

DOI:10.3969/j.issn.1004-4701.2017.4.07

生物表面活性剂在溢油污染处理中的应用现状综述

魏立娥,尹鑫,刘聚涛,钟家有

(江西省水利科学研究院,江西 南昌 330029)

摘要:近年来,溢油事件频频发生,溢油污染物的介入给水环境健康构成了极大的威胁.如何去除溢油污染物已成为国内外研究者关注的热点之一.目前,物理化学方法仍是处理溢油的首选手段,但其并不能从根本上去除水体中的石油污染物,甚至有可能造成二次污染.生物方法具有低毒、环境友好等特点,具有极高的应用前景,其中生物表面活性剂是生物法处理溢油的核心.本文将对生物表面活性剂及其在溢油处理中的应用进行详细阐述,以期对溢油的应急处理或最终处置提供参考.

关键词:环境工程;溢油;综述;生物表面活性剂

中图分类号:X522 **文献标识码:**B **文章编号:**1004-4701(2017)04-0263-04

0 引言

溢油一般是指排入海洋(或河流)环境的油,包括任何形式的石油,如原油、燃料油、油泥、油渣和炼制产品^[1].通常所说的溢油主要是指原油及其炼制品,并不包括动物油和植物油.溢油污染主要产生于溢油开采、运输及生产提炼等几大环节.

近年来,船舶碰撞、恶劣天气海况导致船舶的沉没泄漏和破损泄漏、海上油气开发和港口油码头装卸意外事故等造成的大大小小的海洋溢油事故频繁发生^[2],更加引起了人们对溢油的关注.溢油事故的发生不仅造成高达几千万甚至上亿元的直接经济损失,对人类的生存也构成了严重的威胁,给环境带来了巨大的压力和损害.据全国海岸与滩涂资源综合调查,每年进入我国近岸海域的污染物总量达 6.5×10^6 t,其中石油污染物的量为 1.8×10^5 t^[3].目前,我国近海海域油的平均浓度高达 0.055 mg/L,并且在沿海地区包括某些内河水域也存在严重的石油污染问题.据统计,1973 年到 2006 年 30 余年间,沿海共发生大小船舶溢油事故 2 635 起,其中溢油量超过 50 t 的溢油事故共 69 起,总溢油量 37 077 t,平均每年发生 2 起重大溢油事故,每起重大溢油事故的溢油量为 537 t.特别是自 2005 年以来,我国沿海及内河水域发生船舶污染事故共 253 起,其中溢油

量超过 50 t 的重大事故有 9 起^[1].

溢油事故的频发,不仅破坏了海洋生态环境,对区域养殖业的发展也造成重大影响,因此利用有效的溢油处理方法至关重要.当前阶段,国内溢油的处理处置方法没有较大突破,仍以传统的物理和化学方法为主.尽管物理化学方法在处理速度快这一方面的显著优势不容置疑,但其并不能从根本上去除环境中的溢油污染物,而仅仅只是将油污从水环境介质转移到土壤等其它环境介质,极易导致二次污染.因此,探索更完全、更彻底的净化处理方法成为研究者的重要任务之一^[4].生物法处理溢油过程中,生物表面活性剂占据重要地位.本文将详细阐述生物表面活性剂的定义、特性、分类以及它在溢油处理中的应用情况,期望为相关研究提供帮助.

1 生物表面活性剂概述

1.1 生物表面活性剂定义、分类及特点

生物表面活性剂是微生物在一定条件下代谢产生的一些具有表面活性且同时包含亲水性和疏水性基团的化合物,是生物分散剂的主要成分^[5].一般而言,生物表面活性剂主要是由水环境中的好氧微生物通过摄取糖类、烃类、脂肪及可食用植物油等作为碳源经新陈代谢产生的.目前研究发现,可用于微生物表面活性剂

收稿日期:2017-03-20

项目来源:江西省水利厅科技项目(KT201515).

作者简介:魏立娥(1986-),女,硕士,助理工程师.

