

知识介绍

表面活性剂在污染土壤生物修复中的应用

贾凌云¹ 吴刚¹ 杨凤林²

(1. 大连理工大学生物工程系, 辽宁 大连 116012; 2. 大连理工大学环境工程学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 评述了表面活性剂在疏水性有机物污染土壤生物修复中的应用。从表面活性剂、污染物、土壤及微生物之间相互作用的角度讨论了表面活性剂的作用机制。指出导致污染土壤生物修复效率低的一个很重要原因是传递问题, 而表面活性剂的加入可以加快疏水性有机物污染物从土壤表面到水相的传质过程。目前已经发现某些表面活性剂能够促进疏水性有机污染物的生物降解, 但并未发现一致的规律。

关键词: 表面活性剂; 疏水性有机污染物; 土壤生物修复

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)09-0058-04

Application of surfactant in bioremediation of contaminated soil

JIA Ling-yun¹, WU Gang¹, YANG Feng-lin²

(1. Department of Bioengineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. College of Environmental Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The situation of research on the use of surfactant in the bioremediation of the contaminated soil by hydrophobic organic pollutants is reviewed. The interactions between the surfactants, the soil matrix, the pollutants and the micro-organisms are discussed to understand the mechanism of the surfactant to improve bioavailability of pollutants. The studies on biodegradation of hydrophobic organic pollutants in soils show that their slow release from the soil matrix to aqueous phase is often the rate-limiting step in the process, and the use of surfactant promoted the transport of hydrophobic organic pollutants. Up to now, although some surfactants have been proved to stimulate the biodegradation of hydrophobic organic pollutants, no general trends are found.

Key words: surfactant; hydrophobic organic pollutants; soil bioremediation

疏水性有机污染物, 如石油、有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃、梯恩梯(TNT)等, 在自然界中主要以吸附态等形式存在于土壤中, 在水中不溶或微溶, 不易被自然界的微生物降解, 易被植物和动物富集, 并通过食物链进入人体, 可致癌、致畸、致突变, 已成为需要解决的世界性难题之一。目前其污染土壤的主要修复方法是生物修复法, 但在生物修复中存在的的关键问题是修复效率太低, 一块土地要得到彻底修复往往需要几十年到上百年的时间。导致修复效率低的一个很重要因素就是传递问题。一系列研究

表明, 疏水性有机污染物从土壤表面到细胞内部的传递速率是生物降解的主要限制步骤^[1-3], 而表面活性剂增加了疏水性有机污染物在水相中的溶解度进而增加了污染物的传递速率, 对提高土壤修复效率、降低修复费用等具有重要意义。

1 表面活性剂在土壤生物修复中的作用机理

表面活性剂在土壤修复中的作用机理复杂, 主要的影响因素有污染物的类型、微生物的种类、污染物-微生物与表面活性剂间的相互作用等。表面活

收稿日期: 2003-04-25

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(002068)

作者简介: 贾凌云(1966-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事环境污染物的生物催化转化及污染土壤的生物修复的研究, 0411-4706316, lyj81@dlut.edu.cn。

性剂对疏水性有机物污染土壤生物修复的影响包括以下几方面:①表面活性剂对微生物的影响,即对于不能被生物利用的表面活性剂,其毒性可导致抑制微生物的生长,但对于可生物利用的表面活性剂,微生物可将其作为辅助碳源促进其生长;②表面活性剂可以促进传质作用,在疏水性有机物污染土壤的生物修复中,表面活性剂的最重要作用是促进疏水性有机污染物从土壤到水相的传质过程,对处于不同物理状态下的疏水性有机污染物,表面活性剂对改善其生物可利用性起重要的作用。

1.1 污染物在土壤中的存在状态及微生物的摄取机制

疏水性有机污染物在土壤中主要以3种状态存在,即液态(如石油)、固态(如萘、菲等)和吸附态(如有机氯农药、PCBs等),污染物主要存在于土壤颗粒的表面或其内部的孔隙中。由于微生物与污染物的接触机会小,所以降解速率很低。

