

УДК 759.873.088.5:661.185

І.М. Волошина

Т.П. Пирог, д-р біол. Наук

I. Voloshyna

T. Pirog

Практичне використання мікробних поверхнево-активних речовин

PRACTICAL USE OF MICROBIC SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES

Наведено літературні дані щодо практичного використання мікробних поверхнево-активних речовин (ПАР) у технології очищення довкілля від нафтових забруднень і важких металів, у нафтовидобувній промисловості для підвищення нафтовидобутку, у харчовій промисловості як емульгаторів, у медицині як антибактеріальних агентів, у хімічній промисловості як компонентів мийних засобів.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, емульгатор, нафта, мікроорганізми.

Literary data for practical use of microbic surface-active substances (SAS) for use in technology of clarification of an environment from oil pollution and heavy metals, in a petroleum industry for increase of an oil recovery, in the food-processing industry as emulgators, in medicine as antibacterial agents, in the chemical industry as components of washing-up liquids are resulted.

Key words: surface-active substances, the industry, емульгатор, oil, microorganisms

© І.М. Волошина, Т.П. Пирог, 2007

Поверхнево-активні речовини мікробного походження викликають великий інтерес у дослідників – мікробіологів, біохіміків, молекулярних біологів, біотехнологів, екологів тощо. Мікробні ПАР завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям привертають увагу науковців при вирішенні певних практичних завдань. Більшість з них пов'язані з глобальними проблемами, які стоять перед сучасною цивілізацією: забруднення довкілля, загроза екологічної кризи, вичерпання запасів корисних копалин та ін. Не дивлячись на те, що мікробні ПАР є відносно новим продуктом сучасної біотехнології, вони знаходять використання для очистки довкілля, у нафтодобувній, хімічній, фармацевтичній промисловостях, сільському господарстві та медицині.

Очищення довкілля від нафтових забруднень. Визначну роль в очищенні води і ґрунту від нафтових забруднень відіграють біологічні методи. Видалення нафтових забруднень з застосуванням поверхнево-активних речовин або нафтоокиснювальних мікроорганізмів є порівняно новою технологією. Серед найбільш небезпечних забруднювачів особливе місце займають гідрофобні (неполярні) органічні сполуки (ГОС), серед яких поліциклічні ароматичні вуглеводні (нафталін, пірен, флуорен), нафтові вуглеводні, поліхлоровані біфеніли та широкий діапазон біоцидів.

Механізм дії біосурфактантів при очищенні поверхонь від ГОС полягає в десорбції та солюбілізації органічних забруднювачів. ПАР стимулюють активність мікроорганізмів-деструкторів шляхом підвищення доступності забруднюючих речовин [12].

Відомо, що *Rhodococcus erythropolis* та *Nocardia erythropolis* синтезують поверхнево-активні міколати, які використовуються для проведення міцелярної солюбілізації ГОС, зокрема ПАР беруть участь у видаленні нафти з піску та нафтових сланців [7]. *B. subtilis* МТСС 1427 синтезує біосурфактант, який підвищує розкладання ендосульфана [3].

Використання біоемульгатора аласану (продуцент – *Acinetobacter radioresistens* KA53) суттєво збільшує солюбілізацію ГОС, зокрема підвищується деградація, відповідно, фенантрени, флюорантену та пірену [6].

Виявлено, що мікробні поверхнево-активні речовини ефективніші при деградації поліароматичних вуглеводнів ніж більшість синтетичних. Наприклад, ПАР синтезовані *Rhodococcus* H13-A виявляли більшу активність, ніж Triton X-100, Tween-80, Afonic 1412-7. Також відомо, що при додатковому внесенні софорозоліпідів у забруднені ділянки ґрунту ступінь розпаду вуглеводнів збільшувався вдвічі [13]. Різні методи біоочищення забруднених нафтою ґрунтів, стають ефективнішими при внесенні ПАР, синтезованих бактеріями роду *Rhodococcus*. Доведено, що внесення сурфактантів *Rhodococcus* у ґрунт приводить не тільки до збільшення ступеня деградації нафти, але й до суттєвого збільшення популяцій бактерій, які беруть участь в окисленні сирої нафти [7, 8]. Під дією біосурфактантів бактерій роду *Rhodococcus* також починається розкладання аліфатичних та ароматичних вуглеводнів і прискорюється процес біологічного очищення на 20-25%. Подібні результати були одержані при використанні рамноліпідів, синтезованих представниками роду *Pseudomonas*. Використання біокомплексу ПАР-полімер, синтезований *Pseudomonas* sp. PS-17 стимулювало процеси утилізації нафтопродуктів мікроорганізмами на 30-40% [1].

