农业资源与环境学报 Journal of Agricultural Resources and Environment
2017年5月·第34卷·第3期:197-206 May 2017·Vol.34·No.3:197-206

孔祥吉,韦 笑,王 娜,等.聚氧乙烯型非离子表面活性剂类农药助剂的环境行为特性综述[J].农业资源与环境学报,2017,34(3):197-206.
KONG Xiang-ji, WEI Xiao, WANG Na, et al. A Review on the Environmental Behavior of the Polyoxyethylene Type Nonionic Surfactants Adjuvants in Pesticides[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(3): 197-206.

聚氧乙烯型非离子表面活性剂类农药助剂的环境行为特性综述

孔祥吉[1,2],韦 笑[3],王 娜[1,2],卜元卿[1,2],单正军[1,2]

(1. 环境保护部南京环境科学研究所,江苏 南京 210042;2. 国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室,江苏 南京 210042;3.南京信息工程大学,江苏 南京 210044)

摘 要:聚氧乙烯型非离子表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚(APEOs)、醇基聚氧乙烯醚(AEOs)以及烷基胺聚氧乙烯醚(ANEOs)是几类典型的农药助剂,其环境行为特性主要体现在分配系数、土壤吸附性和降解性等参数上。这些化合物主要的环境问题在于其部分代谢物的环境风险较高。本文基于几类聚氧乙烯型非离子表面活性剂助剂的结构特征,综述了其在环境中的分布、归趋及对环境的影响。

关键词:非离子表面活性剂;环境分布;生物降解

中图分类号:X592 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-6819(2017)03-0197-10 **doi**: 10.13254/j.jare.2017.0013

A Review on the Environmental Behavior of the Polyoxyethylene Type Nonionic Surfactants Adjuvants in Pesticides

KONG Xiang-ji[1,2], WEI Xiao[3], WANG Na[1,2], BU Yuan-qing[1,2], SHAN Zheng-jun[1,2]

(1.Nanjing Institute of Environmental Sciences, MEP, Nanjing 210042, China; 2.Laboratory of Pesticides Environmental Assessment and Control, Nanjing 210042, China; 3.Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Polyoxyethylene type nonionic surfactants such as alkylphenol ethoxylates (APEOs), alcohol ethoxylates (AEOs) and alkylamine ethoxylates (ANEOs) are typical pesticide adjuvants. Their unique environmental behavior characteristic is reflected in the parameters describing the fate e.g.distribution coefficient, adsorption to soil, degradation and effects of these substances. The major environmental problem related to these compounds is their part metabolites' relatively higher environmental risk. In views of their chemical structure, this paper outlined present knowledge on occurrence, fate and environment effect of the three adjuvants: AEOs, ANEOs and APEOs. The adsorption behaviour of ANEOs in contrast to AEOs was particularly variable and matrix dependent due to the ability of the compound to ionise at environmentally relevant pH. Probably because the compounds exceeded high soil adsorption and were easily degradable which were reflected in the low environmental concentrations generally found in monitoring studies.

Keywords: nonionic surfactants; environmental distribution; biodegradation

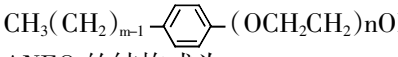
助剂是指农药制剂中除了活性成分外的其他组分。其定义是"可促进或改进农药配方中活性成分作用效果的辅助成分"[1]。一般来说,添加助剂的主要目的是增大活性成分的溶解度、或增加成分间的相容性,进而提高农药制剂的作用效果(或生物利用率)。助剂的其他作用还包括增强活性成分对靶标的吸附、渗透、移位能力,增加耐雨蚀性,以及改变活性成分对不同植物的选择性作用[2]。除溶剂外,数量最大的助剂类型是表面活性剂,尤以非离子表面活性剂居多。

收稿日期:2017-01-10
基金项目:2013年度环保公益性行业科研专项"农药助剂环境风险评估及管理研究"(201309026)
作者简介:孔祥吉(1979—),男,黑龙江宾县人,博士,副研究员,研究方向为农药环境风险评价。E-mail:kxj125@sina.com

典型的聚氧乙烯型非离子表面活性剂主要分为烷基酚聚氧乙烯醚（APEOs）、醇基聚氧乙烯醚（AEOs）、以及烷基胺聚氧乙烯醚（ANEOs）[3]三大类。其中，AEO 类的结构式为：

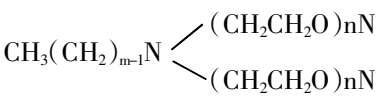
$CH_3(CH_2)_{m-1}O(CH_2CH_2O)nH$（CmEOn）

APEO 的结构式：



$CH_3(CH_2)_{m-1}$—（OCH_2CH_2）nOH（CmPEOn）

ANEO 的结构式为：



$CH_3(CH_2)_{m-1}N$（CH_2CH_2O）nN（CH_2CH_2O）nN（CmNEOn）

代表化合物有：蓖麻油聚氧乙烯醚，壬基酚及辛基酚聚氧乙烯醚，脱水山梨醇聚氧乙烯醚，牛脂胺聚氧乙烯醚，烷基酚聚氧乙烯醚，脂肪酸聚氧乙烯醚，聚氧乙烯/聚丙乙烯嵌断共聚物。

当前，关注助剂的环境归趋及生态风险的报道不多。本文以典型的聚氧乙烯型非离子表面活性剂——AEOs、ANEOs 和 APEOs 为重点，对其在环境中的暴露、环境行为、归趋的相关研究进展作以综述。

1 表面活性剂类助剂的来源与暴露水平

表面活性剂作为助剂，已广泛应用于工业、农业和日常生活中。2005 年，全球表面活性剂消耗量1 250 万 t[4]，而到 2014 年，已达到 2 060 万 t[5]。非离子表面活性剂占总消耗量的 37%~40%。这些表面活性剂混杂在未经处理的污水、污水厂排水及污泥进入环境中[6]。以壬基酚聚氧乙烯醚（NPEOs）为例，其是一种去污力和脱脂力优异的非离子表面活性剂，全球每年的需求量超过 70 万 t。在其广泛应用的同时，也带来了环境安全隐患：其在水体环境中很容易分解为壬基酚（NP）——具有持久性并且会干扰内分泌系统的化学物质，能够通过食物链不断蓄积，具有较大的环境危害风险。因此，目前在欧洲，NPEOs 已被限制使用。

农药助剂种类数量巨大，使用量惊人，世界农药工业协会统计显示，每年全球通过使用农药投入到环境中的有机助剂超过 100 万 t；其中非离子表面活性剂助剂的使用量不容忽视，US EPA 调查显示农药助剂在制剂中的含量 1%~99%不等，平均含量约为 70%。农药助剂的表面活性剂使用负荷大小取决于作物类型、喷药次数、以及所用配方[7-8]。如在丹麦农业区，用作助剂的表面活性剂的使用负荷在 0.3~0.4 $kg \cdot hm^{-2} \cdot a^{-1}$[9]。与家庭及工业暴露源不同，随农药喷洒在土壤中的表面活性剂在其中发生降解，其吸附性和毒性不容乐观。径流、淋溶、吸附和生物降解是助剂主要的扩散途径和环境行为。助剂随雨水输移的途径包括垂直和水平方向，最终扩散到地表水，或垂直渗入地下水。助剂的另一种归趋是吸附到土壤或生物质中，例如植物根部、植物碎屑或土壤微生物。

