

戚兴超, 刘艳丽, 焦安昊, 等. 离子型表面活性剂对菠菜生长与土壤酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1048–1055.

QI Xing-chao, LIU Yan-li, JIAO An-hao, et al. Effects of ionic surfactants on spinach growth and soil enzyme activities[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6): 1048–1055.

离子型表面活性剂对菠菜生长与土壤酶活性的影响

戚兴超¹, 刘艳丽¹, 焦安昊², 贾继文¹, 张 民¹, 李成亮^{1*}

(1. 土肥资源高效利用国家工程实验室, 山东农业大学资源与环境学院, 山东 泰安 271018; 2. 山东农大肥业科技有限公司, 山东泰安 271000)

摘 要:为评价离子型表面活性剂对土壤生态的安全性, 利用盆栽试验, 研究了十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB)和十二烷基硫酸钠(Sodium dodecyl sulfate, SDS)对菠菜生物量、叶片抗氧化酶和土壤酶活性的影响。结果表明: CTAB 和 SDS 都对菠菜的生长表现出低浓度促进高浓度抑制, 其对菠菜生长造成抑制的临界浓度分别是 500、1000 mg·kg⁻¹。各 CTAB 和 SDS 浓度处理都显著增加了叶片超氧化物歧化酶(SOD)的活性。随着 CTAB 浓度增加, SOD 活性呈现先增加后下降的趋势; SDS 处理下, 在 50~750 mg·kg⁻¹ 浓度范围内 SOD 活性无显著变化, 浓度>750 mg·kg⁻¹ SOD 活性显著降低。CTAB 处理下, 叶片过氧化氢酶(CAT)活性主要受到促进作用, SDS 处理下 CAT 活性先受到促进后受到抑制。除个别浓度外, CTAB 和 SDS 都使叶片过氧化物酶(POD)的活性降低, 不同浓度之间 POD 活性变化规律性不强。各 CTAB 浓度处理下, 土壤脱氢酶、脲酶、蔗糖酶和中性磷酸酶的活性几乎都受到抑制; 各 SDS 浓度处理下, 土壤脱氢酶和蔗糖酶的活性都不同程度的增加, 土壤脲酶和中性磷酸酶的活性, 除个别情况外都受到抑制。CTAB 和 SDS 都在一定程度上表现出土壤生态毒性, CTAB 的毒性要大于 SDS。

关键词:生物量; 抗氧化酶; 土壤酶; 表面活性剂

中图分类号:X503.23 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2016)06-1048-08 **doi:**10.11654/jaes.2016.06.005

Effects of ionic surfactants on spinach growth and soil enzyme activities

QI Xing-chao¹, LIU Yan-li¹, JIAO An-hao², JIA Ji-wen¹, ZHANG Min¹, LI Cheng-liang^{1*}

(1. National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer, College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Taian, 271018, China; 2. Shandong Agricultural University Fertilizer Science & Technology Co., Ltd, Taian 271000, China)

Abstract: Ionic surfactants may pose risks to plants and soil microbes after entering soil. Here cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS) were used to investigate their effects on spinach biomass, and leaf antioxidant enzyme and soil enzyme activities in pot experiment. Results indicated that both CTAB and SDS promoted spinach growth at lower concentrations but showed inhibition at higher rates. The thresholds for the inhibitory effect of CTAB and SDS on spinach growth were 500 mg·kg⁻¹ and 1000 mg·kg⁻¹, respectively. Superoxide dismutase (SOD) activity depended on the surfactant concentrations. As CTAB concentration increased, the activity of SOD increased gradually and then decreased noticeably. However, the activity of SOD did not differ from the control at SDS less than 750 mg·kg⁻¹, but decreased significantly at higher concentrations. Basically, CTAB and SDS inhibited catalase (CAT) activity. The activity of peroxidase (POD) was suppressed by CTAB or SDS under most cases. Besides, the activities of soil dehydrogenase, urease, sucrose, and neutral phosphatase were almost reduced or restrained by CTAB. However, SDS had the different effects on these enzymes. It promoted soil dehydrogenase and surcase activities, but inhibited soil urease and neutral phosphatase. Generally, both CTAB and SDS showed certain of toxicity to soil ecology, with CTAB being more harmful than SDS. These results would provide some references for assessing and managing the soil ecological security of ionic surfactants.

Keywords: biomass; antioxidant enzyme; soil enzyme; ionic surfactant

收稿日期: 2016-01-23

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2013M540562); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(2012370212003)

作者简介: 戚兴超(1990—), 男, 山东蒙阴人, 硕士研究生, 主要从事表面活性剂环境行为的研究。E-mail: qixingchao90@163.com

刘艳丽并列为第一作者

* 通信作者: 李成亮 E-mail: chengliang_li11@163.com

表面活性剂种类繁多,使用量大,是重要的化工原料,因其用途广泛素有“工业味精”之称^[1]。2013年,我国表面活性剂产量超过380万t,而世界表面活性剂总产量达到1700~1800万t^[2]。预计到2019年世界表面活性剂市场将达到2280万t^[3]。表面活性剂已从传统日用化工产品领域逐步拓展到国民经济的各个重要部门^[4]。

废弃的表面活性剂及其副产品通过污泥施用、污水灌溉等途径进入土壤环境中^[5],作为外源污染物,表面活性剂在土壤中累积到一定程度后不但会对植物生长产生影响^[6-8],而且会影响到土壤质量。Lewis和Wee^[9]研究表明,水质对阳离子型表面活性剂的生物毒性有重要影响,海洋生物的抗性要大于淡水生物。Singh等^[10]测试了7种表面活性剂对淡水生物的生态毒性,结果表明,其毒性大小顺序为阳离子型>阴离子型>非离子型。国内学者李祥英等^[11]研究表明,两种季铵盐型表面活性剂十二烷基二甲基苄基氯化铵和双八-十烷基季铵盐对斜生栅藻(*Scenedesmus oblique*)的急性毒性为高毒,并随时间的延长表现出抑制率先升高后降低的总趋势。十二烷基苯磺酸钠(Sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS)和聚乙二醇辛基苯基醚(TX-100)添加到黄壤和紫色土中后对莴笋的总生物量、叶重和茎重等均具有抑制作用^[12]。

