مروری بر سورفکتانت‌های زیستی: مشخصه‌سازی و کاربردها

غزاله فریدی‌زاد[1]، الهام عبداله‌زاده شرقی[2*]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه مواد و انرژی

پیام‌نگار: E.abdollahzadeh@merc.ir

چکیده

در سال‌های بازپسین، با صنعتی‌شدن جوامع، افزایش جمعیت و آلودگی در سراسر دنیا، تمایل به استفاده از سورفکتانت‌های زیستی افزایش یافته‌است. زیست‌توده‌ها طیف وسیعی از ترکیبات فعال سطحی به‌نام سورفکتانت‌های زیستی را، که ترکیبات دوگانه‌دوستی با سر آب‌دوست دم آب‌گریز هستند تولید می‌کنند. این ترکیبات به‌طور عمده براساس وزن مولکولی، خواص فیزیکی- شیمیایی و منبع میکروبی طبقه‌بندی می‌شوند. سورفکتانت‌های زیستی با وزن مولکولی کم، کشش سطحی آب/هوا یا آب/روغن را کاهش می‌دهند، درحالی‌که امولسیفایرهای زیستی با وزن‌مولکولی بالا، در تثبیت امولسیون‌ها مؤثر هستند. سورفکتانت‌های زیستی، باتوجه به ویژگی‌ها و برتری‌های بالقوهٔ خود نسبت به انواع شیمیایی مانند سمیت کم، تجزیه‌پذیری زیستی بالا، غلظت بحرانی مایسل کم و تحمل دما، قدرت یونی و pH، در صنایع مختلفی همچون صنعت نفت، غذایی، پزشکی، آرایشی، شوینده، کشاورزی و پالایش زیستی محیط زیست کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند. با این‌حال کاربرد و تولید آن‌ها در مقیاس صنعتی به‌علت هزینهٔ بالای تولید، محدود شده‌است. به همین دلیل صنایع و پژوهشگران در پی یافتن روش‌هایی همچون استفاده از بسترهای ارزان‌قیمت مانند ملاس، روغن‌های گیاهی و آب‌پنیر هستند؛ تا بتوانند هزینهٔ بالای تولید این محصولات سبز را در مقیاس صنعتی کاهش‌دهند. از این‌رو شناخت ویژگی‌ها و مشخصه‌سازی سورفکتانت های زیستی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این بررسی به چند جنبهٔ مهم سورفکتانت‌های زیستی همچون طبقه‌بندی، ویژگی‌ها، عوامل مؤثر بر تولید، شاخص‌های ارزیابی و روش‌های آزمون و کاربرد آن‌ها در صنایع مختلف پرداخته‌شده‌است.

تاریخ دریافت: ۹۹/۲/۰۸

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۳۱

شماره صفحات: ۶ تا ۲۶

کلیدواژه‌ها: سورفکتانت زیستی، امولسیفایر زیستی، کشش سطحی، مشخصه‌سازی، کاربرد صنعتی

۱. مقدمه

سورفکتانت‌ها[1] مواد فعال‌کنندهٔ سطحی دوگانه‌دوست با سر آبدوست و دم آبگریز هستند که در غلظت کم، سبب کاهش کشش سطحی به‌مقدار چشمگیری می‌شوند[۲و۱]. گروه آب‌گریز غالباً یک زنجیرهٔ هیدروکربنی نسبتاً طولانی (معمولاً در این زنجیره اکسیژن وجود ندارد) و گروه آب‌دوست یک گروه یونی و یا قطبی است. زنجیرهٔ

