

表面活性剂的增溶作用及在土壤中的行为^{*}

姜霞^{**} 高学晟 应佩峰 区自清

(中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016)

【摘要】 表面活性剂胶束的存在是导致难溶有机化合物(HOCs)溶解度增加的主要原因. 表面活性剂对土壤的影响很大, 即使很低浓度的表面活性剂也会明显改变土壤的物理、化学和生物性质, 其中表面活性剂的吸附过程起了主要作用. 另外, 表面活性剂的类型、结构和浓度以及所处环境条件和微生物种类都对土壤中植物、微生物生长和其本身的生物降解和去除有影响. 这些都将导致土壤中原有污染物迁移转化的改变, 应该引起人们的日益重视.

关键词 表面活性剂 增溶作用 生物降解

文章编号 1001-9332(2003)11-2072-05 **中图分类号** X171 **文献标识码** A

Solubilization and behavior of surfactants in soil. JIANG Xia, GAO Xuesheng, YING Peifeng, OU Ziqing (Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China). -*Chin. J. Appl. Ecol.*, 2003, 14(11):2072~2076.

Solubility increment of hydrophobic organic compounds(HOCs) is mainly caused by the presence of surfactant micelle. Soil is exposed to a considerable quantity of surfactants, even at low concentrations, and surfactants seem to significantly alter soil physical, chemical and biological characteristics, with sorption process playing a dominant role. In addition, plant, soil microorganism, and bio-degradation and removal of surfactant are affected by the type, structure and concentration of surfactant, their existence circumstance, and species of microorganisms. The translocation and transformation of pollutants in soil are altered by all the above reasons, which should be paid more attention.

Key words Surfactant, Solubilization, Biodegradation.

1 引言

含有难溶有机化合物(Hydrophobic organic compounds, HOCs)的污染土壤修复是世界范围的环境难题, 很多研究表明, HOCs在水相中的缓慢释放限制了土壤中这些HOCs的生物降解进程^[2, 10, 32, 36, 39, 58], 这种现象被称为受限的生物有效性(Limited bioavailability), 即生物体吸收污染物的速率被污染物和生物体之间的物理障碍所限制. 表面活性剂由于其结构的特殊性, 对HOCs具有增溶作用, 能够增加HOCs向水相的输送, 从而改变HOCs受限的生物有效性. 而且表面活性剂的使用可能是提高HOCs生物有效性最有希望、最经济的一种方法^[35]. 本文将首先讨论表面活性剂的增溶作用及其在土壤中的行为, 为进一步探讨表面活性剂对HOCs生物有效性的影响创造条件.

2 表面活性剂的增溶作用

2.1 表面活性剂的定义和分类

表面活性剂(SURFace ACTive AgeNT, Surfactant)是指能显著降低界面张力的物质, 由一个亲水的极性头端和一个疏水的非极性尾端组成的两性分子. 非极性尾端主要是由碳氢键构成的亲油端; 极性头端的亲水性能随构成该基团分子种类不同差别很大. 表面活性剂按亲水基离子类型分为阴离子表面活性剂(Anionic surfactant)、阳离子表面活性剂

(Cationic surfactant)、非离子表面活性剂(Nonionic surfactant)和两性离子表面活性剂(Zwitterionic surfactant). 表面活性剂既可以化学合成(合成表面活性剂, Synthetic surfactant), 又可生物合成(生物表面活性剂, Biosurfactant). 表面活性剂的种类很多, 应用广泛, 如作为洗涤剂、食物、化妆品以及采矿和道路修建的添加剂等.

2.2 表面活性剂在土壤中的存在形式与其增溶作用机理

表面活性剂的亲水相使其可以溶于水, 而疏水相使其分子在分界面趋于聚集. 表面活性剂的一个重要特征是形成胶束. 即表面活性剂每个分子的疏水部分朝向内部的中心集合, 与其它疏水基团形成一个液态核心, 从而在胶束的中心区形成了一个性质上不同于极性溶液的疏水假相. 形成胶束的表面活性剂的浓度称为临界胶束浓度(Critical micelle concentration, CMC), 达到该浓度时, 表面活性剂分子迅速聚集形成20~200个胶态有序分子或离子集合体^[59].