制备的微生物包括细菌、霉菌和酵母菌。根据化学结构的不同,生物表面活性剂可分为糖脂、脂肽和脂蛋白、脂肪酸和磷酸、多聚生物表面活性剂和特殊生物表面活性剂五大类^[6]。目前研究较多的是糖脂中的海藻糖脂、鼠李糖脂、槐糖脂,其典型生产菌为节杆菌、棒状杆菌、红球菌、假单胞菌和球拟酵母菌等。生物表面活性剂具有降低表面张力、分散性以及耐高温、结构多样性、生产原材料广泛等特点。

1.2 生物表面活性剂在溢油污染中的应用

与化学表面活性剂合成产品相比,生物表面活性剂不仅具备乳化分散油污及降低表面张力的功能,更有低毒、环保、作用条件温和、污染物降解彻底、生产工艺简单等优势^[7]。目前,生物表面活性剂的主要市场是石油产业,它既可用于石油的采集,也可用于溢油事故中石油污染物的去除,石油储层器具中油残渣清理,溢油滩涂区域、土壤及水环境生物修复等。

微生物表面活性剂很早就应用于石油行业,利用微生物生产生物表面活性剂采油是生物技术领域里的一个重要的课题。Singh 等人利用生物表面活性剂从焦油砂中回收了矿物油^[8]。Wintershall 公司将红平诺卡氏菌产生的海藻糖脂投入到北海油田,结果原油的采收率提高了 30%^[9]。不仅如此,微生物表面活性剂对于石油还具有明显的降解作用。1989 年,美国用生物表面活性剂处理王子岛被石油污染的海域,发现石油污染量明显减少。宁春莹等人利用铜绿假单胞菌所产的表面活性剂降低了水的表面张力,最终提高了驱油效率^[10]。Xia 等人研究表明,假单胞菌利用烷烃和多环芳烃产生的脂肽类生物表面活性剂可将油泥中 92.46% 的原油去除。醋酸钙不动杆菌产生的 Emulsan 可乳化原油,使原油的粘度从 200 Pa·s 降到了 0.07 Pa·s,明显提高了原油被降解的可能性^[11]。Cai 等^[12]的研究中发现向机油污染的海水样品中添加表面活性剂后,机油的分散速率可达到 75%,间接体现了生物表面活性剂在溢油生物法处理中的辅助效果。Luna 等^[13]发现 UCP 0995 假丝酵母菌产生的表面活性剂能使水中 95% 的机油迁移至泥沙中,同样说明了生物表面活性剂在土壤、水的生物修复中有较大利用价值。

生物表面活性剂的生产使用方面,由于石油工业对生物表面活性剂的纯度和专一性要求不高,可以直接使用含完整细胞的发酵液生产表面活性剂,易于规模化生产。与化学合成的表面活性剂相比,生物表面活性剂能更有效地在大规模面积油面和地下贮藏条件下使用,通过筛选合适的微生物和改变发酵条件来生产出各种高效生物表面活性剂,以满足不同地质条件和不同原油的需要。

1.3 生物表面活性剂处理溢油的作用机理

在作用机理方面,物理化学与生物方法去除溢油的机理基本一致,主要通过增强对非极性底物乳化作用和溶解作用实现^[14]。生物表面活性剂除油主要是提高有机污染物的生物可利用率,具体途径主要有两种。一是当溢油事件发生后,投撒适量表面活性剂以降低油水界面的表面张力,促进乳化作用,进一步增加溢油的表面积,使油滴更易与微生物接触并被利用。另外一种途径主要是利用生物表面活性剂的增溶作用,即伴随如风、海浪等外界作用力,油滴溶于表面活性剂形成的胶束中,表现出油在水相中的溶解性,最终被细菌等微生物吸收降解^[15]。此外,部分生物表面活性剂的投加还对石油降解菌的生长具有促进作用,生物量的增加对提高溢油的去除速率有直接作用。谢丹平等^[16]将生物表面活性剂与石油降解菌 XD-1 混合后再投加到原油样品中,以便考察对原油的降解情况,结果发现混合后投加对原油的降解速率显然比单用石油降解菌快。吴小红等^[17]的实验研究发现,柴油降解菌中添加生物表面活性剂后土壤样品中油的降解率从 62% 提高到了 88%。这些都证实了生物表面活性剂对油降解菌的促进功能。

