

十溴联苯醚对两种土壤酶活性的影响^①

付玲芳^{1,2}, 李妙玲^{1,2}, 秦华明^{1,2*}, 尹 华³, 莫测辉^{1,2}

(1 暨南大学环境学院, 广州 510632; 2 广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632;

3 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006)

摘 要:以十溴联苯醚(BDE-209)作为外加污染源,测定不同浓度的污染物(1、10、50、200、500 mg/kg)在 1~115 天处理期对水稻土和菜田土脲酶、蔗糖酶、酸性磷酸酶活性的影响。结果表明,不同浓度 BDE-209 处理对水稻土和菜田土中 3 种土壤酶活性的影响不同:在水稻土中,第 1 天时 BDE-209 处理即对土壤蔗糖酶、脲酶活性产生了较为显著的促进作用,对酸性磷酸酶活性产生了显著的抑制作用,而在菜田土中,这种现象的出现是在处理后的第 14 天;在 1~50 mg/kg 浓度围内,BDE-209 处理对水稻土和菜田土酶活性的促进/抑制作用基本随着 BDE-209 浓度的增大而增强,而在 200、500 mg/kg 浓度处理下,作用不明显;在水稻土中各处理脲酶与酸性磷酸酶活性动态变化相关性显著,在菜田土中各处理磷酸酶和蔗糖酶活性动态变化相关性显著。因此,BDE-209 对不同土壤酶的作用因土壤类型不同而有所差异,应根据不同土壤选择恰当的土壤酶作为土壤 BDE-209 污染程度的指标。

关键词:十溴联苯醚;水稻土;菜田土;蔗糖酶;脲酶;酸性磷酸酶

中图分类号:X53

DOI:10.13758/j.cnki.tr.2014.04.018

十溴联苯醚(BDE-209 或 DecaBDE)是应用最多的多溴联苯醚类阻燃剂(约占多溴联苯醚的 80%),被广泛应用于电子产品、塑料制品、各类建筑材料和纺织品中^[1]。这些产品在制造、生产、使用和丢弃等过程中不断释放出的 BDE-209,以其极强的亲脂性和吸附性吸附于环境介质颗粒上,并通过转化、运输、累积、生物放大等作用,最终影响环境,危害人体健康^[2-3]。由于其化学结构稳定,在自然中的衰减周期长,从而使得大气、水体和土壤环境中的 BDE-209 的含量越来越高^[4]。目前关于 BDE-209 在各种环境介质中的含量检测、对水生环境系统的作用机制、毒理等方面的研究较多^[5-6],虽也有刘莉莉等^[7]对土壤酶作了相关研究,但关于 BDE-209 对水稻土和菜田土这两种重要农业土壤酶活性的影响是否存在差异却尚未见报道。土壤酶参与物质循环和能量代谢,对外源化合物敏感性强,常常作为判断土壤污染程度的一个重要指标^[8]。对于这种指标的选择,是否需要根据不同的土壤选择合适的酶,从而减少工作量,获得更准确的指示效果,这方面尚有待研究。

在土壤酶中,各种水解酶类可以催化土壤复杂有

机物转化为简单化合物为微生物和植物提供生长的需要。作为土壤中的一种重要的水解酶,蔗糖酶能够水解蔗糖生成葡萄糖和果糖,对土壤中的碳素循环具有重要的作用。脲酶能够专一酶促尿素水解成氨和碳酸,是微生物氮源的重要来源,可以用来表征土壤的供氮能力。磷酸酶参与土壤中各种有机磷化合物的分解和转化^[8],能够水解磷酸脂类形成磷酸及其他产物。在土壤污染过程中,由于不同土壤的理化性质不同,其产生的反应不同^[9-10],同时,存在土壤中的微生物种群构成、数量的差异^[11-12]及其对污染物的降解作用和适应能力的不同^[13],会使得包括酶在内的一些土壤微生物的活动特性^[14]及代谢特征发生变化^[15]。本研究选取两种重要土壤(菜田土、水稻土),设置跨度较广浓度梯度,对比分析 BDE-209 对两种土壤中蔗糖酶、脲酶和酸性磷酸酶活性的影响,以期对 BDE-209 污染土壤的治理和高浓度 BDE-209 的生物降解机理研究提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

BDE-209(纯度 99%,Sigma Aldrich 公司),硼砂、

基金项目:国家自然科学基金委-广东联合基金重点项目(U0933002)、国家自然科学基金项目(41173101)和中央高校基本科研业务专项资金项目(21612103)资助。

* 通讯作者(huamingqin@163.com)

作者简介:付玲芳(1987—),女,广东韶关人,硕士研究生,主要从事环境微生物修复技术研究。E-mail: 313283877@qq.com

苯磷酸二钠、苯甲酸、3,5-二硝基水杨酸、2,6-双溴苯醌氯酰胺、磷酸氢二钠、醋酸钠、 KH_2PO_4 (AR级,广州化学试剂厂)。

试验用到的仪器主要包括电热恒温鼓风干燥器(101-2-S,上海恒宇仪器公司)、UVmini-1240 分光光度计、DK-S26 水浴锅、SHIMADZU AU220 电子天平、pH 计、万宝牌 MCI-250 智能生化培养箱等。

