

# 表面活性剂在环境中的生物降解

官景渠 李济生

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

**摘要** 简述表面活性剂对环境的影响, 讨论了表面活性剂生物降解性的测试方法、降解过程动力学及其影响因素, 并对各类表面活性剂结构与降解能力之间的关系作了评价。

**关键词** 表面活性剂, 生物降解。

## 1 表面活性剂与环境

60 年代表面活性剂就已在洗涤工业中大量应用。在卫生用品及某些工业洗涤材料中所用的表面活性剂被直接排入废水系统, 这些表面活性剂不仅直接危害水生环境, 而且抑制其它有毒物质的降解, 导致了严重的水质污染。

生物降解性是评价环境接受表面活性剂能力的重要表征。表面活性剂的生物降解性是指表面活性剂分子在微生物(主要是细菌)的作用下分解转化为微生物的代谢物或细胞物质, 并产生二氧化碳和水。完整的生物降解需经历以下过程:

(1) 初级生物降解: 母体分子结构消失, 特性发生改变。

(2) 达到环境可以接受程度的生物降解: 降解得到的任何产物不再导致污染。

(3) 最终生物降解: 底物完全转化为二氧化碳和水等无机质和代谢物。

由于降解程度的差异, 许多难以降解的表面活性剂仍然会对环境造成污染。近年来随着人们环保意识的增强, 世界许多国家和组织、环境学家以及生态学家们对此深为关注。现已拥有包括美国、加拿大、日本和西欧等 24 个成员国的经济合作与发展组织(OECD), 对应用的表面活性剂的降解性作了具体详细的规定(例如规定家庭用洗涤剂所用的阴离子表面活性剂的初级生物降解度必须高于 80%; 并相应规定了统一的分析测试准则<sup>1)</sup>)。有人预言在今后若干年内, 降解性

能优越的烯基磺酸盐、氧化胺、聚氧乙烯非离子型以及两性表面活性剂将逐步取代烷基、芳基磺酸盐, 含苯环的聚氧乙烯烷基酚醚也将被容易降解的聚氧乙烯直链烷醇系所取代。表面活性剂对环境的影响正越来越受到人们的重视。

## 2 研究表面活性剂生物降解的试验方法

生物降解试验主要考察表面活性剂被微生物分解的过程及分解的程度。天然水源、污泥、土壤、污水系统等都可以成为表面活性剂的降解环境, 模拟这些环境条件可以对表面活性剂的生物降解性进行研究。由于模拟条件复杂且难以精确控制, 因此用不同的模拟方式得到的结果往往不同。为此, 早在 1965 年肥皂与洗涤剂协会(The Soap and Detergent Association)就制定了专门测定某些表面活性剂(如 LAS)的方法<sup>[2]</sup>。之后许多国家与组织都规定了某些试验标准。OECD 不仅建立了一套成员国之间相互承认的测试准则, 而且规定必须是 OECD 专门委员会承认的合格实验室测出的试验结果才能得以承认。目前国际上研究表面活性剂生物降解性的方法很多, 并且在不断地发展与完善。最常用的方法主要有以下几种:

### (1) 振荡培养法(Shake Culture Test)

随着时间的推移, 由于降解作用表面活性剂的含量将降低, 通过监测浓度的改变即可得知降解度。此法是将微生物源(主要用污水处理厂中

返回的污泥或天然微生物)置于待测样品中振荡培养,然后按照分析表面活性剂的定量方法测定样品的浓度。它主要用于阴离子和非离子表面活性剂生物降解度的测定。首先在相同的培养液中分别加入待测样品和标准物质(阴离子和非离子表面活性剂分别采用高纯物 1-十二碳烯 LAS 和聚氧乙烯正十二烷基醚),然后加入微生物源,最后置振荡培养机上,在一定温度下振荡培养。此法操作简单,结果重现性好,已被广泛采用。

(2)半连续活性污泥法和连续性活性污泥法 (Semi-Continuous Activated Sludge Tests and continuous Activated Sludge Tests)

