

六价铬污染土壤后形态变化及其对土壤脲酶活性的影响

蔡少华¹, 和文祥¹, 梁艳茹¹, 潘宝钧²

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:采用室内模拟方法较为系统地研究了六价水溶态铬和总铬对土壤脲酶活性的影响。结果表明,六价铬进入土壤后,水溶态含量迅速降低,降幅随培养时间延长而减缓;水溶态铬含量与外源总铬的变化呈极显著正相关;六价铬抑制土壤脲酶活性,且脲酶活性与六价水溶态铬达到极显著负相关,揭示脲酶活性可作为土壤铬污染程度的指标之一;从土壤脲酶角度获得的红壤轻度和中度污染时临界浓度,土壤总铬和水溶态铬含量分别为 17.07、85.37 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.78、3.88 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;随土壤肥力降低,土壤脲酶的 ED_{10} 和 ED_{50} 递减。

关键词:土壤脲酶;六价铬;水溶态;红壤

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)02-0251-05

The State of Chromium(VI) in Polluted Soils and Effect on Soil Urease Activities

CAI Shao-hua¹, HE Wen-xiang¹, LIANG Yan-ru¹, PAN Bao-jun²

(1.College of Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 2.Institute of Agro-Environmental Protection, MOA, Tianjin 300191, China)

Abstract:Chromium is one of the four major heavy metals to pollute environments. By simulative method, the relationship between soil urease and chromium(VI)including the total and the water-soluble concentrations was systematically studied. The results showed that the concentration of water-soluble chromium(VI)remarkably decreased at the beginning of chromium(VI)added in the soil, and the decreasing content was slowed down with culturing time extending. Their relationship reached remarkable significant positive correlation between water-soluble and total chromium(VI)concentrations in soils. Soil urease activity could be an index of soil polluted by chromium(VI)because Cr(VI)significantly inhibited urease activity. Soil total chromium(VI)critical concentrations were 17.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 85.37 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and water-soluble chromium(VI)critical concentrations were 0.78 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 3.88 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for the slight and medium pollution by chromium(VI)in Red soils respectively, according to ED_{10} and ED_{50} values. Soil urease ED_{10} and ED_{50} decreased continuously with the decline of soil fertility.

Keywords:soil urease; chromium(VI); water-soluble; red soil

重金属是环境污染的主要类型之一,导致我国污染耕地面积近 2 000 万 hm^2 ,约占耕地总面积的 1/5^[1]。铬是与汞、镉、铅并列的四大污染重金属之一,土壤中的铬含量范围为 1.04~3 015 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[2],同时其价态多变(-2 到 +6),特别是 Cr(III)和 Cr(VI)的毒性差别很大。国内外学者对铬的环境行为以及毒性等进行了研究,获得了较为一致的结论:六价铬被土壤胶体吸附

较弱、移动性较强、具有较高的生态毒性,毒性比三价铬要强 100~1 000 倍^[3],而三价铬相反。

在土壤生态系统中,土壤酶催化了土壤中众多重要生化反应,在物质转化、能量代谢、污染土壤修复过程中发挥着重要的作用^[4-6],故也被称为环境生态系统运行的中心。大量试验^[7-10]揭示出采用土壤酶开展土壤生态毒理研究具有方便、快捷、准确、实时等优点,但鲜见不同价态和状态铬对土壤酶活性的研究报道,而且现有的研究结果并不一致。如 A Samborska 等^[11]的试验发现,Cr(III)对纯脲酶的毒性要强于 Cr(VI),其生态剂量 ED_{50} 分别为 0.2 和 0.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此有必要对不同价态铬的土壤酶效应进行研究。为此本文拟采用模拟方法对 Cr^{6+} 的土壤酶效应进行研

收稿日期:2008-04-14

基金项目:西北农林科技大学“青年学术骨干支持计划”;国家自然科学基金项目(40301022)

