

影响 LAS 吸附和生物降解的环境因素分析

汤奕昕, 寿森炎

(浙江大学 农业与生物技术学院, 浙江 杭州 310029)

摘 要: 由于直链烷基苯磺酸钠(Linear Alkylbenzene Sulfonates, LAS)在纺织、化工等行业中的广泛运用, LAS 成为环境中最常见的具有代表性的一类有机污染物, 其吸附、降解等环境行为受到普遍的关注。现结合近几年对 LAS 的试验研究成果, 对影响 LAS 在环境中的吸附、降解行为的因素, 包括土壤类型、温度、初始浓度、微生物活性等做了初步总结。由于 LAS 在不同环境中的吸附、生物降解等行为十分复杂, 对于其在环境中的吸附机制和一些土壤影响因素尚难以得到一致结论, 需进一步深入研究。

关键词: 十二烷基苯磺酸钠(LAS); 影响因素; 吸附作用; 生物降解

中图分类号: X 172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0009(2008)08-0049-04

十二烷基苯磺酸钠(Linear Alkylbenzene Sulfonates, LAS)是世界上使用最为普遍的阴离子表面活性剂之一, 几乎涉及到家庭生活、工农业生产的各个方面(例如洗涤、化工、纺织等工业和日常生活等)^[1]。近年来, 随着我国工业、纺织业的发展, 城市人口的迅速增长, 以直链 LAS 为主的合成洗涤剂的应用也日趋广泛。LAS 通过污水排放、生活垃圾和工业废渣等途径进入环境, 显著影响土壤粘粒的分散度, 减弱土壤的渗滤作用, 导致土壤上层水迅速饱和, 还能改变土壤的氧化还原能力、土壤酶活力等性质。LAS 成为环境中最常见的具有代表性的一类有机污染物^[2-5]。已有学者就 LAS 对土壤环境、微生物、植物等的影响做了系统的总结^[5-9], 但同时也有必要系统地总结影响 LAS 吸附、降解的环境因素。分析影响 LAS 在环境中吸附、降解行为的因素对于今后进一步开发有针对性去除 LAS 污染的途径具有重要意义。

1 影响 LAS 吸附的环境因素

由于环境条件的多样性, LAS 的吸附作用十分复杂。目前认为土壤吸附 LAS 的机理主要是专性点位表面相互作用成氢键, 吸附容量主要取决于土壤物理性质和粘粒的含量^[7-8]。除 LAS 本身性质和浓度外, LAS 的吸附作用主要受到土壤因素的影响。

1.1 土壤因素

LAS 在土壤中的吸附速率很快, 20~40 min 即可达到平衡^[9]。其吸附过程、饱和吸附量都因土壤类型的不同而不同, 吸附量主要受土壤颗粒大小的影响, 颗粒越

大越不利于吸附^[9,10]。但区自清发现 LAS 吸附强度分别与土壤中粘粒($P<0.01$)和粉粒($P<0.05$)含量正相关, 而与细砂($P<0.01$)、粗砂($P<0.01$)及有机碳($P<0.05$)含量呈显著负相关^[8]。孙晓慧等发现膨润土对 LAS 等阴离子表面活性剂几乎不吸附^[11]。此外, 自然环境中的土壤还含有诸多离子、有机物等其他影响因素, 还存在着微生物的生物吸附作用, 因此 LAS 在土壤中的吸附行为涉及了多种机制。

1.1.1 土壤中的离子 土壤中的无机盐离子可能阻碍或促进 LAS 的吸附。无机盐离子的加入分散了由 LAS 电离产生的负电荷的胶体, 使得 LAS 更容易在土壤颗粒表面发生胶团化作用, 增大了 LAS 吸附量。但由于不同的土壤承受胶团大小的能力不同, 随着离子浓度的增大, LAS 在固体上形成的吸附态胶束变大, 容易从固体表面上脱落下来, 故其最大吸附量反而大大降低^[13]。例如戴树桂等在加入无机盐 NaCl 后, LAS 在土壤中的吸附量略有升高^[6]。陈宝梁等发现在膨润土环境中, 提高 Na₂SO₄ 的浓度能使 LAS 的吸附量大大增加; 但同时也发现在潮土环境中, 随着离子强度的增大, LAS 的吸附量发生了先增加后降低的变化^[13]。熊丽文等又专门对阳离子对 LAS 吸附产生的影响作了研究, 发现在相同的土壤条件下, 饱和土壤溶液所含的阳离子价数越高, 其对 LAS 的吸附作用越强; 对于同价阳离子, 则含水合半径较小的阳离子的土壤对 LAS 吸附作用较强^[9]。重金属离子浓度对 LAS 也有两方面的影响。Aksu Z 等认为, 由于重金属离子会与有机物分子竞争微生物细胞表面的结合位置或者对有机物的吸附形成掩蔽作用, 使有机物生物吸附速率下降和吸附量减少^[14]。但也有人认为, 重金属离子可以在微生物和有机物之间起到桥梁作用, 提高微生物吸附能力, 从而促进对 LAS 的吸附^[13]。