这 2 种方法都是对污水处理的模拟。半连续活性污泥法用天然微生物作微生物源,在人工污水培养基中加入表面活性剂和亚甲基兰,使它们形成的活性物(MBAS)按一定浓度(如 2, 4, 6, 8, 12, …… mg/L)逐天增加,以诱导微生物的产生并培养分解表面活性剂的酶,最后测定残留表面活性剂的浓度,直至连续 2d 内的降解度差值小于 0.2%。连续活性污泥法则全部模拟污水处理厂的处理过程,利用处理工厂的标准化装置,实行连续操作。模拟污水处理的测定方法类似实际过程,但所需时间较长,操作条件不易控制,测定数据重现性差。

(3)生物耗氧量(BOD)法

BOD 法适合测定需氧条件下表面活性剂的生物降解。通过完全氧化表面活性剂所需氧量的测定,对比评价在一定时间(一般为 5d)内降解的程度。最终的表面活性剂的浓度可以通过测定溶解有机碳(DOC)得知。

(4)Warburg 法

本法与 BOD 法的唯一不同之处在于最终表面活性剂浓度的表示法不同,BOD 法最终测定的是 DOC,而 Warburg 法是将生物降解液氧化,测定化学耗氧量(COD)来确定表面活性剂的降解度。

(5)变为二氧化碳法

采用污水处理厂澄清后的清液,在固定的时间(一般为 20d)内使表面活性剂最终降解为 CO<sub>2</sub> 和水。实验中容器内生成的 CO<sub>2</sub> 用 Ba(OH)<sub>2</sub> 吸

收,测定生成的 BaCO<sub>3</sub>,可求知降解度。此法可以直接测定最终生物降解度。表 1 为几种不同测定方法的比较。

表 1 不同降解试验方法比较

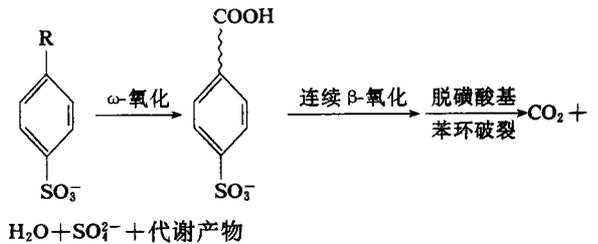
方 法	降解度(%)	
	ABS(工业级)	AS(工业级)
Warburg 法	13	92
BOD 法	17	100
连续活性污泥法	29	89

表面活性剂生物降解性的测试方法还有土壤灌注法<sup>[3]</sup>,开放或密闭静置法及河水衰减法等。由于生物降解实验过程复杂,干扰因素多,不同的试验方法往往会得到不同的数据,甚至无法比较不同方法得出的试验数据结果。但是表面活性剂的生物降解试验,毕竟可以较真实地反映出表面活性剂本身在被接受的能力,它为人们合成和利用各种表面活性剂提供了重要依据。

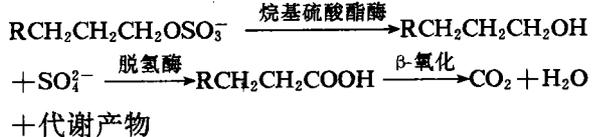
3 表面活性剂的生物降解机理与动力学

目前对表面活性剂的生物降解详尽机理的研究仅限于几种常见的表面活性剂:

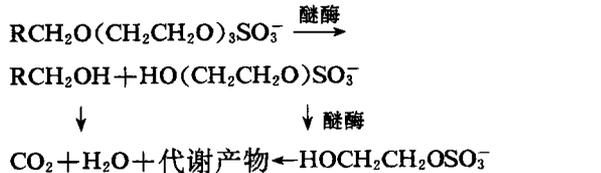
直链烷基苯磺酸盐(LAS):



烷基硫酸盐(AS):



链烷基醚硫酸盐(LES):



即使对几种常见表面活性剂降解机理的研

究也是粗糙的。例如在 LAS 的降解中只能检出极微量磺苯基羧酸盐中间产物,难以确定降解过程中的其它碎片。但是一般认为在  $\mu\text{g/L}$  或  $\mu\text{g/g}$  的实际环境浓度下,表面活性剂的生物降解遵循一级反应动力学规律,其寿命可用半衰期表示。表 2 列出了一些表面活性剂在不同土壤中的生物降解半衰期。