作者简介:蔡少华(1982—),男,硕士生,福建泉州人,从事土壤生态毒理方面研究。E-mail: cshh-1982@163.com

责任作者:和文祥 E-mail: wxhe1968@163.com

究,以期了解六价铬对土壤酶活性影响的规律性变化,最终为环境监测和保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土样

2004 年采自江西省中科院土壤研究所鹰潭生态试验站中花生地和荒地的红壤。采样时,先去除 0~5 cm 表层后,五点法取 5~20 cm 耕层土样,混匀风干,过 1 mm 尼龙筛后备用。常规方法^[12]测定理化性质,结果见表 1。并据土壤理化性质高低将供试土壤划分为高、低肥力土样。

1.2 试验方案

向装有 200 g 土样的培养钵中加入不同浓度(0、5、10、20、50、100、200 mg·kg⁻¹ Cr⁶⁺)的六价铬溶液,调节土壤含水量为最大饱和持水量(WHC)的 60%后,混匀封口,在 28℃培养箱中培养。定期(1、3、7、15、30 d)取样,一方面采用靛酚蓝比色法^[13]测定土壤脲酶活性,单位以形成 NH₃-N 的量表示,每处理重复 3 次,并设无底物和无土壤处理作为对照;另一方面同步取样,加入一定量的蒸馏水(水土比 5:1),振荡 1 h,过滤后采用二苯基碳酰二肼比色法(DPC)测定土壤中水溶态六价铬含量^[14]。

1.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 软件对数据进行线性拟合、相关系数的计算,并由拟合方程计算生态剂量 ED₁₀和 ED₅₀(Ecological Dose, ED₁₀和 ED₅₀,是指土壤酶活性变化 10%和 50%时外界污染物浓度,可表征土壤受到轻微和中度污染时的浓度^[13])。

2 结果与讨论

2.1 水溶态铬的变化

重金属在土壤中以水溶态、吸附态、螯合态、沉淀态等多种形态存在,并随土壤种类、机械组成、有机质含量、pH 等因素影响而始终处于动态变化中^[15-16]。对土壤污染起主要作用的是水溶态含量,为此我们测定

供试土壤中六价水溶态铬含量,结果(表 2)看出:(1)Cr⁶⁺加入土壤后,土壤水溶态铬含量迅速降低。如 200 mg·kg⁻¹ 浓度时,培养 1 d 土壤水溶态含量仅占总量的 12.78%~19.26%,30 d 时含量不超过 3.5%。可见 Cr⁶⁺进入土壤后一方面随 pH 降低,水合氧化铁胶体表面正电荷增加,负电荷减少,对 Cr³⁺的吸附能力迅速增强^[14];同时有更多的水溶态 Cr⁶⁺转化为 Cr³⁺和其他形态,并且其反应转化速率随着 pH 的下降急剧增大^[17-18],另一方面会迅速被土壤有机质、粘粒等吸附,最终降低土壤中水溶态铬含量。从侧面说明了土壤性质对污染物毒性具有重要的缓冲作用。(2)水溶态铬与总铬相关分析结果显示,二者呈极显著正相关(0.931**~0.991**),说明在土壤中存在一个动态平衡,随土壤中添加量增加,水溶态铬含量显著线性增大。(3)随培养时间的延长,供试土样的水溶态铬浓度呈

表 2 供试土样水溶态铬含量(mg·kg⁻¹)

Table 2 The concentration of water-soluble chromium(VI) in soils tested(mg·kg⁻¹)