第一作者简介: 汤奕昕(1983-), 女, 硕士, 主要研究方向为蔬菜生理生化和调控。E-mail: tangyixin1113@126.com。
基金项目: 省科技攻关资助项目(2005C12001-18)。
收稿日期: 2008-02-26

1.1.2 土壤中的有机物 有机质通常带有大量的负电荷,与LAS竞争土壤的结合位点,抑制土壤对LAS的吸附;或者这些有机质通过与正电荷的铁、铝化合物的螯合作用,减少了铁、铝化合物对LAS的吸附作用,从而降低了土壤整体的吸附能力^[16]。沉积土对LAS的吸附量较普通土壤大就是因为含有较多的有机质^[17]。熊丽文等将土壤中的有机质去除后发现LAS的饱和吸附量增加^[9,12]。

1.2 LAS 初始浓度

LAS在自然土壤上的吸附随着LAS浓度的增加,吸附量呈指数增长;但高浓度的LAS会破坏土壤颗粒上的吸附位点,导致吸附量减小^[6,8]。例如在潮土上,LAS吸附在低浓度时迅速增加,在临界束胶浓度(CMC)时达到最大吸附量,接着随LAS浓度增大吸附量反而降低^[13]。

1.3 pH 值

通常认为,pH值是决定有机物吸附的最重要的土壤因素,吸附能力与有效等电位点变化有关,当pH值低于等电位点时生物吸附存在净吸附交换,它不仅影响吸附剂的吸附能力,还影响到有机物的溶解性^[18]。LAS的吸附随pH值升高而吸附量明显减少,这是由于在碱性条件下土壤表面带负电荷,并且在此条件下LAS不易离解,从而增加了疏水性^[9]。在目前对LAS吸附行为的研究中,关于pH值会对吸附产生何种影响并无具体的实验结论。

1.4 温度

温度对LAS吸附影响很大,主要通过影响微生物活性实现。一般认为,环境对有机物吸附最佳温度较低(16~36℃),而且随着温度的升高,土壤对LAS的吸附能力会有所下降,这是因为多数吸附作用是一个放热过程,或由于温度上升微生物细胞表面活性会下降,这点已被多项实验证明^[6,10]。最近,陈宝梁等探讨了LAS在克拉夫点温度(Krafft point)前后的特殊吸附行为,发现当土壤温度低于LAS的卡拉夫点温度($T < T_{\text{Krafft}}$)时,温度升高对LAS的吸附影响不大,但当土壤温度高于LAS的卡拉夫点温度($T > T_{\text{Krafft}}$)时,其吸附作用会大大降低^[13]。

2 影响LAS生物降解的环境因素

LAS的生物降解性较好,有多项降解试验表明,LAS在生物降解过程中,没有两个或两个碳以上分子结构的有机降解产物长时间存在,降解率为97.5%~99.0%以上,其中约有80%是生物作用降解^[19]。其生物降解机理是迄今为止研究得较多的一类。对其降解的机理有多种解释,一般认为在自然界中,它是通过 ω 和 β 氧化的生物降解过程,主要包含 ω 氧化,苯环断裂,脱磺酸过程3种机理^[20],但关于这几种机理的先后作用

顺序研究者们还没有达成一致的观点。

在生活的实际环境中LAS生物降解不仅受其本身分子结构的影响,还受诸多环境因素的影响,如初始浓度,微生物活性,地表深度、温度、pH值等土壤理化特性、其它有机污染物的浓度等^[19]。陈宏伟等集合多个因素研究了LAS在不同组合条件下降解率的变化,认为LAS初始浓度为影响LAS降解的最主要的因素^[4]。另外,还有许多学者对LAS降解菌株进行了深入的研究^[21,23],发现许多种类的纯菌株都可以在一定程度上对LAS进行降解,但大部分的菌株都不能实现对LAS的完全降解^[24]。对LAS降解菌株的研究正成为新的热点。