表 2 表面活性剂在不同土壤中的生物降解半衰期(d)

表面活性剂	泥土	沙土	有机土	混合土
LAS	2.2	2.6	1.7	1.5
直链烷醇聚氧乙烯醚( $\text{C}_{12}\text{E}_9$ )	2.9	3.0	1.3	1.7
十二烷基二甲基氯化铵	8.7	5.3	5.8	1.4

Quiroga<sup>[6]</sup>最近则认为某些表面活性剂的降解遵循二级反应动力学方程。他首先把 Gaden<sup>[7]</sup>提出的发酵过程遵循的动力学关系式:

$$-\frac{d(\text{底物})}{dt} = k \frac{d(\text{细胞生物量})}{dt}$$

应用于表面活性剂的生物降解过程,得出:

$$-\frac{dc}{dt} = k \frac{dn}{dt} \quad (1)$$

$c$  为表面活性剂浓度,  $n$  为微生物数目。又根据对 Pearl 和 Velhurs' t 的连续反应器中细菌生长的非结构数学模型(non-structural mathematical model)的修正关系式<sup>[8]</sup>:

$$\frac{dn}{dt} = -k'n^2 + \beta n \quad (2)$$

将(1)式积分得  $c = k''n + k'''$

$$n = \frac{c - k'''}{k''} \quad (3)$$

将(1)、(3)式代入(2)式

$$-\frac{1}{k} \frac{dc}{dt} = -k' \left( \frac{c - k'''}{k''} \right)^2 + \beta \cdot \frac{c - k'''}{k''}$$

化简整理、合并常数项得:

$$\frac{dc}{dt} = ac^2 + bc + d$$

式中,  $a$ 、 $b$ 、 $d$  为常数。Quiroga 用试剂级  $\text{C}_{12}\text{LAS}$  进行降解试验,证实其降解过程遵循以上规律。

## 4 降解环境对降解能力的影响

### 4.1 微生物的活性

表面活性剂的生物降解要求在较低浓度下进行,因为高浓度的表面活性剂会降低微生物的活性,不仅抑制自身的降解,而且对其它污染组分的降解也有强烈的抑制作用。大多数表面活性剂抑制微生物活性的浓度难以预测,一般认为在  $\mu\text{g/g}$  浓度下可顺利降解。环境中高浓度的表面活性剂可采用臭氧处理法<sup>[9]</sup>等进行预处理。

温度影响微生物的活动,从而也影响表面活性剂的降解。微生物的最适宜的生长和生物分解温度在  $30^\circ\text{C}$  左右,并且其活性在一定温度范围内随温度升高而增加。例如在  $20^\circ\text{C}$  时 LAS 在水生系中的降解速度是  $1.5\text{--}3.5^\circ\text{C}$  时的 20 倍<sup>[10]</sup>。

### 4.2 曝露条件

LAS 在土壤中的降解与土壤深度有关,由图 1 可以看出,在地下深度仅 2.5m 内,LAS 的浓度即大大降低,从大于  $200\mu\text{g/g}$  降到  $2\mu\text{g/g}$ <sup>[5]</sup>。表 2 说明不同的土壤也会影响降解。Urano<sup>[11]</sup>研究了数种不同类型的表面活性剂的降解也发现,不同的地点,如河流、沉积物、矿泥等对降解都有不同的影响。这主要是因为微生物的生物量与活性在空间中的分布不同。

