组成 >0.25mm 团粒占 9.85%,0.25~

* 河北省自然科学基金项目(394135)资助

0.05mm 团粒占 7.24% ,0.05 ~ 0.01mm 团粒占 44.07% ,0.01 ~ 0.005mm 团粒占 9.79% ,0.005 ~ 0.001mm 团粒占 8.57% ,<0.001mm 团粒占 20.48%。每桶(20cm × 20cm 塑料桶)盛过 3mm 筛的风干土 5kg 重金属 Cd、Zn、Pb 以 Cd(Ac)₂ · 2H₂O、Zn(Ac)₂ · 2H₂O、Pb(Ac)₂ · 3H₂O 固体形式施入土壤 ,同时每桶施鸡粪 75g、尿素 1g 及二铵 2g 并与土壤混匀 ,14d 后直播油菜籽 ,出苗后每桶定苗 8 株 ,60d 后收获 ,收获后取土样测定土壤中过氧化氢酶活性。试验共设 30 个处理 ,每处理 3 次重复 ,共 90 盆。参照关松荫^[1]、周礼恺等^[2]、赵兰波等^[3]方法 ,测定土壤过氧化氢酶活性 ,其他项目均按土壤农化常规分析法^[4]测试 ,数理统计单因素用一元线性回归及拟合寻优分析方法 ,复合因素以多元线性回归分析方法用 SAS 软件统计。方程模型为 :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \tag{1}$$

式中 , x 为土壤重金属含量 , y 为土壤过氧化氢酶活性。

表 1 盆栽土壤重金属 Cd、Zn、Pb 单因素与复合因素及水平设计

Tab.1 The treatment concentrations of single Cd , Zn , Pb and their compound elements in the experiment

处理号 Treatment number	浓度/mg·kg ⁻¹ Concentrations						处理号 Treatment number	浓度/mg·kg ⁻¹ Concentrations		
	单因素 Single element			复合因素 Compound elements				复合因素 Compound elements		
	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb		Cd	Zn	Pb
1	0	0	0	4.42	70.78	88.48	9	0.00	400.00	500.00
2	1	100	100	4.42	70.78	911.52	10	50.00	400.00	500.00
3	5	200	300	4.42	729.22	88.48	11	25.00	0.00	500.00
4	10	400	500	4.42	729.22	911.52	12	25.00	800.00	500.00
5	50	800	1000	45.58	70.78	88.48	13	25.00	400.00	0.00
6				45.58	70.78	911.52	14	25.00	400.00	1000.00
7				45.58	729.22	88.48	15	25.00	400.00	500.00
8				45.58	729.22	911.52				

2 结果与分析

表 2 表明重金属 Cd、Zn、Pb 单因素对土壤过氧化氢酶活性的影响以 Zn 的抑制作用最大 ,随 Zn 浓度的增加 ,土壤过氧化氢酶活性明显降低 ,当 Zn 浓度达 800mg/kg 时其抑制率为 13.34% ;而 Cd 对土壤过氧化氢酶活性的影响相对较小 ,当 Cd 浓度达 50mg/kg 时才表现出一定抑制作用 ,其抑制率仅为 1.7% ,而 Cd 浓度 < 10mg/kg 时表现为激活作用 ;Pb 对土壤过氧化氢酶活性一直表现为激活作用 ,其原因可能是对微生物的毒害作用较小 ,且多数情况下对土壤微生物生物量存在显著刺激浓度范围^[5]。而酶活性又与微生物数量、种类密切相关 ,对微生物的这种激活作用也可能与土壤理化性质、Pb 存在形态、Pb 污染程度及 Pb 与酶的作用机制等有关。用一元线性回归及拟合寻优分析重金属 Cd、Zn、Pb 单因素添加浓度与土壤过氧化氢酶活性间的关系式 Cd 为 :

$$y = 3.588 - 0.0011x_{Cd} \quad (r = -0.275) \tag{2}$$

Cd(拟合寻优)为 :

$$y = 1.68x_{Cd}e^{-0.067x_{Cd}} \quad (r = -0.885^*) \tag{3}$$

Zn 为 :

$$y = 3.767 - 0.0006x_{Zn} \quad (r = -0.9847^*) \tag{4}$$

Pb 为 :

$$y = 3.84 + 3.133x_{Pb} \quad (r = +0.943^*) \tag{5}$$

当 $n = 5$ 时 , $r_{0.05} = 0.5320$, $r_{0.01} = 0.6610$; $F_{0.05} = 3.59$, $F_{0.01} = 6.22$ (下同) ,而 Cd 与土壤过氧化氢酶活性间未达显著线性负相关 ,但回归拟合寻优分析表明它们之间存在显著指数负相关 ;Zn 与土壤过氧化氢酶活性间却达极显著线性负相关 ;Pb 与土壤过氧化氢酶活性间达显著线性正相关。由于 Cd 添加浓度低于 Zn 浓度 ,故其抑制作用也比 Zn 低。本试验土壤 Cd、Zn 对土壤过氧化氢酶活性的影响表现为抑制作用 ,其抑制机理可能与酶分子中活性部位-巯基和含咪唑的配体等结合形成较稳定的络合物 ,产生了与底物的竞争性抑制作用或可能重金属通过抑制土壤微生物生长和繁殖 ,减少体内酶的合成和分泌 ,最终导致土壤酶活

