

LAS 在滇池典型入湖河口缺氧水体中的生物降解

王智^{1,2}, 涂新海^{1,2}, 肖邦定^{1*}, 吴幸强^{1,2}, 刘旻^{1,2}, 陈旭东¹

(1. 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:利用“河水衰减法”研究了不同培养条件下阴离子表面活性剂 LAS 在滇池典型入湖河口(海河口)缺氧水体中的生物降解及其动力学,探讨了温度、pH 值、LAS 的初始浓度、添加营养盐(NH_4Cl 或 NaH_2PO_4)以及曝气等因素对 LAS 生物降解的影响。结果表明,在河口水体中的不同条件下,试验 26 d 后 LAS 的生物降解率都达 95% 以上,且降解服从二级动力学模型。温度、LAS 的初始浓度、添加营养盐以及曝气均对 LAS 的降解有一定的影响。当水温从 10℃ 增至 25℃ 时,其降解速率 p 从 0.21 d^{-1} 增至 0.90 d^{-1} ;在连续曝气时,LAS 的降解速率也由缺氧状态的 0.72 d^{-1} 提高至 1.97 d^{-1} ;LAS 的初始浓度增大,其降解速率减小;添加 NaH_2PO_4 能明显地促进 LAS 的降解,但是 NH_4Cl 对其降解产生抑制;不同 pH 值(7.05 ~ 9.44)对其降解影响不明显。

关键词: LAS; 缺氧; 生物降解; 河口; 滇池

中图分类号: X52; X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2189-06

Biodegradation of LAS in the Anaerobic Water of a Representative Inlet of Lake Dianchi

WANG Zhi^{1,2}, TU Xin-hai^{1,2}, XIAO Bang-ding¹, WU Xing-qiang^{1,2}, LIU Min^{1,2}, CHEN Xu-dong¹

(1. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Biodegradation and degradation kinetics of anion-surfactant (LAS) in the anaerobic water of a representative inlet (Haihe River) of Lake Dianchi under different incubation conditions were studied by the ‘river die-away’ test method. The influences of temperature, pH, initial concentration of LAS, aeration condition and added nutrients (NH_4Cl or NaH_2PO_4) on the biodegradation of LAS in the water were investigated. The results demonstrate that LAS can be biodegraded by microorganisms in the water and that the percentage of degradation of LAS was more than 95% after 26 d. The biodegradation of LAS fit the second kinetic model. Incubation temperature, initial concentration of LAS, aeration and added nutrients (NH_4Cl or NaH_2PO_4) can all affect the biodegradation of LAS. When the incubation temperature increased from 10℃ to 25℃, the biodegradation rate (p) of LAS increased from 0.21 d^{-1} to 0.90 d^{-1} . The LAS degradation rate increased from 0.72 d^{-1} under anaerobic condition to 1.97 d^{-1} under continuous aeration condition. The increased initial concentrations of LAS lead to decrease of the biodegradation rate. NaH_2PO_4 accelerated the degradation of LAS but added NH_4Cl instead inhibited degradation. In our experiment, pH value (7.05-9.44) had little influence on the biodegradation of LAS.

Key words: LAS; anaerobic; biodegradation; inlet; lake Dianchi

表面活性剂是一类品种多样、用途广泛的精细化工产品,在人们的生产生活等很多领域中都有着不可替代的作用。经过 50 多年的发展,特别是改革开放后 20 多年的发展,我国表面活性剂工业发展迅速。2002 年,我国表面活性剂的产量为 157.2 万 $\text{t}^{[1]}$,到 2005 年其产量达到 301.8 万 $\text{t}^{[2]}$,其中直链烷基苯磺酸钠(linear alkylbenzene sulfonates, LAS)是最主要的一类阴离子表面活性剂。表面活性剂在造福人类的同时,也带来了一系列的环境问题,我国环境标准中将表面活性剂列为第二类污染物质。表面活性剂进入自然水体,会造成水体起泡、产生毒性,且会降低水中的复氧速率和充氧程度,使水质变坏,影响水生生物的生存,使水体自净受阻。它还能乳化水体中其他的污染物质,增大污染物质的浓度,阻碍其它污染物质的降解,造成间接污染。此外,表面活性剂具