1.4 生物表面活性剂的毒性

目前,关于生物表面活性剂在环境中的毒性并没有一致表述。Overholt 等^[18]曾比较了三种化学表面活性剂与三种生物表面活性剂对部分无脊椎种群的毒性,结果发现后者毒性明显低于前者。但其对微生物菌群的毒性分析暂时没有充分的数据支撑。Wells^[19]指出,应急措施中即便使用浓度达到几百 mg/L 的分散剂也会因为海水稀释作用很快降至 1 mg/L 以下,并不会导致急性或亚急性毒性。然而也有学者认为,油分散后会更多的水生生物暴露于溶解或分散态的油中,会增加水生生物的受害风险^[20]。不仅如此,现在对生物表面活性剂的毒性研究仅考虑了其自然属性的直接结果,对表面活性剂的独立作用和联合毒性效应结果研究不多,故使用时仍需慎重考虑。

2 生物表面活性剂产生菌研究

生物方法处理溢油被认为是最有应用前景的石油污染治理方法。在治理海洋溢油污染方法中,以生物表面活性剂为主要成分的分散剂和菌剂为核心,强化石油降解菌的降解能力,在更短的时间完成溢油事故中溢油污染物的根本去除。这一技术在治理海洋溢油污染首次成功应用是在 20 世纪 80 年代末美国在 Exxon Vadez 油轮石油泄露事故中。目前已分离得到的能够生产表

面活性剂的包括细菌、真菌、蓝藻及海藻。紧随其后的便是细菌,假单胞菌属因其能产生大量糖脂而为人所知。另一种被广泛研究的是芽孢杆菌,它能快速生产一种有表面活性的酯肽。几种主要的表面活性剂及其对应的生产者见表 1^[21]。

表 1 主要的生物表面活性剂类别及其相应微生物生产者^[21]

生物表面活性剂类别	微生物
糖脂类	
鼠李糖脂	铜绿假单胞菌
槐糖脂	球拟酵母菌
脂肽、脂蛋白	
脂肽	地衣芽孢杆菌
短杆菌肽	短芽孢杆菌
多粘菌素	多粘芽孢杆菌
脂肪酸,中性脂肪和磷脂	
脂肪酸	棒状杆菌
中性脂肪	红平诺卡氏菌
磷脂质	产硫酸杆菌
多聚生物表面活性剂	
多糖乳化剂	醋酸钙不动杆菌
生物分散剂	醋酸钙不动杆菌
甲壳素	假丝酵母念珠菌
聚酯肽链	荧光假单胞菌

目前,研究最为深入的是糖脂类表面活性剂包括鼠李糖脂和海藻糖脂。鼠李糖脂是一种具有乳化、破乳、增溶、降低表/界面张力等功能的重要生物表面活性剂。它一般由假单胞菌产生,其亲水基团一般由 1~2 分子的鼠李糖构成,疏水基团由 1~2 个具有不同碳链长度的饱和或不饱和脂肪酸分子构成,是国内最早研究并成功产业化的生物表面活性剂。Yin 等人研究表明假单胞菌属 HC-7 可以利用原油、柴油、液体石蜡、甘油及葡萄糖等多种碳源发酵产生生物表面活性剂^[22]。另一类研究比较多的表面活性剂是脂肪类表面活性剂,这是一种被公认的能降低界面张力最好的小分子生物表面活性剂。它的亲水基与疏水基通过酰胺键和内酯键连接,其中亲水基一般为多肽,而疏水基为长链脂肪酸。脂肽类表面活性剂的主要产生菌是枯草芽孢杆菌和地衣芽孢杆菌。枯草芽孢杆菌可以利用葡萄糖、蔗糖和可溶性淀粉等碳源经发酵后产生脂肪类生物表面活性剂^[23]。对于一些大分子生物乳化剂,研究比较多的如多糖蛋白、脂多糖、或这些聚合物的混和物等,它们虽不能明显降低表面张力,但对油水界面表现出很强的亲和力,能够吸附在分散的油滴表面,防止油滴凝聚,从而使