植物抗氧化酶主要包括超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)和过氧化物酶(POD)等,它们的主要功能是清除植物体内产生的活性氧,维持植物细胞组织正常的生理活动^[13]。关于低温、高温、干旱与盐分等胁迫下植物抗氧化酶活性变化的研究很多^[14],但是对于外源有机污染物质,尤其是表面活性剂对植物抗氧化酶活性影响的研究很少。陈淑玲等^[15]研究了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对水生植物美人蕉抗氧化酶活性的影响,结果表明:10 mg·L⁻¹和100 mg·L⁻¹处理条件下,抗坏血酸过氧化物酶和过氧化氢酶活性显著增加;1000 mg·L⁻¹处理过氧化物酶活性受到严重抑制。

土壤中所有进行的生物学和化学过程都要在土壤酶的催化下完成^[16]。土壤酶不仅是重要的土壤肥力指标,而且越来越多的学者把它列为环境评价指标^[17-19]。外源污染物尤其是有机农药对土壤酶活性的影响已有很多研究^[20-23],但是有关表面活性剂对土壤酶活性影响的报道还不多。袁平夫^[24]的研究结果表明,SDBS和AE(聚氧乙烯月桂醚)对土壤过氧化氢酶和脲酶活性的影响比较复杂,不同土壤类型之间、两

种表面活性剂及其处理浓度之间均显示出极显著的差异,且随着时间的延长土壤的活性也有变化。

季铵盐类与烷基硫酸钠是在各领域应用比较广泛的两类表面活性剂^[1,25]。如上所述,相比重金属和农药等典型污染物,表面活性剂对植物尤其是农作物的生长、植物抗氧化酶及土壤酶活性影响方面的研究较少。本研究利用盆栽试验,探讨了两种常用的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和十二烷基硫酸钠(SDS)对菠菜生长、菠菜叶片抗氧化酶以及土壤酶活性的影响,以期为进一步开展表面活性剂对植物生长与土壤环境质量的影响研究提供一定的科学基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用两种表面活性剂分别为:阳离子型的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分子式为C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr,相对分子质量为364.45;阴离子型的十二烷基硫酸钠(SDS),分子式为C₁₂H₂₅SO₄Na,相对分子质量为288.38。两者均为天津巴斯夫化学品公司生产,纯度大于99.0%。供试植物为菠菜,生长期60 d。供试土壤为粉砂壤质潮棕壤,pH6.76,有机质含量8.42 mg·kg⁻¹,阳离子交换量13.36 cmol·kg⁻¹,硝态氮含量31.26 mg·kg⁻¹,铵态氮含量37.38 mg·kg⁻¹,有效磷含量33.97 mg·kg⁻¹,速效钾含量208.36 mg·kg⁻¹。基础理化性质测定方法见参考文献[26]。盆栽用盆为底径11 cm、口径16 cm、高13 cm的白色塑料盆。

1.2 试验方法

试验在国家缓控释肥技术研究中心中试基地和山东农业大学土肥资源高效利用国家工程实验室进行,整个试验分为室外盆栽和室内分析两个阶段。室外盆栽于2014年10月3日至11月26日在中试基地进行,植物抗氧化酶以及土壤酶活性分析在实验室进行。CTAB和SDS分别单独添加到供试土壤中,两者没有交叉,添加浓度相同,均为50、100、250、500、750、1000、5000 mg·kg⁻¹,每个浓度3次重复。表面活性剂采用喷洒溶液的方法添加到供试土壤中,具体操作如下:供试土壤置于烈日下曝晒3 d以杀灭虫卵,曝晒后的土壤过1 cm筛,均匀混合,装在白色尼龙袋内,置于阴凉干燥处,备用;称取上述土壤9 kg,均匀地平铺在厚度约1 mm的塑料布上;表面活性剂用去离子水溶解,用塑料喷壶(容积为1.5 L)均匀地喷洒在土壤表面,直至土壤湿润,抖动塑料布边角,使土壤

充分混匀,再把土壤均匀平铺,喷洒表面活性剂溶液至土壤湿润,如此重复 5~6 次,直到表面活性剂全部添加到土壤中。处理后的土壤置于阴凉处风干,按每盆 1.5 kg 装盆。装盆前把尿素 0.36 g、过磷酸钙 0.87 g、氯化钾 0.29 g 与土壤均匀混合。将装好土的盆子摆放在平整的地面上。播种,每天浇水一次,至菠菜幼苗长到 4 叶大小间苗,每盆留 5 株。

53 d 后收获地上部分,称量鲜重,放在 4℃ 保鲜盒中,带回实验室,当天测定叶片超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)和过氧化物酶(POD)的活性。取新鲜的土壤样品,保存在 4℃ 冰箱中,以备测定土壤脱氢酶、土壤脲酶、土壤蔗糖酶和土壤中性磷酸酶活性。抗氧化酶系统(SOD、CAT 和 POD)活性采用低温提取-高速离心-紫外或可见光分光光度计法测定^[27];土壤脱氢酶活性采用戴濡伊等^[28]改进的 TTC 还原法测定;土壤脲酶活性采用纳氏试剂比色法测定;土壤蔗糖酶活性采用二硝基水杨酸比色法测定;土壤中性磷酸酶活性采用苯磷酸二钠-铁氰化钾-氨基安替吡啉比色法测定^[29]。