表面活性剂分子在固相表面的聚集导致了内部表面张力的降低, 这可能会增加水相和固相之间的接触. 高浓度表面活性剂存在时, 其在固相表面的吸附引起其分子在固液界面间形成单层(半胶束 Hemimicelles)或双层(亚胶束 Admicelles)的胶束. 亚胶束现象出现时表面活性剂的浓度称为临

^{*} 国家自然科学基金资助项目(29677021).

^{**} 通讯联系人.

2001-08-09 收稿, 2001-10-29 接受.

界亚胶束浓度 (Critical admicelle concentration, CAC), 这个浓度通常小于 CMC^[37,59]。

表面活性剂胶束的存在导致了 HOCs 溶解度的明显增加, 即 HOCs 进入与它本身性质相同的胶束内部导致一个各向同性的胶体溶液的形成。当表面活性剂浓度大于 CMC 值时, 其胶束与单体之间存在一个动态平衡, 此时表面活性剂在土壤-水系统中以溶解单体、吸附在土壤上的分子和胶束态 3 种形式存在。而土壤-水系统中的 HOCs 可以溶解于表面活性剂胶束中、溶解于周围溶液中、直接吸附在土壤上或者与吸附在土壤表面的表面活性剂相吸附。在这样的系统中, 表面活性剂的存在可以引起吸附于土壤颗粒上的 HOCs 从土壤上大量解吸并溶解于表面活性剂胶束内, 从而显著地增加 HOCs 的溶解度。这就是所谓的表面活性剂对 HOCs 的增溶作用。表面活性剂对 HOCs 的增溶作用机理为大量文献所证明^[7-9,18,25,26,44,50,54]。

水相溶液中, 表面活性剂的 CMC 值随其结构、溶液的温度、电解存在与否和其中含有的有机化合物物化性质的不同而变化。其中疏水基大小的变化是最重要的因素, 通常随表面活性剂疏水性的增加, CMC 值降低。阴离子表面活性剂与具有相同疏水基团的非离子表面活性剂相比有较高的 CMC 值。

3 表面活性剂对土壤性质的影响

3.1 表面活性剂对土壤物理性质的影响

即使低浓度的表面活性剂的存在也会降低土壤-水的界面张力^[28], 导致了原有颗粒可湿性的增加, 相应的土壤聚集体失去稳定性, 分散作用发生更迅速。当颗粒直径超过孔隙大小, 沉积物限制了水流进一步穿过各自的毛管。这时由于情况的不同会产生两种相反的结果: 1) 渗滤作用的减弱可能导致土壤上层水的迅速饱和; 2) 由于毛细压力的升高, 上层土的风干作用可能进一步加强。如土壤中的非离子表面活性剂浓度低于 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 可提高土壤持水性能 90% ~ 189%; 而阴离子表面活性剂在浓度小于 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 土壤的持水性能可提高 4~5 倍。表面活性剂对土壤-水之间的相互作用的影响主要依赖于土壤成分和表面活性剂的类型。这里就不同类型的阴离子、阳离子和非离子表面活性剂分别进行讨论。

土壤中的阴离子物质通常很难通过吸附过程与土壤颗粒结合, 相当数量的该类物质保留在液相中。由于表面张力降低引起分散作用加强, 导致阴离子表面活性剂和溶解于其中的污染物通常向下运输, 这可能会导致对地下水的污染。

由于土壤的吸附能力, 大部分阳离子表面活性剂吸附到粘土矿物质、腐殖质和其它负电荷上。通过这一过程, 水表面的性质从亲水向疏水变化。土壤吸水性的降低和水转移的结果导致了聚集稳定性更高, 并在渗入、渗滤或毛细现象等方面产生相矛盾的观点。产生这种现象的原因可能为土壤最初状态。由阳离子表面活性剂引起的土壤聚集体的稳定造成了更高的渗入能力; 而阴离子表面活性剂则产生完全相反的影响。