1.2 方法和步骤

1.2.1 样品处理 试验所用菜田土和水稻土均采自华南农业大学试验田 5~20 cm 土壤层,土壤理化性质如表 1 所示。采集的土壤去除枯枝败叶和碎石杂物后,将土壤置于室温下自然风干,研磨后过 2 mm 标准筛备用。

将供试水稻土和菜田土分别装于上缘直径为 20 cm,底面直径为 15 cm,高为 18 cm,底部小孔直径为 1.7 cm 的瓷盆中,每盆 1 kg。试验设置 6 个处理,即 BDE-209 处理浓度分别为:0、1、10、50、200、500 mg/kg,处理编号依次为 CK、T1、T2、T3、T4、T5。由甲苯配制 BDE-209 母液,以溶液方式加入到土壤中,试验同时调整处理甲苯用量相同。所有处理样品均放于暗室培养,并定时定量添加去离子水,保持土壤水分

含量至最大含水量的 60%。每处理设 3 个重复。

1.2.2 酶活性的测定 土壤蔗糖酶通过 3,5-二硝基水杨酸比色法进行测定,其酶活性以 24 h 后每克土中葡萄糖的毫克数表示;脲酶采用苯酚-次氯酸钠比色法进行测定,酶活性以 24 h 后每克土中铵态氮的毫克数表示;磷酸酶活性则采用磷酸苯二钠法进行测定,酶活性以 24 h 后每克土中苯酚的毫克数表示^[16-17]。在 1、14、28、55、81、115 天采样进行土壤酶活性分析和不同处理动态相关性分析,每个样品测定进行 3 次重复。

1.3 数据分析

所有数据均使用 SPSS17.0 软件进行分析,并用 Excel 作图。实验结果数据以(Mean ± SDE)表示,利用单变量双因素方差分析中的 Duncans 新复级差测验法进行方差显著性分析。利用偏相关进行酶与酶之间动态变化的相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 十溴联苯醚对土壤酶活性的影响

BDE-209 对水稻土蔗糖酶、脲酶和磷酸酶活性的影响如表 2 所示。由表 2 可知,试验第 1 天时 BDE-209

表 1 供试土壤理化性质
Table 1 Physicochemical properties of soils tested

土壤	含水量(g/kg)	pH	有机质(g/kg)	阳离子交换量(cmol/kg)	全氮(g/kg)	速效钾(mg/kg)	有效磷(mg/kg)
水稻土	212.5	5.53	19.72	23.57	0.78	89.74	12.37
菜田土	220.2	5.46	11.66	21.64	1.35	125.89	13.54

表 2 BDE-209 对水稻土酶活性的影响(mg/(g·24 h))
Table 2 Effect of BDE-209 on enzyme activity of paddy soil

酶种类	时间(d)	CK	T1	T2	T3	T4	T5
蔗糖酶	1	6.21 ± 0.82 a	7.15 ± 0.49 a	7.67 ± 0.17 a	9.24 ± 0.16 b	7.30 ± 0.38 a	6.79 ± 0.29 a
	14	10.06 ± 0.63 a	9.91 ± 0.13 b	9.32 ± 0.43 b	9.05 ± 0.15 b	9.71 ± 0.13 b	8.34 ± 0.92 b
	28	9.65 ± 0.70 a	8.98 ± 0.54 ab	8.03 ± 0.47 bc	7.76 ± 0.75 bc	8.89 ± 0.35 c	9.52 ± 0.33 a
	55	8.64 ± 0.09 a	7.50 ± 0.48 b	6.81 ± 0.13 bc	5.98 ± 0.10e	6.26 ± 0.31 cd	6.32 ± 0.05 de
	81	8.68 ± 0.78 a	7.14 ± 0.19 b	6.64 ± 0.12 b	6.71 ± 0.47 b	6.15 ± 1.01 b	6.13 ± 0.71 b
	115	8.19 ± 0.26 a	7.92 ± 0.12 a	6.02 ± 0.69 c	5.38 ± 0.59 cd	4.19 ± 0.29 d	5.96 ± 0.11 b
脲酶	1	0.54 ± 0.02 a	0.58 ± 0.00 ab	0.61 ± 0.01 bc	0.60 ± 0.04 bc	0.61 ± 0.02 bc	0.62 ± 0.02 c
	14	0.38 ± 0.01 a	0.36 ± 0.05 a	0.35 ± 0.03 a	0.34 ± 0.01 a	0.32 ± 0.03 a	0.30 ± 0.03 a
	28	0.34 ± 0.01 a	0.31 ± 0.02 ab	0.30 ± 0.03 ab	0.27 ± 0.02 b	0.31 ± 0.03 ab	0.30 ± 0.02 ab
	55	0.37 ± 0.03 a	0.31 ± 0.04 b	0.30 ± 0.04 b	0.28 ± 0.03 b	0.28 ± 0.02 b	0.28 ± 0.01 b
	81	0.35 ± 0.02 a	0.26 ± 0.05 bc	0.19 ± 0.03 bc	0.21 ± 0.04 bc	0.27 ± 0.05 b	0.20 ± 0.04 c
	115	0.28 ± 0.01 a	0.16 ± 0.04 c	0.17 ± 0.00 c	0.17 ± 0.02 c	0.22 ± 0.03 b	0.17 ± 0.02 c
磷酸酶	1	196.72 ± 5.6 a	187.92 ± 15.93 a	157.85 ± 8.46 b	144.51 ± 14.24 bc	134.46 ± 13.46 cd	111.17 ± 7.80 d
	14	223.53 ± 14.65 a	193.25 ± 13.17 a	208.27 ± 6.07 a	213.44 ± 12.51a	203.62 ± 16.66 a	185.24 ± 15.29 b
	28	253.94 ± 23.74 a	235.46 ± 22.25 ab	229.59 ± 5.27 ab	207.46 ± 7.63 abc	198.05 ± 5.74 bc	202.39 ± 21.96 c
	55	227.92 ± 6.62 a	211.36 ± 3.06 a	194.27 ± 16.83 a	189.11 ± 23.43 a	173.79 ± 23.03 a	153.27 ± 41.90 a
	81	217.92 ± 12.59 a	199.17 ± 9.67 ab	192.6 ± 9.86 b	176.98 ± 5.47 b	183.79 ± 4.49 ab	192.36 ± 12.03 b
	115	162.63 ± 7.30 a	160.69 ± 2.91 ab	160.69 ± 11.97 bc	147.8 ± 6.40 c	158.25 ± 6.42 ab	167.01 ± 3.07 ab