在地表水（河流、湖泊、沿海）中检测到 NPEOs 及其降解产物的质量浓度分布情况为：$NPEO_1$< $NPEO_3$< $NPEO_2$[10-14]，韩国工业区附近河水中 NP、NPEO/$NPEO_2$ 的总含量 0.32~875 $\mu g \cdot L^{-1}$[15]。大部分 AEOs 及 NPEOs 在地表水中的浓度要明显高于地下水，在土壤间隙水中的浓度水平随着深度的增加而降低[16-18]：$C_{12}EO_{3-9}$ 聚氧乙烯醚同族体在浅层地下水（地表水位 2~3 m）中总浓度为 710 $ng \cdot L^{-1}$。而深层间隙水中的总浓度为 194 $ng \cdot L^{-1}$[19]。瑞士 Glatt 河两岸垂直深度在 2.5~14 m 范围内的地下水中 $NPEO_1$ 的平均浓度从 7.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ 减至 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$，$NPEO_2$ 从 82 $\mu g \cdot L^{-1}$ 减至 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$[20]。近年 Carmen 等[21]、Castillo 等[22]的研究也得到了类似的结论。

污水厂的排放的污水和污泥是环境中表面活性类助剂的主要来源。有研究表明，污水厂排放水中 AEOs 浓度为 6.5 $\mu g \cdot L^{-1}$[23]，污水污泥中浓度为 10~190 $mg \cdot kg^{-1}$[24]。污水处理工艺中，厌氧/好氧活性污泥法（A/O 法）对 3 种污染物（AEO_1、AEO_2 和 AEO_3）的去除率明显高于生物滤池法（BAF），活性污泥中 3 种污染物的总浓度最大为 2.7 $mg \cdot kg^{-1}$[25]。希腊的两个大型污水处理厂的各级污水处理工艺对 NP、$NPEO_1$ 和 $NPEO_2$ 的去除率达到 70%以上[26]。土耳其城市污水处理厂污水污泥中 NPEOs 及其代谢物（NP+$NPEO_1$+$NPEO_2$）的总浓度在 5.5~19.5 $\mu g \cdot kg^{-1}$[27]。该含量仍在该国法定限值内。天津海河污水处理厂 NPs 类物质在进水中的总浓度 47.2 $\mu g \cdot kg^{-1}$，出水中 NP 的平均浓度在 2.92 $\mu g \cdot kg^{-1}$[28]，纳污的地表水中 $NPEO_2$ 的浓度为最高，平均浓度达 1.38 $\mu g \cdot kg^{-1}$。沉积物中 NPs 类物质总含量在 4.1~9.9 $mg \cdot kg^{-1}$。季节变化对污水及污泥中 APEOs（或 AEOs）类物质的分布和去除影响也较大：一般冬季 NPEOs 的浓度较高，进水中浓度 $NPEO_1$<$NPEO_2$。污水工艺对 3 类物质的去除效率变化趋势为：NP，冬季>夏季>秋季>春季；$NPEO_1$，春季>夏季>秋季>冬季；$NPEO_2$，夏季>秋季>冬季>春季[29-32]。

典型农药助剂在地表水及污水中的分布状况见表 1。

总体上，非离子表面活性剂的分布水平由于区域和存在介质的不同而有较大差异：工业区附近的水体中的浓度较高；污泥中的相对浓度要远高于污水。因

表 1 典型聚氧乙烯型非离子表面活性剂类农药助剂在水/沉积物中的分布情况

Table 1 The exposure concentration of polyoxyethylene nonionic surfactants pesticides adjuvants in river or sewage and sediment

物质名称	环境介质	浓度范围	研究区域	文献
NPEO	地表水	ND~0.81 μg·L^{-1}	法国城镇	[23]
NP_2EO		ND~32 μg·L^{-1}	法国城镇	[23]
NPEO	地下水	0.1~7.5 μg·L^{-1}	韩国 Shihwa 湖	[15]
NP_2EO		0.1~82 μg·L^{-1}	丹麦 Haraldssted	[19]
NPEO	沉积物	<0.015~38 mg·kg^{-1}(dw)	瑞士 Glatt 河	[20]
NP_2EO		<0.015~6 mg·kg^{-1}(dw)	西班牙 Bornos 水库	[21]
NPEO	污水	20~158 mg·L^{-1}	法国城镇	[22]
NP_2EO				
$C_{12}EO_{3-9}$	地下水	61~189 ng·L^{-1}	日本 Tokyo metrolitan area	[11]
$C_{12}EO_4$	土壤间隙水	33 ng·L^{-1}		
$C_{12}EO_{3-5}$		48~73 ng·L^{-1}		
ΣAEOs	深层间隙水	194 ng·L^{-1}		
	污水	6.5~300 μg·L^{-1}	加拿大 Toronto,Ontario	[13]
	污泥	10~190 mg·kg^{-1}	奥地利 Lower Austria	[14]

此,污泥在资源化利用的同时,要充分考虑其中有潜在危害的非离子表面活性剂的含量。

2 聚氧乙烯型非离子表面活性剂类助剂的结构与其环境特性的关系

典型的聚氧乙烯型非离子表面活性剂在水/辛醇(土壤/沉积物/植物)中的临界浓度(CMC 值)、分配系数(K_{OW}(辛醇/水)和 K_{SW}(土壤或沉积物/水))在很大程度上决定其在环境中的归属[33]。通常,AEOs 和APEOs 两类化合物的烷基链越长、醚键越短,CMC 值越小。醚键越长、烷基链越短,化合物的 K_{OW} 值越小,水溶性越大,对应 K_{SW} 越小。APEOs 的溶解度主要取决于亲水的 EO 基团的数量。通常认为 EO 数少于 5 的 APEOs 是不溶于水的, 即亲脂性的;EO 数多于 5 的 APEOs 是亲水的。同时,憎水基团的性质也对整个分子溶解性有重要影响。20.5 ℃时,辛基酚聚氧乙烯醚 $OPEO_{1-4}$ 在水中的溶解度为 8~24.5 mg·L^{-1}, 壬基酚聚氧乙烯醚 $NPEO_{1-4}$ 为 3.02~9.48 mg·L^{-1}。$OPEO_{1-4}$ 的溶解度明显高于 $NPEO_{1-4}$,说明 R 的长度对 APEOs 溶解度有一定的影响。

