

Urszula MILLER, Izabela SÓWKA, Maria SKRĘTOWICZ*

ZASTOSOWANIE SURFAKTANTÓW W BIOTECHNOLOGII ŚRODOWISKA

Omówiono zagadnienia związane z zastosowaniem procesów biotechnologicznych w inżynierii środowiska. Zwrócono szczególną uwagę na problemy wynikające z małej biodostępności niektórych zanieczyszczeń, a tym samym trudności w ich usuwaniu ze środowiska naturalnego metodami biologicznymi. Scharakteryzowano działanie surfaktantów, jako związków w znaczący sposób wpływających na efekty oczyszczania z zanieczyszczeń takich komponentów środowiska, jak powietrze czy gleba. Przeprowadzono przegląd technik stosowanych w ochronie środowiska, w których, w celu zwiększenia wydajności procesów oczyszczania, wykorzystuje się związki powierzchniowo czynne.

1. WPROWADZENIE

Procesy biotechnologiczne, w których stosowane są systemy biologiczne, jak organizmy żywe lub ich składniki, są powszechnie wykorzystywane w technologiach związanych z inżynierią środowiska [7]. Integracja wiedzy inżynierskiej z naukami przyrodniczymi (chemia, biologia) pozwala na skuteczne działania w kierunku zapobiegania i ograniczania emisji zanieczyszczeń, a także odnowy obszarów zdegradowanych. Procesy biotechnologiczne są zazwyczaj mniej energochłonne niż technologie tradycyjne i przy tym bardziej przyjazne dla środowiska. Metody biologiczne w ochronie środowiska stosowane są m. in. w oczyszczaniu ścieków i gazów odlotowych oraz w bioremediacji gruntów.

Częstym problemem wiążącym się z biologicznymi metodami usuwania niektórych zanieczyszczeń ze środowiska jest ich mała rozpuszczalność w wodzie. Wpływa ona bowiem na transport zanieczyszczeń w układach ciecz- gaz lub ciecz-ciecz, a tym samym w znaczącym stopniu ogranicza biodostępność związków hydrofobowych lub możliwość ich wymywania. Napięcie powierzchniowe cieczy można zmniejszyć poprzez zastosowa-

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

nie surfaktantów. Są to związki powierzchniowo czynne (ZPC), które charakteryzują się zdolnością zmieniania swobodnej energii międzyfazowej. Związki te mają charakter amfifilowy, co oznacza, że w strukturze cząsteczkowej zawarte są dwa przeciwstawne sobie fragmenty: hydrofobowy (niepolarny, lipofilowy) - odpowiedzialny za aktywność powierzchniową) oraz hydrofilowy - wykazujący powinowactwo do wody i decydujący o rozpuszczalności w wodzie. Grupą hydrofilową jest grupa jonowa lub silnie polarna. Surfaktanty mają zdolność do tworzenia emulsji i struktur micelarnych, zdolność do adsorpcji na powierzchni ciała stałego i absorpcji w cieczy. Substancje te wykazują również duże zróżnicowanie pod względem toksyczności i podatności na chemiczną i biologiczną degradację. W zależności od natury grupy hydrofilowej, surfaktanty można podzielić na cztery rodzaje: anionowe (w których aktywna powierzchniowo część cząsteczki nosi ładunek ujemny), kationowe (grupa hydrofilowa cząsteczki nosi ładunek dodatni), amfoteryczne (w części aktywnej powierzchniowo mogą być obecne zarówno ładunki dodatnie i ujemne), niejonowe (część aktywna powierzchniowo nie posiada żadnego widocznego ładunku jonowego) [13, 14]. Związki powierzchniowo czynne klasyfikuje się również według ich właściwości fizyko-chemicznych. Parametrem mówiącym o charakterze hydrofilowym lub hydrofobowym surfaktantu jest równowaga hydrofilowo- lipofilowa (HLB). Związki o wartości HLB od 0 do 3 to środki przeciwpieniące, HLB w zakresie od 4 do 6 charakteryzuje emulsje typu woda/olej, od 7 do 9 - środki zwilżające, natomiast HLB na poziomie od 8 do 18 wykazują emulsje typu olej/woda, a od 13 do 15 typowe detergenty [10]. Surfaktanty znajdują zastosowanie w niemal każdej dziedzinie w branży chemicznej, w tym produkcji kosmetyków, farmaceutyków, tworzyw sztucznych i detergentów. Stosowane są również w przemyśle naftowym, rolnictwie i ochronie środowiska. Oprócz surfaktantów syntetyzowanych chemicznie stosowane są również biosurfaktanty. Są to związki powierzchniowo czynne produkowane przez mikroorganizmy bądź otrzymywane metodami syntezy enzymatycznej. Można je podzielić na dwie grupy w zależności od rozmiaru cząsteczek: wielkocząsteczkowe (głównie związki polimerowe) oraz związki o stosunkowo małej masie cząsteczkowej (glikolipidy, lipopeptydy, fosfolipidy) [8]. Biosurfaktanty często charakteryzują się mniejszą toksycznością i lepszą podatnością na biodegradację niż surfaktanty syntetyczne.