有抑制和杀死微生物的作用,因此有关表面活性剂的降解愈来愈受到人们的重视^[3~9]。

近些年来,滇池污染严重,国家的一些重大课题也在围绕滇池污染的防治工作展开,流入滇池的一些主要河道自然成了环境工作者们主要关注的对象。海河为穿过昆明市郊后流入滇池的一条典型的河道,昆明市一部分生活及工业污水通过此河道流入滇池,河水发黑,常年散发着难闻的臭味。海河水体中含有许多有毒化合物,其中含有大量的 LAS,经测定其含量为 $0.8 \sim 2.9\text{ mg/L}$ 。有关 LAS 的生物降解,各国学者作了大量的研究,它们主要集中在:

收稿日期: 2007-08-15; 修订日期: 2007-10-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2005AA60101005); 中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-426)

作者简介: 王智(1983 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制, E-mail: wazh519@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: bdxiao@ihb.ac.cn

① LAS 的结构与生物降解性的关系^[10,11]; ②利用驯化培养的高效菌株来降解废水中高浓度的 LAS^[12~14]; ③ LAS 在水处理系统中的生物降解^[15~17]. 除了 Quiroga 等^[18,19]对海水和河水中 LAS 的生物降解进行过动力学研究之外, 很少有人研究自然水体中 LAS 在不同条件下的生物降解. 本研究以海河入滇池河口缺氧水体为主要对象, 分析了 LAS 在此缺氧水体中不同环境条件下的生物降解及其动力学, 并探讨了不同环境因素对其降解的影响, 旨在了解 LAS 在滇池典型入湖河口中的生物降解规律, 从而为控制 LAS 的排放和治理黑臭河道中的 LAS 提供科学指导.

1 生物降解动力模型

Quiroga 等^[18]提出表面活性剂的降解模型为二级动力学模型, 并以海水为对象在室内进行了模拟实验验证, Perales 等^[19]也运用此二级动力学模型研究了河水中 LAS 的生物降解. 该二级动力学模型为:

$$-\frac{dS}{dt} = K_2 \cdot S^2 + K_1 \cdot S + K_0 \tag{1}$$

解(1)式, 得到表面活性剂浓度 S 与时间 t 的关系方程为:

$$S = \frac{h(S_0 - q) - q(S_0 - h)\exp(pt)}{(S_0 - q) - (S_0 - h)\exp(pt)} \tag{2}$$

其中:

$$p = \sqrt{K_1^2 - 4K_2K_0}; \quad q = \frac{(-K_1 + p)}{2K_2}$$
$$h = \frac{(-K_1 - p)}{2K_2}$$

式中, K_2 为 S^2 的系数, K_1 为 S 的系数, K_0 为常数, t 为降解时间(d), S 为表面活性剂在时间 t 时的浓度(mg/L), S_0 为表面活性剂的初始浓度(mg/L), p 为降解作用发生后微生物对表面活性剂的降解速率(d^{-1}), q 为微生物不能利用的表面活性剂的浓度(mg/L), h 为培养介质中微生物能利用的最大表面活性剂浓度(mg/L).

2 材料与方法

2.1 主要试剂及仪器

阴离子表面活性剂直链烷基苯磺酸钠(LAS)(国药集团, 分析纯), 氯化铵(国药集团, 分析纯), 磷酸二氢钠(国药集团, 分析纯), 高纯氮气($\geq 99.99\%$), 三氯甲烷(上海试剂六厂, 分析纯), 亚甲基蓝(分析纯).

752N 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), SPX 型智能生化培养箱(宁波东南仪器有限公司).