1.3 数据与处理

采用 Excel 2007 和 SAS 8.1 对数据进行处理和差异性检验,采用 Origin 8.5 作图。

2 结果与分析

2.1 CTAB 和 SDS 处理对菠菜地上部生物量的影响

与对照相比,随着 CTAB 处理浓度的增加,菠菜生物量呈现先增加后减少的趋势(图 1)。50、100、250 mg·kg⁻¹ CTAB 浓度处理的生物量显著高于对照处理($P<0.05$, 下同),分别比对照增加了 17%、22%和 18%,但是,这三个处理之间没有显著差异。500、750、1000 mg·kg⁻¹ CTAB 浓度处理的生物量显著低于对照处理,分别比对照减少了 59%、93%和 95%。750、1000 mg·kg⁻¹ CTAB 浓度处理之间没有显著差异,但都显著低于 500 mg·kg⁻¹ 浓度处理。5000 mg·kg⁻¹ CTAB 浓度处理生物量为零,说明在这个浓度条件下,CTAB 完全抑制了菠菜生长。

随着 SDS 处理浓度的增加,菠菜生物量呈现逐渐减少的趋势(图 1)。然而,50、100、250、500 mg·kg⁻¹ SDS 浓度处理时生物量显著大于对照处理,分别比对照处理增加了 89%、62%、53%和 23%。750、1000 mg·kg⁻¹ SDS 浓度处理时生物量小于对照处理,但是差异并不显著。5000 mg·kg⁻¹ SDS 浓度处理时生物量显著小于对照处理,比对照减少了 76%。不同浓度 SDS 处

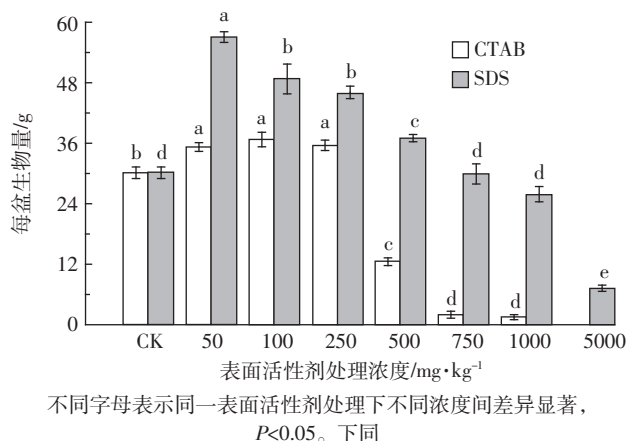


图 1 不同浓度 CTAB 和 SDS 处理下菠菜地上部生物量(鲜重)

Figure 1 Biomass of aboveground parts of spinach in treatments with different concentrations of CTAB and SDS

理之间相比,生物量也存在显著差异:50 mg·kg⁻¹ 处理的生物量最大,并显著高于其他 SDS 浓度处理;5000 mg·kg⁻¹ 处理的生物量最小,并显著小于其他 SDS 浓度处理。

2.2 CTAB 和 SDS 处理对菠菜叶片抗氧化酶活性的影响

2.2.1 超氧化物歧化酶活性

与对照相比,50、100、250、500、750、1000 mg·kg⁻¹ CTAB 浓度处理时 SOD 活性分别增加了 22%、29%、40%、26%、51%和 25%,差异均达到了显著水平(图 2)。总体上来看,随着 CTAB 浓度的增加 SOD 活性呈现先增加后减少的趋势,750 mg·kg⁻¹ CTAB 浓度处理时 SOD 活性最大,并显著高于其他浓度处理。但是 500 mg·kg⁻¹ 与 50、100 mg·kg⁻¹ CTAB 浓度处理时 SOD 活性相比差异不显著,且显著低于 250 mg·kg⁻¹ 浓度处理时 SOD 的活性。

与 CTAB 处理相似,与对照处理相比,所有 SDS 浓度处理 SOD 活性均显著增加,50、100、250、500、750、1000、5000 mg·kg⁻¹ 浓度处理分别增加了 38%、38%、38%、33%、36%、29%和 22%。当 SDS 处理浓度<1000 mg·kg⁻¹ 时,各处理间 SOD 活性无显著差异;1000 mg·kg⁻¹ SDS 浓度处理时 SOD 活性低于 750 mg·kg⁻¹ 浓度处理,但差异不显著,5000 mg·kg⁻¹ SDS 浓度处理时 SOD 活性显著低于 1000 mg·kg⁻¹ 浓度处理。

2.2.2 过氧化氢酶活性

总体来看,呈现出 CTAB 处理浓度越高,CAT 活性越大的趋势(图 3)。1000 mg·kg⁻¹ CTAB 浓度处理时 CAT 活性最大,并显著高于其他处理。与对照相比,除 50、500 mg·kg⁻¹ CTAB 浓度处理时 CAT 活性略有降

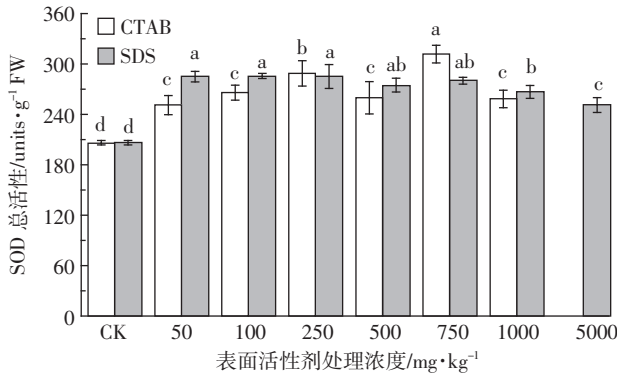


图2 不同浓度CTAB和SDS处理下菠菜叶片SOD活性

Figure 2 Activity of SOD in spinach leaves in treatments with different concentrations of CTAB and SDS