在倾斜的表面, 后者能引起水流失速度加快和土壤腐蚀加速。

3.2 表面活性剂对土壤化学性质的影响

表面活性剂对土壤化学性质最重要的影响是氧化还原潜力的改变, 如疏水表面的形成。土壤-表面活性剂之间存在双罗纹结构, 即土壤成分和化学性质直接影响土壤中化合物的行为, 而土壤中的化合物某种程度上也改变了土壤本身的性质。同时土壤 pH 值、吸附过程和氧化还原潜力等性质也需要细致考虑。土壤 pH 值决定了吸附/解吸的过程、有机物的溶解度、潜在的微生物降解活性、植物对营养物质和污染物的吸收等。表面活性剂与土壤中各种离子的交换反应可能改变土壤溶液的 pH 值, 特别是当羟基团被释放时。对于土壤中的阴离子表面活性剂, 随着土壤 pH 值的降低、吸附性的增加, 引起了胶体表面正电荷的增加。而阳离子表面活性剂在土壤中的行为完全不同, 它有时是不可逆地吸附在土壤胶束中, 尤其对象高岭石那样的复合粘土类型, 高 pH 值往往导致吸附容量的增加。在反应过程中, 其它阳离子的等量交换也会导致溶液浓度的升高。在污泥或土壤中, 阳离子表面活性剂可能与重金属产生竞争吸附, 因此可以认为这可能会引起有毒元素的流动。

吸附容量主要取决于土壤 pH 值、粘土矿物质表面和腐殖质含量, 因此大多数情况下阴离子表面活性剂吸附到土壤胶体上的能力要低于阳离子。一些报道中, 非离子表面活性剂能显著降低阳离子表面活性剂的吸附, 但影响到什么程度还不清楚。另外, 对非离子表面活性剂在土壤胶体中的吸附也知之甚少。

3.3 表面活性剂对土壤生物性质的影响

大多数文章强调表面活性剂会对微生物及其生物活性产生强烈影响。有人认为表面活性剂对土壤中的微生物活性和行为会产生消极的影响, 并导致土壤质量的降低, 尤其是对植物营养型微生物。与水体微生物相比, 土壤中的微生物对表面活性剂似乎更加敏感。特别是对于土壤肥力是必不可少的营养型微生物, 表面活性剂对其产生消极影响更大^[4,30]。表面活性剂的吸附导致细胞膜的去极作用, 从而强烈地抑制了交换过程。表面活性剂似乎也降低土壤中微生物种群数量, 进而干扰土壤的自然微生物平衡。由于表面活性剂对微生物潜在影响这一研究领域的知识还比较匮乏, 而且存在不同的观点。因此, 大多数学者认为更加精确地定义表面活性剂对土壤微生物群落的影响是十分必要的。目前还存在的未能回答的重要问题包括土壤中表面活性剂的微生物降解、新陈代谢的途径和残留物的滞留性。就降解速度而言, 研究者一致认为土壤中表面活性剂的降解要较其它环境介质缓慢得多^[19]。

表面活性剂对植物生长和土壤生产力的正面和负面影响都有报道。现在我们还不清楚这种可监测出的影响是由于表面活性剂本身引起的, 还是由于土壤溶质成分或土壤结构的改变引起的。植物吸收表面活性剂^[43], 但高浓度表面活性剂的存在, 会对植物的细胞活性和液泡呼吸产生负面影

响^[16]。

4 表面活性剂在土壤中的行为

4.1 表面活性剂在土壤中的吸附

表面活性剂的吸附能够显著改变土壤物理、化学以及生物性质,即使低浓度表面活性剂的存在也会减少土壤-水界面的表面张力,从而由于土壤孔隙内压降的变化导致土壤水的流动,这就引起水和空气在土壤孔隙间分配的变化,最终改变土壤原有的物理性质和氧化还原条件,产生潜在的负面影响。

影响表面活性剂吸附的因素主要是表面活性剂的离子类型、链的长短、亲水头端的位置、土壤的 pH 值及所含有机质的含量和疏水机制。一般来说,阳离子表面活性剂能够强烈而广泛地吸附在粘土和胶束态物质上,如吸附在有机质上;阴离子稍差一些,但吸附也是广泛的。另外,表面活性剂的直链越长、有机质的含量越多,其吸附能力越强;表面活性剂亲水端在分子中间者比末端的润湿能力强,而亲水端在末端的比在中间的去污能力好。表面活性剂分子的大小对其性质的影响也比较显著。同一种表面活性剂随疏水基中碳原子数目的增加,其溶解度有规律地减少,而降低界面表面张力的能力也有明显的增加。即同一种表面活性剂的疏水基中碳原子数目越多,吸附能力越强。目前对阴离子吸附作用的研究很多,尤其是对直链烷基苯磺酸钠(LAS),因为 LAS 是目前世界上应用最广、消耗量最大的表面活性剂。研究发现,就 LAS 的各种异构体而言,其烷基链上每增加一个碳原子,吸附系数(K_d)就增加 2~3 倍^[41]。另外,表面活性剂的吸附能力还与其浓度有关。LAS 在自然土壤上的吸附分为两个阶段,线性等温线阶段和指数增长等温线阶段。在 LAS 的背景浓度($<90 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)下,吸附等温线为直线,但随着溶液中 LAS 浓度的增加,LAS 在土壤表面形成双胞束,导致协同吸附,吸附量呈指数增长^[41,42]。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。另外,同种表面活性剂在不同类型的土壤中的吸附过程也是不同的。如 LAS 在河流沉积物中的吸附为可逆过程^[33],而在海底沉积物中的吸附是不可逆的过程,并且随着盐分的增加吸附系数也成倍增加^[48]。LAS 在土壤中的吸附能力很弱,其污染地下水的潜在危害性是不容忽视的^[29]。