2.2 实验方法

本生物降解实验采用“河水衰减法”, 许多学者^[3,18~21]在研究有机物的生物降解时都采用此方法, 该方法是在采集的水体中加入待降解的受试物质, 控制不同的实验条件静置培养, 并定期测定受试物质浓度, 以探讨该受试物质在自然水体中的生物降解规律. 实验水样取自海河入滇池河口水体的表层(0~30 cm)和底层(泥面以上 0~30 cm)混合水样, 采样时间为 2007-05-05, 采集时水体主要理化特征为: 水温 19.6℃, pH = 8.22, DO = 0.2 mg/L, $NH_4^+ - N$ = 15.13 mg/L, TN = 18.19 mg/L, $PO_4^{3-} - P$ = 0.68 mg/L, TP = 2.18 mg/L, LAS = 2.4 mg/L.

将水样充分混合均匀, 过浮游植物网除去水体中少量的藻类及其它大颗粒悬浮杂质, 滤液分装于 1 L 细口玻璃瓶中, 每个瓶中加入 0.8 L 水样, 之后添加不同剂量 LAS 及改变其它条件. 实验中, 为了更好地模拟实际情况, 防止水样充入氧气, 将试验组分配制后于液面下方连续充入高纯氮气 5 min(N_2 的出口压力为 0.65 MPa)后, 迅速加盖密封, 置于生化培养箱中于不同温度下避光培养. 以后在取样时打开瓶盖后, 迅速在瓶口下方液面上方连续吹入氮气以防止氧气进入.

在海河河口水体中, 全年温度变化范围一般在 9~25℃, pH 变化范围一般为 7~9, 水体常年处在缺氧状态, 且 $NH_4^+ - N$ 和 $PO_4^{3-} - P$ 含量比较高, 因此试验设计了 3 个培养温度 10、20 和 25℃, 3 个 pH 值 7.05、8.22 和 9.44, 并且添加足量的 $NH_4^+ - N$ 和 $PO_4^{3-} - P$ 模拟不同的环境条件. 为了考察不同的初始浓度及增大溶氧(曝气)等对 LAS 在河口水体中生物降解的影响, 特设计了 3 个初始浓度 4.70、7.99 和 13.41 mg/L 以及 1 个曝气组. 实验中 LAS 生物降解实验的培养条件详见表 1. 实验中选择主要培养温度 20℃, pH = 8.22, 主要是因为采集水样时, 水温 19.6℃, pH = 8.22, 这样使模拟实验更接近实际.

空白实验: 同表 1 序号 2 试验, 在其中加入 2.5 g NaN_3 以抑制微生物活性.

实验开始后每 1~2 d 测定 LAS 的含量, 直至降解趋于完全. 实验数据采用 Excel 和 OriginPro7.5 统计软件进行处理. LAS 的测定采用亚甲基蓝分光光度法(GB 7497-87)^[22].

表 1 LAS 生物降解实验的培养条件

Table 1 Different cultivation conditions for the biodegradation of LAS							
不同培养条件	序号	表面活性剂初始 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	培养温度 / $^{\circ}\text{C}$	初始 pH 值	添加 NH_4Cl 的 浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	添加 NaH_2PO_4 的 浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	溶氧状态 ¹⁾
不同温度	1	7.99	10	8.22	0	0	缺
	2	7.99	20	8.22	0	0	缺
	3	7.99	25	8.22	0	0	缺
不同 pH 值	4	7.99	20	7.05	0	0	缺
	5	7.99	20	8.22	0	0	缺
	6	7.99	20	9.44	0	0	缺
不同初始浓度	7	4.70	20	8.22	0	0	缺
	8	7.99	20	8.22	0	0	缺
	9	13.41	20	8.22	0	0	缺
添加不同营养物质	10	7.99	20	8.22	0	0	缺
	11	7.99	20	8.22	1	0	缺
	12	7.99	20	8.22	0	1	缺
曝气改变溶氧状态	13	7.99	20	8.22	0	0	缺
	14	7.99	20	8.22	0	0	好

1) “缺”表示水体中溶解氧为 0.1~0.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,“好”表示水体中溶解氧为 5.0~6.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,下同

3 结果与讨论

3.1 不同实验条件下 LAS 降解动力学参数拟合

由实验数据,根据上文提到的二级动力学模型方程(2)进行曲线拟合,其曲线拟合参数及降解半衰

期如表 2.从中可以看出,在实验的各种不同培养条件下,LAS 的降解符合二级动力学模型方程(2),其拟合相关系数 r^2 为 0.931~0.999.