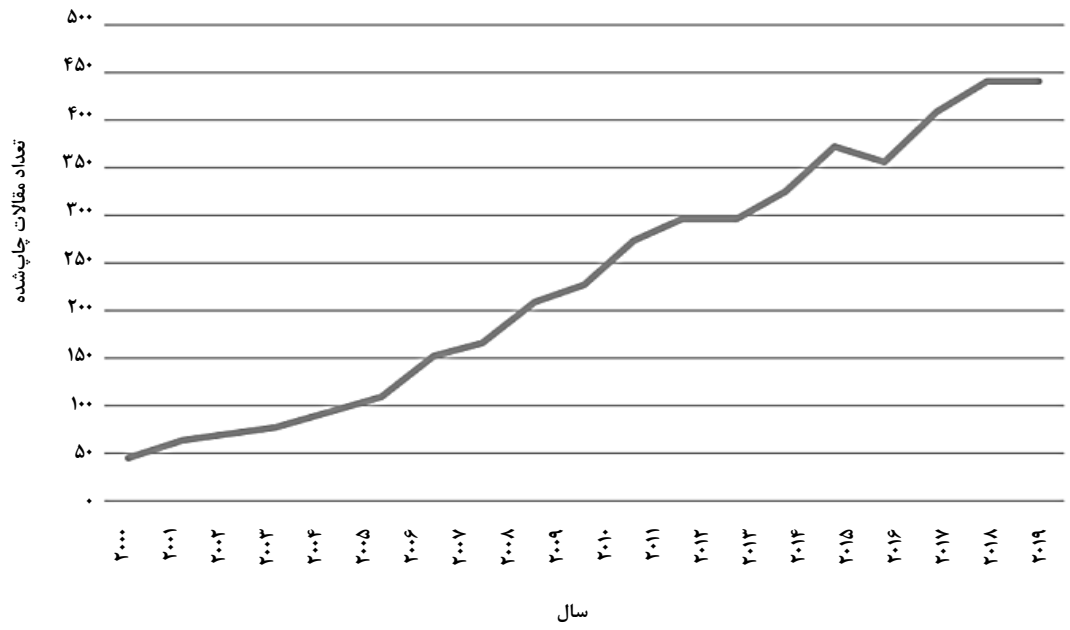
* البرز، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکدهٔ انرژی، گروه محیط زیست

1. Surfactant

هیدروکربنی می‌تواند خطی و یا شاخه‌دار باشد. طول زنجیره و شاخه‌دار یا مستقیم‌بودن آن جزء ویژگی‌های مواد فعال سطحی است[۱]. این مولکول‌ها را می‌توان به دو گروه سورفکتانت‌های سنتزی و سورفکتانت‌های زیستی طبقه‌بندی کرد[۲]. سورفکتانت‌های سنتزی براساس ساختار مولکولی خود به ۴ گروه غیریونی، آنیونی، کاتیونی و آمفوتری تقسیم می‌شوند، که همگی بر کاهش کشش سطحی و بین سطحی مؤثر هستند[۱]. سورفکتانت‌های سنتزی عمدتاً محصولات جانبی صنایع پتروشیمی‌اند و به‌همین سبب در محیط زیست پایدار باقی می‌مانند و در صنایع بسیاری همچون صنایع شوینده و تمیزکننده، چرم و پارچه و کاغذسازی، صنایع شیمیایی، صنایع غذایی، صنایع آرایشی و بهداشتی و دارویی و غیره استفاده می‌شوند. از این‌رو، برای غلبه بر مشکلات زیست‌محیطیِ سورفکتانت‌های سنتزی، تولید سورفکتانت‌های زیستی در سراسر جهان توجه بسیاری را به‌خود جلب کرده‌است[۵-۳].

سورفکتانت‌های زیستی گروهی از ترکیبات دوگانه‌دوست دارای سر آبدوست و دم آبگریز هستند؛ این ترکیب ساختمانی، سبب ویژگی‌های فعال سطحی همچون کاهش کشش سطحی و بین سطحی در محلول‌های آبی و مخلوط‌های هیدروکربنی به وسیلهٔ این محصولات می‌شود. سورفکتانت‌های زیستی به‌وسیلهٔ گیاهان (ساپونین‌ها[1])، حیوانات (نمک‌های صفراوی[2]) و زیست‌توده‌ها (سورفکتانت‌های زیستی) سنتز می‌شوند. سورفکتانت‌های زیستی، که در تحقیقات و آزمایش‌ها برجسته‌تر هستند و در این مطالعه نیز به بررسی آن‌ها پرداخته‌شده‌است، محصول متابولیت ثانویه هستند که به سطح سلول میکروبی متصلند و یا در خارج از سلول ترشح می‌شوند. این ترکیبات همچنین طی فرآیند آنزیمی، با استفاده از آبکافت آنزیمی[3] نیز تولید می‌شوند[۱۶-۵].