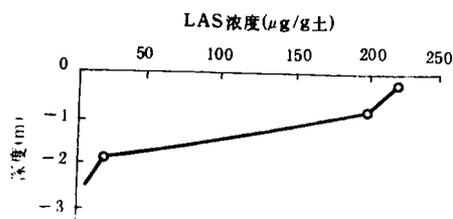


图 1 LAS 浓度随土层深度的变化

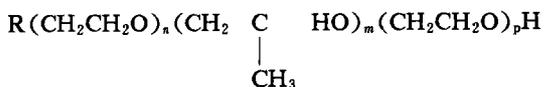
一些表面活性剂的降解只能在有氧条件下发生,而有的表面活性剂在需氧与厌氧条件下均可以降解,但差别很大,更多的表面活性剂不受氧的影响。例如已证明绝大部分阳离子表面活性剂的降解只在需氧条件下发生,而脂肪酸钠盐、 $\alpha$ -烯基磺酸盐以及对烷基苯基聚氧乙烯醚等在需氧与厌氧条件下降解速度与程度相同<sup>[12]</sup>。LAS 在这 2 种条件下的降解则差别很大,其完全降解所需的时间分别为 3.2d 和 57d<sup>[10]</sup>。

### 5 表面活性剂的分子结构与生物降解性的关系

在所有的表面活性剂中,环境对两性表面活性剂的接受能力最强,故一般对生物降解性的研究不涉及两性表面活性剂。

#### 5.1 非离子表面活性剂

常用的非离子表面活性剂其结构可表示为:



式中 R 为直链烷基、带支链烷基或直(支)链取代苯基。具有此类结构的非离子表面活性剂的生物降解性依赖于端基 R、侧链化程度、EO 与 PO 的单元数及其相对比例。一般支链比直链的难降解,分子中存在酚基的比烷基的难降解<sup>[13]</sup>。

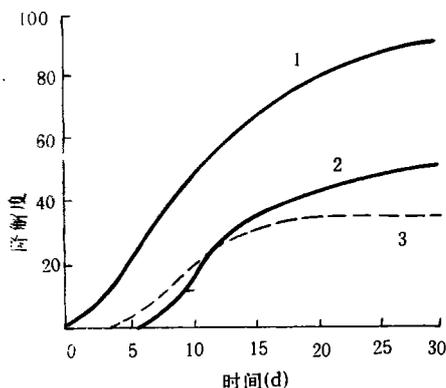


图 2 非离子表面活性剂的生物降解

1. C<sub>13</sub>-AE9(直链) 2. C<sub>13</sub>-AE9(支链) 3. NPE-9(支链)

由图 2 可以看出,直链 AE 比支链 AE 及有酚环的 NPE 的降解能力要高得多,在相同时间内(30d),直链 AE 的降解度达 88%,而支链 AE 和 NPE 分别只有 44%和 31%。

疏水基 R 为烷基时,不仅支链化程度影响整个分子的降解,EO 单元数也有重要影响,例如 α-甲基侧链化的 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OH,当 n = 4 和 10 时,降解度分别为 97%和 85%。另外 PO 的降解性比 EO 差<sup>[14]</sup>,如具有结构。R(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(OCH<sub>2</sub>  $\underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH}$ )<sub>x</sub>OH 的表面活性剂,当 x = 3 和 9.5 时,其降解度分别为 100%和 70%。

#### 5.2 阴离子表面活性剂

洗涤剂配方中应用的表面活性剂大都属阴离子型,如 LAS,AS,脂肪醇醚硫酸盐(AES),α-烯基磺酸盐(AOS),仲烷基磺酸盐(SAS)等,因此对阴离子表面活性剂生物降解性的研究大多针对这几种表面活性剂。

洗涤品中降解最迅速的是 AS,它会被普通的硫酸酯酶水解成硫酸盐和相应的脂肪醇,再进一步氧化成二氧化碳和水。对 LAS 来说,降解速度随磺基和烷基链末端间距离的增大而加快<sup>[15]</sup>,烷基碳原子数在 6—12 范围内链较长者速度快<sup>[16]</sup>。支链化的影响与非离子表面活性剂有相似的规律。

#### 5.3 阳离子表面活性剂

一般认为阳离子表面活性剂会有较好的生物降解性,这可能与其抗菌性能有关。例如二甲基苯基壬基氯化铵(BMMDAC)的降解能力可与 LAS 相比拟<sup>[17]</sup>。但是阳离子表面活性剂的生物降解必须在需氧条件下发生<sup>[18]</sup>,因此有人推知其降解能力不高,甚至会抑制其它化学物质的降解<sup>[11]</sup>。对于难以降解的阳离子表面活性剂,可使之与其它类型表面活性剂复配,从而提高其降解能力。例如三甲基十二烷基氯化铵在 27℃时不能降解,但若与 LAS 制成 1 : 1 型复配体系就很容易降解<sup>[19]</sup>。