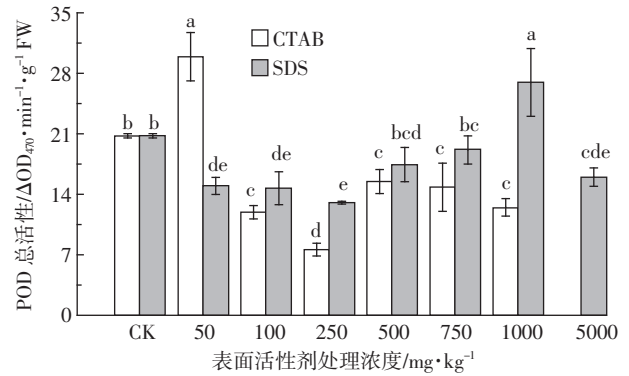


图4 不同浓度CTAB和SDS处理下菠菜叶片POD活性

Figure 4 Activity of POD in spinach leaves in treatments with different concentrations of CTAB and SDS

此外,100、250、750、1000 mg·kg⁻¹ CTAB 浓度处理 CAT 活性均增加,增幅分别为 6%、13%、10%和 26%,其中 250、1000 mg·kg⁻¹ 处理时活性显著增加。添加 SDS 处理,随着 SDS 浓度的增加,菠菜叶片 CAT 活性呈现先增加后减小的趋势(图 3)。与对照相比,50、100、250、500、750 mg·kg⁻¹ SDS 浓度处理的 CAT 活性分别增加了 13%、9%、20%、29%和 5%,其中 50、250、500 mg·kg⁻¹ 处理时活性显著增加。1000、5000 mg·kg⁻¹ SDS 浓度处理时 CAT 活性与对照相比分别下降了 40%和 10%,并均达到了显著水平。

2.2.3 过氧化物酶活性

与对照相比,50 mg·kg⁻¹ CTAB 处理 POD 活性显著增加,增幅为 44%。其他 CTAB 浓度处理 POD 活性显著降低,但没有明显的剂量关系,100、250、500、750、1000 mg·kg⁻¹ CTAB 处理 POD 活性分别比对照降低了 43%、63%、26%、28%和 39%(图 4)。与对照相比,1000 mg·kg⁻¹ SDS 处理时 POD 活性显著增加,增

幅为 30%。其他 SDS 浓度处理时 POD 活性均受到抑制,50、100、250、500、750、5000 mg·kg⁻¹ SDS 处理 POD 活性分别比对照降低了 30%、29%、37%、16%、8%和 23%,其中 50、100、250、5000 mg·kg⁻¹ 浓度处理都达到了显著水平。

2.3 CTAB 和 SDS 处理对土壤酶活性的影响

2.3.1 土壤脱氢酶活性

CTAB 处理对土壤脱氢酶活性的影响表现出低浓度刺激而高浓度抑制的特征(图 5)。与对照相比,50 mg·kg⁻¹ CTAB 处理时土壤脱氢酶的活性增加了 33%,并且差异显著;100、250、500、750、1000、5000 mg·kg⁻¹ CTAB 处理时土壤脱氢酶活性均降低,降幅分别为 13%、42%、22%、27%、27%和 30%。SDS 对土壤酶活性均表现出激活效应(图 5)。与对照相比,50、100、250、500、750、1000、5000 mg·kg⁻¹ SDS 处理时土壤脱氢酶活性分别增加了 17%、36%、17%、12%、15%、32%和 136%,并均达到了显著的程度。SDS 处

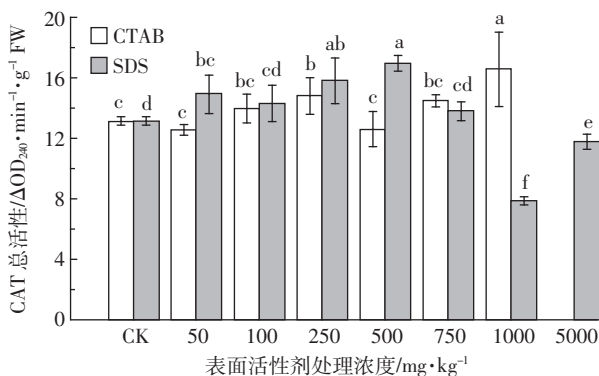


图3 不同浓度CTAB和SDS处理下菠菜叶片CAT活性

Figure 3 Activity of CAT in spinach leaves in treatments with different concentrations of CTAB and SDS

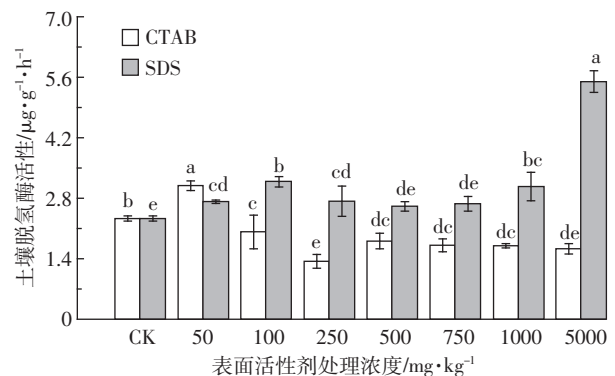


图5 不同浓度CTAB和SDS处理下土壤脱氢酶活性

Figure 5 Activity of soil dehydrogenase in treatments with different concentrations of CTAB and SDS

理浓度与土壤脱氢酶活性之间没有显著的剂量效应,但 5000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ SDS 处理时土壤脱氢酶活性显著大于其他浓度处理,分别是 50、100、250、500、750、1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理时的 2.0、1.7、2.1、2.1、1.8 倍。

2.3.2 土壤脲酶活性

CTAB 对土壤脲酶活性有显著的抑制作用,与对照相比,50、100、250、500、750、1000、5000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ CTAB 处理的脲酶活性分别降低了 8%、14%、31%、54%、59%、67%和 62%,并表现出明显的剂量效应,但是 5000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ CTAB 处理时脲酶的活性高于 1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ CTAB 处理(图 6)。SDS 对土壤脲酶活性也有抑制作用,与对照相比,50、100、250、500、750、1000、5000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ SDS 处理的脲酶活性分别降低了 18%、4%、14%、53%、59%、68%和 44%,除 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ SDS 处理差异不显著外,其他 SDS 处理差异都达到显著水平。总体来看,土壤脲酶活性与 SDS 浓度也表现出一定的剂量效应,然而 5000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ SDS 处理时土壤脲酶活性较 500、750、1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ SDS 处理时显著增加。