土样 Soil samples	培养天数 Incubation time/d	Cr 浓度 Cr concentrations/mg·kg ⁻¹						
		0.0	5	10	20	50	100	200
高肥	1	0	0.41	0.52	0.69	3.67	14.66	38.52
	3	0	0.25	ND	0.55	1.86	9.11	33.43
	7	0	0.03	0.17	0.33	0.90	4.28	20.31
	15	0	0.11	0.17	0.20	0.41	2.03	13.96
	30	0	0.00	0.00	0.08	0.41	0.85	5.22
低肥 1	1	0	0.08	0.14	0.56	3.18	10.02	25.57
	3	0	0.05	0.10	0.34	2.63	7.17	24.95
	7	0	0.02	0.09	0.17	1.82	4.94	18.02
	15	0	0.02	0.09	0.16	0.92	4.96	14.80
	30	0	0.02	0.06	0.05	0.23	1.15	6.31
低肥 2	1	0	0.15	0.24	0.52	3.75	9.52	34.30
	3	0	0.11	0.21	0.45	3.14	7.92	22.17
	7	0	0.00	0.01	0.33	1.09	6.97	9.85
	15	0	0.00	0.00	0.08	0.56	2.64	8.05
	30	0	0.00	0.00	0.03	ND	1.30	4.24

注:“ND”是没有测定;外源总铬“0”浓度下的一系列“0”值为计算基准值。

表 1 供试土样的理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of soils tested

肥力 Fertility	砂粒 Sand	粉粒 Silt	粘粒 Clay	有机质 O.M	全磷 T.P	全氮 T.N	碱解氮 A.N	CEC/ cmol·L ⁻¹	pH	水溶态铬/ mg·kg ⁻¹
	%			g·kg ⁻¹						
高肥	46.76	17.16	36.08	20.02	0.66	1.43	126.70	14.48	6.22	0.68
低肥 1	40.75	16.59	42.66	8.22	0.45	0.69	61.85	6.23	5.49	0.24
低肥 2	36.69	17.49	45.82	9.60	0.34	0.83	57.38	13.22	5.65	0.57

现先急剧降低,随后降幅减缓的规律性变化。如添加铬浓度 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,培养 1、15 和 30 d 时 3 个土样的降幅分别为 80.78%~87.22%、92.60%~95.98% 和 96.84%~97.88%,可见在培养的初期(1 d),土壤中六价铬水溶态含量急剧降低,降幅超过 80%,说明其对转化、吸附等是可迅速完成的。当添加的外源铬浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,培养到 30 d 时检测到的土壤水溶态 Cr(VI)含量仅为加入量的 0.5%。

2.2 六价铬总量对土壤脲酶活性的影响

土壤脲酶可催化尿素水解为氨和二氧化碳,因而是土壤中影响氮素转化和氮肥利用率的重要酶类^[4]。由供试土壤脲酶活性(表 3)可看出:①土壤脲酶活性随土壤肥力水平降低明显递减(图 1),如培养 7 d 时 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 铬浓度下高肥和低肥 1、2 土样脲酶活性分别为 16.71、8.37 和 $2.55 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,高肥脲酶活性分别是低肥 1、2 土样的 2.00 和 6.55 倍,其他浓度处理时也表现出类似的规律性变化。这佐证了许多学者^[19-21]得到的土壤肥力水平越高,脲酶活性愈大,反之则低的结论。②铬的加入,总体上抑制了土壤脲酶活性,特别是浓度 $>20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,如 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,培养 1 d 3 个土样脲酶的降幅分别为 58.89%、81.86% 和 70.72%。③随铬浓度的增加,不同土样变化的规律性不同,高肥土样脲酶活性先增加后降低,低肥土样则持续递减。这是由于高肥土样有机质含量较高(表 1),对土壤脲酶的保护和对铬的吸附缓冲作用较强,导致铬对脲酶毒害较小的缘故。如铬含量从 0 增大到 20、 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,供试高、低肥 2 的土壤脲酶活性降幅分别为 24.19%、27.67% 和 81.34%、82.44%。④铬浓度(C)与脲酶活性(U)线性拟合结果(表 4)表明,除低肥 2 的两处理外,其余均达到了显著或极显著负相关,揭示铬可明显抑制土壤脲酶活性,机理可能是由于铬与土壤脲酶活性中心或与酶分子的巯基、氨基和羧基结合,影响了土壤酶与底物的结合^[7],最终导致酶活性降低,表明土壤脲酶活性在一定程度上可监测土壤受六价铬污染程度。⑤土壤脲酶生态剂量(Ecological Dose)ED₁₀ 和 ED₅₀ 分别代表轻度和中度污染时的土壤酶活性,表 4 显示随土壤肥力水平降低,土壤脲酶的 ED₁₀ 递减,如培养 15 d 后高、低肥 1、2 土壤脲酶的 ED₁₀ 分别为 27.92、19.93 和 $17.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,最大相差为 1.60 倍。在供试条件下,红壤轻度污染时土壤中的总铬量范围为 $17.07 \sim 32.74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;表示中度污染的 ED₅₀ 范围为 $85.37 \sim 163.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。同时随培养时间延长,土壤脲酶的生态剂量值变化