### 6 结束语

目前我国每年约消耗各类表面活性剂 30 万吨以上。带来的环境污染问题日趋严重。加强表面活性剂生物降解性的研究,将为合成和利用新型表面活性剂、有效地控制表面活性剂造成的环境污染,提供重要的科学依据。

#### 参考文献

- 1 OECD Environment Directorate. Proposed Method for the Determination of the Biodegradability of Surfactants used in Synthetic Detergents. Paris, 1976
- 2 The Subcommittee on Biodegradation Test Methods of the Soap and Detergent Association. J. Am. Oil chem. Soc., 1965, 42 (11), 986
- 3 Abe S, Seno M. J. Am. Oil chem. Soc., 1987, 64(1):148

- 4 Bunch R L, Chambers C W. J. Water Pollution Control Federation. 1967, **39**:181
- 5 Larson R L, Bishop W. E. Soap, Cosmetics, Chemical Specialities. 1988, **84**(4):62
- 6 Quiroga J M, Sales D. Tenside Surf. Det. . 1991, **28**(1):28
- 7 Gaden E L. J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng. . 1959, **1**:413
- 8 Bayley J E, Oills D F. Bilchemical Engineering Fundamentals. Mc Graw-Hill, New York; 1980
- 9 Narkis N et al. . Water Research, 1980, **14**(9):1225
- 10 Zhang Yongyuan, Tan Yuyun, Krote F. GSF-Ber 1990, **9/90**, Gemeinsame Forschungsproj. Inst. Hydrobiol. Acad. Sin. , Wuhan, V. R. 1989:67—82
- 11 Urano K, Saito M. chemosphere. 1985, **14**(9):1333
- 12 伊藤伸一,内藤昭治. 油化学. 1988, **37**(11):1006
- 13 Kravetz L, Salanitro J P et al. . J. Am. Oil Chem. Soc. , 1991, **68**(8):610
- 14 Wickbold R. Tenside. 1973, **10**:179
- 15 Swisher R D. J. Water Pollution Control Federation. 1963, **35**:1557
- 16 Huddleston R L. Allred R. C. Develop. Ind. Microbiol. . 1963, **4**:24
- 17 Gerike P, Jasiak W. Tenside Detergents. 1986, **23**(6):300
- 18 Ronald B C. Biochem. Soc. Trans. 1987, **15**(Suppl. ):75
- 19 伊藤伸一,内藤昭治. 油化学. 1982, **31**(5):277

## 《环境科学》征稿简则

1. 《环境科学》由中国科学院环境科学委员会和中国科学院生态环境研究中心主办,创刊于1976年,是我国最早正式出版的关于环境科学的学术期刊。本刊宗旨是:面向经济建设和环保实践,报道我国环境科学的最新研究成果,新技术和新方法,交流环境管理经验,介绍国内外环境科学进展和动态,促进环境污染控制和生态环境建设,推动我国环境保护工作和环境科学事业的发展。

2. 本刊主要读者为关于环境科学和环境保护的研究人员、工程技术人员、环境管理干部和大专院校有关专业的师生等。

3. 本刊欢迎投稿。来稿请注意下列事项:

(1) 稿件力求观点明确,数据可靠,层次分明,结构完整,文字精练。

(2) 研究报告一般不超过6000字(含图表文献),专论综述不超过7000字(含图表文献),动态和简讯务求简短明确。

(3) 来稿附中英文摘要、关键词、英译题目、作者姓名的汉语拼音和工作单位英文名称,均打字。

(4) 来稿应达到定稿要求。钢笔16开300或400字稿纸抄写,要求字迹工整,标点准确,勿用自造简化字;打字稿用小四号字,行间距适中,以便编辑加工。

(5) 易混淆的外文字母请用钢笔标明文种,大小写,正斜体。文中首次出现的生物名称应注明拉丁学名。

(6) 插图用绘图纸墨黑精绘,并在文中注明图的位置,图题,图注等。图中文字标写清楚,照片必须黑白清晰。

(7) 来稿必须使用国务院颁发的《中华人民共和国法定计量单位》(SI单位)。论文中物理计量单位用符号表示,如mg, m, h, d等。科技名词术语用国内通用写法。作者译的新名词术语,文中第一次出现时请注明原文。

