

LAS 对土壤环境理化性状和生物活性的影响

潘根兴, 韩永镜(南京农业大学农业资源与生态环境研究所, 南京 210095, E-mail: gspan2@jlonline.com)

摘要:以太湖地区黄泥土为例, 通过土壤物理性质测定、毒性物质吸附实验以及实验室微生物培养, 研究了不同浓度 LAS 对土壤环境理化性质和微生物活性的影响。表明 LAS 显著影响土壤溶液性质, 降低土壤环境对苯酚的吸附量, 但对重金属离子的吸附无明显效应; 土壤硝化作用和氨化作用对 LAS 十分敏感, 反硝化作用受到一定程度的促进; 土壤中细菌受到 LAS 的刺激, 而真菌受到抑制; 土壤呼吸活性在培养前期随 LAS 浓度表现增强, 但在 $> 5 \text{ mg/L}$ 浓度下, 一周后均表现出抑制。本研究表明, 土壤中存在对 LAS 耐受的微生物群落。土壤对 LAS 污染的环境效应与土壤类型和性质有关, 尚需进一步研究。

关键词: LAS; 表面活性剂; 土壤环境; 土壤微生物活性; 理化性质

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)01-05-0057

Effect of LAS on Physico-chemical Properties and Microorganism Activity in Soil Environment

Pan Genxing, Han Yongjing(Institute of Res., Eco. & Environ. for Agric., Nanjing Agric. University, Nanjing 210095, China E-mail: gspan2@jlonline.com)

Abstract: Using a well drained paddy soil and the derived soil under vegetables in the Taihu Lake region, China, experiments of soil capillary rise, colloid dispersion and adsorption of toxic organics and heavy metals by soil under various degrees of LAS addition were conducted. Also incubation experiments of microorganism activity in soil with added LAS in different concentrations were carried out in laboratory. LAS addition resulted in lower capillary rise of soil solution, higher dispersion of soil colloids and lower capacity of soil for organic pollutants but no significant influence on adsorption of heavy metal cations. The nitrification and amination in soil were very sensitive to LAS stress while denitrification turned to be stimulated. LAS addition gave stronger growth of soil bacteria while decreased growth of fungus. Meanwhile, soil respiration was stimulated in the first week of incubation and compressed afterwards by LAS at concentration over 5 mg/kg . It seemed that some species of microorganisms were tolerant of LAS in the studied soils.

Key words: LAS; soil physico-chemical property; soil bio-activity; trace organic pollutants; paddy soil

痕量有毒有机物对环境和生物健康的研究已日渐成为环境学的研究热点。农药和石油化工污染物对土壤环境的效应已有研究^[1,2]。表面活性剂是当前工业、农业和日常生活中广泛使用的有机物, 其对水系生物的影响研究^[3]已有报道。苏南土壤环境中存在 $2 \sim 5 \text{ mg/kg}$ 的合成表面活性剂(SAS)^[4], 其降解半衰期为 $10 \sim 17 \text{ d}$, 但其对土壤环境行为及生物效应的影响不甚了解。本文以直链烷基苯磺酸钠(linear alkyl-benzene sulfonates, LAS)为例, 探讨其对土壤环境性质和生物活性的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

太湖地区水稻土黄泥土亚表层和蔬菜地表层土, 采自江苏省吴县市木渎镇, 其基本性质见表 1。

1.2 实验方法

基金项目: 教育部优秀年轻教师基金和江苏省青年科技基金、教育部博士点专项研究基金联合资助项目

作者简介: 潘根兴(1959~), 男, 博士, 教授, 主要从事土壤环境研究。

收稿日期: 2000-03-10

表 1 供试土壤的基本性质

土壤	深度/cm	SOC	pH	CEC	< 0.01 mm 粘粒	活性氧化物/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
		/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$				Al_2O_3	Fe_2O_3
黄泥土	20 ~ 40	11.38	7.24	18.87	53.2	1.54	1.80
	40 ~ 60	4.85	7.20	17.25	53.8	1.93	4.46
蔬菜地土	0 ~ 20	17.43	6.46	33.35	53.2	1.55	2.04