较小,反映出培养时间对土壤生态剂量值影响不明显和土壤脲酶活性受土壤中铬毒害的影响可瞬时完成。

2.3 六价水溶态铬对土壤脲酶活性的影响

水溶态是土壤重金属污染的主要形态,它对污染状况、肥力水平等具有十分重要的作用。初步分析水溶态铬和土壤脲酶活性关系的结果(表 5)表明:(1)水溶态铬浓度($C_{\text{Cr水}}$)与脲酶活性(U)关系拟合中的 7 个处理达到了显著负相关,其余未达到显著水平,但仍在一定程度上可反映土壤酶活性强烈受到土壤中水溶态铬含量的影响。(2)计算得到土壤脲酶水溶态铬 ED₁₀ 和 ED₅₀ 较小。红壤高、低 1 和低 2 三个土样水

表 3 供试土样的脲酶活性($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
Table 3 Soil urease activity in soils tested($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

土样 Soil samples	培养天数 Incubation time/d	Cr 浓度 Cr concentrations/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$						
		0.0	5	10	20	50	100	200
高肥	1	17.78	20.51	20.62	12.29	10.20	7.31	6.36
	3	14.35	16.90	18.52	15.26	8.16	4.51	4.30
	7	14.59	14.66	16.71	11.06	7.62	6.68	2.72
	15	13.20	13.43	13.47	15.00	11.17	6.82	4.80
	30	6.39	7.53	7.92	5.18	7.18	5.93	2.26
低肥 1	1	6.45	7.00	6.31	5.53	5.26	1.17	1.17
	3	6.45	6.09	5.81	2.98	1.93	0.78	0.29
	7	8.96	8.50	8.37	7.55	5.32	3.14	2.50
	15	10.21	9.55	9.16	6.93	3.81	2.69	1.45
	30	6.33	6.44	5.80	6.64	2.83	2.39	1.82
低肥 2	1	5.33	3.51	2.89	2.79	1.76	1.55	0.91
	3	5.82	5.21	4.58	3.32	2.05	1.11	0.51
	7	1.60	1.57	2.55	1.16	0.43	0.02	0.28
	15	4.60	4.36	4.10	2.75	1.08	0.47	0.42
	30	4.30	2.99	2.34	2.19	0.78	0.18	0.60

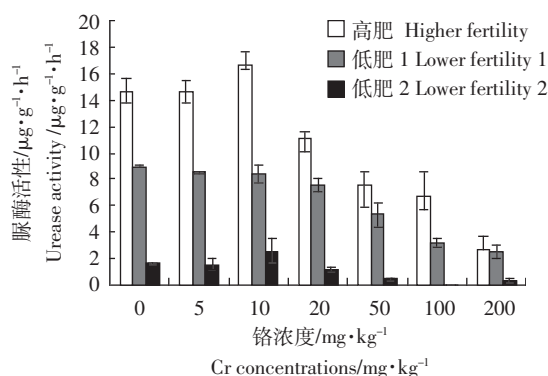


图 1 供试土壤脲酶活性

Figure 1 Urease activity of soils tested

表 4 土壤脲酶活性与总铬浓度的拟合结果

Table 4 The regression equations between soil urease activity and total Cr concentrations