2. BIOREMEDIACJA GRUNTÓW

W oczyszczaniu skażonych gruntów stosuje się wiele metod [15], w tym metody biologiczne, pozwalające, w oparciu o osiągnięcia biotechnologii, na wykorzystywanie naturalnych procesów zachodzących w środowisku, a także ich intensyfikację i optymalizację. Dobór metod zależy od rodzaju i stopnia zanieczyszczenia, a także od przeznaczenia gruntów. Do najczęstszych zanieczyszczeń gleb należą związki organiczne, metale ciężkie i azotany. Większość zanieczyszczeń organicznych może być z powodzeniem usuwana

metodami biologicznymi, jednak hydrofobowy charakter niektórych z nich jest poważnym czynnikiem inhibitującym procesy bioremediacji gruntów. Surfactanty pozwalają na emulsyfikację tych zanieczyszczeń zwiększając przy tym łatwość ich wyplukiwania i biodostępność. Ze względu na lepszą biodegradowalność i mniejszą toksyczność względem mikroorganizmów częściej stosowane są surfaktanty anionowe i niejonowe. W procesie oczyszczania ważny jest dobór odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego, ponieważ wykazują one dużą selektywność działania i zwiększając tempo biodegradacji danego zanieczyszczenia mogą jednocześnie blokować rozwój szczepów mikroorganizmów odpowiedzialnych za rozkład innych związków. Związki powierzchniowo czynne mogą mieć pozytywny, neutralny bądź negatywny wpływ na biodegradację zanieczyszczeń. Przykładowo, preparat Tween 80 może powodować zwiększoną aktywność szczepów *Sphingomonas*, hamując rozwój *Mycobacterium* [2].

Na świecie prowadzone są badania nad zastosowaniem surfaktantów w usuwaniu z gleb zarówno węglowodorów, jak i metali ciężkich. Podstawowymi czynnikami, które są brane pod uwagę przy doborze surfaktantów są: współczynnik równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB), krytyczne stężenie micelizacji (CMC), stabilność tworzonej emulsji, biodegradowalność surfaktantu oraz jego toksyczność względem mikroorganizmów [5]. Wykazano, że efektywność biodegradacji zależy od rodzaju i stężenia surfaktantu oraz od trwałości emulsji. Wyniki badań dotyczących usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z gleb metodą płukania pokazują, że zastosowanie surfaktantów jako środków płuczających w znacznym stopniu poprawia efekty oczyszczania. Przemycanie złożeń roztworami biosurfaktantów, prowadzone *in situ*, powoduje znaczne obniżenie napięcia międzyfazowego, co zwiększa mobilność układu i ułatwia odrywanie się zanieczyszczeń hydrofobowych od cząstek gleby i ich usuwanie z porów gruntu. Dodatkowo, proces emulsyfikacji zwiększa biodostępność zanieczyszczeń. Spośród testowanych związków najlepsze wyniki uzyskano dla roztworów płuczających zawierających cyklodekstryny bądź ramnolipidy (należące do grupy glikolipidów). Ponadto, lepsze efekty uzyskiwano stosując roztwory mieszanin niż pojedynczych surfaktantów [15]. Wykazano również dużą zależność skuteczności biodegradacji od rodzaju i struktury chemicznej WWA [1]. Badania wykazały, iż skuteczność bioremediacji zależy w głównej mierze od rodzaju i stężenia metalu. Ponadto wykazano zależność efektów wymywania od wielu parametrów: budowy chemicznej surfaktantów (szczególnie wysokim powinowactwem do metali charakteryzują się surfaktanty anionowe), rodzaju gleb (najlepsze efekty uzyskuje się na glebach piaszczystych), odczynu roztworu myjącego, czasu płukania [15].