سورفکتانت‌های زیستی به سبب برتری‌های گستردهٔ خود نسبت به سورفکتانت‌های شیمیایی از جمله کاهش کشش سطحی و بین‌سطحی، امولسیون‌سازی، سمیت کم، تجزیه‌پذیری زیستی بالا، تحمل دما، قدرت یونی و pH، توجه بسیاری از صنایع و دانشمندان را به خود جلب کرده‌است. علاوه بر این غلظت مایسل بحرانی این ترکیبات کمتر از سورفکتانت‌های شیمیایی است و به‌همین سبب زمینهٔ استفاده از آن‌ها در بسیاری از کاربردهای صنعتی و آزمایشگاهی مانند نفت، پزشکی، آرایشی و بهداشتی و پاک‌سازی محیط فراهم آمده‌است[۲۲-۱۷ و ۸-۵]. همان‌گونه‌که در شکل (۱) دیده می‌شود، افزایش تعداد مقالات علمی در سراسر دنیا به خوبی تأییدکنندهٔ این امر است[۵].



شکل ۱. تعداد مقالات چاپ‌شده در زمینهٔ سورفکتانت‌های زیستی[۵].

1. Saponins
2. Bile salts
3. Hydrolytic Enzyme

سورفکتانت‌های زیستی به‌وسیلهٔ طیف وسیعی از زیست‌توده‌ها با ساختار شیمیایی بی‌همتا، تولید می‌شوند. این ترکیبات به دو دستهٔ سورفکتانت‌های زیستی با وزن مولکولی کم و ترکیبات بسپاری با وزن مولکولی بالا تقسیم می‌شوند. سورفکتانت‌های زیستی با وزن مولکولی زیاد با اتصال به سطوح به‌عنوان امولسیفایر زیستی عمل می‌کنند، درحالی‌که سورفکتانت‌های زیستی با وزن کم سبب کاهش کشش سطحی و بین سطحی می‌شوند[۲۳و۶]. اما با وجود برتری‌های بسیار، این ترکیبات سبز مشکلاتی نیز در زمینهٔ هزینهٔ بالای تولید، غلظت محدود و تشکیل ترکیبات محصول به جای ترکیبات خالص دارند. از این‌رو، تولید سورفکتانت‌های زیستی با قیمت کمتر یا برابر سورفکتانت‌های سنتزی بسیار مشکل است. شایان ذکر است که هزینهٔ بالای تولید این محصولات را می‌توان با استفاده از بسترهای کشت ارزان قیمت و تجدیدپذیر و همچنین با استفاده از بهینه‌سازی فرآیند تولید کاهش داد[۲۴و۱۳].