3.2 不同实验因素对 LAS 降解的影响

3.2.1 温度对降解的影响

表 2 LAS 生物降解半衰期及非线性拟合参数

Table 2 Parameters of fitted nonlinear curve and half-life of biodegradation of LAS							
不同培养条件	序号	条件	p/d^{-1}	$q/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$h/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	r^2	$t_{1/2}/\text{d}$
不同温度	1	10 $^{\circ}\text{C}$	0.21	-0.38	8.34	0.984	15.1
	2	20 $^{\circ}\text{C}$	0.72	0.40	8.35	0.976	4.5
	3	25 $^{\circ}\text{C}$	0.90	0.32	8.35	0.995	3.6
不同 pH	4	7.05	0.76	0.40	8.35	0.931	4.3
	5	8.22	0.72	-0.18	8.35	0.976	4.5
	6	9.44	0.69	0.17	8.40	0.992	4.4
不同初始浓度	7	4.70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.52	0.17	4.73	0.998	3.2
	8	7.99 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.72	0.40	8.35	0.976	4.5
	9	13.41 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.50	0.72	14.89	0.965	4.9
添加不同营养物质	10	未添加	0.72	0.40	8.35	0.976	4.5
	11	NH_4Cl	0.66	-0.09	8.09	0.985	6.7
	12	NaH_2PO_4	1.52	0.13	8.02	0.984	3.7
曝气改变溶氧状态	13	缺	0.72	0.40	8.35	0.976	4.5
	14	好	1.96	0.09	8.07	0.999	2.4

图 1 为 LAS 在 10、20 和 25 $^{\circ}\text{C}$ 下降解的散点图及拟合曲线.从中可以看出,当加入 NaN_3 将微生物活性抑制后,LAS 在实验时间内几乎不降解,因此可以说明在实验过程中只有微生物降解作用.由图 1 还可以看出,LAS 的降解并没有表现出比较明显的启动滞后期,因此可以认为:在海河口的缺氧水体中,存在着大量的能够降解 LAS 的微生物,这主要是因

为该水体常年被 LAS 污染,因而为驯化培养能降解 LAS 的微生物创造了条件.由图 1 可知,温度对 LAS 的降解影响很大,温度越高,其降解速率 p 越快,其降解半衰期 $t_{1/2}$ 也越短.由表 2 的拟合参数可知,在 10、20、25 $^{\circ}\text{C}$ 时, p 分别为 0.21、0.72 和 0.90 d^{-1} , $t_{1/2}$ 分别为 15.1、4.5 和 3.6 d.还可以看出,在温度由 10 $^{\circ}\text{C}$ 增至 20 $^{\circ}\text{C}$ 时, p 和 $t_{1/2}$ 的变化幅度(分别为 0.51

d^{-1} 、10.6 d) 是 20~25℃ 的 p 和 $t_{1/2}$ 变化幅度(分别为 0.18 d^{-1} 、0.9 d) 的 2.8 倍和 11.8 倍, 这说明在该缺氧水体中, 温度低于 20℃ 时, LAS 的降解对温度较为敏感.