W technologiach bioremediacji istnieje również możliwość dodawania, oprócz szczepów bakterii prowadzących bezpośrednio rozkład danych zanieczyszczeń, szczepów bakterii charakteryzujących się zdolnością do produkowania surfaktantów, a nie mających w danym przypadku zdolności biodegradacyjnych. Wytwarzane wówczas biosurfaktanty są bardziej stabilne w środowisku glebowym i powodują wzrost biodostępności zanieczyszczeń, a tym samym stymulują procesy enzymatyczne [6].

3. BIOLOGICZNE OCZYSZCZANIE GAZÓW

Choć gazy odlotowe są z powodzeniem oczyszczane ze związków organicznych metodami biologicznymi, tu również mogą występować problemy z usuwaniem zanieczyszczeń hydrofobowych. Urządzeniami, w których najczęściej prowadzone są biologiczne procesy oczyszczania gazów są biofiltry. Ich działanie polega na zatrzymywaniu, a następnie biodegradacji zanieczyszczeń w wilgotnej warstwie złoża filtracyjnego zasiedlonego przez mikroorganizmy. Ze względu na małą rozpuszczalność i dużą prężność par niektórych związków organicznych ich biodostępność w warunkach panujących w biofiltrze jest bardzo mała. Malejąca skuteczność usuwania niektórych grup zanieczyszczeń organicznych zgodnie z sekwencją: alkohole > estry > ketony > węglowodory aromatyczne > węglowodory alifatyczne, bezpośrednio koreluje ze stałą Henry'ego, z czego wynika, że wraz ze spadkiem rozpuszczalności zanieczyszczeń w wodzie, maleje możliwość ich biodegradacji w złożu filtracyjnym [16]. Z tego względu prowadzone są badania nad możliwościami zwiększania rozpuszczalności usuwanych zanieczyszczeń [13]. Przykładem mogą tu być próby biofiltracji mieszanin lotnych związków, takich jak n-heksan i benzen. N-heksan jest słabo rozpuszczalny w wodzie, natomiast dość dobrze rozpuszczalny w benzenie, a co za tym idzie w mieszaninie z benzenem poprawia się jego rozpuszczalność w wodzie. Badania wykazały, że obecność par benzenu ma istotny wpływ na biodegradację n-heksanu, jednak obecność heksanu w dużo mniejszym stopniu wpływa na usuwanie benzenu [16].

Podobnie jak w przypadku bioremediacji gruntów, zastosowanie środków powierzchniowo czynnych może w znacznym stopniu wpływać na wzrost skuteczności usuwania zanieczyszczeń hydrofobowych z gazów odlotowych poprzez zwiększenie ich biodostępności. W badaniach nad zwiększeniem skuteczności biofiltracji styrenu użyto niejonowego środka powierzchniowo czynnego Triton X-100. Porównano dwie kolumny pracujące w tych samych warunkach. Do jednej z nich wraz z pożywką doprowadzono środek powierzchniowo czynny. Użycie surfaktantu pozwoliło na osiągnięcie dużych sprawności biofiltru w krótszym czasie, ale także zapewniło stabilną pracę biofiltru [12]. Podobne badania przeprowadzono nad wpływem dawkowania surfaktantu na degradację toluenu w biofiltrze. Do eksperymentu [3, 4] użyto niejonowy związek powierzchniowo czynny Brij 30. Wychodząc z założenia, że związki powierzchniowo czynne, poprzez zwiększenie rozpuszczalności zanieczyszczeń, mogą korzystnie wpływać na skuteczność biofiltracji, zbadano wpływ stężenia dawkowanego surfaktantu na zmianę rozpuszczalności toluenu oraz na skuteczność biofiltracji. W badaniach określono również wpływ stężenia surfaktantu na stosunek S/S_0 (stosunek stężenia toluenu w wodzie z dodatkiem surfaktantu do stężenia toluenu bez dodatku surfaktantu). Wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu rozpuszczalność toluenu w wodzie rosła, jednak powyżej pewnej wartości krytycznej pozytywny wpływ surfaktantu malał. Badania wykazały również dużą toksyczność surfaktantu względem mikroflory złoża, co w efekcie miało niekorzystny wpływ na efekty biofiltracji toluenu przez ograniczenie rozwoju mikroorganizmów i hamowanie

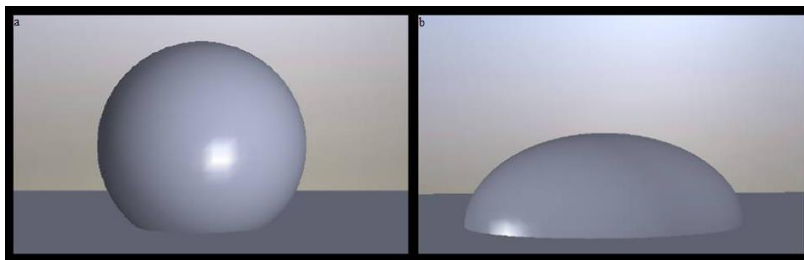
enzymatycznego rozkład zanieczyszczeń. Maksymalna zdolność eliminacji toluenu zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu [3, 4].