吸附对表面活性剂在土壤中的行为有重要作用,极大地影响表面活性剂在土壤中的流动性和滞留性,并直接影响表面活性剂的微生物降解^[30]以及间接影响表面活性剂对土壤中其它有机污染物的生物有效性作用。表面活性剂在土壤中的吸附系数与其生物降解之间存在负相关系^[24]。

4.2 表面活性剂的毒性

由于人类工农业生产以及生活中表面活性剂的使用和排放,使其广泛存在于水、大气和土壤环境中。环境中表面活性剂的引入同样也引起了表面活性剂对环境的破坏,因此在污染土壤生物修复中,表面活性剂的毒性及其降解代谢产物

的毒性是考虑和选择表面活性剂的一个重要标准。在污染土壤的洗涤中,由于表面活性剂大范围的使用,其毒性和其代谢产物的毒性必须首先被检验。土壤中的表面活性剂对土壤微生物有影响,一般来讲浓度 $<100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时无实质影响;浓度 $>500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,微生物种群数开始降低。另外,土壤中产生的天然生物表面活性剂在土壤生物修复过程中的使用从社会学的观点来看更可以接受,并且与合成表面活性剂相比,生物表面活性剂的毒性要小一些。当然也有少量生物表面活性剂的毒性同合成表面活性剂一样。对于不同离子类型的表面活性而言,阳离子表面活性剂的毒性最大,其次为阴离子和非离子表面活性剂^[21]。但由于环境条件和生物因素的复杂性,即使相同浓度的同种表面活性剂对土壤微生物的生长影响的程度也不同^[53]。

表面活性剂对微生物毒性的影响主要有两方面^[14]: 1) 通过与细胞膜中液态成分的相互作用使细胞膜溶解; 2) 含有蛋白质的表面活性剂分子对生物细胞功能的改变。另外土壤酸度对表面活性剂的毒性有影响,阳离子表面活性剂的毒性在 $\text{pH} > 7$ 时最大,而阴离子表面活性剂在低 pH 值时毒性最大,非离子表面活性剂通常比离子型表面活性剂的毒性小。土壤中表面活性剂的浓度大于 CMC 时,对微生物降解碳氢化合物通常起抑制作用^[25,26,47,55]。这种现象可部分地解释为碳氢化合物溶解于表面活性剂胶束中,使其生物可利用性降低了^[12,13,57]。但是,对这种表面活性剂胶束存在时的影响机理的研究并不能完全明白,还需进一步研究探讨。

合成洗涤剂(LAS)对农作物生长的影响有临界浓度,当其浓度低于临界浓度时对植物的生长有一定的促进作用,但随其浓度的增加出现毒害作用^[17,40]。高浓度的表面活性剂对植物生长产生毒害作用的原因可能为: 1) 表面活性剂含多种活性离子,能够占领幼根表面吸收营养液中水分和养料的活性表面; 2) 表面活性剂覆盖根系活性表面的面积和密度随其浓度增加而扩大、加密,而表面活性剂又不易被植物吸收。因此,幼苗根系在受伤和吸收营养受阻的情况下老化和早衰,出现瘦小枯干等症状。Bussotti 等^[6]通过阴离子表面活性剂 ABS 对松属松球状树叶的细胞结构变化的研究表明表面活性剂经由气孔可在很短时间穿透松属松球状树叶,表面活性剂也会导致以接近气孔处叶肉细胞开始的细胞质的退化,对叶绿体、细胞器这些对污染物敏感细胞器的退化尤其明显^[11,22,49],并且通过对气孔处的电镜照片分析可知,表面活性剂的存在导致了叶片气孔的扩张。