这种乳状液得以稳定。目前最常见的生物乳化剂是两亲脂多糖类聚合物或脂蛋白等,它们一般不会明显降低油水界面张力,但很适合作为油水乳状液的稳定剂,特别是对原油的乳化和降低粘度的性能要比小分子生物表面活性剂好得多。综上所述,不论是大分子还是小分子的生物表面活性剂,均有其独特之处,若能全面掌握其性能和发酵方法,就能更好的发挥它们在溢油污染处理中的作用。

3 展望和小结

生物表面活性剂凭借其低毒、环保、降解彻底等优点在溢油处理中的应用潜力较大,但目前大多数研究仅仅处于实验室研究阶段,离产业化应用方面还有很大的差距。

首先,生物表面活性剂只有在与可降解石油的微生物联合使用才能发挥更好的作用。目前,仍然面临石油降解菌种类少、该类微生物倍增时间长等难题。由于生物增殖受环境中营养盐浓度、pH、盐度、氧含量等外界条件的影响,严重阻碍了生物法在溢油处置中的实际应用,也制约了生物表面活性剂在溢油处理中的进一步研究。其次,当前生物分散剂处理溢油的研究大多局限于实验室研究阶段,而且实验中所筛选获得的石油降解菌株只能降解石油污染物中的一种或几种组分,故直接投入到工程实际中很难达到预期的处理效果。即便采用基因工程技术也同样存在共存微生物之间的拮抗和竞争等弊端。第三,尽管大部分筛选出的石油降解菌在实验室的研究过程中表现出较好的降解性能,但当把他们投放到现场环境中,难以适应现场环境,故很多微生物并不能表现出预期的降解能力。有学者曾尝试“超级细菌”的培养,但也存在细菌遗传稳定性较差、细菌繁殖过程中质粒容易丢失等问题,仍然难以发挥降解菌的实践作用。此外,生物表面活性剂产品生产成本低,很大程度上制约了生物方法处理溢油的实践。然而,面临大量石油污染问题,采用生物技术处理油污染物仍是最有前景的方法。因此,研发具有毒性小、降解速率快、处理成本低等特点的生物除油产品,彻底清除环境中的油污染物是当前艰巨的科研任务之一。

参考文献:

- [1] 曲良. 海上消油剂在溢油处置中的应用[J]. 海洋科技研究, 2012: 45~47.
- [2] Rita de C F S, Dame G A, Raquel D R, et al. Applications of Biosurfactants in the Petroleum Industry and the Remediation of Oil Spills[J]. International Journal of Molecular Science, 2014(15): 12523~12542.
- [3] Amani H. Evaluation of Biosurfactants and Surfactants for Crude Oil Con-