土样 Soil sample	培养天数 Incubation time/d	拟合方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	ED ₁₀ / mg·kg ⁻¹	ED ₅₀ / mg·kg ⁻¹
高肥	1	$U=17.31-0.067\ 8\times C_{Cr}$	-0.817*	25.52	127.62
	3	$U=15.54-0.069\ 6\times C_{Cr}$	-0.852*	22.33	111.67
	7	$U=14.06-0.063\ 3\times C_{Cr}$	-0.904**	22.20	111.02
	15	$U=13.86-0.049\ 6\times C_{Cr}$	-0.941**	27.92	139.58
	30	$U=7.28-0.022\ 2\times C_{Cr}$	-0.841*	32.74	163.72
低肥 1	1	$U=6.40-0.031\ 0\times C_{Cr}$	-0.910**	20.67	103.34
	3	$U=5.13-0.030\ 0\times C_{Cr}$	-0.836*	17.07	85.37
	7	$U=8.20-0.034\ 0\times C_{Cr}$	-0.923**	24.16	120.81
	15	$U=8.64-0.043\ 4\times C_{Cr}$	-0.881**	19.93	99.64
	30	$U=6.00-0.025\ 3\times C_{Cr}$	-0.858*	23.69	118.44
低肥 2	1	$U=3.55-0.015\ 8\times C_{Cr}$	-0.782*	22.44	112.20
	3	$U=4.59-0.024\ 8\times C_{Cr}$	-0.872*	18.53	92.63
	7	$U=1.57-0.008\ 86\times C_{Cr}$	-0.717		
	15	$U=3.71-0.021\ 2\times C_{Cr}$	-0.826*	17.49	87.47
	30	$U=2.73-0.015\ 0\times C_{Cr}$	-0.738		

注:自由度 $n-2=5$, $r_{0.05}=0.754$, $r_{0.01}=0.874$, 下同。

Note: Freedom $n-2=5$, $r_{0.05}=0.754$, $r_{0.01}=0.874$, The same is with below table.

溶态铬含量范围分别为 0.78~2.37、1.55~2.63、2.09 mg·kg⁻¹ 和 3.88~11.84、7.77~13.17、10.47 mg·kg⁻¹。由此表明红壤轻度和中度污染的临界水溶态铬浓度为 0.78 和 3.88 mg·kg⁻¹。(3)随肥力水平降低,土壤脲酶水溶态铬的 ED 值减小,如培养 15 d 时土壤高、低肥 1 的 ED₁₀ 分别为 2.09 和 1.55 mg·kg⁻¹。(4)随培养时间延长,土壤脲酶水溶态铬的 ED₁₀ 和 ED₅₀ 值减小,表明随培养时间延长,土壤中水溶态含量降低,但其对土壤酶活性的影响仍然很严重,侧面说明铬的难降解性和转化性以及污染治理的长期性。(5)对同一土样不同时间的土壤脲酶活性与水溶态六价铬浓度拟合显示,高肥、低肥 1、2 3 个土样的线性相关系数分别是 -0.482**、-0.672**、-0.433**, 达到极显著负相关,揭示出土壤中水溶态铬对土壤脲酶活性具有十分重要的抑制作用和极密切的关系,有必要在以后进行更为深入和系统的研究。

3 结论

综上所述,对土壤六价铬与脲酶活性研究发现,六价铬进入土壤后会迅速发生反应,使其水溶态含量迅速降低,降幅随培养时间延长而减缓;30 d 时红壤

表 5 土壤脲酶活性与水溶态铬浓度的拟合结果

Table 5 The regression equations between soil urease activity and water-soluble Cr concentrations