4.3 表面活性剂对生物膜的影响

生物膜大部分由磷脂分子构成,它与表面活性剂的结构很相似,因此这些膜可以非常有效地吸收表面活性剂^[51]。除了表面活性剂对生物膜的毒性影响和生物膜与表面活性剂胶束融合的可能性外,表面活性剂在生物膜上的吸附还带来另两个结果: 1) 表面活性剂水相浓度的降低,这个过程类似于表面活性剂在土壤上的吸附^[52]; 2) HOCs 在生物膜上穿透作用的改变^[34]。这就导致了生物膜对疏水基质的吸收和中间介质向生物膜中渗透的可能^[27]。荣升等^[31]对表面活性

剂和 Ca^{2+} 对大麦根质膜透性作用研究认为,表面活性剂与生物膜结合并插入或透过膜,较多的单分子在膜内形成胶束;随着表面活性剂浓度的进一步增加,造成膜蛋白和脂分离,使膜解体。膜的理化性质受温度的影响,在低温状态下生物膜流动性降低,甚至造成由液晶态到凝胶态的转变,此时表面活性剂分子不易插入膜,造成的影响小。

非离子表面活性剂 Tensides 对土壤中的微生物生长影响很大,能够刺激抗体分泌物的产生^[60],破坏液相膜^[46],增加表皮对各种药品的穿透交换能力^[1]。PAG(聚乙二醇油酸)类表面活性剂分子量在 2000~3300 时可以提高细胞生长、独立生活能力^[3]。

4.4 表面活性剂对微生物流动的影响

生物表面活性剂在微生物与其生长基质表面的相互作用中起着重要作用^[38],因此希望通过加入表面活性剂来影响这些相互作用以及增加土壤中微生物的流动。Marchesi 等^[33]发现阴离子硫酸盐类表面活性剂能引起微生物的粘附,这种粘着与微生物对吸附的表面活性剂的吸收有关。Jackson 等^[20]观察到相反的结果,主要是当阴离子硫酸盐存在时,菌对粘土吸附作用的降低。引起这种结果的两种可能的解释如下:1)表面活性剂的存在使土壤中的电荷密度发生改变,从而导致微生物可转换的吸附作用下降;2)表面活性剂能抑制絮凝作用,这样就增加了微生物的运输。这种解释包括胞外分泌的多聚体的溶解,这是不可逆转的吸附。由于吸附能够改变环境和微生物活性^[56],表面活性剂的这种影响对污染土壤的生物恢复很重要,尤其是对就地生物修复中微生物的运输非常重要。

4.5 表面活性剂的生物降解和代谢

表面活性剂的生物降解是影响污染土壤生物修复的又一重要因素,起着正面或负面的影响。负面影响主要是由于:1)表面活性剂的生物降解导致矿物质和氧气的耗竭;2)表面活性剂生物降解产生的代谢中间产物的毒性通常比原有表面活性剂的毒性更大^[15];3)表面活性剂作为无毒的生物可利用的生长基质被微生物优先降解,从而延迟了土壤中其它有机污染物的降解^[54],而且表面活性剂的降解将降低任何可能增加的生物有效性^[15,38]。表面活性剂降解最明显的正面影响是表面活性剂从污染土壤中的去除。另外,可降解的表面活性剂可以增加碳氢化合物的吸收速度^[5],这可能是由于碳氢化合物和胶束一起被微生物直接吸收。另外,可降解的表面活性剂作为一个首要的生长基质被利用,而有机污染物作为协同代谢物被降解^[29]。

表面活性剂降解的程度和速度取决于微生物的种类、表面活性剂和土壤的类型以及表面活性剂的结构和浓度。疏水基结构不同的阴离子表面活性剂 ABS(烷基苯磺酸钠),其端基为三甲基取代者最不易降解,端基有支链取代的次之,直链烷基最易降解^[52];另外,生物降解速度随磺基和烷基链末端间的距离的增大而加快;烷基链长的表面活性剂较链短的降解速度要快。对于非离子表面活性剂,一般由烷烃化合物和含聚氧乙烯基化合物构成,均可被微生物降解。但降解

速率与分子结构有关^[21],一般直链为伯、仲醇含聚氧乙烯基表面活性剂在活性污泥中能够有效地分解。阳离子表面活性剂在环境中的抗分解能力强,降解较慢。对于家庭用洗涤剂,如阴离子表面活性剂 LAS 和非离子表面活性剂 LAE 可以迅速而广泛的在污泥修复土壤中得到降解^[23,45]。