Badania wykazały, że wpływ stosowania surfaktantów na efekty biofiltracji gazów z zanieczyszczeń hydrofobowych w dużej mierze uzależniony jest zarówno od rodzaju środka powierzchniowo czynnego, jak i jego stężenia [10]. Ponadto ważnym aspektem w biofiltracji gazów może być możliwość kontroli nadmiernego przyrostu biomasy, gdyż zatykanie złoża filtracyjnego jest częstym problemem, szczególnie przy dużych obciążeniach złoża. Dodatkowo dawkowanie surfaktantu może zapobiegać powstawaniu w złożu preferencyjnych kanałów przepływu, zmniejszających powierzchnię aktywną złoża, a tym samym mieć korzystny wpływ na osiągnięcie stabilnej pracy biofiltru [13].

4. ADIUWANTY W ŚRODKACH OCHRONY ROŚLIN

Inną dziedziną biotechnologii środowiska, gdzie swe zastosowanie znajdują surfaktanty są środki ochrony roślin. Ze względu na wiele czynników stosowanie herbicydów wiąże się z dużymi stratami tych środków. Wpływ na straty mają m. in. niecałkowita rozpuszczalność herbicydów, reakcje chemiczne zachodzące z innymi związkami, warunki atmosferyczne, a także niepełny kontakt kropeł cieczy z powierzchnią roślin. Wszystko to ma wpływ na konieczność stosowania większych dawek niż teoretyczne. Jednym ze sposobów zmniejszenia tych dawek i poprawy skuteczności działania środków ochrony roślin są adiuwanty, czyli substancje wspomagające [9]. Są to środki mające na celu zmodyfikowanie właściwości biologicznych substancji aktywnej lub zmianę parametrów fizykochemicznych cieczy użytkowej. Adiuwanty można podzielić na aktywujące, modyfikujące i wieloskładnikowe. Surfaktanty należą do adiuwantów aktywujących. Są dobrze rozpuszczalne zarówno w wodzie jak i w tłuszczach. Poprzez obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy opryskowej przyczyniają się do zwiększenia przyczepności kropeł i zwilżalności powierzchni (co obrazuje rys. 1). Ułatwiają także wnikanie herbicydu do komórek roślinnych poprzez drobne przestrzenie pomiędzy cząsteczkami wosku pokrywającego powierzchnię roślin, a tym samym powodują zwiększenie ilości substancji aktywnej w miejscu działania. Surfaktanty mogą przyczynić się również do zwiększenia skuteczności herbicydów w niesprzyjających warunkach atmosferycznych [18].

Surfaktanty mogą w znaczącym stopniu wpływać na obniżenie kosztów stosowania środków ochrony roślin poprzez zmniejszenie ich dawki, a także, co szczególnie ważne w aspekcie ochrony środowiska, zmniejszenie ilości i skrócenie czasu zalegania herbicydu w glebie. Jednakże adiuwanty charakteryzują się dużą specyficnością działania względem różnych herbicydów: mogą poprawiać ich skuteczność, ale także nie wykazywać żadnego wpływu lub nawet pogarszać ich działanie. Z tego względu bardzo ważny jest właściwy dobór adiuwantów [17].



Rys. 1. Retencja kropli na powierzchni liścia: a - ciecz opryskowa bez adiuwantu, b - ciecz opryskowa z adiuwantem [18]

5. PODSUMOWANIE

Związki powierzchniowo czynne mogą w znaczący sposób wpływać na usuwanie zanieczyszczeń ze środowiska. Nie tylko zwiększają rozpuszczalność związków hydrofobowych, ale także ułatwiają ich wymywanie i zwiększają biodostępność. Stosowane są w biologicznych metodach oczyszczania gazów odlotowych oraz w bioremediacji gruntów. Surfaktanty znajdują również zastosowanie w środkach ochrony roślin jako adiuwanty. Przyczyniają się do zwiększenia wydajności herbicydów, a tym samym do mniejszego obciążenia środowiska ładunkiem tych substancji. Dobór surfaktantów, zarówno chemicznych, jak i biologicznych, zależy zarówno od ich budowy i właściwości fizykochemicznych, jak i od rodzaju zanieczyszczeń. Ze względu na dużą selektywność działania środków powierzchniowo czynnych, dla uzyskania pozytywnych efektów ich stosowania, bardzo ważny jest dobór rodzaju surfaktantu (lub ich mieszaniny) i jego stężenia.