土样 Soil sample	培养天数 Incubation time/d	拟合方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	ED ₁₀ / mg·kg ⁻¹	ED ₅₀ / mg·kg ⁻¹
高肥	1	$U=16.14-0.308\times C_{Cr水}$	-0.729		
	3	$U=13.96-0.347\times C_{Cr水}$	-0.718		
	7	$U=12.55-0.530\times C_{Cr水}$	-0.776*	2.37	11.84
	15	$U=12.58-0.603\times C_{Cr水}$	-0.806*	2.09	10.43
	30	$U=6.89-0.888\times C_{Cr水}$	-0.884**	0.78	3.88
低肥 1	1	$U=5.98-0.227\times C_{Cr水}$	-0.870*	2.63	13.17
	3	$U=4.50-0.204\times C_{Cr水}$	-0.713		
	7	$U=7.51-0.328\times C_{Cr水}$	-0.810*	2.29	11.44
	15	$U=7.75-0.499\times C_{Cr水}$	-0.765*	1.55	7.77
	30	$U=5.31-0.627\times C_{Cr水}$	-0.678		
低肥 2	1	$U=3.22-0.079\times C_{Cr水}$	-0.672		
	3	$U=4.20-0.201\times C_{Cr水}$	-0.791*	2.09	10.47
	7	$U=1.51-0.162\times C_{Cr水}$	-0.731		
	15	$U=3.24-0.434\times C_{Cr水}$	-0.696		
	30	$U=2.53-0.632\times C_{Cr水}$	-0.666		

水溶态铬含量仅占加入总量的 3.5%;水溶态铬与外源总铬达极显著正相关,表明土壤中铬存在一个动态平衡;六价铬可显著或极显著抑制土壤脲酶活性;红壤轻度和中度污染时土壤总铬量范围分别为 17.07 mg·kg⁻¹ 和 85.37 mg·kg⁻¹,水溶态铬含量分别为 0.78 mg·kg⁻¹ 和 3.88 mg·kg⁻¹;随土壤肥力降低,土壤脲酶的 ED₁₀ 和 ED₅₀ 递减,表明有机质对土壤脲酶的保护和对铬的缓冲作用;高、低肥 1、低肥 2 3 个土样脲酶活性与六价水溶态铬含量的相关系数分别是 -0.482**、-0.672**、-0.433**, 达极显著负相关。

参考文献:

- [1] 肖鹏飞,李法云,付宝荣,等.土壤重金属污染及植物修复研究[J].辽宁大学学报,2004,31(3):27-28.
XIAO Peng-fei, LI Fa-yun, FU Bao-rong, et al. Soil contaminated by heavy metal and its phytoremediation[J]. *Journal of Liaoning University*, 2004, 31(3):27-28.
- [2] Dai J, Becquer T, Rouiller J H, et al. Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA extractable metals in soils[J]. *Soil Biol Biochem*, 2004(36):91-98.
- [3] Małgorzata Grabarczyk, Mieczysław Korolczuk, Katarzyna Tyszczyk. Extraction and determination of hexavalent chromium in soil samples[J]. *Annal Bioanal Chem*, 2006(386):357-362.
- [4] Zhang L L, Chen L J, Liu G F, et al. Advance in enzymological remediation of polluted soils[J]. *Chin J Appl Ecol*, 2003, 14(12):2342-2346.