性下降有关^[6,7] ,而 Pb 对土壤过氧化氢酶活性的影响表现为激活作用 ,Cd、Zn、Pb 单因素对土壤过氧化氢酶活性的抑制作用为 Zn>Cd>Pb。

用多元线性回归分析重金属 Cd、Zn、Pb 复合污染与土壤过氧化氢酶活性间的关系式为 :

$$y = 3.723 - 0.0024x_{Cd} - 0.0004x_{Zn} + 0.0004x_{Pb} \quad (r = 0.9324^{**}, F = 32.06^{**}) \quad (6)$$

表 2 土壤重金属 Cd、Zn、Pb 单因素及复合污染对土壤过氧化氢酶活性的影响

Tab.2 Effect of single Cd, Zn, Pb and their compound pollution on the soil catalase activity

复合因素处理号 Treatment number	过氧化氢酶活性*/ml·g ⁻¹ ·20min ⁻¹ H ₂ O ₂ activity	单因素种类处理号 Number of the element	过氧化氢酶活性*/ml·g ⁻¹ ·20min ⁻¹ H ₂ O ₂ activity
1	3.753	Cd 1	3.570
2	3.976	2	3.566
3	3.412	3	3.600
4	3.746	4	3.697
5	3.615	5	3.508
6	3.879	Zn 1	3.762
7	3.257	2	3.627
8	3.639	3	3.584
9	3.772	4	3.517
10	3.729	5	3.260
11	3.911	Pb 1	3.803
12	3.677	2	3.880
13	3.474	3	3.975
14	3.956	4	4.063
15	3.688	5	4.127

* 室温,为 0.1mol/LKMnO₄ 测定,下同。

0.0012ml/g_±·20min。Cd、Zn、Pb 复合污染和 Cd 单因素对土壤过氧化氢酶活性的影响有很大差异,由 Cd、Zn、Pb 复合污染方程(6)可知,Cd、Zn、Pb 复合因素处理若 Zn、Pb 2 元素保持不变,每增加 1mg/kg Cd 其土壤过氧化氢酶活性降低 0.0024ml/g_±·20min,显然复合因素中由于 Zn、Pb 交互作用使 Cd 对土壤过氧化氢酶活性抑制作用明显增强,与单因素 Cd 相比,若复合因素中 Zn、Pb 浓度相同,Cd 的抑制作用几乎增加 1 倍。可能由于 Pb 对土壤过氧化氢酶活性的激活作用较显著,造成同浓度的 Cd 复合因素处理土壤过氧化氢酶活性高于单因素处理(见图 1)。本试验浓度范围内单因素 Zn 浓度每增加 1mg/kg 其土壤过氧化氢酶活性约平均降低 0.0006ml/g_±·20min。Cd、Zn、Pb 复合污染处理中若其他 2 元素保持不变,每增加 1 个单位的 Zn 其土壤过氧化氢酶活性约降低 0.0004ml/g_±·20min,因此由于其他 2 元素的作用,Zn 对土壤过氧化氢酶活性的抑制作用有所减弱。由图 1 可知同浓度的 Zn 其复合因素处理土壤过氧化氢酶活性明显高于单因素处理,

式(6)表明 Cd、Zn、Pb 3 元素复合污染条件下随 Cd、Zn 浓度的增大,2 元素对土壤过氧化氢酶活性的协同抑制负效应显著增强。同时在此复合污染共同作用下,Pb 的作用正好与 Cd、Zn 相反,随 Pb 浓度的增加,土壤过氧化氢酶活性显著增加,并减弱了 Cd、Zn 对土壤过氧化氢酶活性的抑制作用,表现出明显屏蔽效应,且 Pb 浓度越高该作用越明显。Zn、Pb 对土壤过氧化氢酶活性的影响系数相同,一正一负,故相同浓度 Zn、Pb 共同作用对土壤过氧化氢酶活性的影响甚小。

由表 2 和重金属单因素、复合因素与土壤过氧化氢酶活性回归分析结果表明,单因素处理时 Cd 浓度为 10mg/kg 内,每增加 1mg/kg Cd 其土壤过氧化氢酶活性约平均增加 0.013 ml/g_±·20min,当 Cd 浓度增至 50 mg/kg 时,与对照相比每增加 1mg/kg Cd 其土壤过氧化氢酶活性约平均降低