1.2.1 对土壤物理性质的影响

(1)分散度实验^[5] 称取过 1 mm 筛的黄泥土风干样 8.55g(即相当于 0.18 mmol 交换性阳离子),使 Na^+ 饱和,继之用稀 NaCl 冲洗,然后加入 50 ml LAS 溶液,使其浓度系列为 0 ~ 130 mg/L,振荡 3 d 后静置 2 h,吸取土壤悬液 5 ml,在 375 nm 下比浊。

(2)临界聚凝浓度(CFC)实验^[6] 提取 < $2\mu\text{m}$ 粘粒样,用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节至 pH 6.0,并用 pH 6.0 的去离子水定容,然后悬浮液与不同浓度的 NaCl 溶液混合,另加一定量的 LAS 溶液,定容,使呈为 0 ~ 200 mg/L 的 LAS 浓度系列,使混合液中粘粒含量为 1 g/L。上下倒置 10 次,静置 3 h 后,于 600 nm 处测定其消光值 A ,未加电解质时的悬浮液消光值为 A_0 。 A/A_0 即为 CFC。

(3)毛细上升高度实验 配置浓度系列为 0 ~ 500 mg/L 的 LAS 溶液,用直径为 1 mm 的毛细管测定其在水体系的毛细上升高度,重复 8 次;制备 1:1 的黄泥土亚表层土悬液,振荡 4 h,抽滤收集土壤浸提液,其余步骤同上,测定土壤溶液毛细上升高度。

1.2.2 对土壤吸附有毒物质的影响

(1) Cu^{2+} 的吸附实验 称取 5 g 过 60 目的黄泥土下层(40 ~ 60 cm)土样,加入一定量的 CuSO_4 溶液,并加入不同量的 LAS 溶液,定容 100 ml,使水:土为 10:1,同时使 LAS 的浓度系列为 0 ~ 100 mg/L, Cu^{2+} 的水平分别为 5、50、100 mg/L。在 25℃ 下振荡 2 h,在 2000 r/min 的速度下离心 20 min,过滤后,用原子吸收法测定滤液中 Cu^{2+} 浓度。

(2)苯酚的吸附实验 土样同上,盛于振荡瓶中,加入一定浓度的苯酚和 LAS 标准液。定容 100 ml 后使 LAS 浓度系列为 0 ~ 100 mg/kg,

苯酚浓度为 20 mg/kg,同时使水土比 1:10,充分振荡后离心,吸取一定量的上清液,用 4-氨基安替比林比色法^[7]测定其中的苯酚含量。

1.2.3 对土壤微生物作用的影响

(1)硝化作用和氨化作用实验^[8] 在 150 ml 三角瓶中盛 30 ml 硝酸细菌培养基,灭菌后接种 1:10 蔬菜土亚表层土壤悬液 1 ml,并使 LAS 浓度系列为 0 ~ 150 mg/kg。在 28℃ 下培养 15 d,取出后过滤入三角瓶。用对氨基苯磺酸和 α -萘胺比色法测定滤液中的 NO_2^- ,以测得硝化作用强度;称取新鲜蔬菜土亚表层土样 20 g 放入 500 ml 灭菌三角瓶中,加入灭菌的 0.2% 蛋白胨 5 ml,再加入灭菌的氨化菌液体培养基 2 ml,并使 LAS 的浓度系列呈 0 ~ 50 mg/kg。用灭菌蒸馏水调节土壤水分达最大持水量的 50% ~ 60%,塞上棉塞,在 28℃ 恒温箱中培养 7 ~ 14 d。培养结束后,按土:水为 1:4 的量,加入 1 mol/L KCl 溶液,振荡 1 h,过滤后吸取一定量的滤液蒸馏定氮,测得氨化作用强度。