注:同行不同小写字母表示同一时段不同处理间差异显著($P < 0.05$),反之差异不显著($P > 0.05$)。下同。

对土壤中的蔗糖酶有促进作用,但各 BDE-209 处理与 CK 处理间的差异并不显著;到第 14 天时,各 BDE-209 处理与 CK 处理差异显著,而 BDE-209 处理间酶活性表现显著差异是在第 28 天时出现的。第 1 天时,各 BDE-209 处理与 CK 处理的脲酶和磷酸酶活性就表现出了显著的差异性;除了第 14 天外,脲酶活性的这种差异一直持续到试验结束,而磷酸酶活性的差异则一直持续到第 81 天。总的来说,除第 1 天 BDE-209 对水稻土蔗糖酶、脲酶的活性有促进作用,

其余均以抑制为主;而在整个试验过程中,BDE-209 对磷酸酶活性均为显著的抑制作用。

BDE-209 对菜田土蔗糖酶、脲酶和磷酸酶活性的影响如表 3 所示。由表 3 可知,第 1 天时,BDE-209 对蔗糖酶、脲酶和磷酸酶活性影响均不显著;到第 14 天时,BDE-209 对菜田土蔗糖酶活性有促进作用,到第 28 天时才表现出显著的抑制效应;而脲酶和磷酸酶活性从第 14 天开始,在整个试验过程中均表现出显著的抑制效应。

表 3 BDE-209 对菜田土酶活性的影响(mg/(g·24 h))
Table 3 Effect of BDE-209 on enzyme activity of vegetable soil