图 1 阐释了 AEOs 和 ANEOs 各种可能的结合形式[34]。这些表面活性剂分子中的亲水基团和疏水基团

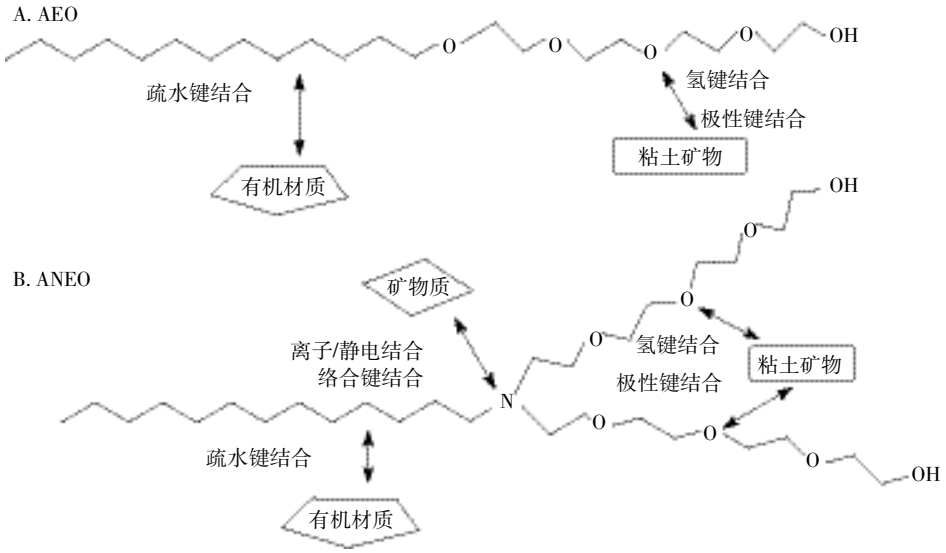


图 1 AEO 和 ANEO 与土壤中不同成分结合的示意图[34]

Figure 1 The binding scheme between AEO or ANEO with components in soil[34]

与土壤中的成分有不同的结合形式,例如和土壤中的各种成分以氢键(H binding)或疏水键(hydrophobic)结合。对于 AEOs 而言,疏水的烷基链可通过疏水键吸附到有机物上(图 1A),而亲水的乙氧基链中含有结合氧,可通过氢键结合到土壤中极性更强的粘土矿物质上。ANEOs 和土壤中的成分结合的形式与 AEOs 的情况是相似的(图 1B)。由于 ANEOs 由两条乙氧基链构成,因此,和 AEOs 相比,ANEOs 和土壤中的粘土矿物或者其他极性成分的结合力会更强。此外,对于 ANEOs 而言,亲水基团和疏水基团通过一个氮原子连接,AEOs 则是通过氧原子连接。在分子的 *pKa* 值和土壤环境 pH 值适宜情况下,ANEOs 中的氮原子可能会发生质子化。质子化的 ANEOs 可能形成离子键,同时也可以去质子化与土壤中的矿物质络合(图 1B)。

2.1 聚氧乙烯型非离子表面活性剂类助剂在土壤、沉积物及蓄水材料中的吸附性

AEOs 可吸附于粘土,尤可吸附于吸水膨胀类粘土矿物及其他含氧矿物表面,如在蛭石和蒙脱石及沉积层[35-36]中 AEOs 吸附性较强。正如图 1 中所示,吸附的可能原因是化合物的乙氧基链和硅酸盐矿物间形成了氢键。和砂质土相比,粘土类土壤更容易吸附这类物质。按 Valoras 等[37]的解释,其原因是粘土比砂土的表面积更大。此外,若砂土中硅酸盐矿物的含量较低,则与 AEOs 的结合力也会降低。

具有较长乙氧基链的 AEOs 同系物与土壤组分间的亲和力也更高。乙氧基官能团和极性土壤取代基间的极性结合力(如氢键)可能是这类化合物土壤吸附的主要机制[38]。AEOs 分子中的乙氧基和聚乙二醇(PEG)中的完全相同,因此这两种物质的理化特性相近。和 AEOs 一样,乙氧基链越长的 PEG 对沉积物的吸附能力也更强[39]。乙氧基链越短的 AEOs 的沉积物吸附性和吸附等温线的线性关系会降低[40]。如图 1 中的键合原理所示,乙氧基链增长会增加氢键形成的概率。Cano 等[35]研究发现了与之相反的结论:和 EO 链较长的 AEOs 相比,EO 链较短的 AEOs 在单位质量沉积物上的吸附性更强,但吸附总量差别不大。

除乙氧基链长度外,分子中烷基链的数量也是影响 AEOs 吸附性的重要因素[41]。即随着具有疏水性的烷基链长度的增加,疏水键的结合力增加,同时削弱化学物质分子中亲水部分产生的斥力(图 1)。Urano 等[42]研究发现,AEOs 的吸附性和沉积物中有机碳的含量成正比,但也有研究表明,沉积物或土壤中有机质含量与 AEOs 的吸附量并无相关性。造成该截然相反的结论原因可能是:所用沉积物中有机碳含量存在差异。

除少数几种土壤外,低 pH 值会增加 AEOs 在土壤中的吸附性,这对于具有较长乙氧基链的 AEOs 分子最为明显[43]。pH 值可能是影响 ANEOs 吸附性的关键因素,是这些化合物在氮原子处发生质子化(图 1B)。ANEOs 的典型 *pKa* 值在 5~7 之间,因此在常规 pH 值条件下,氮会部分质子化[44]。

此外,表面活性剂浓度与其 CMC 比值也会影响其吸附性。在比值>1 的情况下,表面活性剂会聚合形成胶束,与底质(如土壤颗粒)键合。

对 AEOs 的吸附动力学研究表明,该类化合物的吸附和解吸过程迅速且可逆。Cano 等[45]发现,在 24 h 之后,吸附和解吸就基本达到了平衡。

刘光明等[46-47]采用天然蒙脱土对 APEOn 物质 $NPEO_9$,$NPEO_{10}$ 进行吸附,表明 APEOn 在蒙脱土上有较高的吸附量,吸附等温线为 S 型,符合兰格缪尔吸附模型,且吸附量大小为 $NPEO_9$>$NPEO_{10}$,温度对吸附影响较大,升温有利于吸附的进行。pH 值对吸附的影响较小,动力学拟合结果表明,APEO 在蒙脱土上的吸附符合假二级反应动力学。$NPEO_1$ 和 $NPEO_2$ 的吸附主要在浅层土壤 0~10 cm;而壬基酚的扩散范围更大,在 0~20 cm;在黑土、潮土和红土中,助剂扩散以 0~5 cm 为主体,其吸附常数 *k* 值小于 100,移动性较差[48]。

总体上,决定非离子表面活性剂 APEOs 和AEOs 在固体基质中的吸附性主要取决于 3 个方面:(1)自身结构特性,包括疏水性的化学键长度,以及浓度;(2)介质的特性,包括比表面积、有机质含量、矿物盐含量等;(3)环境特性,如温度、pH 值等,客观研究其在某一介质中的吸附性,必须综合考虑以上几点。