(2)反硝化作用实验^[8] 称取过 2 mm 筛的蔬菜土亚表层土壤 10 g,置于 150 ml 三角瓶中,加入一定 KNO_3 ,使 LAS 的浓度系列为 0 ~ 50 mg/kg。然后将三角瓶置于真空干燥器中,抽真空,灌入氮气,反复数次,并且在干燥器底部放置碱性没食子酸吸收残余的氧气,以美蓝指示剂为氧化还原指示剂。然后培养 3 d,用比色法测定样品中残余的 NO_3^- 。以不培养的样品作对照。

1.2.4 对土壤微生物区系和呼吸活性的影响^[8]

(1)微生物区系实验 取一定量的蔬菜土亚表层土壤,在其中加入一定量的 LAS 溶液,使土样 LAS 浓度系列为 0 ~ 100 mg/kg,然后在 28℃ 下培养 10 d 后用平板常规计数法计数,测

得微生物区系组成.

(2) 微生物呼吸实验 500g 同上土样,置于带塞的聚丙烯样品瓶中,使各瓶中 LAS 浓度呈 0 ~ 100 mg/kg 的系列,并分别置一盛有 0.2 mol/L NaOH 4ml 的吸收瓶中,加上内盖、外盖,用胶带纸封严.每隔一段时间更换吸收瓶,并将其中的吸收液倾洗入三角瓶中,加入 1.5 mol/L 的 BaCl₂ 溶液 2 ~ 3 ml 和酚酞指示剂 3 ~ 4 滴,用 0.2 mol·L⁻¹ 的 HCl 滴定.用盛有与土壤同量的石英砂作空白.

2 结果与讨论

2.1 LAS 对土壤物理和化学性质的影响

(1) LAS 对水体系毛细上升能力的影响 LAS 是一种表面活性剂,它的化学作用首先表现在它对水体系表面性质的影响.这种不利影响常表现在对水生生物的影响.一般认为水体表面张力降至 5.0×10^{-4} N/L 以下时,会影响鱼鳃的呼吸,鱼类不能生存^[9].图 1 示明在所选的 LAS 浓度处理范围内,LAS 能显著降低水溶

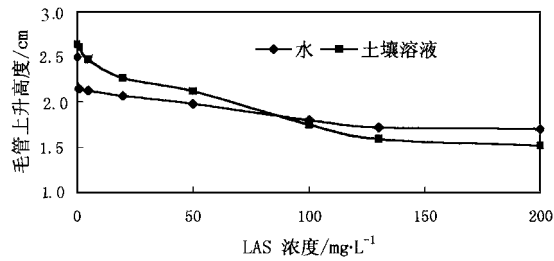


图 1 LAS 对土壤溶液毛细上升高度的影响

液的表面性质.在 1 ~ 5 mg/L 的范围,LAS 浓度的升高显著降低了水体系的毛细上升高度,加入 LAS 达 1 ~ 5 mg/L 时,相对减低 11.89%.而在土壤溶液体系中,其影响比水中平缓,当 LAS 达 10 mg/kg 时出现毛管上升高度的显著降低,而直至 50 mg/kg 时产生极显著降低,这可能与土壤体系中复杂的化学成分和土壤溶液的缓冲性能有关.

(2) LAS 对土壤胶体的分散作用 图 2 显示,在低浓度下,随着 LAS 浓度增加而土壤胶体相对分散度急剧增加,至 50 mg/L 左右对分

散度的影响最大,LAS 浓度进一步升高对浑浊度的影响甚微.低浓度 LAS 对土壤胶体的分散作用可能与其疏水基团(活性烷基链)的排斥作用.烷基链之间因疏水作用和强烈的范德华力而使胶体间相互排斥^[10],以及烷基链的线性结构造成的空间位阻作用(spatial sterohidrance)有关^[11].另外,LAS 被粘粒正电荷点位吸附后,表面静负电荷增加,尤其是在 LAS 形成双胶束结构后^[11],土壤粘粒间的静电排斥作用进一步增强.但由于 LAS 在本质上是一种有机盐离子,随着 LAS 浓度增加至 50 mg/L 后,电解质效应逐渐占主导地位,絮凝作用增强,故高浓度下 LAS 可使土壤分散度反而有所降低.