- taminated Sand Washing [J]. *Petroleum Science & Technology*, 2015, 33 (5): 10 ~ 519.
- [4] Lin M, Liu Y H, Chen W W, et al. Use of bacteria – immobilized cotton fibre to absorb and degrade crude oil [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2014 (88): 8 ~ 12.
- [5] Souza E C, Vessoni – Penna T C, Souza Oliveira R P. Biosurfactant – enhanced hydrocarbon bioremediation; An overview [Z]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2014 (89): 88 ~ 94.
- [6] Marchant R, Banat I M. Microbial biosurfactants: Challenges and opportunities for future exploitation [J]. *Trends Biotechnology*, 2012 (11): 558 ~ 565.
- [7] Kapadia S G, Yagnik B N. Current trend and potential for microbial biosurfactants [J]. *Biology Science*, 2013 (4): 1 ~ 8.
- [8] Signgh A, Van Hamme J D, Ward O P. Surfactants in microbiology and biotechnology; Part 2. Application aspects [J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25 (1): 99 ~ 121.
- [9] 伍晓林, 陈坚, 伦世仪. 生物表面活性剂在提高原油采收率方面的应用 [J]. *生物学杂志*, 2000 (6): 25 ~ 28.
- [10] 宁春莹, 李政, 顾贵洲, 等. 糖脂类生物表面活性剂在采油中的应用 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2016, 36 (2): 13 ~ 17.
- [11] Xia W J, Du Z F, Cui Q F, et al. Biosurfactant produced by novel *Pseudomonas* sp. WJ6 with biodegradation of n – alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014 (276): 489 ~ 498.
- [12] Cai Q H, Zhang B Y, Chen B, et al. Biosurfactant produced by a *Rhodococcus erythropolis* mutant as an oil spill response agent [J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2016, 51 (2): 97 ~ 105.
- [13] Luna J M, Rufino R D, Sarubbo L A, et al. Evaluation antimicrobial and antiadhesive properties of the biosurfactant lunasan produced by *Candida sphaerica* UCP 0995 [J]. *Current Microbiology*, 2011 (62): 1527 ~ 1534.
- [14] 杨超. 海洋石油污染生物修复的探讨 [J]. *西北民族大学学报*, 2008, 29 (71): 62 ~ 68.
- [15] Rodrigues E M, Kalks Karlos H M, Tótola Marcos R. Prospect isolation, and characterization of microorganisms for potential use in cases of oil bioremediation along the coast of Trindade Island, Brazil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015 (156): 15 ~ 22.
- [16] 谢丹平, 尹华, 彭辉等. 生物表面活性剂对菌 XD – 1 降解原油的作用 [J]. *暨南大学学报*, 2004, 25 (3): 365 ~ 369.
- [17] 吴小红, 曾光明, 袁兴中, 等. 生物表面活性剂鼠李糖脂对水体中石油烃降解的促进作用 [J]. *应用与环境生物学报*, 2006, 12 (4): 570 ~ 573.
- [18] Overholt Will A, Marks Kala P, Romero Isabel C, et al. Hydrocarbon – Degrading Bacteria Exhibit a Species – Specific Response to Dispersed Oil while Moderating Ecotoxicity [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2016, 82 (2): 518 ~ 527.
- [19] P G Wells. The toxicity of oil spill dispersants to marine organisms: A current perspective. In: T. E. Allen (Ed.), *Oil Spill Chemical Dispersants: Research, Experience, and Recommendations*, STP 840 [J]. *American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA: ASTM Press*, 1984.
- [20] Shekhar S, Sundaramanickam A, Balasubramanian T. Biosurfactant Producing Microbes and their Potential Applications [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2015, 45 (14): 1522 ~ 1554.
- [21] Ian M, Head D. Martin J, et al. Marine microorganisms make a meal of oil [J]. *Nature Review Microbiology*, 2006, 4 (3): 173 ~ 183.
- [22] Yin H, Qiang J, Jia Y. Characteristics of biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* S6 isolated from oil – containing waste water [J]. *Process Biochemistry*, 2009 (44): 302 ~ 308.
- [23] Joseph P J, Josph A. Microbial enhanced separation of oil from petroleum refinery sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009 (161): 522 ~ 525.

编辑: 张绍付

Review of bio – surfactant application in oil spill pollution treatment

WEI Lie, YIN Xin, LIU Jutao, ZHONG Jiayou
(Jiangxi Institute of Water Sciences, Nanchang 330029, China)

Abstract: Recently, a large number of pollutants resulting from frequent oil spill incidents pose great threats to water environment. And there were many studies focused on the oil spill pollutants remove. Currently, physical and chemical methods are still the top choices to deal with oil spill pollution. However, they cannot fundamentally remove the oil pollutants from water body, and may even cause secondary pollution in the long run. With advantages as low toxicity and environment – friendly, biological method is considered to be the most potential value on oil spill treatment currently. Bio – surfactant occupies the core status in the process of dealing with oil spill pollutants in biological method. Bio – surfactant and its application in the oil spill incidents is discussed in this article, which could provide some reference for oil spill emergency treatment or final disposal.

Key words: Environmental engineering; Oil spill; Review; Bio – surfactant

翻译: 魏立娥