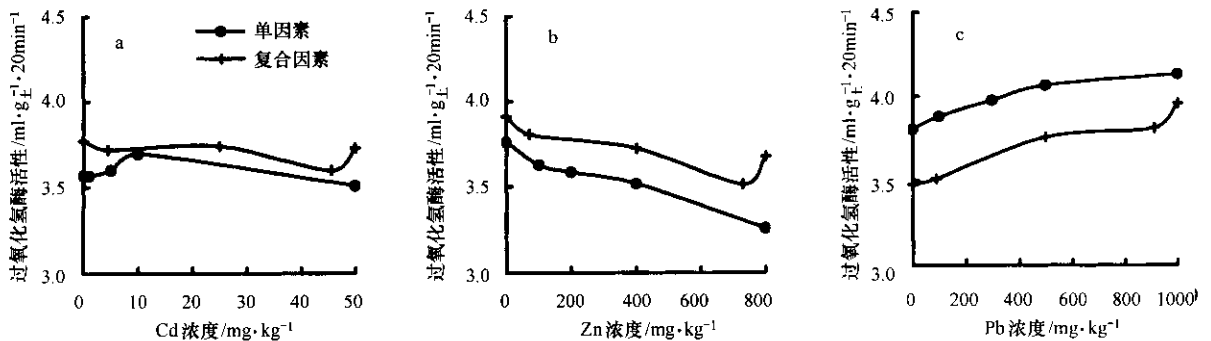


图 1 土壤重金属 Cd、Zn、Pb 单因素及复合污染对土壤过氧化氢酶活性的影响

Fig.1 Effects of single Cd, Zn, Pb and their compound pollution on the soil catalase activity

这可能与3种元素交互作用有关,尤其Pb的激活效果所起作用较大。单因素Pb处理中,每增加1个单位的Pb其土壤过氧化氢酶活性约增加 $0.0003\text{ml/g}\pm 20\text{min}$,与其相比的复合因素处理则有所不同,即若其他2元素保持不变,每增加1个单位的Pb其土壤过氧化氢酶活性约降低 $0.0004\text{ml/g}\pm 20\text{min}$,由于其他2元素的相互作用,Pb对土壤过氧化氢酶活性激活作用有所增强。由于Cd-Zn对土壤过氧化氢酶活性的协同抑制负效应,使同浓度的Pb其复合因素处理土壤过氧化氢酶活性明显低于单因素处理,其交互作用机理目前尚不清楚,有待于进一步研究。

3 小 结

重金属Cd、Zn、Pb单因素对土壤过氧化氢酶活性的抑制作用为 $Zn > Cd > Pb$ 。Pb、Zn与土壤过氧化氢酶活性呈显著线性正、负相关,Cd与土壤过氧化氢酶活性呈显著指数负相关。与单因素相比,Cd、Zn、Pb复合因素处理中Cd对土壤过氧化氢酶活性的抑制作用明显增强,Zn对土壤过氧化氢酶活性的抑制作用有所减弱,Pb对土壤过氧化氢酶活性的激活作用有所增强;重金属Cd-Zn-Pb交互作用较复杂,Cd-Zn对土壤过氧化氢酶活性的交互作用表现出协同抑制负效应特征,而Pb表现出明显的拮抗作用或屏蔽效应,尤其Pb浓度高时其屏蔽作用明显。同浓度的Cd其复合因素处理土壤过氧化氢酶活性高于单因素处理,同浓度的Zn其复合因素处理土壤过氧化氢酶活性也明显高于单因素处理,而Pb与前二者正相反,其复合因素处理土壤过氧化氢酶活性明显低于同浓度单因素处理。

参 考 文 献

- 1 关松荫.土壤酶及其研究法.北京:中国农业出版社,1986.274~339
- 2 周礼恺,张志明.土壤酶及其研究法.土壤通报,1980,11(5):37~38
- 3 赵兰波,姜岩.土壤磷酸酶的测定方法探讨.土壤通报,1986,17(3):138~141
- 4 李酋开.土壤农化常规分析法.北京:科学出版社,1984.67~69
- 5 史艇.重金属和矿物油对土壤微生物生态活性的影响.农业环境保护,1993,12(3):105
- 6 周礼恺.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
- 7 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

欢迎订阅 2006 年《干旱地区农业研究》

《干旱地区农业研究》是由西北农林科技大学主办的学术期刊,被中国科学引文数据库、中国学术期刊综合评价数据库、中国学术期刊(光盘版)、中国期刊网及俄罗斯《文摘杂志》等国内外多家检索系统收录,主要刊登有关干旱、半干旱及半湿润易旱地区的旱农耕作与栽培、土壤培肥与施肥、作物与土壤水分动态、节水灌溉、旱区资源开发利用、作物抗旱生理、综合评述、国外旱农动态、水资源合理利用和灌溉农业的发展等方面内容,应用科学研究与应用基础科学研究并重,适合广大从事旱农研究的专家、学者、科技人员、生产管理工作者和农林及有关院校师生阅读。《干旱地区农业研究》为国际标准大16开本,自2005年始由季刊改为双月刊,逢单月10日出版,160页,国内外公开发行,国际刊号:ISSN1000-7601,国内刊号:CN61-1088/S,邮发代号52-97,国外总发行北京中国图书进出口总公司,每期定价:10.00元,全年60.00元,全国各地邮局均可订阅,漏订者也可直接汇款至编辑部补订,地址(712100)陕西省杨陵西北农林科技大学西农校区96号信箱《干旱地区农业研究》编辑部。