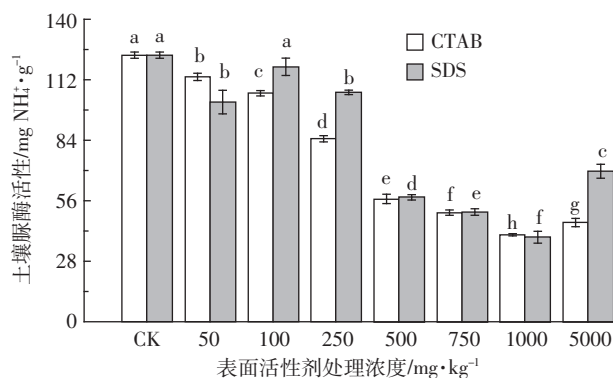


图 6 不同浓度 CTAB 和 SDS 处理下土壤脲酶活性

Figure 6 Activity of soil urease in treatments with different concentrations of CTAB and SDS

2.3.3 土壤蔗糖酶活性

土壤蔗糖酶活性与 CTAB 浓度表现出一定的剂量关系,即 CTAB 浓度越高,土壤蔗糖酶活性越低(图 7)。CTAB 处理浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤蔗糖酶活性较对照显著增加,增加幅度为 5%,CTAB 添加浓度为 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤蔗糖酶活性与对照处理相当,CTAB 添加浓度为 250、500、750、1000、5000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤蔗糖酶活性分别比对照下降 12%、18%、8%、22%、22%,并且差异均达到显著水平。土壤蔗糖酶与 SDS 浓度也表现出剂量效应,SDS 浓度越高,土壤蔗糖酶的活性越大(图 7)。添加 SDS 浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

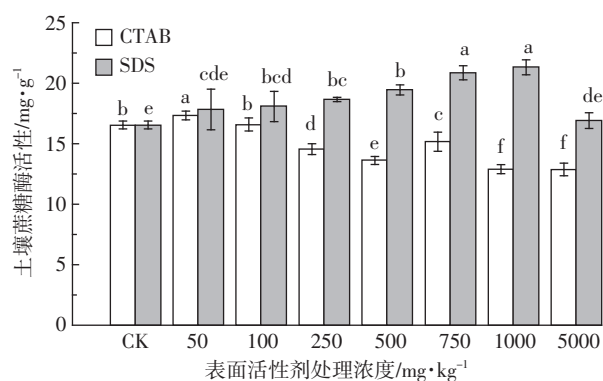


图 7 不同浓度 CTAB 和 SDS 处理下土壤蔗糖酶活性

Figure 7 Activity of soil sucrose in treatments with different concentrations of CTAB and SDS

时,土壤蔗糖酶活性较对照增加 8%,但是差异不显著;浓度为 100、250、500、750、1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤蔗糖酶活性与对照相比分别增加了 9%、13%、18%、26%、29%,并均达到显著水平。然而 5000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ SDS 处理土壤蔗糖酶活性与对照相比无显著差异。CTAB 与 SDS 对土壤蔗糖酶活性呈相反的影响,原因可能是两者的作用机理不同。

2.3.4 土壤中性磷酸酶活性

50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ CTAB 处理土壤中性磷酸酶活性与对照相比几乎没有变化。100、250、500、750、1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ CTAB 处理土壤中性磷酸酶活性较对照分别降低了 18%、16%、12%、6%、12%,并均差异显著。但是,当 CTAB 添加浓度为 5000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤中性磷酸酶活性快速增加,较对照增加了 43%,且差异显著。与对照处理相比,SDS 处理基本表现出随着浓度增加土壤中性磷酸酶活性先减小后增大的趋势(图 8)。50、100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ SDS 处理时,土壤中性磷酸酶活性与对照相比分别降低了 6%和 5%,并均差异显著。750、5000

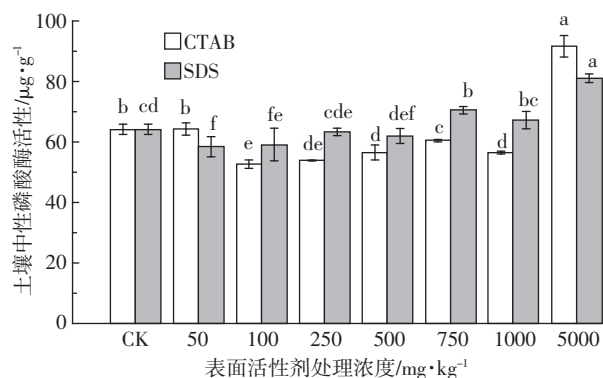


图 8 不同浓度 CTAB 和 SDS 处理下土壤中性磷酸酶活性

Figure 8 Activity of soil neutral phosphatase in treatments with different concentrations of CTAB and SDS

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理时中性磷酸酶活性显著高于对照,分别提高了 6%和 18%,其余浓度处理时中性磷酸酶活性变化不大。