- [5] Burns Richard G, Dick Richard P eds. Enzymes in the Environment: activity, ecology and applications[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 2002, 9(3): 495-527.
- [6] Moreno J L, Garcia C, Landi L, et al. The ecological dose value (ED_{50}) for assessing Cd toxicity on ATP content and dehydrogenase and urease activities of soil[J]. *Soil Biol Biochem*, 2001(33): 483-489.
- [7] 周礼恺, 张志明, 曹承绵, 等. 土壤的重金属污染与土壤酶活性[J]. 环境科学学报, 1985, 5(2): 176-183.
- ZHOU Li-kai, ZHANG Zhi-ming, CAO Cheng-mian, et al. Heavy metal pollution and enzymic activity of soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1985, 5(2): 176-183.
- [8] Grigorydn K V, Galstyan A S. Effect of irrigation water polluted with industrial waste on the enzymatic activity of soils[J]. *Soviet Soil Science*, 1979, 11(2): 220-228.
- [9] 和文祥, 陈会明, 冯贵颖, 等. 汞铬砷元素污染土壤的酶监测研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 338-343.
- HE Wen-xiang, CHEN Hui-ming, FENG Gui-ying, et al. Study on enzyme index in soils polluted by mercury, chromium and arsenic[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(3): 338-343.
- [10] Renellaa G, Ortigozab A L R, Landia L, et al. Additive effects of copper and zinc on cadmium toxicity on phosphatase activities and ATP content of soil as estimated by the ecological dose (ED_{50})[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2003(35): 1203-1210.
- [11] A Samborska, Z Stepniewska, W Stepniewski. Influence of different oxidation states of chromium (VI, III) on soil urease activity[J]. *Geoderma*, 2004, 122(2-4): 317-322.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997: 25-151.
- BAO Shi-dan. Analysis of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1997: 25-151.
- [13] Doelman P, Haanstra L. Short- and long-term effects of heavy metals on phosphatase activity in soils: an ecological dose-response model approach[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1989, 8(3): 235-241.
- [14] 关松荫. 土壤酶及其研究方法[M]. 北京: 农业出版社, 1987: 132-134.
- GUAN Song-yin. Soil enzyme and its research methods[M]. Beijing: Agricultural Press, 1987: 132-134.
- [15] N Sethunathan, M Megharaj, L Smith, et al. Microbial role in the failure of natural attenuation of chromium (VI) in long-term tannery waste contaminated soil[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2005 (105): 657-661.
- [16] 刘云惠, 魏显有, 王秀敏, 等. 土壤中铬的吸附与形态提取研究[J]. 河北农业大学学报, 2000, 23(1): 16-20.
- LIU Yun-hui, WEI Xian-you, WANG Xiu-min, et al. A study on the adsorption of chromium in soil and the form extraction[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2000, 23(1): 16-20.
- [17] 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 土壤中铬的有效性 with 污染生态效应[J]. 生态学报, 1995, 15(1): 79-84.
- CHEN Ying-xu, ZHU Zu-xiang, HE Zeng-yao. Cr availability in soils and its effects on pollution ecology[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 1995, 15(1): 79-84.
- [18] 陈英旭, 朱荫涓, 袁可能, 等. pH、温度对土壤溶液中 Cr(VI) 减少速率的影响[J]. 环境科学, 1991, 13(1): 7-13.
- CHEN Ying-xu, ZHU Yin-mei, YUAN Ke-neng, et al. Effect of pH and temperature on Cr(VI) removal from soil solution[J]. *Environmental Science*, 1991, 13(1): 7-13.
- [19] 周礼恺. 土壤酶活性的总体在评价土壤肥力水平中的作用[J]. 土壤学报, 1983, 20(4): 413-417.
- ZHOU Li-kai. Effect of soil enzyme activity on evaluation to soil fertility level[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1983, 20(4): 413-417.
- [20] 关松荫, 沈桂琴, 孟昭鹏, 等. 我国主要土壤剖面土壤酶活性[J]. 土壤学报, 1984, 21(4): 368-381.
- GUAN Song-yin, SHEN Gui-qin, MENG Zhao-peng, et al. Enzyme activities in main soils in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1984, 21(4): 368-381.
- [21] 和文祥, 朱铭菽. 陕西土壤脲酶活性与土壤肥力关系分析[J]. 土壤学报, 1997, 34(4): 392-397.
- HE Wen-xiang, ZHU Ming-e. Relationship between urease activity and fertility of soils in Shaanxi Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1997, 34(4): 392-397.