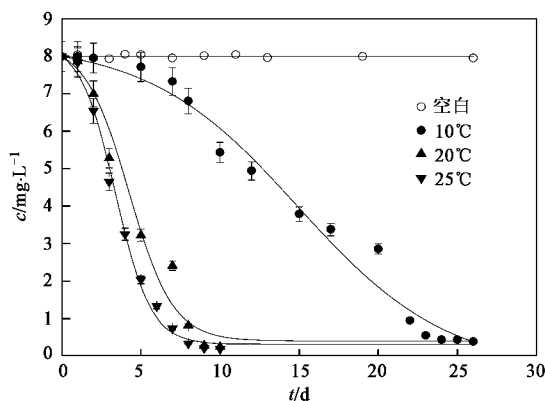


图1 不同温度下 LAS 降解散点图及拟合曲线

Fig.1 Degradation of LAS and the fitted curves at different temperatures

3.2.2 水体不同 pH 值对 LAS 降解的影响

一般来说, pH 值对水体微生物的活性有着直接影响. 在 20℃ 时, 不同 pH 值下 LAS 的降解散点图及拟合曲线如图 2 所示, 其中 pH = 8.22 为采样时海河河口水体的 pH 值. 由图 2 可知, 实验中的 3 个 pH 值对 LAS 降解的影响作用不十分显著, 运用单边方差分析, 不同 pH 值下的 3 组数据在 95% 的置信水平上差异不显著 ($p = 0.986$). 由表 2 可知, 在 pH 值为 7.05、8.22 和 9.44 时, p 值分别为 0.76、0.72 和 0.69 d^{-1} , $t_{1/2}$ 分别为 4.3、4.5 和 4.4 d. 从中可以看出, 在海河缺氧水体中, pH 偏中性时, 稍有利于 LAS 的降解, 但是 pH 值(海河河口水体 pH 一般为 7~9)对 LAS 降解的影响并不十分明显.

3.2.3 LAS 的不同初始浓度对降解的影响

一般来说, 污染物本身也对微生物有一定的毒性, 并且这种毒性随着污染物浓度的增加而加大^[23]. Swisher^[3] 的研究表明, 当 LAS 的浓度 > 10 mg/L 时, 其降解受到明显的抑制. 笔者的调查发现, 在黑臭河道中, LAS 的浓度一般为几个 mg/L, 因此设计了 4.70、7.99 和 13.41 mg/L 3 个不同的初始浓度. 图 3 为 20℃ 时, LAS 在 3 种不同初始浓度下降解散点图及拟合曲线. 结合表 2 可知, 降解速率 p 及降解半衰期 $t_{1/2}$ 也存在着差别, 在实验设置的浓度范围内, 初始浓度越大, 降解速率越小, 降解半衰期也越长. 例如当初始浓度由 4.70 mg/L 增至 13.41 mg/L 时, 其降解速率由 1.52 d^{-1} 降至 0.50 d^{-1} , 降解半衰期也由 3.2 d 增至 4.9 d. 还可以看出, 当初始浓度由

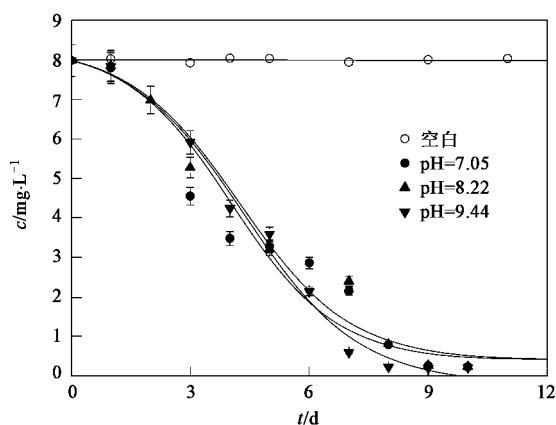


图2 不同 pH 值下 LAS 降解散点图及拟合曲线

Fig.2 Degradation of LAS and the fitted curves at different pH values

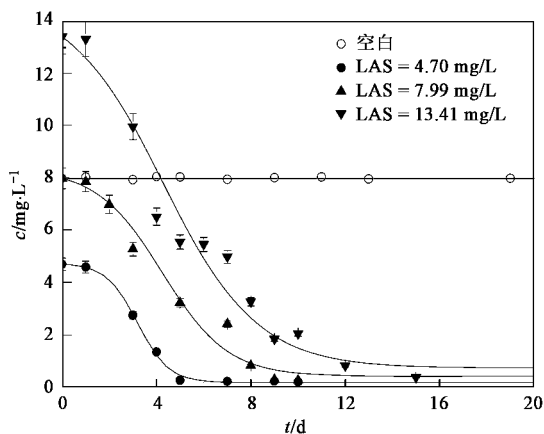


图3 不同初始浓度 LAS 降解散点图及拟合曲线

Fig.3 Degradation of LAS and the fitted curves at different initial concentrations