3 讨论

3.1 表面活性剂对菠菜地上部生物量的影响

CTAB 和 SDS 对菠菜的生长在低浓度的刺激效应可能与尿素的转化有关。尿素在土壤中转化为铵态氮后才能被植物吸收利用,转化过程受脲酶的单一控制,因此脲酶活性的高低对尿素分解为铵态氮的速率有重要影响^[2]。但是脲酶的活性过高,尿素分解转化的速率过快,会造成铵态氮的过量。而植物根系吸收铵态氮的能力有限,过量的铵态氮会随水流失,或生成氨逸散,使氮的利用率下降造成浪费。彭玉净等^[30]研究发现脲酶抑制剂 *n*-丁基硫代磷酸三胺(NBPT)能延缓水田中尿素的水解,脲酶活性的降低推迟了铵态氮浓度峰值的出现日期与峰值强度,从而延长了尿素的肥效。盆栽试验中尿素是唯一的氮源。由 2.3.2 可知,CTAB 和 SDS 都能降低脲酶的活性,因此,CTAB 和 SDS 也可看作是一种脲酶抑制剂,类似于 NBPT,使脲酶的活性降低,在一定程度上使尿素分解为铵态氮的速率降低,增加了尿素在土壤中的保留时间,从而延长了尿素的肥效,促进了菠菜的生长。但是 CTAB 和 SDS 作为一种外源添加物,当其在土壤达到一定浓度时,就会对菠菜的生长产生直接的毒性,从而抑制菠菜的生长。陈淑玲等^[15]研究了不同浓度 LAS 对茭白生长的影响,结果表明,10、100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ LAS 对茭白生长没有显著影响,1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ LAS 处理显著降低了茭白的株高和叶面积。陈庆华^[12]研究发现,SDBS 在黄壤和紫色土中浓度为 107 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,使茼蒿的生物量分别下降了 18.95%和 11.34%。

CTAB 和 SDS 使菠菜生物量下降的浓度分别是 500、1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,且浓度为 5000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,CTAB 处理菠菜完全不能生长,而 SDS 处理菠菜生长虽然受到很大抑制,但仍能生长。这说明,CTAB 对菠菜的生态毒性要大于 SDS。Singh 等^[10]研究结果也表明,阳离子型表面活性剂对水生生物的毒性要大于阴离子型表面活性剂。

3.2 表面活性剂对菠菜叶片抗氧化酶活性的影响

由 2.1 可知,高浓度的 CTAB 和 SDS 会对菠菜的生长造成明显的抑制作用。CTAB 和 SDS 对菠菜造成伤害的直接作用部位和机理并不清楚,但是菠菜叶片 SOD 活性增加(2.2.1),这一现象从侧面反应了 CTAB

和 SDS 胁迫下,菠菜体内活性氧增加。作为一种保护机制,菠菜通过体内 SOD 活性的增加,以清除多余的活性氧物质。由 2.2.1 部分可知,随着 CTAB 处理浓度增加,菠菜叶片 SOD 活性总体呈现先增加后降低的趋势,750 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理 SOD 活性最大;而高浓度的 SDS 处理时,叶片 SOD 活性也显著低于低浓度 SDS 处理。这表明,当 CTAB 和 SDS 的胁迫达到一定强度后,活性氧物质产生的数量超过的菠菜体内 SOD 的承受能力,并对其造成毒害。陈淑玲等^[15]的研究结果也表明,随着 LAS 浓度增加,美人蕉抗坏血酸氧化酶(APX)和 CAT 活性也呈现降低的趋势。在 50~750 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 浓度范围内,CTAB 处理菠菜叶片 SOD 活性变化较大,而 SDS 处理则较平稳,这也从另一个侧面证明了 CTAB 对菠菜的毒性要大于 SDS。

CAT 和 POD 也是植物体内重要的活性氧清除酶。然而除 250、1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ CTAB 浓度处理,其余浓度 CTAB 处理时,CAT 活性并没有显著提高,菠菜叶片 CAT 并没有表现出对 CTAB 胁迫的明显的保护反应。这可能与 CAT 活性的测定时间有关。根据陈淑玲等^[15]的研究结果,随着培养时间的推移,LAS 胁迫下美人蕉 CAT 活性在 14 d 时达到最大值,在 28 d 降低至与对照处理相近的水平。本试验在菠菜 53 d 的生长期中,只在收获时测定了其叶片抗氧化酶的活性,因此很可能错过了菠菜叶片 CAT 活性显著增加的时期。SDS 处理,菠菜叶片 CAT 活性与 SOD 活性类似,表现出先增加后降低的趋势,且在较低浓度时都显著大于对照的菠菜叶片 CAT 活性。这再次证明 CTAB 对菠菜的毒性大于 SDS。无论是 CTAB 还是 SDS,除个别浓度时菠菜叶片的 POD 活性显著高于对照处理外,大部分处理菠菜叶片 POD 活性显著低于对照或与对照无显著差异。原因也可能与测定时间有关。陈淑玲等^[15]的研究结果显示,LAS 胁迫下,美人蕉 POD 活性在 7 d 时达到最大,时间延长后,POD 活性迅速下降,且不同 LAS 浓度间 POD 活性相对大小变化没有规律。

以上分析表明,在三种抗氧化酶中,SOD 活性主要取决于 CTAB 和 SDS 浓度的变化,最能反映菠菜在 CTAB 和 SDS 胁迫下自身的保护反应,CAT 活性能较好地反映菠菜对 SDS 胁迫反应,而 POD 活性可能受时间等因素的影响较大,很难反映菠菜在 CTAB 和 SDS 胁迫下的自我保护。