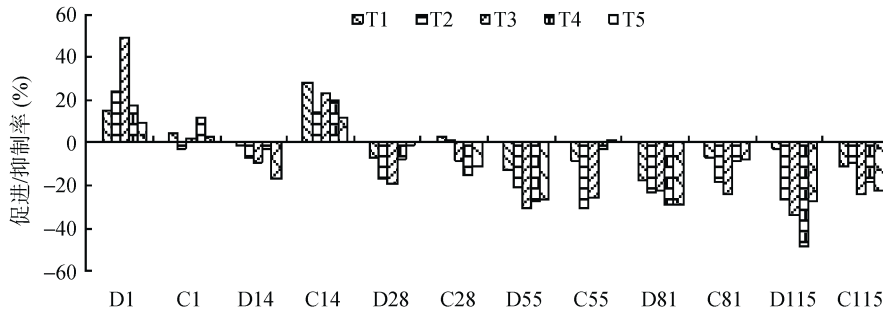
酶种类	时间(d)	CK	T1	T2	T3	T4	T5
蔗糖酶	1	3.80 ± 0.39 a	3.95 ± 0.26 a	3.68 ± 0.14 a	3.86 ± 0.21 a	4.24 ± 0.22 a	3.91 ± 0.29 a
	14	6.02 ± 0.40 a	7.67 ± 0.15 d	6.87 ± 0.15 ab	7.42 ± 0.13 cd	7.21 ± 0.23 abc	6.73 ± 0.43 bcd
	28	6.90 ± 0.09 a	7.10 ± 0.16 a	6.91 ± 0.18 a	6.31 ± 0.09 b	5.86 ± 0.23 c	6.13 ± 0.43 b
	55	5.38 ± 0.24 a	4.91 ± 0.16 ab	3.70 ± 0.11 d	3.97 ± 0.12 cd	5.20 ± 0.61 bc	5.41 ± 0.22 a
	81	5.59 ± 0.18 a	5.17 ± 0.41 a	4.53 ± 1.21 a	4.24 ± 0.99 a	5.08 ± 1.00 a	5.13 ± 0.39 a
	115	4.69 ± 0.07 a	4.14 ± 0.27 b	4.22 ± 0.24 b	3.56 ± 0.17 c	3.81 ± 0.11 c	3.61 ± 0.26 c
脲酶	1	0.86 ± 0.04 abc	0.84 ± 0.02 ab	0.81 ± 0.02 a	0.87 ± 0.06 c	0.84 ± 0.08 bc	0.81 ± 0.04 a
	14	0.45 ± 0.02 a	0.42 ± 0.03 a	0.43 ± 0.03 a	0.44 ± 0.04 a	0.44 ± 0.09 a	0.42 ± 0.03 a
	28	0.57 ± 0.03 a	0.45 ± 0.03 b	0.43 ± 0.03 b	0.42 ± 0.05 b	0.32 ± 0.09 b	0.36 ± 0.05 b
	55	0.57 ± 0.03 a	0.45 ± 0.04 b	0.38 ± 0.02 c	0.32 ± 0.03 c	0.37 ± 0.04 c	0.34 ± 0.02 c
	81	0.66 ± 0.08 a	0.61 ± 0.01 abc	0.58 ± 0.03 bc	0.55 ± 0.01 c	0.65 ± 0.06 ab	0.59 ± 0.01 abc
	115	0.58 ± 0.06 a	0.55 ± 0.06 c	0.55 ± 0.07 c	0.51 ± 0.02 c	0.60 ± 0.04 b	0.52 ± 0.03 c
磷酸酶	1	179.67 ± 10.53 a	173.42 ± 24.08 a	170.86 ± 28.63 a	166.43 ± 4.23 a	165.01 ± 27.66 a	167.13 ± 7.55 a
	14	291.80 ± 8.52 a	221.52 ± 14.05 c	244.24 ± 13.13 b	260.19 ± 10.34 b	267.97 ± 15.75 b	267.73 ± 9.67 b
	28	275.42 ± 15.84 a	231.43 ± 18.94 c	239.75 ± 19.80 b	254.34 ± 13.61 ab	228.84 ± 6.30 bc	200.48 ± 13.96 c
	55	237.41 ± 17.58 a	212.03 ± 3.879 ab	194.52 ± 5.35 bc	197.44 ± 11.68 bc	188.92 ± 8.52 cd	171.9 ± 2.68 d
	81	218.19 ± 12.36 a	205.55 ± 12.60 abc	190.54 ± 4.35 ab	182.6 ± 2.95 bc	176.52 ± 3.24 c	177.71 ± 7.65 bc
	115	166.31 ± 10.73 a	156.34 ± 10.22 a	166.07 ± 9.03 a	163.15 ± 1.46 a	161.2 ± 11.95 a	168.98 ± 7.09 a

两种土壤 CK 处理的蔗糖酶和磷酸酶活性均是先增强后缓慢减弱,脲酶的活性则一直缓慢减弱。这是因为在试验处理过程中,土壤微生物对试验环境需要一个适应的过程,而脲酶活性的减少可能是由于试验环境对产脲酶贡献大的微生物菌群影响较小而土壤中的氮素不断减少所致^[18-19]。在试验第 1 天,BDE-209 对水稻土蔗糖酶和脲酶活性有轻微促进作用,对磷酸酶活性有轻微抑制作用,而对菜田土影响不大。BDE-209 加入土壤时,先被吸附于土壤成分上,再和酶发生作用,可能是水稻土的土壤成分更易于粘结 BDE-209,使其产生基质效应^[20];也可能是 BDE-209 分子较大,受到空间阻力较大,而稻土的阳离子交换量较高,比菜田土更利于土壤与 BDE-209 的接触所致^[21]。水稻土蔗糖酶、脲酶初始活性是菜田土的 1.63 和 0.63 倍,磷酸酶活性两种土

壤大致相当,而第 28 天起,BDE-209 对水稻土 3 种酶活性的影响趋势与菜田土的一致,说明土壤酶活初始值的差异不会改变 BDE-209 后期对酶活性的作用规律。

2.2 十溴联苯醚对土壤酶活性的作用效果

BDE-209 对两种土壤蔗糖酶活性的作用效果如图 1 所示。由图 1 可以看出,在试验的第 1 天,1~50 mg/kg BDE-209 对水稻土蔗糖酶活性的促进作用随浓度的增大而增强,最大时达到了 48.82%。而对菜田土蔗糖酶活性的促进作用出现在第 14 天,最强酶活促进率仅为 27.45%,其活性大小基本随 BDE-209 浓度的增加而递减,这与刘莉莉等^[7]、Zhang 等^[22]的研究相似,而 200、500 mg/kg BDE-209 处理没有表现明显的规律,这可能是由于土壤性质和试验时间不同所致。说明初期不同浓度 BDE-209 对蔗糖酶活性的影响会



(图中横坐标中的 D 代表水稻土, C 代表菜田土, 数字代表试验时间。纵坐标数值为 BDE-209 对土壤酶活性的促进/抑制率(%), 计算公式为:(BDE-209 处理酶活性-对照处理酶活性)/对照处理酶活性。数值大于 0 为激活效应, 小于 0 为抑制效应。下同。)