4.70 mg/L 增至 7.99 mg/L 时, 其降解速率 p 从 1.52 d^{-1} 降至 0.72 d^{-1} , 半衰期 $t_{1/2}$ 从 3.2 d 增至 4.5 d, 其变化幅度较初始浓度由 7.99 mg/L 增至 13.41 mg/L 时要大 (p 从 0.72 d^{-1} 降至 0.50 d^{-1} , $t_{1/2}$ 从 4.5 d 增至 4.9 d), 这说明在本实验所用的海河缺氧水体中, LAS 的初始浓度 < 7.99 mg/L 时, 其浓度的改变对其降解速率 p 值的影响比较明显. Perales 等^[19] 的研究也表明, 当 LAS 的初始浓度从 5 mg/L 增至 20 mg/L 时, 其在河水中的降解速率 p 呈现减小的趋势. 当初始浓度从 5 mg/L 增至 10 mg/L 时, 其降解速率 p 值从 1.30 d^{-1} 降到 1.09 d^{-1} , 变化较明显; 而当初始浓度从 10 mg/L 增至 20 mg/L 时, 其降解速率 p 值从 1.09 d^{-1} 降至 1.07 d^{-1} , 变化并不明显. 本实验的研究结果与 Perales 等的研究结果相一致.

3.2.4 模拟水体中添加营养盐对降解的影响

在本实验中, 探讨了培养温度为 20℃ 时, 在模拟水体中添加营养盐对 LAS 降解的影响. 图 4 为添

加氯化铵或磷酸二氢钠的情况下 LAS 的降解散点图及拟合曲线.从中可知,当实验水体中添加足量的氯化铵(1 g/L)时,LAS 的降解受到抑制,降解率达 50%时需要 6.7 d,较未添加营养盐的 4.5 d 要长.这可能是由于大量的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 对水体中能生长代谢 LAS 的微生物有一定的抑制作用,从而使 LAS 降解变缓.而添加足量的磷酸二氢钠(1 g/L)能明显地促进 LAS 的降解,其降解速率 p 由对照的 0.72 d^{-1} 增至 1.52 d^{-1} ,虽然添加磷酸二氢钠能促进水体中 LAS 的自然生物降解,但由于磷是造成湖泊富营养化的主要生源要素,属于需要优先控制的营养物质,因此用添加磷等营养物质的方法促进 LAS 的降解并不可取,但是另一方面,还可以将富含 LAS 的废水与含磷丰富的污水混合处理,从而促进 LAS 的去除.

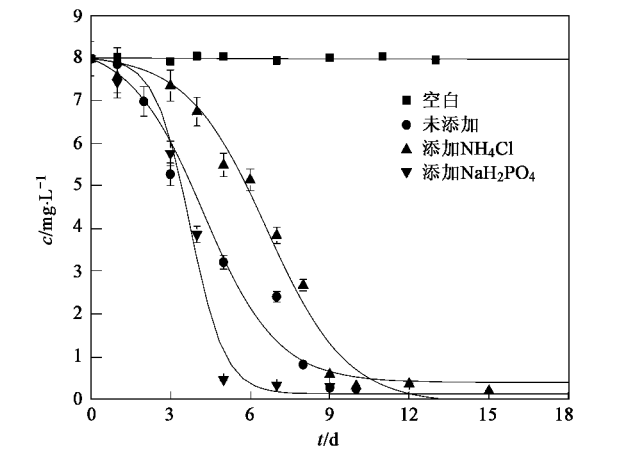


图4 外加不同营养盐下 LAS 降解散点图及拟合曲线
Fig.4 Degradation of LAS and the fitted curves with different nutrients added