3.3 表面活性剂对土壤酶活性的影响

不同浓度 CTAB 和 SDS 对不同的土壤酶活性的

影响表现不一。外源有机污染物质通常都在较低浓度下刺激土壤酶的活性,而较高浓度条件下抑制土壤酶的活性^[21-22]。王金花等^[22]研究发现,低浓度的除草剂阿特拉津对土壤脲酶有一定的激活作用,高浓度时则有抑制作用;彭星等^[21]也有类似的结论。本研究中,当CTAB的浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,土壤脱氢酶和蔗糖酶的活性较对照处理显著增加,中性磷酸酶的活性没有变化,然而土壤脲酶活性较对照处理显著下降,原因可能是土壤脲酶对CTAB胁迫耐受性较低,浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 已经开始对其活性造成抑制。除极个别的情况外,CTAB浓度继续增加,土壤脱氢酶、脲酶、蔗糖酶和中性磷酸酶活性与对照相比都显著降低。SDS对不同土壤酶的活性影响呈现两个极端,与对照处理相比,除个别情况外,对土壤脲酶和中性磷酸酶活性都表现出抑制作用,与CTAB基本一致。然而,在全浓度范围内,SDS对土壤脱氢酶与蔗糖酶活性都有刺激作用。土壤微生物是土壤酶的一个主要来源,SDS对不同土壤酶活性影响的差异或许从侧面反映了它们源自不同的土壤微生物,即不同的土壤酶其来源不同,SDS对其的影响机理也不同。SDS在土壤溶液中容易分解产生硫酸根(SO_4^{2-}),刺激了分泌土壤脱氢酶或蔗糖酶微生物的生长,从而间接导致土壤脱氢酶或蔗糖酶活性的增加,而硫酸根对分泌土壤脲酶或中性磷酸酶的微生物生长没有刺激效应。

CTAB和SDS对土壤酶活性的影响总体上并不完全服从剂量效应,且在CTAB和SDS浓度很高的情况下,表现出与总体趋势相反的现象。这均说明,表面活性剂对土壤酶活性的影响是个复杂的问题,不仅与表面活性剂的类型及浓度有关,也与土壤酶自身的性质有关,甚至还可能受到环境因素的影响。辛承友等^[31]发现,阿特拉津对土壤蔗糖酶的影响有时间效应,随着处理时间延长呈现“升-降-升”的关系。王金花等^[22]的研究结果也表明,低浓度的阿特拉津对土壤脲酶的刺激效应只在第1d存在,处理2d后,其刺激作用消失。此外正如前文所述,表面活性剂一方面作为酶活性抑制剂,直接抑制了土壤酶的活性,另一方面也可能通过影响土壤微生物间接地对土壤酶活性造成影响,而这种影响要复杂得多。

综合CTAB和SDS对四种土壤酶活性的影响,脲酶活性可作为土壤CTAB和SDS污染的参考指标。CTAB和SDS对四种土壤酶活性影响的差异,从侧面证明了CTAB的毒性大于SDS,因此在土壤环境检测中CTAB要由优先于SDS进行。

4 结论

CTAB和SDS都对菠菜的生长表现出低浓度促进高浓度抑制。CTAB对菠菜的毒性大于SDS。总体上说,CTAB和SDS都增强了菠菜叶片SOD活性;对CAT活性的影响CATB以促进为主,而SDS表现出先促进后抑制;对POD活性的影响较为复杂,CTAB和SDS都是以抑制为主;CTAB对菠菜抗氧化酶活性的毒性大于SDS。CTAB和SDS对土壤酶活性影响有所差异,除个别情况外,CTAB在不同程度上抑制了土壤脱氢酶、脲酶、蔗糖酶和中性磷酸酶的活性,而SDS在不同程度上促进了土壤脱氢酶和蔗糖酶的活性,抑制了土壤脲酶和中性磷酸酶的活性;总体上CTAB对土壤酶活性的毒性大于SDS。

参考文献:

- [1] 董国军, 苏玉, 王桂香. 表面活性剂化学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2009: 1-29.
DONG Guo-jun, SU Yu, WANG Gui-xiang. Surfactant chemistry[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2009: 1-29.
- [2] 王万绪. 中国表面活性剂技术与工业进展[J]. 日用化学品科学, 2014, 37(4): 1-4.
WANG Wan-xu. Progress in surfactant technology and industry in China[J]. *Detergent & Cosmetics*, 2014, 37(4): 1-4.
- [3] 李强. 表面活性剂全球市场发展趋势[J]. 口腔护理用品工业, 2015, 25(4): 53.
LI Qiang. Surfactant development trend of the global markets[J]. *Oral Care Industry*, 2015, 25(4): 53.
- [4] 李向阳, 李伟年, 裴鸿. 表面活性剂及其原料市场与发展趋势[J]. 日用化学品科学, 2014, 37(1): 20-26.
LI Xiang-yang, LI Wei-nian, PEI Hong. Market, trend and development of surfactant raw materials[J]. *Detergent & Cosmetics*, 2014, 37(1): 20-26.
- [5] Ying G G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment[J]. *Environment International*, 2006, 32(3): 417-431.
- [6] Kloepper-sams P, Torfs F, Feijtel T, et al. Effects assessments for surfactants in sludge-amended soils: A literature review and perspectives for terrestrial risk assessment[J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 185(1-3): 171-185.
- [7] Jensen J. Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates(LAS) in the terrestrial environment[J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 226(2/3): 93-111.
- [8] Wolf W, Feijtel T. Terrestrial risk assessment for linear alkyl benzene sulfonate(LAS) in sludge-amended soils[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(6): 1319-1343.
- [9] Lewis M A, Wee V T. Aquatic safety assessment for cationic surfactants[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 1983, 2(1): 105-118.
- [10] Singh R P, Gupta N, Singh S, et al. Toxicity of ionic and nonionic sur-