با توجه به موارد برشمردهٔ بالا، مطالعهٔ جامع سورفکتانت‌های زیستی بسیار ضروری است؛ در مطالعات بسیاری از محققان ویژگی‌ها و برخی کاربردهای این ترکیبات میکروبی مورد مطالعه قرار گرفته‌است، اما همچنان مطالعهٔ جامع در رابطه با سورفکتانت‌های زیستی با کمبودهای اساسی مواجه است. به‌همین‌دلیل، در این‌مقاله، یک بررسی گسترده پیرامون دانش انباشته‌شده در طول سال‌ها و پیشرفت‌های حاصل از کاربرد مولکول‌های زیستی در صنایع مختلف ارائه خواهدشد. بدین منظور، در ابتدا به بررسی مختصر کشش سطحی و شاخص‌های آن پرداخته شده‌است، سپس انواع سورفکتانت‌های سنتزی و زیستی، ویژگی‌ها و کاستی‌های سورفکتانت‌های زیستی نسبت به همتایان شیمیایی معرفی خواهدشد، و به بررسی عوامل مؤثر بر تولید، بسترهای کشت ارزان قیمت برای تولید آن‌ها در مقیاس بالا و راهکارهای مؤثر کاهش هزینه‌های تولید پرداخته‌خواهدشد. در ادامه شاخص‌های ارزیابی و روش‌های آزمون سورفکتانت‌ها آورده و سپس با توجه به برتری‌های بالقوهٔ سورفکتانت‌های زیستی نسبت به انوع شیمیایی، کاربرد آن‌ها در زمینه‌های نفتی، زیست‌محیطی، غذایی، پزشکی، آرایشی و بهداشتی، شوینده و کشاورزی مرور خواهدشد و در پایان چالش‌ها و چشم‌انداز آیندهٔ تولید اقتصادی سورفکتانت‌های زیستی بررسی و بیان می‌شود.

۲. پدیده‌های سطحی

کشش سطحی یکی از ویژگی‌های فیزیکی مهم مواد است که مبتنی بر آرایش مولکول‌ها است؛ درواقع کشش سطحی نیرویی منسجم بین مولکول‌های مایع در سطح است. در فصل مشترک جامد- مایع، مولکول‌های فصل مشترک با مولکول‌های تودهٔ مایع تفاوت دارند. در این هنگام ممکن است جاذبهٔ بین‌مولکولی بین مولکول‌های فصل مشترک و سطح جامد بیشتر و یا کمتر از جاذبهٔ بین مولکولی در تودهٔ مایع باشد. اگر نیروی بین مولکول‌های مشابه بیشتر از نیروی بین مولکول‌های غیرمشابه باشد، مولکول‌های مشترک، تمایل دارند درون مایع کشیده‌شوند و سعی می‌کنند سطح فصل مشترک را کوچکتر کنند؛ اما اگر نیروی بین مولکول‌های مشابه کمتر از نیروی بین مولکول‌های غیرمشابه باشد، در آن‌صورت مولکول‌های فصل مشترک تمایل دارند که سطح تماس خود را با سطح جامد بیشتر کنند و برای اینکار شروع به پخش شدن روی سطح جامد می‌کنند. برای توصیف عملکرد این مولکول‌ها در فصل مشترک، به جای اصطلاح کشش سطحی از عباراتی نظیر ترشوندگی و زاویهٔ تماس استفاده می‌شود[۱].

۲-۱ زاویهٔ تماس

منظور از اصطلاح زاویهٔ تماس، زاویه‌ای است که خط مماس بر قطره در فصل مشترک قطره- صفحه- هوا، با صفحهٔ جامد می‌سازد و برای توصیف چگونگی پخش مایع روی صفحه از آن استفاده می‌شود. اصطلاح سطوح آب‌دوست، آب‌گریز با توجه به زاویهٔ تماس مطرح می‌شود. آب روی سطوح آب‌دوست پخش می‌شود و زاویهٔ تماس صفر یا کمتر از ۹۰ درجه تشکیل می‌دهد، درحالی‌که روی سطوح آب‌گریز زاویهٔ تماس زاویهٔ بیشتر از ۹۰ درجه است و آب به صورت یک قطره درمی‌آید[۱]. متداول‌ترین روش برای اندازه‌گیری زاویهٔ تماس استاتیک، روش قطرهٔ بی‌پایه[1] است. برای اندازه‌گیری زاویهٔ تماس به این‌روش، از دستگاه اندازه‌گیری زاویهٔ تماس قطره با سطح[2] استفاده می‌شود. این‌دستگاه دارای یک‌بخش تصویربرداری خاص از قطره است که می‌تواند از خط تماس سه‌فازی جامد- مایع- گاز تصویر برداری کند و سپس به کمک نرم‌افزارهای پردازش تصویر و یا متصدی، زاویهٔ تماس قطره با سطح جامد را به‌دست می‌آورد.