Встановлено, що одночасне внесення нафтоокиснювальних мікроорганізмів *R. erythropolis* та *R. rubber* у забруднені вуглеводнями ґрунти виявилось найбільш ефективним та привело до зменшення на 75,5% вмісту нафти за три місяці очищення. Крім цього, *Rhodococcus* sp. MS11 здатен до розкладання хлорбензену, хлорбензолу та різноманітних *n*-алканів (від *n*-гептану до *n*-тріаконтану) [4].

Найголовнішою перевагою мікробних ПАР є те, що вони не збільшують токсичність нафтопродуктів, а також частково емульгують нафту, чим підвищують її доступність для мікроорганізмів. Їх використання відзначається низькими експлуатаційними витратами, простим обслуговуванням, надійністю очистки, що зумовлює практично повну деградацію органічних сполук до оксидів вуглецю, азоту та ін. На противагу мікробних ПАР, використання хімічних засобів завдає великої шкоди екосистемам та призводить до її повільного відновлення. Визначають різноманітні варіанти застосування мікробних ПАР у процесах очищення: використання мікроорганізмів-продуцентів ПАР для утилізації забруднюючих речовин; обробка забрудненої зони розчинами ПАР для солюбілізації вуглеводнів, що стимулює розвиток природної мікрофлори; очищення найбільш забруднених ділянок із застосуванням біореакторів, у яких здійснюється пряме очищення ґрунту розчинами ПАР [4, 8].

Очищення довкілля від важких металів. Серед біологічних методів найрозповсюдженішим є використання поверхнево-активних речовин. Вони можуть видаляти метали з забруднених поверхонь різними способами: утворювати комплекси з металами, збільшуючи їх поверхнєве видалення або забезпечувати десорбцію металів з поверхонь. У літературі описано формування стійкого комплексу важких металів (кадмій, свинець, цинк, ртуть) з біосурфактантами монорамноліпідами, синтезованих *P. aeruginosa* ATCC 9072 та *P. aeruginosa* RL-1 [7]. Утворення такого комплексу дає змогу легко видалити його з води та ґрунту. Крім того доведено, що рамноліпіди суттєво зменшують токсичність кадмію за рахунок утворення комплексу з цим металом та взаємодії рамноліпідів з поверхнею клітини, що приводить до її зміни поглинаючих властивостей [11]. Десорбція та видалення металів при внесенні біосурфактантів відбувалася за рахунок зниження міжфазового натягу та міцелярного комплексоутворення.

Використання поверхнево-активних речовин у нафтовидобувній промисловості. У процесі розробки нафтових родовищ фактично видобувається біля половини геологічних запасів пластів. Нафтовіддача пластів у різних країнах і регіонах в середньому становить 25-45 %. Тож постає питання підвищення нафтовидобутку і одним з перспективних варіантів його вирішення є використання мікроорганізмів та їх метаболітів [2].

До найбільш перспективних способів видобування нафти відносять: внесення бактерій безпосередньо у свердловину, що приводить до утворення певних речовин і газу, які сприяють витісненню нафти з пласта; внесення ПАР, які знижують міжфазний натяг на межі розділу нафти і води; застосування водорозчинних біополімерів, що збільшують в'язкість закачуваної води; використання в'язких нерозчинних полімерів, які здатні закупорювати високопроникні зони ґрунту, що в свою чергу дає змогу керувати процесами руху води і нафти у колекторі [12].

