

生物表面活性剂在环境生物工程中的应用*

陈 坚 华兆哲 伦世仪

(无锡轻工大学生物工程系, 无锡 214036)

摘要 生物表面活性剂是由细菌、酵母或真菌生成的天然产物, 由于其化学结构和物理性质相近或优于许多人工合成表面活性剂, 并且对淡水、海水及地球生态系统毒性较低, 因而在环境污染的治理方面, 特别是对石油和有机溶剂类污染现场的生物补救, 具有极大的应用潜力。此外, 生物表面活性剂对有毒杀虫剂的增溶与乳化作用也有助于在污染场地降解这些有害物质。今后, 生物表面活性剂技术要成功地应用于生物补救处理, 需重点研究和开发与污染场地的物理条件和化学性质极其适应的生物表面活性剂系统。

关键词 生物表面活性剂, 生物补救, 应用。

由微生物、植物或动物产生的天然表面活性剂称为生物表面活性剂(Biosurfactants, 简称BS)。本文通过对生物表面活性剂的简单介绍, 重点讨论其在环境治理, 特别是在污染场地的生物补救(Bioremediation)方面的研究和应用情况, 包括由现场接种微生物生产专一性和非专一性的生物表面活性剂, 或将已纯化的生物表面活性剂直接加入后, 对加快烃类和有机溶剂类污染物质降解的作用。

1 生物表面活性剂简介

微生物生产的生物表面活性剂种类很多, 包括一般脂肪酸和羟基脂肪酸、糖脂类、环脂肽、N-酰基氨基酸、脂肽、单甘脂、甘油二酯及磷脂^[1, 2, 3]。这些生物表面活性剂由于在气-水、油-水和固-液界面可具有一定浓度并进行物理作用, 因此可降低这些界面的物理力。由生物表面活性剂分子的物理性质产生的作用包括: 增溶、乳化、分散、浸润、发泡和洗涤容量以及某些场合的抗微生物活性。生物表面活性剂通常比合成表面活性剂化学结构更为复杂和庞大, 单个分子占据更大的空间, 因而显示出较低的临界胶束浓度(CMC)。表 1 列出了某些生物表面活性剂和合成表面活性剂的物理性质, 包括最小表面张力、最小界面张力和临界胶束浓度。

2 生物表面活性剂与生物补救

生物补救是目前研究非常热门的一种现场处理各种环境污染的技术, 具有处理费用低和效率高的优点, 因而极有前途。生物补救技术所处理的污染物包括工业废物(如多氯联苯、三氯乙烯、五氯酚和二恶英), 多环芳烃, 精炼油产物(如航空燃料、汽油、柴油机燃料和苯、甲苯、乙苯及二甲苯类), 酸性矿废弃物, 杀虫剂, 军用化合物(如三硝基甲苯 TNT)以及无机重金属和原油等等。

世界各国近年来投入了大量的实力研究和 发展环境生物工程技术。表面活性剂(生物的和合成的表面活性剂)由于能增强憎水性化合物的亲水性和生物可利用性, 因而已被认为是现代生物补救技术的一部分。但遗憾的是, 至今大多数生物表面活性剂的研究工作还停留在实验室阶段, 大范围的现场处理研究很少。此外, 环境工程师们通常不熟悉表面活性剂技术, 特别是生物表面活性剂, 这也是影响这方面研究的一个重要因素。虽然生物表面活性剂已开始直接应用于原油的生物降解^[4]和强化采油系

* 江苏省青年科技基金项目

收稿日期 1995-09-21。

表 1 生物表面活性剂和合成表面活性剂物理性质比较

表面活性剂种类	表面张力 /mN·m ⁻¹	界面张力 /mN·m ⁻¹	临界胶束浓度 mg·L ⁻¹
槐糖脂	37	1.0—2.0	82.0
surfactin	27	0.01	11.0
鼠李糖脂			
R1	27	0.05	5.0
R2	26	4.00	40.00
R3	30	<1.00	200.00
R4	25	<1.00	200.00
海藻糖脂			
海藻糖-6-霉菌酸酯	32	16.0	2.0
海藻糖-6, 6'-二霉菌酸酯	36	17.0	2.0
海藻糖-2, 3, 4, 2'-四酯	26	<1.0	10.0
海藻糖-6-二, 四, 六, 八酯	30	0.02—10 ⁻⁵	1500.0
葡萄糖-6-霉菌酸酯	40	9.0	20.0
纤维素二糖-6-霉菌酸酯	35	1.0	4.0
麦芽三糖-6, 6', 6''-三霉菌酸酯	44	19.0	10.0
黑粉菌酸	30	<1.0	20.0
十二烷基磺酸钠	37	0.02	2120.0
溴化十六烷基三甲基铵	30	5.00	1300.0
Tween 20	30	4.80	600.0
线性烷基苯磺酸盐	47	<1.00	590.0