1. Sessile Drop Method
2. Contact Angle Goniometer

۲-۲ ترشوندگی

میزان جابه‌جایی یک سیال نسبت به سطح به‌وسیلهٔ سیال دیگر را فرآیند ترشوندگی می‌نامند؛ فرایند ترشوندگی دارای سه‌فاز است که حداقل دو فاز از آن‌ها باید سیال باشد. زاویهٔ تماس، مقیاسی از ترشوندگی سطح جامد به‌وسیلهٔ مایع است. در حالت ترشوندگی کامل سطح، زاویهٔ تماس صفر است. در صورتی که زاویهٔتماس کمتر از ۹۰ درجه باشد، سطح جامد قابلیت ترشوندگی دارد و در شرایطی که این زاویه بیشتر از ۹۰ درجه باشد ترشوندگی سطح بسیار کم است[۱].

۳. طبقه‌بندی سورفکتانت‌های شیمیایی

سورفکتانت‌ها براساس قطبیت خود به ۴ گروه آنیونی، کاتیونی، غیریونی و آمفوتری تقسیم می‌شوند. این مواد بیشتر، محصولات جانبی صنایع پتروشیمی و شامل سولفونات‌ها، الکیل بنزن، الکیل فنول اتوکسیلات، چربی‌های الکلی سنتزی و مشتقات آن‌ها هستند[۳].

۳-۱ سورفکتانت آنیونی

معروف‌ترین سورفکتانت های آنیونی، صابون‌ها هستند؛ این مواد در اثر حل‌شدن در آب به کاتیون و آنیون تجزیه می‌شوند و چون آنیون تولیدی، ویژگی‌های مادهٔ فعال سطحی را دارد از این‌رو به این مواد، سورفکتانت آنیونی می‌گویند[۱].

۳-۲ سورفکتانت کاتیونی

در ساختمان این نوع مواد فعال سطحی، یک گروه هیدروکربنی آب‌گریز و یک یا چند گروه آب‌دوست وجود دارد. در اثر حل‌شدن این مواد در آب، کاتیون تولیدی، ویژگی‌های مادهٔ فعال سطحی را دارد. این دسته از مواد خاصیت باکتری‌کشی دارند و بیشتر به عنوان ضدخورندگی به‌کار می‌روند[۱].

۳-۳ سورفکتانت غیریونی

اگرچه این مواد خاصیت فعال سطحی دارند، اما وقتی در آب حل می‌شوند، به یون تجزیه نمی‌شوند و تشکیل نمک نمی‌دهند؛ به همین سبب در آب سخت هم کاملاً محلول هستند. به‌علاوه می‌توانند همراه با مواد فعال سطحی یونی استفاده شوند، اما مواد فعال سطحی یونی را نمی‌توان باهم مخلوط کرد؛ زیرا خاصیت آن‌ها کاهش می‌یابد[۱]. این گروه از سورفکتانت ها در باغبانی و صنایع نساجی کاربردهای فراوانی دارند[۳].