图 1 BDE-209 对水稻土和菜田土蔗糖酶活性的效应分析

Fig. 1 Efficiency of BDE-209 on sucrase activities of paddy soil and vegetable soil

受到土壤性质的影响。在整个试验过程中,不管是水稻土还是菜田土,BDE-209 对蔗糖酶活性的作用都以抑制为主,在中后期 1~50 mg/kg BDE-209 处理的抑制作用随浓度的增大而增大,而 200~500 mg/kg BDE-209 处理的抑制作用更多的是随试验时间的延续而增强。两种土壤蔗糖酶的促进效应可能是因为在处理前期,BDE-209 作为一种有机污染物,在进入土壤后,可以作为碳源供微生物使用,从而使得土壤中的酶显示激活效应^[23]。BDE-209 的毒性也会使得土壤微生物的生物合成机制减弱和细胞膜分泌机能减弱^[24]。而 BDE-209 在不断降解的过程中会产生一些毒性远大于自身的低溴联苯醚,部分微生物因最终不能适应而衰亡^[25]。

土壤脲酶活性除水稻土在第 1 天时呈现激活现

象外,其余基本都表现为抑制作用(图 2)。在两种土壤中大多 BDE-209 处理的抑制作用随着时间的推移先增强后减弱,随着浓度的增大而增强,尤其是水稻土第 14 天时表现明显。到第 81 天时,BDE-209 对菜田土的抑制效应开始减弱,而对水稻土的效果却仍然未见回落。这可能是由于原本存在于菜田土中的微生物群落结构与水稻土的有所差异,从而对 BDE-209 的反应不同^[26,30]。到第 115 天时,水稻土的 C1 处理抑制作用显著高于其他处理,这可能是试验后期微生物在适应较低浓度 BDE-209 后,某一分泌脲酶的优势菌得到迅速繁殖,而这一优势菌对被降解为低溴代联苯醚具有更好的降解作用^[27]。而菜田土这一菌群较之于水稻土而言相对不占优势,因此没有出现这种情况。

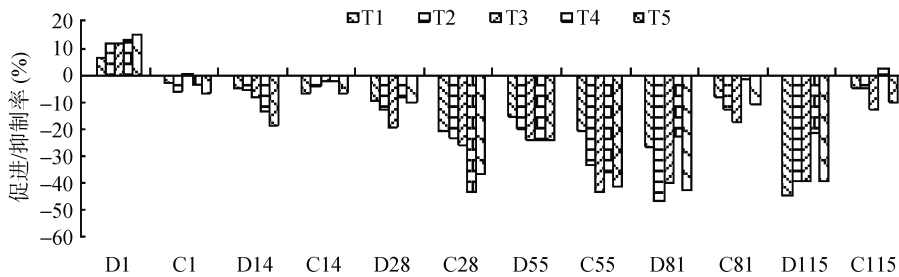


图 2 BDE-209 对水稻土和菜田土脲酶活性的效应分析

Fig. 2 Efficiency of BDE-209 on urease activities of paddy soil and vegetable soil

BDE-209 对土壤酸性磷酸酶活性作用最显著的时期除水稻土第 1 天外,基本集中在中期(图 3)。第 1 天时,BDE-209 对水稻土的抑制作用显著,并且抑制的强度随着处理浓度的增大而增强,而菜田土的抑制作用较小,且各处理间差异不显著。菜田土脲酶活性因 BDE-209 影响产生显著性差异是出现在第 14 天,且随着处理浓度的递增抑制作用减弱。说明两种土壤在初期对十溴联苯醚的作用机制存在差异。土壤中,酸性磷酸酶对外源污染物较敏感^[27],因此,当

BDE-209 加入后,两种土壤的磷酸酶活性在处理初期表现出显著的激活效应。这种情况的出现一方面与土壤的理化性质有关,另一方面,应与土壤微生物因 BDE-209 污染胁迫而产生的包括磷酸酶活性在内的适应性变化有关^[28-29]。

BDE-209 对土壤酶的作用需要依赖于土壤的物理性质、化学性质和所处的环境条件。添加进入土壤的 BDE-209,会被吸附在土壤的成分上,再与酶发生作用。土壤中的某些成分和 BDE-209 粘结在一起时,

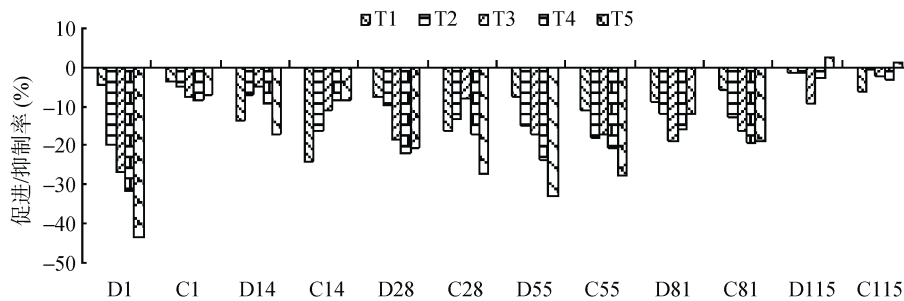


图 3 BDE-209 对水稻土和菜田土酸性磷酸酶活性效应分析
Fig. 3 Efficiency of BDE-209 on acid phosphatase activities of paddy soil and vegetable soil