Екзополісахарид емульсан, синтезований *Acinetobacter calcoaceticus* RAG1 дає змогу вилучити нафту із піщаних та вапняних корисних копалин на 90-98%, тому що не адсорбується на піску та вапняку. [1]. Серед мікроорганізмів, що використовуються у нафтовидобутку відомі такі ПАР-синтезувальні штами як *B. subtilis* (MTCC 1427 і MTCC 2423), який підвищує вихід нафти до 56-62 % [2, 3] та *Pseudomonas* sp PS-17, який збільшує видобуток на 20-70% [1].

Транспортування сирої нафти ускладнюється у зв'язку з її високою в'язкістю. Застосування мікробних ПАР дає змогу знизити в'язкість нафти за рахунок утворення емульсії. При додаванні біосурфактанту емульсану до важкої сирої нафти утворюється 70 % емульсії “нафта у воді”, що знижує її в'язкість в середньому з 10^5 мПа·с до 70 мПа·с [5]. Це дає змогу транспортувати нафту на великі відстані по трубопроводах.

Очищення нафтових цистерн та резервуарів. При зберіганні нафти на дні резервуарів, цистерн, нафтових танкерів у вигляді осадів залишаються важкі фракції сирової нафти та розчини у суміші з породами. Для очищення від таких осадів необхідно відмивати їх розчинниками або перегрітою парою. Це небезпечно та потребує додаткового очищення рідини з нафтовими осадами, які практично не піддаються утилізації. Для розв'язання даної проблеми було запропоновано використання мікробних ПАР, які утворюють з нафтою та водою концентровані емульсії. Ефективними ПАР, що використовуються для відмивання, є – емульсан [5]. При використанні мікробних ПАР для відмивки резервуарів від сирової нафти визначено, що застосування 1,5 т ПАР дає змогу вивільнити близько 750 м³ сирової нафти та 2000 м³ води [4]. Найбільш ефективними продуцентами біоемульгаторів, що утворюють емульсії типів “вода у нафті” та “нафта у воді”, є представники родів *Nocardia*, *Corynebacterium* та *Rhodococcus* [1].

Застосування поверхнево-активних речовин у харчовій та медичній промисловостях. У харчовій промисловості мікробні поверхнево-активні речовини використовують як емульгатори для обробки сировини, при формуванні потрібної консистенції і густини продукту [2]. ПАР використовують при випіканні хлібу і у м'ясних виробках, де вони впливають на реологічні характеристики порошоків і на емульгування частково розщепленого жиру. Серед мікробних ПАР, що використовуються в харчовій промисловості, ефективним є емульгатор лецитин і його похідні, та олігопептид, синтезований *Candida utilis* [2]. Мікробні ПАР, термофільного штаму *Streptococcus* sp. використовують для попередження розвитку *S. thermophilus* при пастеризації молочних продуктів [9, 10].

У медицині ПАР використовують як антибіотики, фунгіциди, гемолітичні та антимікробні речовини. Наприклад *B. brevis* синтезує граміцидин S а *B. polymyxa* – поліміксин [2, 10]. Протизапальну дію мають циклоспорини, які

належать до ліпопептидів і використовуються як імунодепресанти при трансплантації органів [4]. мікробні ПАР здатні до утворення ліпосом, які використовують для цільової доставки лікарських препаратів до органу-мішені, а також в кремах, мазях і гелях [2, 4]. До складу ліпосом входять фосфоліпіди, холестерин і заряджені амфіфільні сполуки, що впливають на стабільність ліпосом.

Біосурфактанти також широко використовуються в косметичній промисловості. Так, софорозоліпіди використовуються Болгарською компанією, як зволожувач для косметичної лінії марки Sofina при виробництві помади, зволожувальних кремів для шкіри та косметичних засобів для волосся. [13].

Застосування поверхнево-активних речовин у сільському господарстві та інших галузях. сільському господарстві ПАР використовують для підвищення гідрофільності важких ґрунтів і, як наслідок, досягнення оптимальної вологості і рівномірного розподілу добрив і пестицидів у ґрунті [2, 4]. Мікробні ПАР використовуються як лікувальні та профілактичні засоби у тваринництві. Препарати на основі культуральної рідини *Pseudomonas* sp. PS-17 є ефективними поліфункціональними фізіологічними регуляторами метаболізму, стимуляторами росту і травлення тварин. Препарат вносили у комбікорм для биків та спостерігали підвищення імунітету та апетиту дослідних тварин, що приводило до збільшення ваги у дослідної групи на 20-30% [1].