2.2 聚氧乙烯型非离子表面活性剂对农药类化合物环境归趋的影响

聚氧乙烯型非离子表面活性剂吸附到土壤后,会对土壤的理化特性及生物学特性产生影响。影响土壤中农药或其他污染物迁移性的关键因素是其自身的疏水性,及表面活性剂的浓度。当土壤中非离子表面活性剂浓度在 CMC 浓度附近时,农药二嗪磷、阿特拉津、以及乙酰甲胺磷的迁移性降低[49-50]。但在表面活性剂浓度较高(5~50 $g\cdot kg^{-1}$)的情况下,农药的移动性增强。此外,渗透水中高浓度的表面活性剂浓度(50 $g\cdot L^{-1}$)也会增强农药的移动性[51]。向土壤中添加非离子表面

活性剂会降低农药的移动性，这些农药先被表面活性剂吸附,后吸附到土壤中。相反,由于胶束的吸附作用，淋溶水中添加表面活性剂可能会增强农药的移动性。

除移动性外,农药的降解性也会受到表面活性剂的影响。非离子表面活性剂(鼠李糖脂和聚乙二醇辛基苯基醚 Triton X-100)存在的情况下,农药阿特拉津和蝇毒磷的降解速度变慢,同时降解率下降[52]。

尽管目前对于非离子表面活性剂改变其他化学物质环境归趋的影响研究不多,但这一特性可用于污染土壤的修复,在控制其有效浓度范围情况下,可降低污染物在土壤中的吸附性,促进污染土壤自身功能的恢复。

3 聚氧乙烯型非离子表面活性剂类助剂的生物降解特性

聚氧乙烯型非离子表面活性剂在土壤中的降解是一个非常复杂的过程,会受到其自身性质以及土壤性质的影响,降解可分为化学降解和生物降解。在化学降解过程中，最常见的是光解作用，另外水解、热解、化学氧化、化学络合等也会有一定的作用。本文重点关注生物降解特性。

3.1 生物降解机制

化学物质的生物降解途径取决于氧化还原电势。已有研究提出了 AEOs 的多种好氧生物降解途径[5,53-55](图 2)。AEOs 生物降解试验表明,疏水的烷基链将最先被降解,而聚氧乙烯部分的降解速度较慢。降解开始后,烷基链末端的甲基官能团最先氧化(ω-氧化)成酸,后 C_2 官能团发生 β-氧化(图 2 中的途径 A),链进一步缩短。

图 2 中途径 A 始于烷基链的 ω/β 氧化，后发生双键非氧化断裂;途径 B 先是中心裂解为烷基链和聚乙烯醚键,后分别降解;途径 C 始于乙氧基链断裂。

Patterson 等[56]通过降解机制研究发现:AEOs 首先裂解为疏水和亲水两部分,之后疏水基团迅速氧化(图 2 中的 B 途径)。Steber 等[57]以 ^{14}C 示踪研究十八烷酰聚氧乙烯醚的降解机制,发现烷基链末端甲基官能团的断裂和分子的水解断裂反应同时发生,并且烷基链的降解速度比乙氧基链的降解速度快得多。

对于支链 AEOs 而言,水解会受到邻近醚键的影响,进而导致烷基链的裂解和氧化速度变慢。Di Corcia 等[58]的研究结果确认了醚键的空间位阻效应导致支链 AEOs 的裂解速率变缓的结论。同时还发现生物降解是从分子的亲水端开始的。聚氧乙烯醚最常见的一种降解方式是 C_2-乙氧基键的非氧化裂解（形成 C_mEO_{n-1}),另一种方式是末端醇基团氧化形成 C_mEO_nC(乙氧基的羧酸化)。在乙氧基链缩短的同时,烷基链也会缩短。疏水链的降解主要通过 β 以及 ω/β-氧化进行,在两端形成羧酸化的中间产物(即,$CC_{m-3}EO_{n-2}$ 或 $CC_{m-3}EO_nC$)。

采用 ^{14}C 示踪的 AEOs 降解试验表明,直链 AEOs 的两种生物降解方式会同时发生。降解过程包括表面活性剂分子内部的断裂以及烷基链的氧化（ω/β-氧化,图 2 中的途径 A 和途径 B)。每个降解阶段伴随不同的反应机制,这表明 AEOs 的完全降解需不同菌群的共同作用。

AEOs 的厌氧生物降解从乙氧基链的自由端开始,逐渐释放 C_2 官能团,直到疏水基团形成为止(图

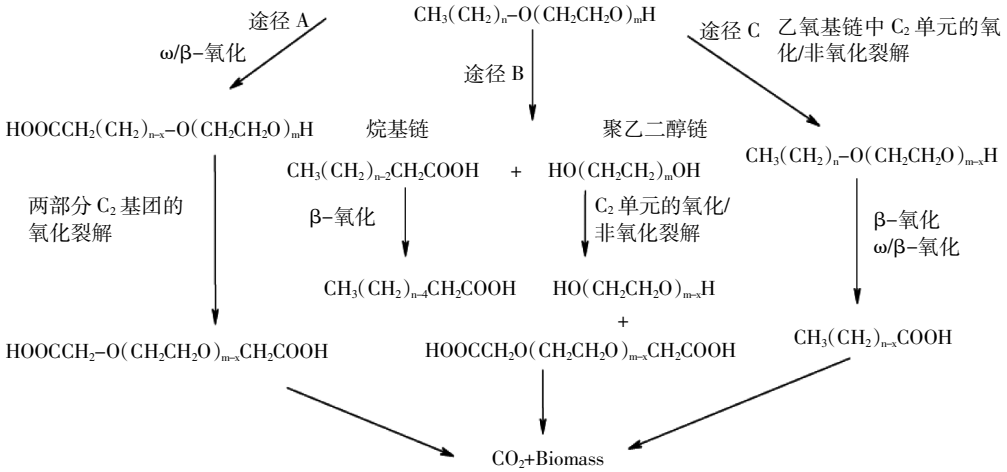


图 2 AEOs 降解的 3 种途径[5,53-55]

Figure 2 Three degradation pathways of AEOs[5,53-55]

2 途径 C)。在厌氧条件下,观察到乙氧基链在解聚过程中发生中央裂解反应,这种反应的具体过程和好氧条件下基本相同。值得注意的是,厌氧时不会发生烷基链末端的 ω-氧化。

ANEOs 的生物降解可以用“两步”法概括(图 3)。第一阶段是快速的中央裂解,第二阶段是中间体的降解[59],中间体醛类和胺类的降解分别需要不同的功能菌群。第二阶段降解速度相对较慢,在这个阶段内乙氧基仲胺中间体和醛类中间体同时降解,ω/β-氧化不会对生物降解的速率产生影响[60]。

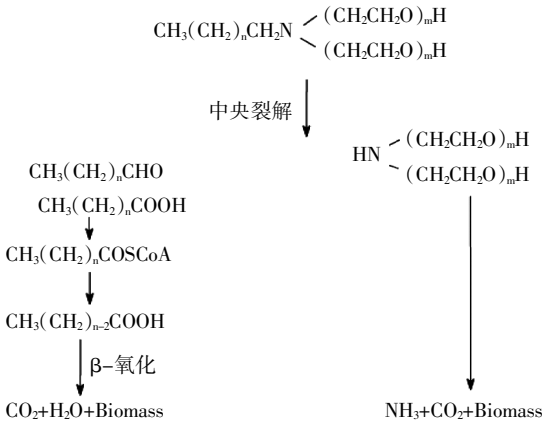


图 3 ANEOs 的生物降解途径[53]