统^[5, 6]中,但目前这方面的文献报道还是很少,并且常常不能确定表面活性剂在污染现场的作用过程和作用机理.如据报道,在对 1989 年阿拉斯加原油泄漏事件的广泛的生物补救研究中,未能确定由营养物诱导现场土生的微生物群落生成的生物表面活性剂,在增强污染海岸原油生物利用及生物降解过程中所起的可能作用.但 Chakrabarty 曾报道^[7],由 *Pseudomonas aeruginosa* 生成的一种生物表面活性剂由于能有效地将石油分散成水液滴,因而可促进石油污染海岸的生物补救.最近,日本大阪大学的森川正章博士提出了生物表面活性剂在石油烃类物质降解过程中的作用模式^[8].他认为烃类化合物的憎水性是微生物进行代谢、降解存在的主要问题.由于烃降解酶位于细胞质膜中,因此,烃基质必须通过外层亲水细胞壁(膜)才能进入细胞内而被酶代谢.某些细菌通过产生生物表面活性剂,具有有利于烃基质被动扩散进入细胞内从而被降解的效应.

Oberbremer 等^[9]在一个含“模拟”油类的土壤微观体系中加入生物表面活性剂发现,油类

降解 90%以上所需的总体时间可以缩短(见表 2),因此可以认为生物降解作用得到了加强.一般说来,要加快某些污染物的生物降解速率,就必须在体系中加入足够的生物表面活性剂,以将界面张力降低至 2—16 mN·m⁻¹.进一步的研究发现^[10],*Rhodococcus erythropolis* 高产菌株在活细胞存在的条件下能增加对模拟油类的生物降解速率.

表 2 特定糖脂对油类生物降解的影响^[4]

生物表面活性剂	时间/h	油去除率/%
控制组 1)	114	81
槐糖脂	75	97
鼠李糖脂	77	94
海藻糖-6, 6'二霉菌酸酯	71	93
纤维素二糖脂	79	99

1) 不含生物表面活性剂

近来,用汽油或葡萄糖加植物油进行培养生产生物表面活性剂在工业上已获得了成功,而且不同培养生产的生物表面活性剂在 pH7.0 的水中能被提取和分离.这为生物表面活性剂在生物补救技术中的应用创造了条件.有报道,用生物表面活性剂对汽油浸泡的砂进行静态分批或动态柱法洗脱,测定洗出液中汽油的组分,包括甲苯、m-二甲苯、1, 2, 4-三甲苯和萘等,结果发现汽油组分在洗脱液中的溶解度增加,而且这种含汽油和生物表面活性剂的洗出液已被确定可被工业微生物降解.但要注意的是,葡萄糖/植物油培养生成的生物表面活性剂虽能增加汽油的溶解度,但抑制后面的生物降解.相反,汽油培养生成的生物表面活性剂可溶解汽油并且不抑制其生物降解^[11].这是因为以汽油和以葡萄糖/植物油培养生成的生物表面活性剂的物理和化学性质不同,从而使得各自培养时对汽油的生物降解能力有差异.

另一典型的研究是,采用不同培养条件得到的生物表面活性剂,考察其对从土壤和砂粒中去除原油的差异.首先以葡萄糖、己烷或 4 种原油(粘度由轻油向重油变化)为唯一的碳源和能源进行微生物培养,然后提取胞外的生物表面活性剂,分别测定其最小界面张力和临界胶束浓度.结果发现,在其临界胶束浓度下,所有

生物表面活性剂测得的表面张力值在 10^{-2} $\text{mM} \cdot \text{m}^{-1}$ 或更小. 这些生物表面活性剂被用于从 5% 油饱和度 (Wt/Wt) 的土壤和砂粒中去除 4 种原油, 结果发现, 最有效的去除系统是那些在同类原油中培养生长产生的生物表面活性剂, 可从土壤和砂粒中去除 90% 以上的原油. 所有在其它碳源中培养产生的生物表面活性剂只能去除 20% 以下的原油. 由此说明, 在特定油类污染区域使用的最有效的生物表面活性剂, 应该用对应的油类进行微生物培养生产.