3.2.5 曝气对降解的影响

曝气主要是向水体中鼓入空气而增加缺氧水体中的溶解氧(DO).目前,对黑臭缺氧水体治理措施中普遍采用曝气方法,使水体由缺氧状态变为好氧状态,从而加速水体中有机物的降解.本实验中,在 20℃时,通过连续曝气的方式来改变缺氧水体中的溶解氧状态(曝气和未曝气组分 DO 分别为 5.0~6.0、0.1~0.3 mg/L),进而探讨曝气对 LAS 在此缺氧水体中降解的影响.图 5 为曝气条件下 LAS 的降解散点图及拟合曲线.从中可以看出,曝气能显著加速 LAS 的生物降解,与未曝气条件相比较,曝气条件下 LAS 的降解速率 p 由未曝气条件的 0.72 d^{-1} 增至 1.96 d^{-1} ,半衰期 $t_{1/2}$ 也由 4.5 d 减少为 2.4 d.这说明水体中 DO 的增加,有利于水体中 LAS 的降解,这与文献[24]报道的 LAS 在好氧和厌氧条件下降解差异

很大的结论是一致的.因此,在对 LAS 的实际处理中,利用曝气增加水体中 DO 的方法是比较有效的.

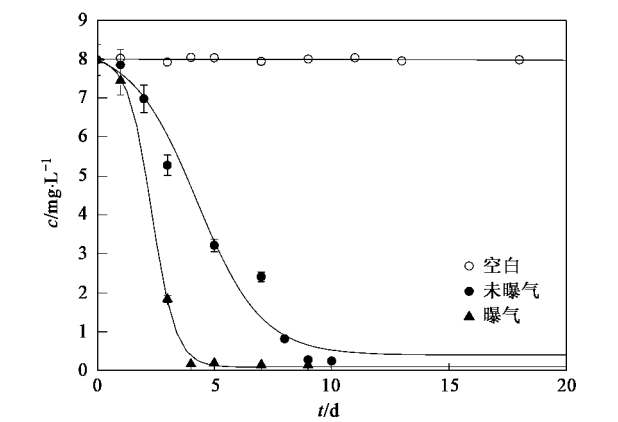


图5 曝气条件下 LAS 的降解散点图及拟合曲线
Fig.5 Degradation of LAS and their fitted curves under aerated condition

4 结论

(1) 在滇池典型河口(海河)入湖黑臭缺氧水体中,LAS 都能自然生物降解,在不同的环境因素下,降解实验 26 d 后 LAS 的生物降解率都达 95% 以上,其降解曲线可以用二级动力学模型 $-dS/dt = K_2 \cdot S^2 + K_1 \cdot S + K_0$ 很好地拟合, r^2 为 0.931~0.999.

(2) 不同的环境因素对 LAS 在海河口缺氧水体中生物降解有一定的影响,主要表现为降解速率 p 和半衰期 $t_{1/2}$ 的差异上.温度越高,降解速率越快,当温度由 10℃增至 25℃时,其降解速率 p 从 0.21 d^{-1} 增至 0.90 d^{-1} ,半衰期 $t_{1/2}$ 由 15.1 d 减至 3.6 d; LAS 的初始浓度越高,降解速率越小,当初始浓度从 4.70 mg/L 增至 13.41 mg/L 时,其降解速率由 1.52 d^{-1} 减少到 0.50 d^{-1} ,降解半衰期 $t_{1/2}$ 从 3.2 d 增至 4.9 d;曝气能显著地促进 LAS 在缺氧水体中的降解,在连续曝气时,LAS 的降解速率由缺氧状态的 0.72 d^{-1} 提高至 1.97 d^{-1} , $t_{1/2}$ 也由 4.5 d 减少为 2.4 d;添加 NaH_2PO_4 能明显地促进 LAS 的降解,但是添加 NH_4Cl 对降解产生抑制;试验中不同 pH (7.05~9.44) 对其降解影响不明显.

(3) 本实验结果可为设计建立治理黑臭河道 LAS 的污水处理系统提供一定的理论指导.