Figure 3 The biodegradation channel of ANEOs[53]

国外多名研究者对聚氧乙烯醚类表面活性剂类助剂(AEOs 和 APEOs)的生物降解数据进行了总结[61-67]。通常,这两类表面活性剂的降解速率取决于多种因素,其中关键因素包括:微生物的测试条件、微生物的耐药性、测试物引入接种体以及测试装置的方法、接种物的来源及数量、微生物群落的种类、培养基浓度等。生物降解过程分析主要考虑降解程度、反应终点等因素。降解过程分为初级降解和完全降解(矿化)。在初级生物降解中,受试物的理化特性会发生变化。因此,这类试验主要检测母体分子是否消失,及其主要特性(例如,发泡性以及表面张力)是否发生变化(消失)。

污水系统中 APEOs 的降解历程:微生物代谢常常是先攻击烷氧基链,而非苯环或者疏水链。随着聚氧乙烯链的变短,形成的产物脂溶性增加而更具有耐生物降解性。整个过程如图 4 所示。母体 APEOs 转换成难降解的具有雌激素活性的短链 APEOs,NPEnC 和 AP 代谢物,通过次级排放,进入水生环境。烷基酚趋于分离进入河流的沉积层,在河床发现其浓度大

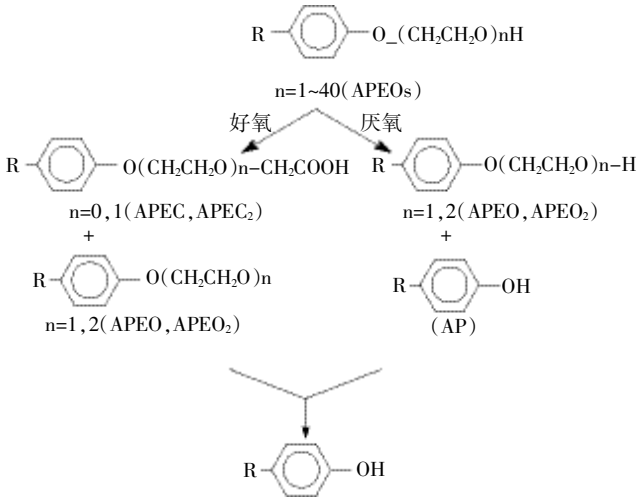


图 4 APEOs 的好氧和厌氧生物降解过程

Figure 4 The aerobic and anerobic biodegradation process of APEOs

大高于水体中的浓度。端羟基的羧基化产生烷基苯氧基羧酸是 APEOs 生物转化过程中的重要步骤。A-hel 等[67] 发现在以 APEOs 为唯一碳源的微生物振荡培养中,经过 23 d 达 90%的 APEOs 转化成 APEnC,而这些短链的羧酸盐具有更高的水溶性,进入饮水中的可能性增大。

因此,同其他具有环境激素效应的污染物类似,对于 APEOs 类表面活性剂,其代谢物毒性要远高于母体的情况下,仅关注于其初级降解速率对于充分评价其环境降解性的是远远不够的。

3.2 污水污泥、土壤以及沉积物中的生物降解

摇瓶法对直链 AEOs($C_{12}EO_n$)的好氧降解试验表明,在其接近 CMC 值浓度下的生物降解速率和浓度之间具有显著的相关性。在 $C_{10}EO_8$ 的浓度增加到高于临界胶束浓度之后,观察到降解速度有所降低[68]。与单体表面活性剂分子相比,胶束态的表面活性剂的生物降解率相对更低。这主要是由于胶束结构会妨碍表面活性剂分子和微生物的接触,或使微生物失去活性(因为表面活性剂可以破坏微生物的细胞膜)。

Kravetz 等[65]研究测试的 1 种 AEO 在 11 种性质不同土壤中的生物降解性,发现该 AEO 能够迅速矿化。测试土壤包括砂质土、壤砂土、壤土以及淤泥等多种类型。气候对降解速率的影响实验表明,如果土壤在降解试验之前进行润湿和干燥的循环处理,则其生物降解速度会大大增加[65]。Knaebel 等[69]研究了土壤深度对 AEOs 矿化的影响程度表明,在表土层(地表 2.5 m 以内)中,AEOs 会迅速降解,而深层土壤中,其降解

速度大幅度降低。

吸附对生物降解性的影响研究表明,非离子表面活性剂降解率最高的土壤就是吸附性最低的土壤[65]。表面活性剂也可能吸附在微生物上。在以 73%、23%以及 15%的比例将乙氧基链长度为 5、10 以及 17 的十八烷醇的 AEO 混合 10 min 后,观察到 AEOs 首先吸附到了微生物表面,才进一步发生生物降解。水中灭菌后的活性污泥和阴离子表面活性剂都不会抑制 $C_{12}EO_{10}$ 和十八烷醇 AEOs 的生物降解速率[66-67]。事实表明,阴离子表面活性剂还会加大 AEOs 的生物降解率。

改变土壤-水混合物中的土壤成分,会发现不同的土壤成分会影响降解速率和最终的降解率[68]。在加入矿物质(蒙脱石、高岭土、伊利石以及砂子)的情况下,AEOs 的初始矿化速度为 k_1=0.33±0.5 d^{-1},而在加入腐殖质和腐植酸的情况下 k_1 分别为 0.15、0.09 d^{-1},都比无矿物质添加系统的降解速率(k_1=0.68 d^{-1})低[68]。AEOs 结合到蒙脱石和腐植酸的过程比结合到高岭土、伊利石砂土以及腐植酸的过程更具不可逆性,同时,吸附到蒙脱石和腐植酸的 AEOs 的矿化度也较低。

有研究指出[69],当初始 NPEO、$NPEO_2$ 和 NP 的浓度为 30.3、17.5 $mg\cdot kg^{-1}$ 和 19.3 $mg\cdot kg^{-1}$ 的污水污泥施用到土壤中后,受到土壤中微生物的降解作用影响,63 d 后土壤中的污染物浓度分别降到 0.57、0.66 $mg\cdot kg^{-1}$ 和 0.27 $mg\cdot kg^{-1}$。

综上,非表面活性剂在土壤中的降解性除与土壤中微生物浓度、其他化学物质的浓度以及土壤类型均有较大关系,在此条件下,研究微污染土壤中的生物降解性更具有实际意义。

3.3 水中的生物降解

在土壤/地下水系统中加入土著微生物后,当体系中加入氮和磷之后,AEOs 生物降解速度得到的显著改善[70]。江口水体中 AEOs 降解研究表明,$C_{16}EO_3$(采用碳-14 示踪烷基链)的平均半衰期为 2.3 d[71],其降解速度基本和浓度无关。而 $C_{12}EO_9$(采用碳-14 示踪乙氧基链)的降解机理相对更为复杂:在 0.42 $\mu g\cdot L^{-1}$ 浓度下,其最终生物降解半衰期为 5.8 d,在 3.9 $\mu g\cdot L^{-1}$ 浓度下,在使用酶活化时,其平均半衰期相对更长。