Поверхнево-активні речовини мікробного походження використовуються також для створення товарів побутової хімії. На основі ПАР *Pseudomonas* sp. PS-17 розроблено композиції [1], які показали високу мийну активність (у тому числі й у жорсткій воді), піноутворення і піностійкість та антиресорбційну активність.

Висновки. Таким чином, завдяки поверхнево-активним і емульгувальним властивостям мікробні поверхнево-активні речовини знаходять широке застосування для очищення довкілля, в нафтовидобувній, харчовій та хімічній промисловостях, в медицині, а також в сільському господарстві. Деякі препарати мікробних ПАР вважаються більш ефективними ніж їх синтетичні аналоги, а така їх перевага як біодеградабельність та не токсичність роблять їх особливо перспективними для створення нових екологічно безпечних технологій.

ЛІТЕРАТУРА

- 1 *Вільданова-Марцишин Р.І.* Біосинтез поверхнево-активних сполук штамми *Rhodococcus fascians* ВКМ AC1169, *Rhodococcus fascians* ВКМ AC1163 і *Pseudomonas* sp. PS-17: Дис. ... канд. біол. наук: 03.00.20. – Львів, 2004. – 155.
- 2 *Banat I.M., Makkar R.S., Cameotra S.S.* Potential commercial applications of microbial surfactants. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2000. – Vol. 53. – P. 495 – 508.
- 3 *Debarati P., Gunjan P., Janmejay P., Rakesh K.J.* Accessing microbial diversity for bioremediation and environmental restoration // *Trends in Biotechnology.* – 2005. – Vol. 23., № 3. – P. 135 – 142.
- 4 *Desai J.D., Banat J.M.* Microbial production of surfactants and their commercial potential // *Microbiol. Mol. Rev.* – 1997. – Vol. 61, №1. – P. 47 – 67.
- 5 *Holmberg K.* Natural surfactants // *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* – 2001. – Vol. 6, № 2. – P. 148 – 159.
- 6 *Ishige, T., Tani A., Takabe K., Kawasaki K., Sakai Y., Kato N.* Wax ester production from n-alkanes by *Acinetobacter* sp. strain M-1: ultrastructure of cellular inclusions and role of acyl coenzyme A reductase. // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2002. – Vol. 68. – P. 1192 – 1195.

7 *Mulligan C.N.* Environmental applications for biosurfactants // *Environmental Pollution Rev.* – 2005. – Vol. 133, № 2. – P. 183 – 198.

8 *Mulligan C.N., Batista S.B., Mounteer A.H., Amorim F.R., Tótola M.R.* Isolation and characterization of biosurfactant/bioemulsifier-producing bacteria from petroleum contaminated sites // *Bioresource Technology.* – 2006. – Vol. 97. – P. 868 – 875.

9 *Nadarajah N., Singh A., Ward O.P.* Evaluation of a mixed bacterial culture for deemulsification of water-in-oil petroleum oil emulsions. *World. // J. Microbiol. Biotechnol.* – 2002. – Vol. 18. – P. 435 – 440.

10 *Pooja Singh and Swaranjit Singh Cameotra.* Potential applications of microbial surfactants in biomedical sciences // *Trends in Biotechnology.* – 2004. – Vol. 22, № 3. – P. 142 – 146.

11 *Rosenberg E., Ron E.Z.* High- and low-molecular-mass microbial surfactants // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 1999. – Vol. 52. – P. 154 – 162.

12 *Wei Q.F., Mather R.R., Fotheringham A.F.* Oil removal from used sorbents using a biosurfactant // *Bioresource Technology.* – 2005. – Vol. 96. – P. 331 – 334.

13 *Yongmei Hu, Lu-Kwang Ju.* Sophorolipid production from different lipid precursors observed with LC-MS // *Enzyme and Microbial Technology Rev.* – 2001. – Vol. 29, № 10. – P. 593 – 601.

Надійшла до редколегії 12.03.2007 р.