对于处于吸附态、固态或液态的疏水性有机污染物,研究者^[4]认为微生物可能有3种摄取机制:①溶解在水相中的污染物的摄取;②液(固)-液界面上污染物的直接摄取;③生物表面活性剂存在时污染物的摄取。第一种摄取机制主要是针对在水中具有一定溶解度的疏水性污染物,污染物的溶解速率是其生物降解的限速步骤。对于难溶的疏水性污染物,微生物通常采用第二种摄取机制,微生物需首先吸附在污染物表面,然后才能对其进行摄取,而实际能接触到液态污染物表面的细菌数量很小,所以降解速率很慢。第三种摄取机制主要是针对能够分泌生物表面活性剂的某些特殊细菌而言^[5],生物表面活性剂可引起疏水性污染物分散度增加,增加污染物与细菌的接触面积,提高其生物降解速率。但从阻碍生物降解的因素考虑,加强疏水性有机污染物在土壤中的流动性、增加微生物与污染物的接触频率将是提高污染土壤生物修复效率的有效手段。

1.2 表面活性剂在土壤生物修复中的作用机制

表面活性剂能够降低界面的表面张力,并可通过形成胶束的形式将疏水性有机物包裹在胶束内部进而脱附进水相,增加了疏水性有机物的流动性。表面活性剂的这一特性已经被应用到改善疏水性有机物污染土壤生物修复速率的研究中^[6],取得了一定的效果,不过也存在一些问题。

1.2.1 表面活性剂的毒性和可生物降解性

在选择表面活性剂时,必须首先考虑表面活性剂的生物毒性和可生物降解性。表面活性剂的生物

毒性表现在以下两方面^[7]:①表面活性剂与细菌细胞膜中脂类成分的相互作用可能破坏细胞膜的结构;②表面活性剂分子与细胞必不可少的功能蛋白有可能发生反应。这2个因素都有可能降低微生物的活性甚至导致其死亡。实验发现在不同条件下,不同种类的表面活性剂所表现出的毒性有很大差别。在pH值为7或稍高时,阳离子表面活性剂毒性较大;阴离子表面活性剂则在较低的pH值时呈现较强毒性,非离子表面活性剂总体上比离子型表面活性剂的生物毒性要小得多。因此目前在土壤生物修复中使用的表面活性剂大多为非离子表面活性剂,如Tween-80、Triton X-100等^[8],而部分研究者在生物修复中更倾向于采用生物表面活性剂^[9],如糖脂、磷脂、脂肪酸、脂蛋白等,但其来源与价格限制了其大规模使用。

表面活性剂的可生物降解性对其在生物修复中的使用有着2方面影响。正面作用主要是表面活性剂被从污染点去除,消除了二次污染;微生物对表面活性剂的利用也可能同时增强微生物对胶束核内污染物的摄取速率,从而增强生物修复效率。如,在正癸烷和正十四烷污染土壤的生物修复实验中^[4],加入可生物降解的表面活性剂后,细菌的生物量明显增加,正癸烷和正十四烷的去除速率也有很大程度提高。在某些疏水性污染物的共代谢转化中,可生物降解的表面活性剂也可以作为第一生长基质促进污染物的共代谢降解,这在四氯化碳的共代谢降解^[10]中得到证实。

其负面影响包括:①增加了土壤中矿物质和氧气的消耗;②表面活性剂中间代谢物的毒性可能会比其本体更大^[11];③表面活性剂的优先降解,使其在水相中的浓度降低,进而降低了污染物的脱附速率和降解速率^[12]。