佟玉洁等[72]采用 BOD 快速测定法研究了在天然河水中 NPEO 的生物降解速率,发现在初始浓度为 100 $mg\cdot L^{-1}$ 时,其生物降解速率为 0.010 3 h^{-1},降解半衰期 $t_{1/2}$ 为 67 h。

不同种类的非离子表面活性剂(APEOs,AEOs 和 ANEOs)水中降解速率和其初始浓度的关系还有待于进一步试验研究总结。

4 结论与展望

AEOs、APEOs 和 ANEOs 三类化合物结构形式相似,同时又具有各自独特的理化特性,在实际应用中都是以混合态形式使用的,因此进行各自的环境评估难度较大。

pH 值对 ANEOs 化合物(pKa6~7)环境归趋影响明显:较低的 pH 值条件下(pH2~4),ANEOs 分子中的 N 会发生质子化;较高 pH 值条件下(pH10~12)这类物质是中性的。与其相反,AEOs 不存在 pH 值依赖性。

常温下 ANEOs 在土壤中的最终降解半衰期约为 20~40 d,在污泥和污水中的降解期相对更长。AEOs 在土壤中的降解速率很大程度上取决于土壤的类型及深度,其降解半衰期约为 30~40 d。同样,ANEOs 的降解性也在很大程度上取决于土壤性质。AEOs、APEOs 和 ANEOs 的初级降解速率较快,但深度降解速率较低,并且中间体毒性往往超过母体。这些物质的移动性较差,其通过土柱淋溶到地下水的可能性较低。

这几类典型非离子表面活性剂的吸附性与其降解性关系密切,因此其在土壤中的浓度应与其环境归趋结合起来考虑。随着典型聚氧乙烯型非离子表面活性剂助剂的农药制剂用量逐渐增加,在土壤和沉积物的吸附性(解吸性)的影响参数(如温度、湿度和微生物量)上需要进行更多的研究,同时,还应进一步研究其在水体表层、水中悬浮颗粒物、水体沉积物及生物体内的吸附解吸、富集、释放、降解等行为,明确这几类化合物在水生生态系统中的迁移、转化;以及扩展研究与其他化学污染物共存时,浓度对彼此在环境基质中的吸附性、降解性的影响,以对这一类污染物进行有效防治;此外还要进一步开展污泥资源化利用中这一类物质的环境风险评价,以降低污泥资源化利用的生态健康风险。

参考文献:

[1] Foy C L. Adjuvants:Terminology, classification, and mode of action[M]//Chow P N P, Grant C A, Hinshalwood A M, et al. Adjuvants and agro-chemicals, CRC Press, 1987:1-15.

[2] Foy C L. Progress and development in adjuvants use since 1989 in the USA[J]. *Pestic Sci*, 1993, 38:65-76.

[3] Foy C L. Adjuvants—current technology and trends[M]//Foy C L,

Pritchard D W, et al. Pesticide formulation and adjuvant technology, Boca Raton, FL, CRC Press, 1996:323-352.

[4] Ji Shixiang. Enhance the ability of independent innovation to take sure detergent industry develop placidly and quickly[C]//2006 The 9th international conference on surfactant & detergent proceedings, Shanghai: Cassdi& Ridci, 2006:1-5.

[5] 智研咨询集团. 2016—2022 年中国表面活性剂行业市场供需预测及投资战略研究报告[R]. 2015.
Zhiyan Consulting Group. China surfactant market forecast and investment strategy report in 2016—2022 years[R]. 2015.(in Chinese)

[6] 马兴杰, 邵　兵, 胡建英, 等. 壬基酚聚氧乙烯醚在污水处理过程中的迁移转化行为[J]. 环境科学, 2002, 23(5):80-83.
MA Xing-jie, SHAO Bing, HU Jian-ying, et al. The transformation of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment[J]. *Enviromental Science*, 2002, 23(5):80-83. (in Chinese)

[7] Hewin International. Surfactants and other additives in agricultural formulations[M]. USA:Wiley, 1999:100.

[8] Lokke H. Detergenter er ogs a tilsatningsstoffer til pesticider[J]. *DJF Rapport*, 2000, 23:79-85(in Danish).

[9] Madsen T, Boyd H B, Nyl_en D, et al. Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products[M]. Copenhagen:Miljostyrelsen, 2001, 615:1-240.

[10] Petrovic M, Femandez-Alba A R, Borrull F, et al. Occurrence and distribution of nonionic surfactants, their degradation products, and linear alkylbenzene sulfonates in coastal waters and sediments in Spain[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2002, 21(1):37-46.

[11] Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, et al. Distribution and behaviour of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area:Their association with aquatic particles and sedimentary distributions[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35:1041-1049.

[12] Kuch H M, Ballschmitter K. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35:3201-3206.

[13] Lee H B, Peart T E, Gris G, et al. Endocrine-disrupting chemicals in industrial wastewater samples in Toronto, Ontario [J]. *Water Qual Res J Can*, 2002, 37(2):459-472.

[14] Fuerhacker M, Scharf S, Pichler W, et al. Sources and behaviour of bismuth active substances (BiAS) in a municipal sewage treatment plant [J]. *Sci Total Environ*, 2001, 277(1-3):95-100.

[15] Minkyu C, Edward T F, Hyo B M. et al. Contamination of nonylphenolic compounds in creek water, wastewater treatment plant effluents, and sediments from Lake Shihwa and Vicinity, Korea:Comparison with fecal pollution[J]. *Chemosphere*, 2011, 85:1406-1413.

[16] Guo F, Liu Q, Qu G, et al. Simultaneous determination of five estrogens and four androgens in water samples by online solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1281:9-18.

[17] Jakimska A, Huerta B, Bargan′ ska, et al. Development of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry procedure for determination of endocrine disrupting compounds in fish from Mediterranean rivers[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1306:44-58.

[18] Berlioz-Barbier A, Vauchez A, Wiest L, et al. Multi-residue analyisis of emerging pollutants in sediment using QuEChERS based extraction followed by LC-MS/MS analysis[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406:1259-1266.

[19] Krogh K A, Vejrup K V, Mogensen B B, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry method to determine alcohol ethoxylates and alkylamine ethoxylates in soil interstitial water, groundwater and surface water[J]. *J Chromatogr A*, 2002, 957:45-57.

[20] Msrcmini A, Stelluto S, Psvoni B. Determination of linear alkylbenzenesulphonates and alkylphenol polythoxylates in commercial products and marine water by reversed and normal-phase HPLC[J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1989, 35(1):207-218.

[21] Carmen C F, Pablo A, Lucila C, et al. Vertical distribution profiles and diagenetic fate of synthetic surfactants in marine and freshwater sediment[J]. *Science of Total Environment*, 2013, 461-462:568-575.