Francy 等在其研究报告^[12]中介绍了从一个航空燃料泄漏地的污染与未污染区域和从无铅汽油污染地区进行生物诱导菌的分离工作. 这些分离物能够乳化石油并降低表面张力. Mattei 等^[13]报道了采用连续流动的生物反应器, 用生物表面活性剂混合培养物处理原油, 可达到 80% 的降解率. 生物表面活性剂和微生物被循环使用. 此外, 还有报道^[14, 15]由 *Rhodococcus* H13-A 产生的海藻糖酶糖脂能产生 $0.20 - 0.00005 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 的最小界面张力范围, 在达到最小值时要求有协同表面活性剂存在. 该生物表面活性剂系统能降低重油的相对粘度 (API 比重 8—12) 90% 以上, 并且能使岩石孔中重原油的去除提高 20%^[16].

3 生物表面活性剂的其它应用

有报道^[17]认为, *Pseudomonas aeruginosa* 在土壤中产生的生物表面活性剂, 对有毒的有机化合物具有增溶作用. 这种生物表面活性剂系统可增加土壤泥浆中六氯酚的溶解度和提取率 31%, 为合成表面活性剂的 3 倍以上. 另一个效应是当生物表面活性剂与一合成表面活性剂共同使用时, 得到的六氯酚提取率为 41%. *Bacillus* 产生的一种生物表面活性剂能稳定地乳化杀虫剂硫磷 (fenthion). 该生物表面活性剂也能乳化与水不混溶的其它液态有机磷杀虫剂, 但对固体有机磷杀虫剂、有机氯杀虫剂和烃类不具有乳化作用^[18]. *Pseudomonas cepacia* 能产生一种生物表面活性剂并能降解不溶于水的除草剂 2, 4, 5-三氯苯氧基乙酸^[19]. 这种生物表面

活性剂系统也能乳化除氯酚外的除草剂, 并能有助于其它有毒化合物的生物降解.

Mulligan 和 Cooper^[20]认为生物表面活性剂能用于泥煤 (peat) 脱水. 将生物表面活性剂加到泥煤中能使水在受压下从泥煤中去除. 在采矿业和造纸业中, 已获得由 *Acinetobacter calcoaceticus* 产生的一种称为生物分散剂的阳离子多糖, 其能稳定矿物的水悬浮液以避免矿物的絮凝^[21, 22]. 日本专利文献报道生物表面活性剂已发展到应用于诸如煤浆的稳定以便于管道输送, 化妆品与肥皂的组成成分, 食品以及皮肤移植的药物转移系统. 在我国, 也有报道^[23]采用表面活性剂可回收炼油厂废白土中的蜡和油, 回收率达到了 93% 和 95%.

4 展望

为了使生物表面活性剂生产能与合成表面活性剂生产在经济上竞争, 今后工作的重点包括 3 个方面: 通过菌种改良大大提高产量; 确定可生产高质量生物表面活性剂的廉价底物; 改进生物反应器的设计.

为了研究和发展生物表面活性剂在生物补救技术中的现场应用, 应加强生物表面活性剂对污染物的增溶 (solubilization) 和增流 (mobilization) 作用研究. 即使污染物以被吸附形式存在或存在于非水相中, 表面活性剂也可以通过增溶和增流作用来调节污染物的分布. 有报道, 有机溶剂通过进入表面活性剂胶束而产生的水相增溶作用通常与正辛醇-水分配系数相关, 系数大表明溶剂分配在表面活性剂胶束中的量也大. 例如^[24], 三氯乙烯在水中的溶解度是 $980 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而在 0.5 mol/L 十二烷基磺酸钠中的溶解度是 $19600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 遗憾的是, 至今, 有关生物表面活性剂对不同有机化合物的增溶系数的研究报道很少. 增流作用则要求表面活性剂系统中的组分能产生较低的界面张力值, 如 $10^{-3} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 范围或更低, 这样才能有助于从固体表面微观地去除非水相液体. 用于评价生物表面活性剂系统适宜的增流作用的方法是采用亲水-亲脂平衡值 (HLB) 和相行为图. 但同

样, HLB 和相行为特性被确定的生物表面活性剂很少. Winsor III 型表面活性剂系统是平衡中间相微乳化的, 其被认为是地下环境中非水相液体增流的最佳表面活性剂. Singer 等发现由 *Rhodococcus* H13-A 生成的一种生物表面活性剂的 HLB 值为 5.5, 具有较低的界面张力值, 可对不同种类原油形成 Winsor III 型微乳作用^[15].