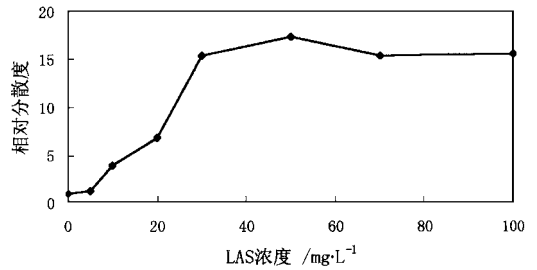


图 2 LAS 对土壤胶体分散度的影响

图 3 所示的 LAS 对土壤胶体临界絮凝浓度的影响表明,随着 LAS 浓度的增加,土壤颗粒的临界絮凝浓度急剧升高.这佐证了上述低浓度 LAS 促进土壤粘粒的分散的结果. Piccolo^[12]也有类似的报道,但某些研究认为 SAS 和腐殖酸的共同效应可提高水稳性团聚体的稳定性^[5],而且土壤环境中的 LAS 可促进水分的渗透能力和土壤的通透能力.说明 LAS 对土壤颗粒的絮凝影响与土壤性质有关.

(3) LAS 对土壤吸附环境毒物的影响 从图 4 可见,加入 LAS 对土壤吸附苯酚的影响并不十分明显.在 LAS 的 0 ~ 30 mg/L 浓度范围内,随着浓度增大,苯酚的吸附量下降.因此,土壤中 LAS 的污染对极性有机分子的吸附有阻抑作用,可能降低土壤对极性有机毒物的环境容量.但当 LAS 的浓度大于一定值后,土壤的苯酚吸附量基本保持不变.其原因可能是 LAS 在土壤上形成双胶束结构^[11]后,土壤胶体的最

外层是亲水性的苯磺酸基团,土壤胶体亲水性加强,减缓了这种效应。

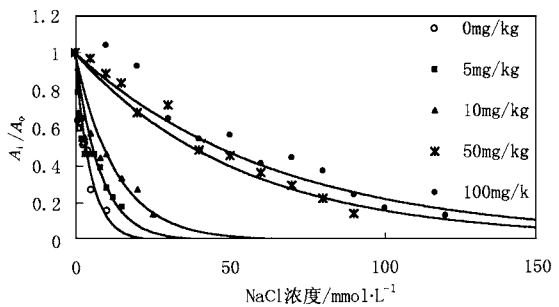


图 3 LAS 对土壤胶体临界絮凝浓度的影响

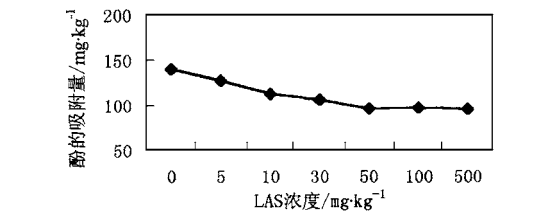


图 4 LAS 对土壤吸附苯酚的影响

LAS 对土壤吸附 Cu^{2+} 影响的实验结果示于图 5。15 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 等 3 个浓度 LAS 处理并未引起土壤对 Cu^{2+} 的吸附量变化,故 LAS 对土壤吸附无机重金属离子无明显的效应。