2.1 LAS 分子结构

LAS分子的大小、烷基链的长度及苯环在烷基链上的位置对生物降解性会产生主要的影响^[24]。LAS分子中的烷基链式比较容易降解的,而苯环开裂和脱磺酸的生物降解过程除了与苯环在烷基链上的取代位置有关外,还涉及多种酶系的参与,因而使LAS的降解速率各异。Carolyn等曾经对含不同烷基链碳原子数(C10~C13)以及相应不同苯环取代位置的多种LAS进行了降解实验,结果表明,当苯环在烷基链上的取代位置一致时,随着LAS烷基链上碳原子数的增多降解速率加快^[25]。

2.2 LAS 初始浓度和降解时间

多数研究表明,无论在土壤系统中还是水生环境下,LAS的生物降解大都要求在较低的浓度下进行,高浓度的LAS反而会降低微生物的活性^[21-23,26]。这可能是由于随着LAS浓度的增加,提供给固定化载体内的碳源和能源增加,LAS的降解速率有一定增加,但当浓度超过某一浓度后,由于LAS本身具有一定毒性,会对细菌繁殖产生抑制作用,使降解速率下降。唐秀云等研究汾江河水降解LAS,李昊翔等研究钝顶藻降解LAS时均发现,在一定浓度范围内,LAS的降解速率随着初始浓度的增大而加快,并存在降解临界浓度,一旦超过该浓度,LAS的降解速率显著抑制甚至几乎不降解^[26,27]。此外,还有一些学者发现LAS降解菌株对浓度也有相似的反应。例如LAS降解菌株在LAS浓度为40 mg/L的培养液中的降解能力可达240 mg/L浓度时的2倍以上^[21]。用固定化杰氏杆菌降解不同浓度的LAS废水,随浓度的提高,降解速率增大,当浓度超过300 mg/L后,降解速率常数又开始减小^[22]。LAS高抗菌株在底物LAS浓度小于200 mg/L时,菌株生长量和LAS降解率随着浓度的增大而增大;而在底物LAS浓度为1 200 mg/L时,菌株生长极度缓慢,LAS降解率几乎为零;当LAS浓度超过1 200 mg/L时,菌株停止生长^[23]。

大部分 LAS 是在刚进入环境时便被迅速降解,之后趋于平缓。唐秀云等发现, LAS 进入汾江河水后, 80%~90% 的 LAS 在开始的 4 d 就被降解, 之后降解程度迅速降低^[27]。而宋国明等研究不同 LAS 降解菌株, 都认为菌株降解 LAS 的最佳时间为一开始的 24 h, 并且降解迅速, 随后减缓, 降解效果不明显^[21,23]。

2.3 温度

土壤对 LAS 的生物降解反应实质上是酶反应, 而酶活性与温度关系密切, 因此 LAS 的降解也与温度条件密切相关。但在实际环境中进行实验发现, LAS 对温度变化所表现出的降解速率的变化并无一致规律, 这也说明现实环境中的 LAS 降解过程是一个复杂的过程, 中间涉及了各种各样的酶, 因而微生物降解 LAS 所需的最佳温度也是难以确定的。但一般认为, LAS 最佳降解温度应在 30℃左右, 这是由于微生物的最适宜的生长和生物分解温度在 30℃左右, 并且其活性在一定温度范围内随温度的升高而增加。例如, 龙峰等发现固定化菌和游离菌的最适温度均为 30℃^[22]。陈宏伟等也发现 LAS 高抗菌株降解 LAS 在 30℃时达到最佳, 在 25~35℃条件下, 菌株的生长和 LAS 降解率均比较稳定^[23]。

2.4 土壤类型和 pH 值

土壤深度不同、类型不同, 对 LAS 降解的影响也不同, 这是由于随空间的分布不同, 微生物的种类不同, 其不同土壤中的浓度和活性也不同。Larson 等就不同地质地表深度对生物降解 LAS 的影响进行了研究, 发现在垂直深度 2 m 内, LAS 的浓度下降了近 95%^[28]。陈宏伟等发现在林土、荒土、河土和麦田土 4 种不同类型的土壤中, 降解率最大的土壤是河土, 这可能是由于河水大多含有 LAS, 河水中的微生物经过长期驯化抗性增强, 降解率提高^[4]。土壤种类多种多样, 在不同类型土壤中的 LAS 降解能力主要取决与存在的微生物, 仍需要进一步的系统研究。

关于土壤 pH 值, 一般认为 pH 值近中性条件下, 微生物最易存活, LAS 降解也最容易。LAS 高抗菌株降解实验发现 LAS 降解率在 pH 值为 6.0 时为最佳, 达到 88.23%, 而在 pH 为 5~8 的范围内都能较稳定地进行降解^[22,23]。