- factants to six macrobes found in Agra, India[J]. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 2002, 69(2):265-270.
- [11] 李祥英, 杨法辉, 李秀环, 等. 两种季铵盐阳离子表面活性剂对水生生物的毒性效应[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(4):673-678.
LI Xiang-ying, YANG Fa-hui, LI Xiu-huan, et al. Toxicity of two quaternary ammonium cationic surfactants to aquatic organisms[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2012, 31(4):673-678.
- [12] 陈庆华. 表面活性剂对土壤中氮磷迁移的影响[D]. 重庆:西南大学, 2014:47-66.
CHEN Qing-hua. Effect of surfactant on migration of nitrogen utilization and phosphorus in soil[D]. Chongqing:Southwest University, 2014:47-66.
- [13] 王 忠. 植物生理学[M]. 北京:中国农业出版社, 2010:438-439.
WANG Zhong. Plant physiology[M]. Beijing:China Agricultural Press, 2010:438-439.
- [14] 赵天宏, 孙家伟, 付 宇. 逆境胁迫下植物活性氧代谢及外源调控机理的研究进展[J]. 作物杂志, 2008(3):10-13.
ZHAO Tian-hong, SUN Jia-wei, FU Yu. Advances of research on metabolism of plant reactive oxygen species and exogenous regulation under abiotic stresses[J]. *Crops*, 2008(3):10-13.
- [15] 陈淑玲, 谭 芸, 闫 宁, 等. 表面活性剂对茭白生长影响及土壤残留分析[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9):1854-1861.
CHEN Shu-ling, TAN Yun, YAN Ning, et al. Effects of surfactant linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on the growth of *Zizania latifolia* Turcz. and the residual LAS content in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(9):1854-1861.
- [16] 黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. 三版. 北京:中国农业出版社, 2010:48.
HUANG Chang-yong, XU Jian-ming. Soil science[M]. The third edition. Beijing:China Agricultural Press, 2010:48.
- [17] 刘善江, 夏 雪, 陈桂梅, 等. 土壤酶的研究进展[J]. 中国农学通报, 2011, 27(21):1-7.
LIU Shan-jiang, XIA Xue, CHEN Gui-mei, et al. Study progress of on functions and affecting factors of soil enzymes[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(21):1-7.
- [18] 万忠梅, 宋长春. 土壤酶活性对生态环境的响应研究进展[J]. 土壤通报, 2009, 40(4):951-956.
WANG Zhong-mei, SONG Chang-chun. Advance on response of soil enzyme activity to ecological environment[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(4):951-956.
- [19] 杨万勤, 王开运. 土壤酶研究动态与展望[J]. 应用环境与生物学报, 2002, 8(5):564-570.
YANG Wan-qin, WANG Kai-yun. Advances on soil enzymology[J]. *Chinese Journal of Application Environmental Biology*, 2003, 8(5):564-570.
- [20] 黄 智, 李时银, 刘新会, 等. 苯噻草胺对土壤中过氧化氢酶活性及呼吸作用的影响[J]. 环境化学, 2002, 21(5):481-484.
HUANG Zhi, LI Shi-yin, LIU Xin-hui, et al. Effects of mefenacet on catalase in soil and soil respiration[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 21(5):481-484.
- [21] 彭 星, 刘嫦娥, 段昌群, 等. 四种除草剂对土壤脲酶活性的影响[J]. 现代农药, 2009, 8(6):31-36.
PENG Xing, LIU Chang-e, DUAN Chang-qun, et al. Effects of four herbicides on urease activity in soil[J]. *Modern Agrochemicals*, 2009, 8(6):31-36.
- [22] 王金花, 朱鲁生, 王 军, 等. 除草剂阿特拉津对土壤脲酶活性的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(12):2281-2284.
WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, WANG Jun, et al. Effects of atrazine on urease activity in soils with different fertility[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(12):2281-2284.
- [23] 王黎明, 徐冬梅, 陈 波, 等. 外来污染物对土壤磷酸酶影响的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(5):11-17.
WANG Li-ming, XU Dong-mei, CHEN Bo, et al. Effects of external contaminants on soil phosphatase[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2004, 5(5):11-17.
- [24] 袁平夫. 表面活性剂在土壤中的吸附解吸行为及其对土壤微生物和酶活性的影响[D]. 长沙:湖南农业大学, 2005:11-45.
YUAN Ping-fu. Adsorption and desorption of surfactants and the effects on microbe and enzymes activities in soils[D]. Changsha:Hunan Agricultural University, 2005:11-45.
- [25] 常青春. 季铵盐型阳离子表面活性剂的发展及应用[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2003, 21(4):503-506.
CHANG Qing-chun. The development application quaternary ammonium salt cationic surfactant[J]. *Journal of Jiamusi University (Natural Science Edition)*, 2003, 21(4):503-506.
- [26] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
LU Ru-kun. The analysis method of soil agricultural chemistry[M]. Beijing:China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [27] 常蓬勃, 李志云, 杨建堂, 等. 氮钾锌配施对烟草超氧化物歧化酶和硝酸还原酶活性及根系活力的影响[J]. 中国农学通报, 2008, 24(1):266-270.
CHANG Peng-bo, LI Zhi-yun, YANG Jian-tang, et al. Effect of cooperated application of nitrogen, potassium and zinc fertilizer on superoxide dismutase, nitrate reductase and root activity tobacco[J]. *Chinese Agricultural Bulletin*, 2008, 24(1):266-270.
- [28] 戴濡伊, 吴季荣, 徐建宏, 等. 小麦根际土壤脱氢酶活性测定方法的改进[J]. 江苏农业学报, 2013, 29(4):772-776.
DAI Ru-yi, WU Ji-rong, XU Jian-hong, et al. Improvement of determination dehydrogenase activity in wheat rhizospheric soil[J]. *Jiangsu Journal of Agriculture Science*, 2013, 29(4):772-776.
- [29] 周礼恺, 张志明. 土壤酶活性的测定方法[J]. 土壤通报, 1980(5):37-38, 49.
ZHOU Li-kai, ZHANG Zhi-ming. The determination of methods of soil enzyme activity[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1980(5):37-38, 49.
- [30] 彭玉净, 田玉华, 尹 斌. 添加脲酶抑制剂 NBPT 对麦秆还田稻田氮挥发的影响[J]. 中国生态农业学报, 2012, 20(1):19-23.
PENG Yu-jing, TIAN Yu-hua, YIN Bin. Effects of NBPT urease inhibitor on ammonia volatilization in paddy fields with wheat straw application[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2012, 20(1):19-23.
- [31] 辛承友, 朱鲁生, 王 军, 等. 阿特拉津对不同肥力土壤蔗糖酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(3):479-483.
XIN Cheng-you, ZHU Lu-sheng, WANG Jun, et al. Effect of atrazine invertase under different soil fertilities[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(3):479-483.