Prace przeprowadzone w ramach projektu systemowego pt. „GRANT PLUS”
(Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII Regionalne Kadry Gospodarki,
Działanie 8.2 Transfer Wiedzy, Poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji)



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Zadanie współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

LITERATURA

- [1] BARDI L., MARTINI C., OPSI F., BERTOLONE E., BELVISO S., MASOERO G., MARZONA M., AJMONE MARSAN F., *Cyclodextrin-enhanced in situ bioremediation of polyaromatic hydrocarbons-contaminated soils and plant uptake*, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2007, Vol. 57, 439-444.

- [2] BŁASZCZYK M. K., *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- [3] CHAN W.-C., YOU H.-Y., *The influence of nonionic surfactant Brij 30 on biodegradation of toluene in biofilter*, African Journal of Biotechnology, 2010, Vol. 9 (36), 5914-5921.
- [4] CHAN W.-C., YOU H.-Z., *Nonionic surfactant Brij35 effects on toluene biodegradation in a composite bead biofilter*, African Journal of Biotechnology, 2009, Vol. 8 (20), 5406-5414.
- [5] GRABAS K., KOŁWZAN B., Śliwka E., *Zastosowanie surfaktantów do stymulacji biodegradacji produktów naftowych*, Inżynieria Ekologiczna nr 8, Warszawa 2003, 80-87.
- [6] KARWOWSKA E., ANDRZEJEWSKA-MORZUCH D., *Biologowanie metali ciężkich z odpadów pogalwanicznych przy neutralnym pH środowiska, w obecności bakterii produkujących biosurfaktanty*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2012, Tom 14, 597-606.
- [7] KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [8] KRZYCZKOWSKA J., BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK E., *Biotechnologiczna synteza związków powierzchniowo czynnych i przykłady ich praktycznego zastosowania*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2012, Vol. 4 (83), 5-23.
- [9] KUCHARSKI M., SADOWSKI J., KALITOWSKA O., *Wpływ terminu aplikacji oraz dodatku adiuwanta na pozostałości chlorotronu i jakość ziarna pszenicy ozimej*. Postępy w Ochronie Roślin, 2013, Nr 53 (2).
- [10] RAMIREZ A. A., GARCIA-AGUILAR B. P., JONES J. P., HEITZ M., *Improvement of methane biofiltration by the addition of non-ionic surfactants to biofilters packed with inert materials*, Process Biochemistry, 2012, Vol. 47, 76-82.
- [11] SIUTA J., Inżynieria ekologiczna nr 8, Warszawa 2003.
- [12] SONG T., YANG C., ZENG G., YU G., XU C., *Effect of surfactant on styrene removal from waste gas streams in biotrickling filters*, www.soci.org, 2012.
- [13] SÓWKA I., KITA U., ADAMIAK W., SKRĘTOWICZ M., *Zastosowanie wybranych surfaktantów w celu zwiększenia efektywności biofiltracji gazów przemysłowych*, Przemysł Chemiczny, 2013, No. 7, 1000-1003.
- [14] TADROS T. F., *Applied Surfactants*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim 2005.
- [15] WOJNOWSKA-BARYŁA I., *Trendy w biotechnologii środowiskowej*, część II, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn 2011.
- [16] ZEHRAOUI A., ALY HASSAN A., SORIAL G. A., *Effect of metanol on the biofiltration of n-hexane*, Journal of Hazardous Materials, 2012, 219-220, 176-182.
- [17] www.stc.pl/dhttp.php?co=2011_06_08_lawinski.pdf (data pobrania pliku: 06.01.2014)
- [18] www.farmer.pl/att/optimalizacja_stosowania_srodkow_ochrony_roslin.pdf (data pobrania pliku: 12.01.2014)

THE APPLICATION OF SURFACTANTS IN ENVIRONMENT BIOTECHNOLOGY

In the article, it has been discussed issues connected with application of biological process in environment engineering. The authors pay special attention on the problems caused by small bioavailability of some pollutions, and thereby difficulties with removing them from natural environment using biological methods. The application of the surfactants have been characterized, as a compounds which can have highly impact on the air and soils pollutants removing processes. It has been made a review of the technics used in environment engineering, in which, in order to increase the pollutants removing processes efficiency surfactants are used.