会阻碍酶促基质反应形成产物,产生基质效应。BDE-209 还可以在和土壤成分结合之前,直接与酶接触发生反应,产生酶效应。在初期由于水稻土和菜田土的土壤颗粒和理化性质等存在差异,BDE-209 与两种土壤颗粒结合的强弱不同,会使得酶效应和基质效应的大小不同从而使得试验初期 BDE-209 对两种土壤的 3 种酶的作用效果不同。

2.3 3 种土壤酶的相关性

表 4~表 6 对各处理土壤酶活性动态变化相关性作了分析。表 4 显示,水稻土中各处理蔗糖酶活性与 CK 处理的脲酶活性显著相关,而在菜田土中相关性不明显。表 5 显示,水稻土中脲酶和磷酸酶活性相关性显著,而菜田土中相关性不明显。表 6 显示,菜田土中各处理蔗糖酶活性与磷酸酶活性相关性显著,而水稻土中这种显著相关性却不存在。这说明 BDE-209 对同一土壤的不同酶的影响存在差异,这种差异受土壤土质的影响。不同土壤因为土壤的理化性质、化学构成等的不同会对不同酶之间的相关性产生差异。土壤中的不同酶之间的相关性可能是因为土壤中某一优势菌可以同时产生这两种酶所致。不同土壤显著相关的酶种类之间存在差异,是因为两种不同土壤脲酶活性的差异应是土壤本身理化性质以及其中微生物的种群结构、活性及对环境变化的适应不同所致^[30]。土壤中的微生物本是酶的主要来源之一,一些化学物

质的加入会改变生物合成酶的机制,影响酶量的产生。BDE-209 的加入会使对其耐受能力差的微生物种群逐渐减少甚至消失,这部分未能幸存下来的微生物可能会被其他微生物作为有用物质分解利用,也可能在土壤中发生化学变化,参与土壤微生物的物质循环^[21,28]。这个过程会改变胞内酶和胞外酶的变化,但不管怎样,这些都会影响土壤的酶量。BDE-209 的毒性将不断地对活着的微生物体产生影响,它极强的亲脂性会与微生物的细胞膜结合,或会改变其组织结构,通过影响物质运输影响细胞蛋白质等营养物质的合成,从而影响酶的释放。有研究表明,BDE-209 与膜结合后会与蛋白质与磷脂间稳定的极性键或疏水性键解离,从而改变细胞膜的结构。也可能因此与微生物体内的其他物质作用,损害微生物的细胞膜和细胞壁。这些都会使土壤中蔗糖酶总量下降,即酶活性受到抑制^[24]。而这种影响的体现通常需要一个过程,这也许就是不同酶之间动态变化差异的原因。

3 结论

(1) 当 BDE-209 的浓度超过 100 mg/kg 时,其对土壤酶活性的促进或抑制作用不会随着浓度的递增而不断增强。BDE-209 对微生物的影响可能存在多种机制的联合作用。

表 4 不同处理蔗糖酶和脲酶活性动态变化相关系数
Table 4 Correlation coefficients between dynamics of soil sucrose activity and urease activity in different treatments

各处理脲酶活性	水稻土蔗糖酶活性						菜田土蔗糖酶活性					
	CK	T1	T2	T3	T4	T5	CK	T1	T2	T3	T4	T5
CK	-0.9677**	-0.940*	-0.883*	-0.905*	-0.933*	-0.927*	-0.771	-0.84	-0.808	-0.789	-0.845	-0.816
T1	-0.652	-0.529	-0.396	-0.444	-0.526	-0.495	-0.877	-0.82	-0.719	-0.662	-0.719	-0.705
T2	-0.366	-0.245	-0.148	-0.164	-0.249	-0.255	-0.72	-0.656	-0.532	-0.46	-0.587	-0.542
T3	0.446	0.544	0.541	0.573	0.569	0.504	-0.819	-0.709	-0.578	-0.502	-0.579	-0.563
T4	-0.623	-0.499	-0.411	-0.439	-0.459	-0.469	-0.943*	-0.847	-0.76	-0.714	-0.675	-0.705
T5	-0.624	-0.474	-0.352	-0.424	-0.392	-0.359	-0.943*	-0.929*	-0.881*	-0.855	-0.826	-0.844

注: $r_{0.01} = 0.878$, $r_{0.05} = 0.959$, * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$, $n = 6$ 。下同。

表 5 不同处理脲酶和酸性磷酸酶活性动态变化相关系数

Table 5 Correlation coefficients between dynamics of soil urease activity and acid phosphatase activity in different treatments