3 总结与展望

LAS 已经成为环境中一类重要的有机污染物, 学者们对 LAS 研究较多, 尤其是生物降解这一领域, 取得了一定进展。尽管有的研究表明 LAS 有较高的环境相对安全性, 但一定浓度的 LAS 对动、植物生存仍存在较大威胁。虽然环境自身对 LAS 起到一定的去除作用, 但生物降解仍然是去除 LAS 的主要方式, 用生物吸附和降解来处理环境中的 LAS 污染是一种很有发展前途的方法。在今后的研究中要根据环境条件加强探索生物修复

LAS 污染的方法。

但是, 目前对于 LAS 吸附机理的研究还不够透彻, 吸附过程的模型模拟也没有建立, 并且 LAS 与其他有毒物质协同作用的机制仍然不十分清楚, 研究范围也仅限于有限的环境条件和动植物种群。因此, 应该通过加深对影响 LAS 环境行为各因素的系统、细致研究, 充分了解其环境效应, 为 LAS 治理提供理论和实验依据, 在享受不断增长的社会财富的同时, 为人类创造一个舒适、安全、健康的生活环境。

参考文献

[1] De Henau H, Mathijs E. LAS in sewage sludge: soils and sediments. Analytical determination and environmental safety consideration[J]. Internat J Environ Anal Chem, 1996, 26: 279-293.

[2] 潘根兴, 韩永镜. LAS 对土壤理化性状和生物活性的影响[J]. 环境科学, 2004, 22(1): 57-61.

[3] 高学晶, 应佩峰, 区自清, 等. 表面活性剂的增溶作用及在土壤中的行为[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11): 2072-2076.

[4] 陈宏伟, 倪世峰, 樊美珍, 等. LAS 对土壤微生物生物学指标的影响及降解条件的正交实验分析[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 908-912.

[5] 郭伟, 李培军. 阴离子表面活性剂(LAS)环境行为与环境效应[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(6): 37-42.

[6] 戴树桂, 董亮, 王臻. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为[J]. 中国环境科学, 1999, 19(5): 392-396.

[7] House W A, Farr I S. Absorption of sulphonates from detergent mixtures on potassium kaolinit[e]. J. Colloid s and Surface, 1989, 40: 167-180.

[8] 区自清, 贾良清, 何耀武, 等. 洗涤剂 LAS 在土壤上吸附行为及机理研究[J]. 应用生态学报, 1995, 6(2): 206-211.

[9] 熊丽文, 饶品华, 周晓英, 等. 土壤理化特性对土壤吸附阴离子表面活性剂的影响[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2005, 23(4): 387-391.

[10] 张景环, 曾斌辉. 表面活性剂在北京碱性土壤中的吸附行为研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(8): 571-582.

[11] 孙晓慧, 卢瑛莹, 陈曙光, 等. 膨润土对复合污染中表面活性剂的吸附及机理[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 838-842.

[12] Yu H S, Zhu L Z, Zhou W J. Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil-water system with the presence of anionic-nonionic mixed surfactants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142: 354-361.

[13] 陈宝梁, 李菱, 朱利中. SDBS 在潮土/膨润土上的吸附行为及影响因素[J]. 浙江大学学报(理学版), 2007, 34(2): 214-218.

[14] Aksu Z, Akpinar D. Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge[J]. Biochemical Engineering Journal, 2001(7): 183-193.

[15] Zhou J L, Banks C J. Removal of humic acid fraction by Rhizopus arrhizus: up take and kinetic studies[J]. Environ Technol, 1991(12): 859-869.

[16] Ou Z Q, Yediler A, He Y W. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on soils[J]. Chemosphere, 1996, 32(5): 827-839.

[17] Sinaceuse P, Somasundaran P. Adsorption-desorption and hysteresis of sulfonates on Kaolinite pH effect[J]. J of Colloid and Interface Science, 1986, 114: 183-193.

[18] 廖丽莎, 李咏梅, 顾国维. 有机物生物吸附研究进展[J]. 四川环境, 2007, 26(2): 97-100.

[19] 王正武, 李干, 张笑一, 等. 表面活性剂降解研究进展[J]. 日用化学工业, 2001, 31(5): 32-36.