5 结 语

由于表面活性剂能够显著地影响土壤的物理、化学和生物性质,并且影响生活于土壤环境中的各种植物、动物和微生物的生长,特别是表面活性剂的使用会引起土壤环境及生活于其中的微生物种群的显著改变,对环境产生潜在的影响。因此,在进行污染土壤生物修复过程中,对表面活性剂的使用应该尤为慎重。另外,表面活性剂本身的使用对环境也造成一定的污染,其存在也增加了环境污染的负担,因此应该加强对表面活性剂生物去除研究的力度,为我们的生活提供一个舒适、安全、健康的环境。

参考文献

- 1 Banga AK, Chien YW. 1988. Systemic delivery of therapeutic peptides and proteins. *Int J Pharm*, 48: 15~50
- 2 Beck AJ, Jones KC. 1995. Limitations to the *in situ* remediation of soils contaminated with organic chemicals in relation to the potential to achieve clean-up criteria. In: van den Brink WJ, Bosman R and Arendt F eds. *Contaminated Soil '95*. The Netherlands: Kluwer Dordrecht. 327~336
- 3 Bencheikroun K, Bonaly R. 1992. Physiological properties and plasma membrane composition of *Saccharomyces cerevisiae* grown in sequential batch culture and in the presence of surfactants. *Appl Microbiol Biotechnol*, 36: 673~678
- 4 Bundesgesundheitsamt. 1973. Schädwirkungen von Tensiden unter wasserwirtschaftlichen Gesichtspunkten. *Bundesgesundheitsblatt*, 18: 258~263
- 5 Bury SJ, Miller CA. 1993. Effect of micellar solubilization on biodegradation rates of hydrocarbons. *Environ Sci Technol*, 27: 104~110
- 6 Bussotti F, Bottacci A, Grossoni P. 1997. Cytological and structural changes in *Pinus pinea* L. needles following the application of an anionic surfactant. *Plant Cell Environ*, 20: 513~520
- 7 Edwards DA, Richard GL, Zhongbao L. 1991. Solubilization of polycyclic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environ Sci Technol*, 25(1): 127~133
- 8 Edwards DA, Liu Z, Luthy RG. 1991. Surfactant-enhanced solubility of hydrophobic organic compounds in water and in soil-water systems. *Organic Substances in Sediment and Water*, II: 383~405
- 9 Edwards DA, Liu Z, Luthy RG. 1994. Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems. *J Environ Eng*, 120(1): 5~41
- 10 Erichson LE, Banks MK, Davis LC. 1994. Using vegetation to enhance *in situ* bioremediation. *Environ Progr*, 13(4): 226~230
- 11 Finkel M, Liedl R, Teutsch G. 1998. Modelling surfactant influenced PAH migration. *Phys Chem Earth*, 23(2): 245~250
- 12 Guha S, Jaffe PR. 1996. Biodegradation kinetics of phenanthrene partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. *Environ Sci Technol*, 30: 605~611
- 13 Guha S, Jaffe PR. 1996. Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. *Environ Sci Technol*, 30: 1382~1391
- 14 Helenius A, Simons K. 1975. Solubilization of membranes by detergents. *Bio-Chem Biophys Acta*, 415: 29~79
- 15 Holt MS, Mitchel GC, Watkinson RJ. 1992. The environmental chemistry, fate and effects of nonionic surfactants. In: Hutzinger O ed. *The Handbook of Environmental Chemistry*. Volume 3. Part F, 91~98&119~139
- 16 Horowitz M, Givelberg A. 1979. Toxic effects of surfactants applied to plant roots. *Pestic Sci*, 10: 547~557
- 17 Huang S-Z(黄士忠), Chen G-G(陈国光), Wang D-R(王德荣),