各处理脲酶活性	水稻土酸性磷酸酶活性						菜田土酸性磷酸酶活性					
	CK	T1	T2	T3	T4	T5	CK	T1	T2	T3	T4	T5
CK	-0.872	-0.688	-0.971**	-0.987**	-0.959**	-0.910*	-0.951*	-0.776	-0.888*	-0.896*	-0.925*	-0.806
T1	-0.882*	-0.688	-0.939*	-0.966**	-0.946*	-0.893*	-0.946*	-0.863	-0.863	-0.872	-0.826	-0.626
T2	-0.871	-0.668	-0.894*	-0.903*	-0.922*	-0.900*	-0.892*	-0.867	-0.777	-0.784	-0.716	-0.492
T3	-0.906*	-0.72	-0.931*	-0.933*	-0.928*	-0.899*	-0.859	-0.872	-0.723	-0.725	-0.649	-0.419
T4	-0.823	-0.611	-0.888*	-0.960**	-0.927*	-0.839	-0.866	-0.855	-0.794	-0.813	-0.688	-0.413
T5	-0.81	-0.577	-0.877	-0.942*	-0.946*	-0.880*	-0.871	-0.854	-0.774	-0.79	-0.692	-0.439

表 6 不同处理蔗糖酶和酸性磷酸酶活性动态变化相关系数

Table 6 Correlation coefficients between dynamics of soil sucrase activity and acid phosphatase activity in different treatments

各处理蔗糖酶活性	水稻土酸性磷酸酶活性						菜田土酸性磷酸酶活性					
	CK	T1	T2	T3	T4	T5	CK	T1	T2	T3	T4	T5
CK	0.733	0.493	0.912*	0.993**	0.987**	0.909*	0.925*	0.961**	0.917*	0.887*	0.742	0.506
T1	0.269	0.066	0.598	0.73	0.712	0.609	0.950*	0.785	0.992**	0.980**	0.960**	0.847
T2	-0.059	-0.271	0.313	0.477	0.511	0.42	0.829	0.646	0.944*	0.940*	0.897*	0.794
T3	-0.634	-0.666	-0.394	-0.361	-0.244	-0.189	0.856	0.604	0.940*	0.941*	0.972**	0.923*
T4	0.32	0.13	0.636	0.681	0.727	0.711	0.938*	0.748	0.909*	0.892*	0.956*	0.911*
T5	0.518	0.474	0.716	0.61	0.608	0.665	0.991**	0.915*	0.935*	0.909*	0.887*	0.746

(2) 试验初期, BDE-209 对水稻土和菜田土的影响不同而后期变化一致。两种土壤的理化性质、化学构成等不同在初期虽然会对 BDE-209 关于酶活性的作用效应产生差异, 但却不会改变 BDE-209 毒性对土壤酶后期的作用机制。

(3) 两种土壤之间的酶活性在不同的 BDE-209 的浓度作用下, 其酶活性的动态变化的相关性是有差别的。酶与酶之间的这种相关性差别说明对污染物的污染程度的表征应该根据不同的土壤类型选择合适的酶。

参考文献:

- [1] Jing YF, Wang XT, Kun Z. Occurrence, compositional patterns, and possible sources of polybrominated diphenyl ethers in agricultural soil of Shanghai[J]. *China Chemosphere*, 2012, 89: 936-943
- [2] Ni HG, Zeng H, Tao S, Zeng E. Environmental and human exposure to persistent halogenated compounds derived from e-waste in China. *Environ[J]. Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29: 1 237-1 247
- [3] Braune B, Mallory M, Gilchrist H, Letcher R, Drouillard K. Levels and trends of organochlorines and brominated flame retardants in Ivory Gull eggs from the Canadian Arctic, 1976 to 2004[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 378: 403-417
- [4] Luo Y, Luo XJ, Zhen L, Chen SJ, Liu J, Mai BX, Yang ZY. Polybrominated diphenyl ethers in road and farmland soils from an e-waste recycling region in Southern China, Concentrations, source profiles, and potential dispersion and deposition[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 407: 1 105-1 113
- [5] Liu WX, Li WB, Hu J, Ling X, Xing BS, Chen JL, Tao S. Sorption kinetic characteristics of polybrominated diphenyl ethers on natural soils[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 2 815-2 820
- [6] Zhang K, Zhang BZ, Li SM. Regional dynamics of persistent organic pollutants (POPs) in the Pearl River Delta, China: Implications and perspectives[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 2 301-2 309
- [7] 刘莉莉, 林匡飞, 李忠元, 张梅. 十溴联苯醚对土壤酶活性及土壤呼吸强度的影响[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(6): 670-673
- [8] 孙红斌, 刘亚云, 陈桂珠. PCBs 对红树林沉积物中微生物及酶活性的影响[J]. *生态学报*, 2007, 27(12): 5 398-5 407
- [9] Liu WX, Cheng FF, Li WB. Desorption behaviors of BDE-28 and BDE-47 from natural soils with different organic carbon contents[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163: 235-242
- [10] Shih Y, Chou H, Peng Y, Chang C. Synergistic effect of microscale zerovalent iron particles combined with anaerobic sludges on the degradation of decabromodiphenyl ether[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 108: 14-20
- [11] 方丽娜, 杨效东, 杜杰. 土地利用方式对西双版纳热带森林土壤微生物生物量碳的影响[J]. *应用生态学报*, 2011, 22(4): 837-844