(8) 参考文献择主要的列出,不列入未公开发表的资料。文献按文中出现先后次序编排,书写格式:

期刊:作者(外文也要姓列名前)。期刊名。年,卷(期):页

书籍:作者、书名。版次(第1版不标注),出版地:出版者,出版年:页码

文集:作者;编者。余同书籍。

专利文献:作者。题(篇)名。专利文献种类,专利号,年:页码

(9) 来稿文责自负。编辑对来稿可作文字和编辑技术修改或删节。切勿一稿两投,三个月内未见通知者,作者可另行处理。对未刊稿件一般不退,请自留底稿。

(10) 本刊同意国内外检索类期刊和文摘数据库无稿酬摘录本刊所载论文。凡不同意无稿酬摘录的作者,请来稿同时附声明,否则,按同意对待。

(11) 来稿请注明是否为国家或省部级科技攻关项目,国家自然科学基金项目,国际合作项目等。

(12) 来稿请附单位业务介绍信和作者详细地址、电话、邮政编码,挂号寄至北京2871信箱《环境科学》编辑部。邮政编码:100085,电话:2545511—2138,电报挂号:5499。

# Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

1. 0—50 $\mu$ g S<sup>2-</sup>/ml.

**Key words:** sulfide, standard solution, solution preparation method, solution stability.

**Persistence and Biodegradation of Polyolefine Plastic Films and Phthalate Esters in the Environment.** Wu Jiemin (Dept. of Environmental Science, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou 310029); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 77—80

The persistence and damage to crops of polyolefine plastic films and phthalate esters used as a plasticizer in farm lands were described. The characteristics of biodegradation of these organic compounds and the corresponding informations were summarized, and some effective measures which may be taken to reduce and eliminate the load of these pollutants also were proposed.

**Key words:** polyolefine plastic films, phthalate esters, characteristics of biodegradation.

**Biodegradation of Surfactants in the Environment.**

Guan Jingqu and Li Jisheng (Dept. of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 81—85

The influence of surfactants on the environment was reviewed and the testing methods and kinetics for surfactant biodegradation were discussed. It was found that the microbial activity and exposure condition would affect the biodegradability of surfactants. Type, extent of branching, and number of carbon atom of the hydrophobes and the number of EO and PO units would also affect the biodegradation of surfactant. A complex system of different surfactants could be easily degraded.

**Key words:** biodegradation, surfactants, environment.

**Data Processing and Application of the Automatic**

**Air Quality Monitoring System.** Fan Shaojia et al. (Dept of Atmospheric Sciences, Zhongshan University, Guangzhou 150275); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 86—88

This study deals with data process and applications of the Automatic Air Quality Monitoring System. An assessment of the models which goodness-of-fit among lognormal, exponential, gamma and Weibull distribution is presented. A concluding survey of data applications in representative analysis and prediction of air pollution is made.

**Key words:** the Automatic Air Quality Monitoring System, distribution models, data processing and application.

**Geotechnical Engineering and the Environment.** Zheng Junjie et al. (Wuhan Foundation Engineering Center, Wuhan 430071); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 89—91

The relationship between geotechnical engineering and the environment was discussed. At first the problem how to protect the environment using geotechnical processes was discussed in three aspects: (1) making the use of waste materials; (2) landfilling solid wastes and; (3) preventing natural calamities. Then the bad effects that geotechnical engineering imposes on the environment were reviewed in the following four aspects: (1) deformation of surrounding buildings; (2) vibration; (3) noise and; (4) chemical pollution. At the same time, some ways of reducing these bad effects were put forward. Finally, the restrictions that the environment exerted on geotechnical engineering were also discussed.

**Key words:** geotechnical engineering, environment.