5 结论

在环境治理方面, 生物表面活性剂是具有潜力的有效物质, 现还处于试验性阶段. 在生物补救中, 目前主要的问题是如何将具有特定代谢性能的微生物接种于污染现场, 并保证其能产生有效增强生物降解的生物表面活性剂^[25]. 现有的有关生物表面活性剂毒理学数据表明, 与许多合成表面活性剂相比, 这些分子对淡水、海洋和地球生态系统毒性低得多^[26]. 此外, 与某些合成表面活性剂在环境中持久存在相反, 生物表面活性剂能够被快速而又完全地生物降解.

还应指出的是, 有许多参数对于(生物)表面活性剂在污染场地(生物)补救中的应用非常重要, 这些参数包括: 在地下(生物)表面活性剂对电荷的表面吸着作用, 由于不同离子或 pH 变化所造成的沉淀作用, 在地下环境中表面活性剂的稳定性, 在固定化介质中的层析组分和总迁移率, 以及在生态系统中的毒性或持久性等. 已有的研究充分表明, 不管生物表面活性剂是由接种的微生物生成, 还是对原有微生物群落进行营养诱导, 或作为特殊化学品外界加入, 对于任何采用表面活性剂进行的(生物)补救策略, 选择适用于污染场地的物理条件和有机污染物的化学性质的(生物)表面活性剂, 是应用成功的关键. 此外, 初步研究说明生物表面活性剂的特性较大地取决于培养产生表面活性剂的微生物的方法, 包括碳源和能源的化学性质等. 总之, 为使生物表面活性剂技术迅速、成功应用于生物补救中, 必须建立一个更全面的数据库以更精确地确定各种生物表面活性剂的物理和化学性质.

参 考 文 献

- 1 Kosaric N, Cairns W L, Gray NCC (Eds). *Biosurfactants and Biotechnology*. New York: Marcel Dekker, 1987
- 2 Kosaric N (Ed). *Biosurfactants*. New York: Marcel Dekker, 1993
- 3 Ishigami Y. *Informa*. 1993, **4**: 1156—1165
- 4 Muller-Hurtig R et al., Edited by Kosaric N. *Biosurfactants for Environmental Control*. In: *Biosurfactants*. New York: Marcel Dekker, 1993; 447—469
- 5 Jack T R. *Curr. Opin. Biotechnol.* 1991, **2**: 444—449
- 6 Finnerty W R. *Curr. Opin. Biotechnol.* 1992, **3**: 277—282
- 7 Chakrabarty A M. *Trends Biotechnol.* 1985, **3**: 32—38
- 8 森川正章. 日本大阪大学博士学位论文, 1994
- 9 Oberbremer A et al.. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1990, **32**: 485—489
- 10 Goclik E et al.. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1990, **34**: 120—126
- 11 Falatko D M, Novak J T. *Water. Env. Res.* 1992, **64**: 163—169
- 12 Francy D S et al.. *J. Ind. Microbiol.* 1991, **8**: 237—246
- 13 Mattei G et al.. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1986, **23**: 302—304
- 14 Singer M E, Finnerty M R. *Can. J. Microbiol.* 1990, **30**: 741—745
- 15 Singer M E et al.. *Can. J. Microbiol.* 1990, **30**: 746—750
- 16 Finnerty W R, Singer M E. *Dev. Ind. Microbiol.* 1984, **25**: 31—40
- 17 Berg G, Seech A F, Lee H et al.. *J. Env. Sci. Health*. 1990, **7**: 753—764
- 18 Patel M N, Gopinathan K P. *Appl. Env. Microbiol.* 1986, **52**: 1224—1226
- 19 Benerjee S et al. *Arch. Microbiol.* 1983, **135**: 110—114
- 20 Mulligan C, Cooper D G. *Appl. Env. Microbiol.* 1985, **50**: 160—162
- 21 Rosenberg E et al.. *Appl. Env. Microbiol.* 1988, **54**: 317—322
- 22 Rosenberg E et al.. *Appl. Env. Microbiol.* 1988, **54**: 323—326
- 23 朱宪等. *中国环境科学*, 1995, **15**(3): 230—234
- 24 West C C, Harwell J H. *Env. Sci. Technol.* 1992, **10**: 2324—2330
- 25 Pritchard P H. *Curr. Opin. Biotechnol.* 1992, **3**: 232—243
- 26 Lang S, Wagner F, Edited by Kosaric N. *Biological Activities of Biosurfactants*. In: *Biosurfactants*. New York: Marcel Dekker, 1993; 251—268