- et al.* 1994. Effect study of synthetic detergent (LAE) on the crops. *Agric Environ Proct* (农业环境保护), 13(2): 58~62 (in Chinese)
- 18 Ick TY, Mriganka MG, Chris DC. 1995. Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar-contaminated soils. *Environ Sci Technol*, 29(12): 3015~3021
 - 19 Inoue K, Kaneko R, Yoshida M. 1978. Adsorption of dodecylbenzene sulfonates by soil colloids and influence of soil colloids on their degradation. *Soil Sci Plant Nutr*, 24: 91~102
 - 20 Jackson A, Roy D, Breitenbeck G. 1994. Transport of a bacterial suspension through a soil matrix using water and an anionic surfactant. *Water Res*, 28: 943~949
 - 21 Jiang X(姜霞), Ou Z-Q(区自清), Ying P-F(应佩峰), *et al.* 2003. Effects of surfactants on degradation of phenanthrene by *Mycobacterium* spp. KR2. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 14(11): 2011~2014 (in Chinese)
 - 22 Jung G, Wild A. 1988. Electron microscopic studies of spruce needles in connection with the occurrence of novel forest decline. *J Phytopathol*, 122: 1~12
 - 23 Knaebel DB, Federle TW, Vestal JR. 1990. Mineralization of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) and linear alcohol ethoxylate (LAE) in 11 contrasting soils. *Environ Toxicol Chem*, 9: 981~988
 - 24 Knaebel DB, Federle TW, McAvoy DC. 1994. Effect of mineral and organic soil constituents on microbial mineralisation of organic compounds in a natural soil. *Appl Environ Microbiol*, 60: 4500~4508
 - 25 Laha S, Luthy RG. 1991. Inhibition of phenanthrene mineralization by nonionic surfactants in soil-water systems. *Environ Sci Technol*, 25: 1920~1930
 - 26 Laha S, Luthy RG. 1992. Effects of nonionic surfactants on the solubilization and mineralization of phenanthrene in soil-water systems. *Biotechnol Bioeng*, 40: 1367~1380
 - 27 Lantz S, Lin JE, Mueller JG. 1995. Effects of surfactants on fluranthrene mineralization by *Sphingomonas paucimobilis* Strain EPA 505. In: Hinchee RE, Brockman FJ and Vogel CM eds. *Microbial Processes for Bioremediation*. Columbus: Battelle Press. 7~14
 - 28 Law JP, Bloodworth ME, Runklers JR. 1966. Reactions of surfactants with montmorillonitic soils. *Soil Sci Soc Am Proc*, 30: 327~332
 - 29 Lee MD, Gregory GE, White DG. 1995. Surfactant - enhanced anaerobic bioremediation of a carbon tetrachloride DNAPL. In: Hinchee RE, Leeson A and Semprini L eds. *Bioremediation of chlorinated solvents*. Columbus: Battelle Press. 147~152
 - 30 Litz N, Doering HW, Thiele M. 1987. The behavior of linear alkylbenzene sulfonate in different soils: A comparison between field and laboratory studies. *Ecotoxicol Environ Saf*, 14: 103~116
 - 31 Luan S(栾升), Ni J-S(倪晋山). 1987. Effect of surfactant and Ca^{2+} on the rye root membrane (植物生理学报), 13(2): 168~173 (in Chinese)
 - 32 Luthy RG, Dzombak DA, Peters CA. 1994. Remediating tar-contaminated soil at manufactured gas plant sites. *Environ Sci Technol*, 28: 266~276
 - 33 Marchesi JR, Russell NJ, White GF. 1991. Effects of surfactant adsorption and biodegradability on the distribution of bacteria between sediments and water in a freshwater microcosm. *Appl Environ Microbiol*, 57: 2507~2513
 - 34 Mihelcic JR, Lueking DR, Mitzell RJ. 1993. Bioavailability of sorbed-and separate-phase chemicals. *Biodegradation*, 4: 141~153
 - 35 Morris PJ, Pritchard PH. 1993. Concepts in improving polychlorinated biphenyl bioavailability to bioremediation strategies. In: Hinchee RE, Keeson A, Semprini L and Ong SK eds. *Bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbon compounds*. Boca Raton: Lewis Publishers. 359~367
 - 36 Mürdemann H, Lund NC, Gudehus G. 1995. Assessment of a biological *in situ* remediation. In: Hinchee RE, Miller RN and Johnson PC eds. *In situ Aeration: Air Sparging, Bioventing, and Related Remediation Processes*. Columbus: Battelle Press. 237~247