十九种稀特蔬菜的营养价值

余宏军¹, 蒋卫杰¹, 孙奂明¹, 韩亚钦², 曹 华²

(1. 中国农业科学院 蔬菜花卉研究所, 北京 100084; 2. 北京市农业技术推广站, 北京 100101)

摘 要: 详细介绍了 19 种稀特蔬菜(费菜、蒲公英、黄秋葵、风轮菜、芥菜、马齿苋、鱼腥草、朝鲜蓟、地肤、菊花脑、菊苣、芦笋、马兰、牛蒡、藤三七、诸葛菜、紫背天葵、紫苏和沙葱)的矿质元素、维生素、蛋白质、脂肪、碳水化合物、氨基酸等营养成分的含量, 以及其别名和主要产地, 以期稀特蔬菜的推广应用提供指导。

关键词: 稀特蔬菜; 营养价值

中图分类号: S 647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0009(2008)08-0052-05

稀特蔬菜是与大宗蔬菜相对而言的, 是指在一定范围、一定时期内, 生产面积较小、产品数量较少、不被多数人所认识、消费不多的蔬菜种类。稀特蔬菜具有地域

性、时间性、相对性。稀特蔬菜是一个动态的相对概念, 其内涵随时间和地域的变化而不同, 因此确切地讲稀特蔬菜只是一种习惯的叫法。

稀特蔬菜的来源主要有国外引进、野生植物转入、药用植物转入和异地栽培等^[1]。各种稀特蔬菜的营养价值近年报道的很多, 但比较分散。由于同种蔬菜的生长地域不同、采收时期不同、测定方法不同等诸多因素同种蔬菜的营养成分会出现不同的结果, 现选择出比较有代表性的营养成分进行了报道, 以方便读者了解。

英文缩写表示(维生素类: V_{B1} 为硫胺素、 V_{B2} 为核黄素、 V_{PP} 为尼克酸或烟酸、 V_C 为抗坏血酸、 V_E 为维生素 E、 V_{A6} 为维生素 A₆、 V_K 为维生素钾; 氨基酸类: Asp 为天冬

第一作者简介: 余宏军(1973-), 男, 云南丽江人, 本科, 副研究员, 现主要从事温室作物生理和无土栽培研究工作。E-mail: yuhj@amil.caas.net.cn.

通讯作者: 蒋卫杰。E-mail: jiangwj@amil.caas.net.cn.

基金项目: 国家支撑计划资助项目(2006BAD07B04 2006BAD10B04); 农业部蔬菜遗传与生理重点开放实验室资助项目; 公益性产业(农业)科研专项(NYHYZX07-007)及北京农委资助项目。

收稿日期: 2008-03-11

[20] 刘秀荣, 吕晓猛, 纪树兰, 等. 微生物降解十二烷基苯磺酸钠的研究[J]. 北京工业大学学报, 1995, 21(4): 103-104.

[21] 宋国明, 张辉, 余平. LAS 降解菌分离、驯化及降解能力的研究[J]. 巢湖学院学报, 2004, 6(3): 93-98.

[22] 龙峰, 刘顺周, 纪树兰, 等. 固定化杰氏棒杆菌降解直链十二烷基苯磺酸钠的研究[J]. 水处理技术, 2003, 29(2): 96-98.

[23] 陈宏伟, 邵影, 曹泽红, 等. LAS 高抗菌株的降解性能研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(7): 1885-1886, 1888.

[24] 应启锋, 纪树兰, 刘顺周, 等. 直链烷基苯磺酸盐(LAS)的生物降解性

[J]. 微生物学通报, 2002, 29(5): 85-89.

[25] Carolyn J K, Larry B David W, et al Environmental Science and Technology[J]. 1998, 32: 1134-1142.

[26] 李昊翔, 蒋小龙, 陈红, 等. 钝顶螺旋藻对阴离子表面活性剂(LAS)的富集与降解[J]. 浙江大学学报(理学版), 2006, 33(4): 434-438.

[27] 唐秀云, 杨永泰. 汾江河水 LAS 降解特性研究[J]. 佛山科学技术学院学报(自然科学版), 2003, 21(1): 43-45.

[28] Larson R J. 表面活性剂在环境中的生物降解[J]. 日用化学工业译丛, 1989(6): 85-91.

Analysis of Affecting Factors of Sorption and Biodegradation of LAS in The Environment

TANG Yi-xi, SHOU Sen-yan

(Agricultural and Bio-technique College, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310029, China)

Abstract: As we know, linear alkylbenzene sulfonates (LAS) is a kind of organic pollutants that was most familiar and representative in the environment. Its environmental behavior including sorption and degradation has drawn wide attention. This paper reviewed the results of recent studies on LAS and primarily discussed the environmental factors that affect the sorption and biodegradation of LAS. But the behaviors were so complicated that many mechanisms involved were still not very clear. Further studies were needed.

Key words: LAS; Affecting factors; Sorption; Biodegradation