China. Zhang Zhongxiang(Beijing Municipal Research Academy of Environmental protection, Beijing 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 75—79

In this paper, the current discharge and pollution of industrial wastewater of China were described. The goals, tasks and the strategy, countermeasures for industrial wastewater control from the end of this century to 2020, were put forward, and the preliminary cost-benefit analysis was conducted. This paper stressed the following main points: for controlling the discharge and pollution loads of industrial wastewater, the developing model, from positive increasing rate to zero increasing rate, and finally to negative increasing rate, must be adhered to; the whole production process control with using cleaner production and technologies, and strengthening centralizing wastewater treatment schemes must be implemented. As the results of implementation of above-maintained strategy and countermeasures, the COD load of industrial wastewater will decrease more than 54.6%, and the ratio of costs and benefits will reach to 1 : 2.58.

Key words: strategy, countermeasures, cost-benefit analysis.

The Status and Trend of Vehicle Pollution in China. He Kebin et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 80—83

This paper presents the status of vehicle pollution in China and its evolution by the year 2000 and

2010 through the consideration of vehicle population, oil consumption, pollutant emissions, and air quality in major cities. Meanwhile, the integral strategy for vehicle emission reduction is primarily analyzed from the viewpoint of energy conservation, purification and management.

Key words: vehicle population, vehicle pollution, pollution contributions from vehicles.

Application of Biosurfactants in Environmental Biotechnology. Chen Jian et al. (Dept. of Biotechnology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036): *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 84—87

Biosurfactants are natural products derived from bacteria, yeast, or fungi. Due to their chemical structures and physical properties equal to, or exceeding, synthetic surfactants, and their low toxicity profile to freshwater, marine, and terrestrial ecosystems, biosurfactants are potential candidates for a variety of environmental application, particularly for bioremediation of polluted materials, such as oil and organic solvent. The solubilization and emulsification of toxic pesticides by biosurfactants aid in degradation of such hazardous materials from contaminated site. The future success of biosurfactant technology in bioremediation will require the precise targeting of the biosurfactant system to the physical conditions and chemical nature of the pollution-affected site.

Key words: biosurfactant, bioremediation, application.

(上接第 89 页)

个及其以上视野中纤维根数。

(5) 计算公式

$$c = A \cdot N / (a \cdot n \cdot r \cdot t \cdot 1000)$$

式中, c 为石棉粉尘浓度(根/ml); A 为滤膜有效采尘面积(mm^2); N 为计测的总纤维数(根); a 为目镜测微计数视野面积(mm^2); n 为计测的总视野数; r 为采样流量(L/min); t 为采样时间(min)。

(6) 测定结果 见表 3。

由表 3 看出, 二选厂、一选厂及处于下风向的县招待所石棉粉尘浓度较高, 大濞和二中的情况较好。这与

上述大气 TSP 的污染规律基本一致。

表 3 大气中石棉粉尘测定结果

采样点	测定结果(t/c)/min · (根/ml) $^{-1}$			3 日均值 /根 · ml
	08-22	08-23	08-24	
大濞	50/0.022	30/0.046	40/0.009	0.026
二选厂	50/0.067	30/0.072	40/0.028	0.056
二中	50/0.012	30/0.014	40/0.021	0.016
一选厂	25/0.122	30/0.197	30/0.278	0.199
县招待所	40/0.101	30/0.007	50/0.047	0.052
南水公司	40/0.089	30/0.046	50/0.006	0.047