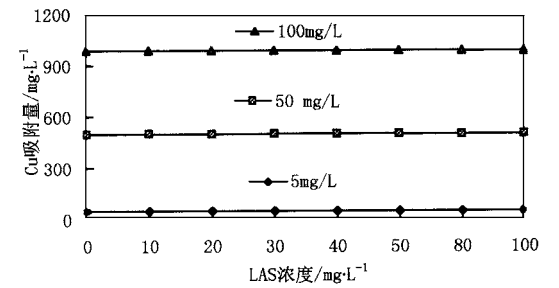


图 5 LAS 对土壤吸附 Cu^{2+} 的影响

2.2 LAS 对土壤生物系统活性的影响

(1) LAS 对土壤硝化作用和氨化作用的影响 从图 6 可见,土壤硝化作用和氨化作用对 LAS 的反应相当敏感。LAS 处理显著降低了土壤的硝化作用活性,但从 5 mg/kg 以后对硝化强度并不持续增强。相反,LAS 对土壤的氨化

作用有持续的抑制作用。这显示土壤硝化细菌和氨化细菌对 LAS 的耐性不同。本结果说明供试土壤中低浓度(5 mg/kg)的 LAS 可能会大幅度抑制土壤生物化学活性。这与 Tu 等关于 10 mg/kg 的水平下 8 种除草剂对土壤硝化作用的轻微影响^[2]以及 Martinez Tokedo 等关于有机磷农药溴丙磷在 10 ~ 300 mg/kg 对土壤硝化过程有一定的抑制作用^[14]相比,说明土壤中硝化和氨化细菌对 LAS 极其敏感。

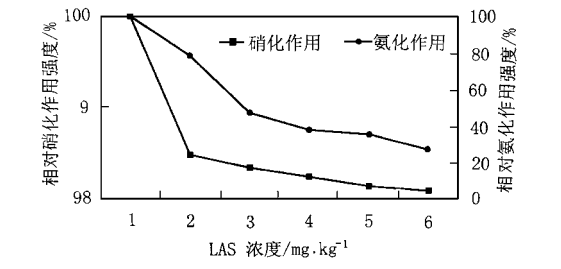


图 6 LAS 对土壤硝化作用和氨化作用的影响

(2) LAS 对土壤反硝化作用的影响 有资料表明,随着 LAS 浓度的增加,土壤 Eh 降低,致使水田土壤处于不利的氧化还原状态^[11],从而使土壤厌氧过程加剧,促进了土壤反硝化过程。图 7 显示,随着 LAS 浓度的增加,土壤反硝化作用强度有增强的趋势,浓度高达 30 mg/kg 时才变得显著。所以,LAS 对土壤反硝化细菌的影响并不强烈。

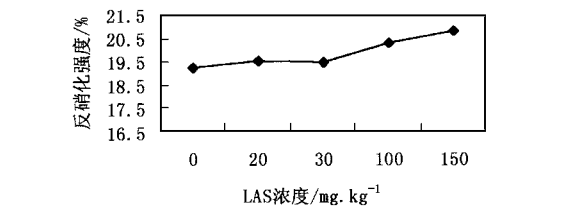


图 7 LAS 对土壤反硝化作用的影响

(3) LAS 对土壤微生物区系和数量的影响 从表 2 可见,LAS 的加入对土壤微生物区系产生了明显影响,在 0 ~ 100 mg/kg 范围内,其对细菌的生长表现为刺激作用,对真菌有一定的抑制作用,而对放线菌无明显影响。这表明土壤中存在能够耐受高浓度 LAS 或能将其作为

碳源或能源的细菌种群^[2]. Martimez Tokedo 等对溴丙磷的研究结果表明,在 10 ~ 300 mg/ kg 范围内,细菌生长受到显著促进;而在 100 ~ 300 mg/ kg 范围内,真菌数量起初降低,然后又可恢复到对照水平^[13].而供试土壤中真菌生长在 10 mg/ kg 时就受到 LAS 的抑制.