1.2.2 表面活性剂对微生物的作用

表面活性剂对微生物的作用除上述的毒性外,还体现在细胞膜对表面活性剂的吸附作用和对微生物在土壤中存在状态的改变。由于生物膜由大量磷脂分子组成,磷脂与表面活性剂有类似的结构和性能,所以细胞膜对表面活性剂具有较强的吸附作用^[13],这种吸附作用会降低表面活性剂在水相中的浓度,进而可能影响到污染物的脱附速率,同时改变了细胞膜的通透性,使疏水性有机物和中间代谢物的跨膜速率加快^[14],这一点对提高降解速率有利。由于生物表面活性剂在细菌与污染物界面的相互作用中起重要的作用^[15]。因此表面活性剂的添加将

影响到微生物在土壤中的存在状态,进而影响到其流动性。

实验证明,表面活性剂会影响到细菌和土壤间的相互作用。如在加入带有磺酸基的阴离子表面活性剂后,类产碱假单胞菌同黏土间的吸附作用减弱^[16]。引起这种现象的原因可能有以下几点:①表面活性剂能够引起土壤和细菌表面电荷密度的改变进而降低细菌的可逆吸附;②表面活性剂会阻碍絮凝,促进菌体的迁移;③细胞壁表面分泌物和土壤表面有机质的溶解将改变土壤与细菌的天然相互作用,进而改变微生物所处的环境和活性^[17],这对污染土壤的修复、特别是原位修复有很大影响。

1.3 表面活性剂对疏水性有机污染物可生物利用性的影响

表面活性剂主要通过以下 3 方面作用提高疏水性有机污染物的可生物利用性:①对液体污染物的乳化作用。②提高了污染物在水相的表现溶解度^[18],但这些处于假溶解状态的疏水性有机物能否被细菌快速利用目前还存在很多异议^[19]。③促进污染物的传递,包括几个不同的过程,如一个污染物分子与单个表面活性剂分子的相互作用;表面活性剂与游离相或被吸附的污染物之间的作用;有机质的乳化导致的污染物的迁移以及由于土壤颗粒中孔隙水表面张力降低使污染物迁移进土壤颗粒内核等^[20]。

这 3 种机制都可以起到强化传质的作用,每种机制所起作用的大小在很大程度上取决于污染物的物理状态,由于传递作用的增强可以导致污染物向非污染区扩散,也会带来一些负面作用。

研究成果表明,表面活性剂对污染物生物降解的影响与以下因素有关:①表面活性剂的浓度;②表面活性剂的可生物利用性。Ducreux^[21]等人使用可生物降解的非离子表面活性剂增强润滑油的降解,发现加入 500 mg/L 的表面活性剂溶液可使润滑油的去除速率增加 50%。使用可生物降解的非离子和阴离子表面活性剂的混合物 RESOL 30,也可以促进柴油的流动和生物降解^[22]。1992 年,Jain 等人^[23]在生物降解体系中加入生物表面活性剂,在高浓度(100 mg/g 土壤)时表面活性物质增加了十四烷、姥鲛烷、十六烷的去除率,但对 2-甲基萘则没有这种作用。

对于处于吸附态的 PCBs 的降解研究发现,当修复体系中非离子表面活性剂的浓度低于其 CMC 值(临界胶束浓度)时,PCBs 的降解速率能得到一定程

度的提高,但在浓度高于 CMC 值时,PCBs 的降解速率则显著降低^[24]。对于固态的疏水性有机污染物,Laha 等^[25]对很多表面活性剂的作用进行了研究,发现当表面活性剂的浓度高于其 CMC 值时,均抑制土壤-水系统中非的生物矿化,当表面活性剂溶液的浓度稀释到 CMC 以下时可消除抑制作用。进一步的研究发现^[26],可生物利用的表面活性剂对疏水性污染物的生物降解有明显的促进作用,如加入 300 mg/L 的鼠李糖酯生物表面活性剂可使正十八烷的溶解性增加 1 万倍,而其被相同微生物的矿化速率增加 4 倍。这一实验也说明表面活性剂的增溶速率并不与污染物的降解速率成正比,二者差距较大。其中的作用机制还需要进一步的研究。