[22] Castillo M, Martnez E, Ginebreda A, et al. Determination of non-ionic surfactants and polar degradation products in influent and effluent water samples and sludges of sewage treatment plants by generic solid-phase extraction protocol[J]. *Analyst*, 2000:1733-1739.

[23] Matthijs E, Holt M S, Kiewiet A, et al. Environmental monitoring for linear alkylbenzene sulphonate, alcohol ethoxylate, alcohol ethoxy sulfate, alcohol sulfate, and soap[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1999, 18:2634-2644.

[24] Petrovic M, Barcel_o D. Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products and endocrine-disruption compounds in sewage sludge by liquid Chromato-graphy/mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2000, 72: 4560-4567.

[25] Gao D W, Li Z, Guan J X, et al. Removal of surfactants nonylpehnol ethoxylates from municipal sewage-comparison of an A/O process and biological aerated filters[J]. *Chemosphere*, 2014, 97:130-134.

[26] Samaras V G, Stasinakis A S, Mamais D. Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244-245:259-267.

[27] Seçil O, Murdoch F K, Sanin F D S. Investigation of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge samples from a metropolitan wastewater treatment plant in Turkey[J]. *Talanta*, 2015, 131:650-655.

[28] Yu Y, Zhai H Y, Hou S G, et al. Nonylphenol ethoxylates and their metabolites in sewage treatment plants and rivers of Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2009, 77:1-7.

[29] Dolores C, Julia M, Juan L, et al. Occurrence of surfactants in wastewater:Hourly and seasonal variations in urban and industrial wastewaters from Seville(Southern Spain)[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468-469:977-984.

[30] Arditsoglou A, Voutsa D. Occurrence and partitioning of endorcrine-disrupting compounds in the marine environment of Thermaikos Gulf, Northern Aegean Sea, Greece[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64:2443-2452.

[31] Sanderson H, Compernolle R, Scott D D. Occurrence and risk screen of alcohol ethoxylate surfactants in three U. S. river sediments associated

with wastewater treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463-464:600-610.

[32] Gao D W, Li Z, Guan J X, et al. Seasonal variations in the concentration and removal of nonylphenol ethoxylates from the wastewater of sewage treatment plant[J]. *Journal of Environmentl Sciences*, 2016:1-7.

[33] Muller M T, Zehnder A J B, Escher B I. Liposome-water and octanol-water partitioning of alcohol ethoxylates[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1999, 18:2191-2198.

[34] Albright Wilson. Safety data sheet, Empilan KTA 7. 5[C/OL]. 1996.

[35] Cano M L, Dorn P B. Sorption of two model alcohol ethoxylate surfactants to sediments[J]. *Chemosphere*, 1996, 33(6):981-994.

[36] Brownawell B J, Chen H, Zhang W, et al. Sorption of nonionic surfactants on sediment materials[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31:1735-1741.

[37] Valoras N, Letey J, Osborn J. Adsorption on nonionic surfactants by soil materials[J]. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1969, 33:345-348.

[38] Yuan C, Jafvert C T. Sorption of linear alcohol ethoxylate surfactant homologs to soils[J]. *J Contam Hydrol*, 1997, 28:311-325.

[39] Podoll R T, Irwin K C, Brendlinger S. Sorption of water-soluble oligomers on sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 1987, 21:562-568.

[40] Brownawell B J, Chen H, Zhang W, et al. Sorption of nonionic surfactants on sediment materials[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31:1735-1741.

[41] Kiewiet A T, de Beer K G M, Parsons J R, et al. Sorption of linear alcohol ethoxylates on suspended sediments[J]. *Chemosphere*, 1996, 32:675-680.

[42] Urano K, Saito M, Murata C. Adsorption of surfactants on sediments[J]. *Chemosphere*, 1984, 13:293-300.

[43] Kibbey T C, Hayes K F. A multicomponent analysis of the sorption of polydisperse ethoxylated nonionic surfactants to aquifer materials, equilibrium sorption behaviour[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31:1171-1177.

[44] Petersen L. Grundtrak af jordbundslaren[M]. Jordbrugsforlaget, Frederiksberg: Denmark The Royal Veterinary and Agricultural University, 1994. (in Danish).

[45] Cano M L, Dorn P B. Sorption of an alcohol ethoxylate surfactant to natural sediments[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1996a, 15:684-690.

[46] 刘光明, 尹大强. 粘土矿物对烷基酚聚氧乙烯醚的吸附行为[J]. 生态环境, 2008, 17(2):593-597.
LIU Guang-ming, YIN Da-qiang. Adsorption of alkylphenol ethoxylates onto clay mineral[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(2):593-597. (in Chinese)

[47] LIU Guang-ming, ZHENG Shou-rong, YIN Da-qiang, et al. Adsorption of aqueous alkylphenol ethoxylate surfactants by mesoporous carbon CMK-3[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302(1):47-53.

[48] 王艳平. 高风险农药助剂在土壤中的残留特征及环境行为初探[D]. 北京:中国农业科学院硕士学位论文, 2011:44-47.
WANG Yan-ping. Exploratory studies on the residue and environmental behavior of high-risk pesticide adjuvants in soils[D]. Beijing:Chinese Academy of Agricultural Sciences Dissertation, 2011, 44-47(in Chinese).

[49] Sanchez-Camazano M, Arienzo M, Sanchez-Martin M J, et al. Effect of different surfactants on the mobility of selected non-ionic pesticides in soil[J]. *Chemosphere*, 1995, 31:3793-3801.

[50] Iglesias-Jimenez E, Sanchez-Martin M J, Sanchez-Camazano M. Pesticide adsorption in a soil-water system in the presence of surfactants [J]. *Chemosphere*, 1996, 32:1771-1782.

[51] Sanchez-Camazano M, Arienzo M, Sanchez-Martin M J, et al. Effect of different surfactants on the mobility of selected non-ionic pesticides in soil[J]. *Chemosphere*, 1995, 31:3793-3801.

[52] Mata-Sandoval J C, Karns J, Torrents A. Influence of rhamnolipids and Triton X-100 on the biodegradation of three pesticides in aqueous phase and soil slurries[J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49:3296-3303.

[53] Steber J, Wierich P. Metabolites and biodegradation pathways of fatty alcohol ethoxylates in microbial biocenoses of sewage treatment plants [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1985, 49:530-537.

[54] Steber J, Wierich P. The anaerobic degradation of detergent range fatty alcohol ethoxylates. Studies with ^{14}C-labelled model surfactants[J]. *Water Res*, 1987, 21:661-667.

[55] Swisher R D. Metabolic pathways and ultimate biodegradation[M]// Swisher R D, et al. Surfactant Biodegradation, New York: Mackel Dekker, 1987.

[56] Patterson S J, Scott C C, Tucker K B E. Nonionic detergent degradation. III:Initial mechanism of the degradation[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1970, 47:37-41.

[57] Steber J, Wierich P. The environmental fate of detergent range fatty alcohol ethoxylates:Biodegradation studies with a ^{14}C-labelled model surfactant[J]. *Tenside Deterg*, 1983, 20:183-187.