表 2 LAS 对土壤微生物区系及数量的影响

LAS 浓度 / mg·kg ⁻¹	细菌 × 10 ¹⁰	真菌 × 10 ⁵	放线菌 × 10 ⁴
0	1.55	1.49	1.91
5	1.88	1.56	1.86
10	1.79	1.16	2.16
30	1.91	0.83	1.93
50	2.33	0.59	2.05
100	3.51	0.63	1.75

(4) LAS 对土壤呼吸的影响 不同浓度的 LAS 处理对土壤的呼吸强度的影响示于图 8. 各不同浓度的 LAS 处理在一周内均表现为对土壤呼吸的刺激作用,且随 LAS 的浓度增大而增强.这可能与 LAS 刺激了某些微生物种群的生长有关.但在培养期超过 1 周以后,除了 5 mg/ kg 的低浓度处理外,其余各处理呼吸强度均小于对照.说明高浓度的 LAS 最终抑制了土壤微生物的活性.这与某些对农药的研究结果^[2,13]有不同之处.

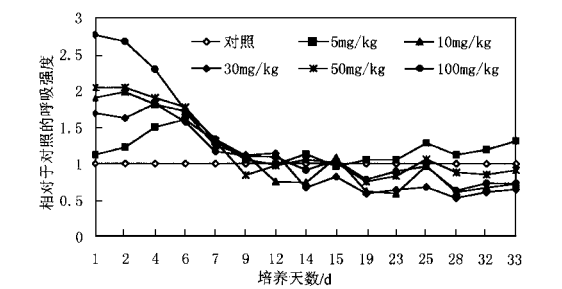


图 8 LAS 对土壤呼吸的影响

3 结论

LAS 降低土壤溶液毛管上升高度,在低浓度促进土壤分散,而高浓度下表现为电解质效应;对供试黄泥土而言,LAS 影响土壤环境对极性有毒有机物的吸附容量,但对重金属吸附无明显效应;LAS 对土壤生物的影响十分强

烈,土壤硝化作用和氨化作用对 LAS 胁迫十分敏感.LAS 对细菌表现为刺激作用,而对真菌为抑制作用,LAS 对土壤呼吸作用的效应与农药等有机污染物的影响不同.尽管土壤中可能存在对 LAS 耐受的微生物群落,但 LAS 对土壤环境的效应与其他有机污染物不同,这尚需进一步研究.

参考文献:

1 宋玉芳,常士俊,李利等.污灌土壤中多环芳烃积累与动态变化研究.应用生态学报,1997,8(1):93~98.

2 Tu M V. Effect of some herbicides on activities of microorganisms and enzymes in soil. J. Environ. Sci. Health, 1992, 27(6):695~709.

3 谭渝云.¹⁴C 标记直链烷基苯磺酸钠在鱼体中的积累、分布和释放.中国环境科学,1991,11(2):125~130.

4 韩永镜,潘根兴.土壤环境中阴离子表面活性剂的分布.环境科学,1999,20(5):63~66.

5 Curtin D. Clay dispersion in relation to sodicity, electrolyte concentration, and mechanical effects. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, 58:955~962.

6 Gu B, Doner H E. Dispersion and aggregation of soils as influenced by organic and inorganic polymers. Soil Sci. Soc. Am. J., 1993, 57:709~716.

7 《环境污染分析方法》科研协作组.环境污染分析方法.北京:科学出版社,1987.190~194.

8 李卓棣,喻子牛,何绍红.农业微生物实验技术.北京:中国农业出版社,1996.124~127.

9 上海第一医学院.环境卫生学.北京:人民出版社,1981.122~128.

10 Lee J F, Mortland M M. Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethylammonium montmorillonites having different charge densities. Clay & Clay Minerals, 1990, 38:113~120.

11 Xu S, Boyd S A. Cation surfactants sorption to a vermicultic subsoil via hydrophobic bonding. Environ. Sci. & Tech. 1995, 29:312~320.

12 Piccolo A, Mbagwu J S C. Humic substances and surfactants effects on the stability of two tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, 58:950~955.

13 Martimez Tokedo M V. Effects of organophosphorus insecticides, profenofos on agricultural soil microflora. Chemosphere, 1992, 24:71~80.

14 McAvoy D C, Eckhoff W S, Rapaport R A et al. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment. Toxic. Chem., 1993, 12:977~987.