2 表面活性剂在实际土壤修复中的应用

以上内容中,研究结果均来自人工污染土壤的生物降解。而在实际污染位点,污染物通常已经存在于土壤中几十年,土壤中有机污染物的生物可利用性会随着时间的推移大幅度降低^[27],表面活性剂对年久污染物的影响与对添加的新鲜污染物相比会有一些不同的规律。

2.1 实验室规模的土壤生物修复

表面活性剂的添加对实际污染土壤生物修复的促进作用要好于对人工污染土壤的修复效果。这可能是因为土壤中年久的污染物比人工土壤中新鲜污染物的可生物利用性更差的缘故。You 等^[28]探索了表面活性剂对 TNT 污染土壤生物修复作用的影响,使用非离子表面活性剂 Triton X-100 和 Tween-80 可以促进 TNT 的共代谢转化。也有一些研究^[29]只是在污染的土壤中加入一定浓度的表面活性剂,发现增强了污染物的脱附速率,认为在一定程度上刺激了污染物的降解,但由于缺乏平行对照实验,暂时还不能得到肯定的结论。

2.2 区域放大实验

目前还没有将表面活性剂应用到区域放大实验中的实例。至今,在污染土壤生物修复中添加表面活性剂的研究大多集中在提高污染物的生物可利用性方面,现在还没有足够的证据说明表面活性剂的加入是否有益。

但这里有一个特例可以从一个侧面来了解表面活性剂在生物修复中的作用。亲油脂的肥料 Inipol EPA 22 已经被大量地用来促进由输油管泄露造成的海岸石油污染物的生物降解^[30]。Inipol EPA 22 既是表面活性剂又是营养物质,大量的实践证明,加入

EPA 22 后能快速促进石油污染物的降解。但由于缺乏机理性研究,还不能确定这种促进作用是由更有效的营养物质的加入引起的,还是由 Inipol EPA 22 的表面活性作用引起的。笔者认为,一些可被微生物作为营养物质利用的表面活性剂可能会在促进疏水性有机物污染土壤的生物修复中起重要作用。

3 展望

虽然发现某些表面活性剂能够促进疏水性有机污染物的生物降解,但并未发现一致的规律,这说明表面活性剂、微生物、污染物、土壤之间存在着复杂的作用过程,从一些简单的实验中得到的结果还不能充分解释实验中出现的现象。另外,利用表面活性剂作为土壤生物修复的辅助手段有一定的可行性,也是提高疏水性有机污染物可生物利用性的有效方法之一。

但表面活性剂在实际应用中还存在很多问题。如对于原位修复,表面活性剂加入到土壤中,虽然经过多次土地翻耕可以增强表面活性剂与土壤的混合,同时也可提供足够的氧气以加速污染物的清除,但表面活性剂的作用仍受混合不均匀的影响;在好氧土壤生物修复反应器中加入表面活性剂会缩短降解时间,但同时会产生大量多余的泡沫,不利于操作。如果从修复成本考虑,最好采用浓度较低的表面活性剂溶液,但低浓度的表面活性剂对提高疏水性污染物的流动性和分散性作用不明显。所以,从降低修复成本和提高修复效率两方面来考虑,可分泌生物表面活性剂的降解菌株的筛选和优化是个有前景的研究方向。因为利用污染物降解菌(原位或异位)产生的生物表面活性剂不仅可以促进污染物的降解,也可排除降解菌和污染物之间可能产生的相互干扰、消除二次污染,且成本低廉。

总之,在表面活性剂作为一个标准技术被应用到土壤修复中之前,还需要在实验室、实际污染点作大量深入细致的实验研究,以确定表面活性剂的作用机理和作用效果,为实际应用提供确凿的依据。