[58] Di Corcia A, Crescenzi C, Marcomini A, et al. Liquid chromatography electrospray mass spectrometry as a valuable tool for characterizing biodegradation intermediates of branched alcohol ethoxylate surfactants [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32:711-718.

[59] Van Ginkel C G, Kroon A G M. Metabolic pathway for the biodegradation of octadecyl bis(2-hydroxyethyl) amine[J]. *Biodegradation*, 1993 (3):435-443.

[60] Hoey M D, Gadberry J F. Polyoxyethylene alkylamines [M]//Van Os N M, et al. Nonionic surfactants:Organic chemistry, New York: US, Marcel Dekker, 1998:163-175.

[61] Adams C D, Spitzer S, Cowan R M. Biodegradation of nonionic surfactants and effects of oxidative pretreatment[J]. *J Environ Eng*, 1996, 122:477-483.

[62] Madsen T, Rasmussen H, Nilsson L. Anaerobic biodegradation potentials in digested sludge, a freshwater swamp and a marine sediment[J]. *Chemosphere*, 1995:31:4243-4258.

[63] Salanitro J P, Diaz L A. Anaerobic biodegradability testing of surfactants[J]. *Chemosphere*, 1995, 30:813-830.

[64] Ang C C, Abdul A S. A laboratory study of the biodegradation of an alcohol ethoxylate surfactant by native soil microbes[J]. *J Hydrol(Amst)*, 1992, 138:191-209.

[65] Kravetz L, Salanitro J P, Dorn P B, et al. Influence of hydrophobe type and extent of branching on environmental response factors of nonionic

surfactants[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1991, 68:610–618.

[66] Zhang C L, Valsaraj K T, Constant W D, et al. Surfactant screening for soil washing:Comparison of foamability and biodegradability of a plant–based surfactant with commercial surfactants[J]. *J Environ Sci Health, Pt. A:Toxic/Hazard Subst Environ Eng A*, 1998, 33:1249–1273.

[67] Ahel M, Hrsak D, Giger W. Aerobic transformation of shortchain alkylphenol polyethoxylates by mixed bacterial cultures[J]. *Arch Environ Contam Toxicd*, 1994, 26(4):540–548.

[68] Kiewiet A T, Weiland A R, Parsons J R. Sorption and biodegradation of nonionic surfactants by activated sludge[J]. *Sci Total Environ Suppl*, 1993(1):417–422.

[69] Knaebel D B, Federle T W, McAvoy D C, et al. Microbial mineralization of organic compounds in an acidic agricultural soil, effects of pre–adsorption to various soil constituents[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1996, 15:1865–1875.

[70] González M M, Martín J, Camacho–Muñoz D. Degradation and environmental risk of surfactants after the application of compost sludge to the soil[J]. *Waste Management*, 2012, 32:1324–1331.

[71] Larson R J, Games L M. Biodegradation of linear alcohol ethoxylates in natural waters[J]. *Environ Sci Technol*, 1981, 15:1488–1493.

[72] 佟玉洁, 聂　云. 壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)在河水的生物降解测定[J]. 科技传播, 2011(6):124–125.
TONG Yu–jie, NIE Yun. Biodegradation rate determinating of nonylphenol polyethoxylates(NPEO) in river water[J]. *Public Communication of Science & Technology*, 2011(6):124–125. (in Chinese)

《农业资源与环境学报》2016 年审稿专家名录

（按姓氏拼音排序）

安　婧	白宏涛	蔡惠文	蔡太义	蔡喜运	曹　靖	曹林奎	曹银贵	曹　云	常志州	车宗贤	陈广银	陈宏伟
陈建华	陈丽萍	陈　清	陈庆国	陈社军	陈世宝	陈卫民	陈卫卫	陈　欣	陈玉成	陈振华	陈重军	程丹丹
程　谊	丁　洪	窦　森	方　芳	冯　浩	冯人伟	高懋芳	耿　兵	顾雪元	郭朝晖	郭军康	郭　鹏	郭治兴
何品晶	何寻阳	和文祥	侯艳伟	胡君利	胡荣桂	皇甫超河	黄　凯	黄　青	黄益宗	黄占斌	季宏兵	冀宏杰
江丽华	姜存仓	靳红梅	靳振江	雷炳莉	雷　坤	李布青	李　虎	李　华	李　慧	李莲芳	李恋卿	李禄军
李强坤	李勤奋	李全起	李　荣	李彦明	李　艳	李永华	李永强	李玉双	李玉义	李裕元	李月芬	李云梅
李中阳	廉　菲	廖允成	林俊杰	刘东方	刘恩科	刘　锋	刘刚才	刘红江	刘建国	刘　娟	刘世亮	刘树庆
刘维涛	刘秀梅	刘玉学	刘元元	刘仲齐	吕家珑	吕学斌	罗良国	马保国	马鸣超	马文奇	马　艳	马友华
毛　晖	孟　磊	孟昭福	聂胜委	漆新华	齐雁冰	钱晓雍	秦天宝	秦鱼生	沈根祥	沈健林	石福臣	史　静
宋　贺	宋正国	苏德纯	孙　波	孙国新	孙　权	孙文涛	孙约兵	孙志梅	谭德水	汤　利	唐宏亮	唐延林
田霄鸿	汪　磊	汪　印	王彬武	王昌全	王朝辉	王　冲	王　辉	王火焰	王　力	王立刚	王连峰	王　林
王　强	王小治	王旭明	王学东	王永忠	王祖伟	卫泽斌	魏世强	巫厚长	武兰芳	席北斗	肖　波	谢国生
谢忠雷	熊邦喜	徐仁扣	徐　智	许　超	许明祥	许卫锋	许修宏	严力蛟	颜晓元	杨　刚	杨合同	杨洪岩
杨　静	杨兰芳	杨胜香	杨思存	杨文亭	杨学云	杨延梅	杨　勇	姚　青	于方明	于建光	于　涛	于兴修
俞巧钢	郁红艳	喻　恺	曾曙才	翟丽梅	湛方栋	张昌爱	张　迪	张进忠	张俊华	张克强	张乐华	张美俊
张　平	张秋卓	张仁陟	张瑞福	张树兰	张伟明	张秀芝	张学军	张义贤	张永春	张增强	张振华	章家恩
章明奎	赵保卫	赵同科	赵言文	赵玉杰	赵振华	郑　浩	郑和祥	郑纪勇	郑顺安	郑子成	周柳强	周　萍
周　青	周守标	周运超	朱维琴	朱毅勇	朱宇恩	诸葛玉平	宗良纲	邹国燕	邹国元	祖艳群		

正是因为有以上专家认真及时的审稿,才使刊物的稿件质量得到有力的保证,使创新性的科研成果得以即时发表,使科技新人脱颖而出。在此,本刊编辑部对各位专家的辛勤工作表示诚挚的感谢。为不断壮大审稿专家队伍,适应日益增多的稿源需求,我们衷心地希望广大作者和读者踊跃推荐审稿专家候选人,以促进刊物的不断发展和创新。

（本刊编辑部）