 - 37 Nayyar SP, Sabatini DA, Harwell JA. 1994. Surfactant adsolubilization and modified admicellar sorption nonpolar, polar, and ionizable organic contaminants. *Environ Sci Technol*, 28: 1874~1881
 - 38 Neu RT. 1996. Significance of bacterial surface-active compounds in interaction of bacteria with interfaces. *Microbiol Rev*, 60: 151~166
 - 39 Oberbremer A, Muller-Hurtig R, Wagner H. 1990. Effect of the addition of microbial surfactants on hydrocarbon degradation in a soil population in a stirred reactor. *Appl Microbiol Biotechnol*, 32: 485~489
 - 40 Ou ZQ, Yediler A, He YW. 1996. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on soils. *Chemosphere*, 32(5): 827~839
 - 41 Ou Z-Q(区自清), Jia L-Q(贾良清), He Y-W(何耀武). 1995. Adsorption behavior and its mechanism of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) on soils. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 6(2): 206~211 (in Chinese)
 - 42 Painter HA, Mosey FE. 1992. The question of the anaerobic biodegradability of linear alkylbenzene sulfonates. London: Proceedings of the 3rd CESIO International Surfactants Congress and Exhibition. pp34~43
 - 43 Pestemer W, Günther P, Wick G. 1990. Einfluß von Tensiden auf Pflanzenwachstum und Schadstoffverfügbarkeit im Boden. Forschungsbericht 116 08 079. Umweltbundesamt, Berlin, Germany.
 - 44 Rahman MS, Payá-Pérez AB, Skejo-Andresen H. 1994. Surfactant solubilization of hydrophobic compounds in soil and water. *Environ Sci Poll Res*, 1(3): 131~139
 - 45 Rapaport RA, Eckhoff WS. 1990. Monitoring linear alkyl benzene sulfonate in the environment: 1973~1986. *Environ Toxicol Chem*, 9: 1245~1257
 - 46 Regan SL, Javasuriya N, Fabianowski W. 1989. Supramolecular surfactants: amphiphilic polymers designed to disrupt lipid membranes. *Biochem Biophys Res Commun*, 159: 566~571
 - 47 Roch F, Alexander M. 1995. Biodegradation of hydrophobic compounds in the presence of surfactants. *Environ Toxicol Chem*, 14: 1151~1158
 - 48 Rubio JA, González-Mazo E, Gómez-Parra A. 1996. Sorption of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) on marine sediment. *Mar Chem*, 54: 171~177
 - 49 Salaj J. 1982. The effect of low-temperature stress upon the chloroplast ultrastructure in *Picea abies* (L.) Karst. *Biologia (Bratislava)*, 37: 425~432
 - 50 Saumyen G, Peter RJ, Catherine AP. 1998. Bioavailability of mixtures of PAHs partitioned into the micellar phase of a nonionic surfactant. *Environ Sci Technol*, 32(15): 2317~2324
 - 51 Sikkema J, De Bont JAM, Poolman B. 1995. Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons. *Microbiol Rev*, 59: 201~222
 - 52 Swisher RD. 1987. Surfactant Biodegradation. Surfactant Science Series 18. New York: Marcel Dekker, Inc.
 - 53 Tibor C, Zoltán I, István N. 1991. Effect of non-ionic tensides on the growth of some soil bacteria. *Appl Microbiol Biotechnol*, 35: 115~118
 - 54 Tiehm A. 1994. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants. *Appl Environ Microbiol*, 60: 258~263
 - 55 Tsomides HJ, Hughes JB, Thomas JM. 1995. Effect of surfactant addition on phenanthrene biodegradation in sediments. *Environ Toxicol Chem*, 14: 953~959
 - 56 van Loosdrecht MCM, Lyklema J, Norde W. 1990. Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiol Rev*, 54: 75~87
 - 57 Volkerling F, Breure AM, van Andel JG. 1995. Influence of non-ionic surfactants on bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Appl Environ Microbiol*, 61: 1699~1705
 - 58 Weissenfels WD, Klewer HJ, Langhoff J. 1992. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. *Appl Microbiol Biotechnol*, 36: 689~696
 - 59 West CC, Harwell JH. 1992. Surfactants and subsurface remediation. *Environ Sci Technol*, 28: 231~237
 - 60 Zigterman GJWJ, Schotanus K, Ernster EBHW. 1989. Nonionic block polymer surfactants modulate the humoral immune response against *Streptococcus pneumoniae*-derived hexasaccharide-protein conjugate. *Infect Immun*, 57: 2712~2718

作者简介 姜霞, 女, 1974年生, 博士, 从事复合污染生态学方面的研究, 已发表论文数篇. E-mail: jiang-xia74@163.net