参考文献

- [1] Erickson D C, Loehr R C, Neuhauser E F. [J]. *Water Res*, 1993, 27: 911 - 919.
- [2] Weissenfels W D, Klewer H J, Langhoff J. [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1992, 36: 689 - 696.
- [3] Mihelcic J R, Lueking D R, Mitzell R J. [J]. *Biodegradation*, 1993, 57: 2507 - 2513.
- [4] Bury S J, Miller C A. [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 104 - 110.
- [5] Shreve G S, Inguva S, Gunnam S. [J]. *Molec Marine Boil Biotechnol*, 1995, 4: 331 - 337.
- [6] Ross A, Tremblay C, Boulanger C. In situ remediation of hydrocarbon contamination using an injection-extraction process [A]. In: *Applied Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons* [M]. Columbus: Battelle, 1995. 235 - 240.
- [7] Helenius A, Simons K. [J]. *BioChem Biophys Acta*, 1975, 415: 29 - 79.
- [8] Peng Chen, Michael A P, Murray R G. [J]. *Biodegradation*, 2000, 11: 341 - 347.
- [9] David C H, Yimin Z, Raina M M. [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1997, 63(9): 3622 - 3627.
- [10] Lee M D, Gregory III G E, White D G, *et al.* Surfactant-enhanced anaerobic bioremediation of a carbon tetrachloride DNAPI. [A] In: *Bioremediation of Chlorinated Solvents* [M]. Columbus: Battelle, 1995. 147 - 152.
- [11] Holt M S, Mitchel G C, Watkinson R J. The environmental chemistry, fate and effects of nonionic surfactants [A]. In: *The Handbook of Environmental Chemistry* [M]. 1992, vol 3, Part F. 91 - 98, 119 - 139.
- [12] Tiehm A. [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1994, 60: 258 - 263.
- [13] Sikkema J, De Bont JAM, Poolman B. [J]. *Microbiol Rev*, 1995, 59: 201 - 222.
- [14] Mihelcic J R, Lueking D R, Mitzell R J, *et al.* [J]. *Biodegradation*, 1993, 4: 141 - 153.
- [15] Neu R T. [J]. *Microbiol Rev*, 1996, 60: 151 - 166.
- [16] Jackson A, Roy D, Breitenbeck G. [J]. *Water Res*, 1994, 28: 943 - 949.
- [17] Van Loosdrecht MCM, Iyklema J, Norde W, *et al.* [J]. *Microbiol Rev*, 1990, 54: 75 - 78.
- [18] Almgren M, Grieser F, Thomas J K. [J]. *J Ferm Technol*, 1979, 101: 279 - 291.
- [19] Guba S, Jaffe P R. [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 605 - 611.
- [20] Deitsch J J, Smith J A. [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 1069 - 1080.
- [21] Ducreux J, Ballerini D, Bocard C. The role of surfactants in enhanced in situ bioremediation [A]. In: *Hydrocarbon bioremediation* [M]. Boca Raton: Lewis, 1993. 237 - 242.
- [22] Ducreux J, Bavière M, Seabra P, *et al.* Surfactant-aided recovery/in situ bioremediation for oil-contaminated sites [A]. In: *Applied bioremediation of petroleum hydrocarbon* [M]. Columbus: Battell, 1995. 435 - 443.
- [23] Jain D K, Lee H, Trevors J T. [J]. *J Ind Microbiol*, 1992, 10: 87 - 93.
- [24] Billingsley K A, Backus S M, Ward O P. [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 52: 255 - 260.
- [25] Laha S, Luthy R G. [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1992, 40: 1367 - 1380.
- [26] Zhang Y M, Miller R M. [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1992, 58: 3276 - 3282.
- [27] Hatzinger P B, Alexander M. [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 537 - 545.
- [28] You G, Sayles G D, Kupferle M J. Anaerobic bioremediation of DDT-contaminated soil with nonionic surfactant [A]. In: *Bioremediation of Recalcitrant Organics* [M]. Columbus: Battelle, 1995: 137 - 144.
- [29] Ellis B, Harol P, Kronberg H. [J]. *Environ Technol*, 1991, 12: 447 - 459.
- [30] Glaser J A. Nutrient-enhanced bioremediation of oil-contaminated shoreline: the Valdez experience [A]. In: *On Site Bioreclamation* [M]. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991. 366 - 384. ■