- [12] 董艳, 董坤, 郑毅, 田芝花, 鲁耀, 汤利. 种植年限和种植模式对设施土壤微生物区系和酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(3): 527-532
- [13] Osnat S, Wolfram M, Melanie F, Asher B, Ariel K. Aerobic biodegradation of the brominated flame retardants, dibromoneopentyl glycol and tribromoneopentyl alcohol[J]. Biodegradation, 2009, 20: 621-627
- [14] 焦晓光, 高崇升, 隋跃宇, 张兴义, 丁光伟. 不同有机质含量农田土壤微生物生态特征[J]. 中国农业科学, 2011, 44(18): 3 759-3 767
- [15] Robrock KR, Coelhan M, Sedlak DL, Cohen LA. Aerobic biotransformation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by bacterial isolates[J]. Environmental Science Technology, 2009, 43: 5 705-5 711
- [16] 许光辉, 郑洪元. 土壤微生物分析方法手册[M]. 北京: 农业出版社, 1986: 205-286
- [17] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986: 309-313
- [18] Shaffer MJ, Ma LW, Hansen S. Modeling Carbon and Nitrogen Dynamics for Soil Management[M]. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 2001: 1-10
- [19] Cheng X, Luo Y, Xu X, Sherry R, Zhang Q. Soil organic matter dynamics in a North America tallgrass prairie after 9 yr of experimental warming[J]. Biogeosciences, 2011, 8: 1 487-1 498
- [20] Srivastava SC, Singh JS. Microbial C, N and P in dry tropical forest soils: Effects of alternate land-uses and nutrient flux[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1991, 23 (2): 117-124
- [21] Robrock KR, Coelhan M, Sedlak DL, Alvarez CL. Aerobic biotransformation of polybrominated diphenyl ethers (pbdes) by bacterial isolates. Environmental Science Technology, 2009, 43(15): 5 705-5 711
- [22] Zhang W, Zhang M, An S, Lin KF, Li H, Cui CZ, Fu RB, Zhu J. The combined effect of decabromodiphenyl ether (BDE-209) and copper (Cu) on soil enzyme activities and microbial community structure[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2012, 34: 358-369
- [23] 盛宇, 徐军, 刘新刚, 董丰收, 张昌朋, 路彩虹, 郑永权. 氯噻磺隆对土壤微生物群落结构的影响[J]. 应用生态学报, 2010, 21(11): 2 992-2 996
- [24] Zhang F, Yu YX, Zhang DP, Wu MH, Sheng GY, Fu JM. Metabolism and transformation of brominated flame retardants existing in environment and human body[J]. Chemosphere, 2007, 70: 172-177
- [25] He JZ, Robrock RK, Alvarez CL. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)[J]. Environmental Science Technology, 2006, 40 (14): 4 429-4 434
- [26] Langford K, Scrimshaw M, Lester J. The impact of process variables on the removal of PBDEs and NPEOs during simulated activated sludge treatment[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 53: 1-7
- [27] 徐冬梅. 土壤酸性磷酸酶性质及汞、铜、锌对其影响的机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003: 26-35
- [28] Wang QS, He MC, Wang Y. Influence of combined pollution of antimony and arsenic on culturable soil microbial populations and enzyme activities[J]. Ecotoxicology, 2011, 20: 9-19
- [29] Xie XC, Wu YX, Zhu MY, Zhang YK, Wang XR. Hydroxyl radical generation and oxidative stress in earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to decabromodiphenyl ether (BDE209)[J]. Ecotoxicology, 2011, 20(2): 993-999
- [30] 朱崑, 张咏, 俞晟, 肖琳, 杨柳燕. 十溴联苯醚对土壤中微生物群落结构及土壤潜在硝化功能的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1 613-1 617

Effects of Decabromodiphenyl Ether on Enzyme Activities of Two Type Soils

FU Ling-fang^{1,2}, LI Miao-ling^{1,2}, QIN Hua-ming^{1,2*}, YIN Hua³, MO Ce-hui^{1,2}

(1 *Environmental School of Jinan University, Guangzhou 510632, China*; 2 *Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510632, China*; 3 *College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China*)

Abstract: Using different concentrations (1, 10, 50, 100, 500 mg/kg) of decabromodiphenyl ether (BDE-209) as the extra pollution source, the activity of hydrolase (urease, sucrase, phosphatase) of paddy soil and vegetable soil from 1 to 115 days was investigated. The results showed that the three soil enzyme activities were influenced differently in paddy soil and vegetable soil. The sucrase and urease activities of paddy soil were significantly enhanced at the first day, but the inhibitory effect occurred on acid phosphatase; the same phenomenon delay to 14 d for vegetable soil. Basically, in 1 to 50 mg/kg BDE-209 treatments, the promoting/inhibiting effect on enzyme activity enhanced with BDE-209 concentration increasing, but which in the 200 and 500 mg/kg BDE-209 treatments were not obvious. The dynamic change of urease activity in paddy soil had a significant correlation with the acid phosphatase activity, while the sucrase activity in vegetable soil had a significant correlation with the acid phosphatase activity. It suggested that the effect of BDE-209 on soil enzyme was related to soil media and the proper soil enzyme should be selected as pollution index of soil BDE-209 according to soil type and property.

Key words: Decabromodiphenyl ether, Paddy soil, Vegetable soil, Sucrase, Urease, Acid phosphatase