参考文献:

[1] 黄洪周.我国表面活性剂“十一五”发展规划[J].精细与专用化学品,2006,14(8):30-36.
[2] 中华纺织网.表面活性剂产业结构调整势在必行[BE/OL].
<http://www.texindex.com.cn/Articles/2006-11-21/73122.html>,

- 2006-11-21.
- [3] Swisher R D. Surfactant biodegradation[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1987. 424.
- [4] Cuzzola A, Raffaelli A, Salvadori P. Linear alkylbenzenesulphonic acids (LAS) oxidation by H_2O_2 and O_2 : an investigation by gas- and liquid- chromatography coupled with mass spectrometry[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, **59**(8): 113-120.
- [5] Xiang L J, Wang B C, Li Z M. Linear alkyl benzene sulphonate (LAS) degradation by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* under low intensity ultra sound[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2005, **40**(1): 25-29.
- [6] Lin S H, Lin C M, Leu H G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation[J]. Water Research, 1999, **33**(7): 1735-1741.
- [7] 姜少红, 杨勇, 季民. 光化学氧化法对阴离子表面活性剂降解的初步研究[J]. 四川环境, 2006, **25**(1): 11-13.
- [8] Scott M J, Jones M N. The biodegradation of surfactants in the environment[J]. Biochemical et Biophysical Acta, 2000, **1508**(1-2): 235-251.
- [9] Perales J A, Manzano M A, Sales D, *et al.* Biodisposition of linear alkylbenzene sulphonates and their associated sulphophenyl carboxylic acid metabolites in sea water[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2003, **51**: 187-194.
- [10] Berger B. Biodegradability of anionic detergents: influence of the hydrophobic chain on degradability [J]. Industrial Chim, 1964, **51**: 421-431.
- [11] 秦勇, 张高勇, 康保安. 表面活性剂的结构与生物降解性的关系[J]. 日用化学品科学, 2002, **25**(5): 20-23.
- [12] 应启锋, 肖昌松, 纪树兰. 直链烷基苯磺酸钠(LAS)降解菌的筛选及其降解特性的初步研究[J]. 微生物学报, 2002, **29**(1): 1-5.
- [13] 张蔚文, 张灼. 降解直链烷基苯磺酸钠 LAS 菌株的筛选及其降解质粒的研究[J]. 环境科学与技术, 1991, **3**: 2-6.
- [14] 刘秀荣, 吕晓猛, 纪树兰. 微生物降解直链十二烷基苯磺酸钠的研究[J]. 北京工业大学学报, 1995, **21**(4): 103-108.
- [15] Leon V M, Lopez C, Lara-Martín P A, *et al.* Removal of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates at low temperatures during activated sludge treatment[J]. Chemosphere, 2006, **64**(7): 1157-1166.
- [16] Garcia M T, Campos E, Sanchez-Leal J, *et al.* Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge[J]. Water Research, 2006, **40**(15): 2958-2964.
- [17] Temmink H, Klapwijk B. Fate of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in activated sludge plants[J]. Water Research, 2004, **38**(4): 903-912.
- [18] Quiroga J M, Perales J A, Romero L I, *et al.* Biodegradation Kinetics of surfactants in seawater[J]. Chemosphere, 1999, **39**(11): 1957-1969.
- [19] Perales J A, Manzano M A, Sales D, *et al.* Biodegradation kinetics of LAS in river water [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 1999, **43**: 155-160.
- [20] Klecka G M, Gonsior S J, West R J, *et al.* Biodegradation of bisphenol a in aquatic environments: river die-away [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, **20**(12): 2725-2735.
- [21] Quiroga J M, Sales D, Gomez-Pappa A. Experimental evaluation of pollution potential of anionic surfactants in the marine environment [J]. Water Research, 1989, **23**(7): 801-807.
- [22] 吴季松, 刘雅鸣. 水资源水环境卷·分析方法[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2002. 462-468.
- [23] Boopathy R. Factors limiting bioremediation technologies [J]. Bioresource Technology, 2000, **74**(1): 63-67.
- [24] 官景渠, 李济生. 表面活性剂在环境中的生物降解[J]. 环境科学, 1994, **15**(2): 81-85.