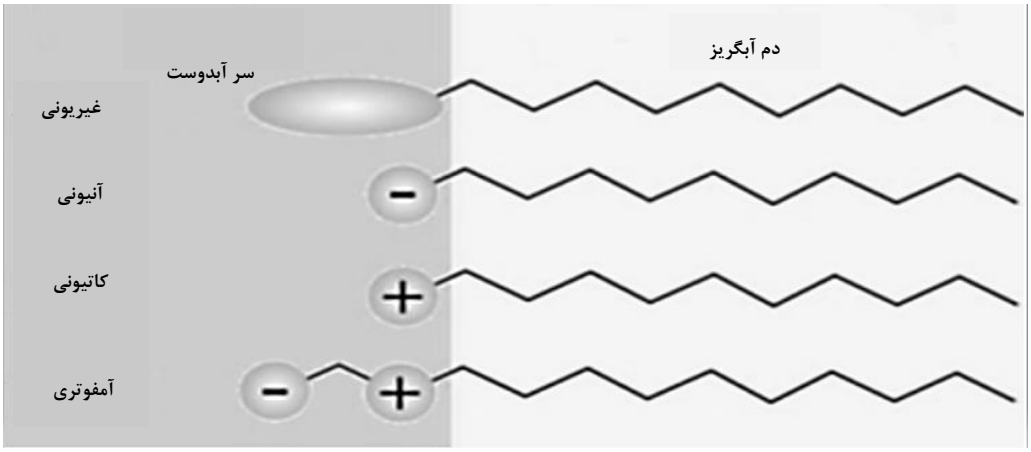
۳-۴ سورفکتانت آمفوتری

این نوع مواد فعال سطحی در آب، هم دارای بار مثبت و هم دارای بار منفی هستند و خاصیت کاتیونی و یا آنیونی آن‌ها، بستگی به کیفیت آب و غلظت یون هیدروژن دارد. بسیاری از سورفکتانت های آمفوتری در محیط اسیدی مانند یک مادهٔ فعال سطحی آنیونی عمل می‌کنند و اگر غلظت یون هیدروژن بالا باشد، رفتار آن‌ها مشابه مواد فعال سطحی کاتیونی خواهدبود. اما در محدودهٔ نقطهٔ برق همتوان[1] به صورت مادهٔ فعال سطحی هستند، که نه آنیونی است و نه کاتیونی و در این محدوده دارای کمترین حلالیت در آب هستند[۱]. این مواد در فرمول‌بندی آفت‌کش‌های خاص مورد استفاده قرار می‌گیرند[۲]. شکل (۲) ساختار گروه‌های مختلف سورفکتانت را نشان می‌دهد.

۴. طبقه‌بندی سورفکتانت‌های زیستی

سورفکتانت های زیستی براساس ترکیب شیمیایی، منبع میکروبی و جرم مولکولی طبقه‌بندی می‌شوند (جدول (۱)). سورفکتانت‌های زیستی را براساس جرم مولکولی می‌توان به دو دستهٔ سورفکتانت های زیستی با جرم مولکولی کم شامل گلیکولیپیدها[2] و لیپوپپتیدها[3] و سورفکتانت‌های زیستی با جرم مولکولی بالا شامل اسیدهای چرب، فسفولیپیدها و بسپارهای زیستی، طبقه‌بندی نمود. سورفکتانت‌های زیستی با جرم مولکولی کم در کاهش کشش سطحی و بین سطحی مؤثرند در حالی که سورفکتانت‌های زیستی با جرم مولکولی بالا یا امولسیفایرهای زیستی، تثبیت کنندهٔ امولسیون‌اند و کشش سطحی را کاهش نمی‌دهند[۲۸-۲۸و۲۳و۱۳].

1. Isoelectric Point
2. Glycolipids
3. Lipopeptides



شکل ۲. ساختار گروه‌های مختلف سورفکتانت[۲۵].

جدول ۱. گروه‌های اصلی سورفکتانت‌های زیستی و زیست‌توده‌های تولیدکنندهٔ آن‌ها.

گروه	نوع	سورفکتانت زیستی	زیست‌توده	منبع
جرم مولکولی پایین	گلیکولیپید	رامنولیپید	*سودوموناس آئروژینوزا*[۱]، *بورخولدریا مالئی*[۲]	[۱۳و۶]
		سوفورولیپید	*تورولوپسیس بمبی‌کولا*[۳]، *کاندیدااینپولیتیکا*[۴]	[۲۹]
		تره‌هالولیپید	*رودوکوکوس اریتروپلیس*[۵]، *مایکوباکتریوم*[۶]،	[۳۰و۱۳]
		مونوسیلیتریتریل	*کاندیدا اس پی*[۷]، *سودوزیما*[۸]	[۲۲و۶]
	لیپوپپتید	سورفکتین	*باسیلوس سوبتلیس*[۹]، *باسیلوس پمیلوس*[۱۰]	[۱۳]
		لیچنیسین	*باسیلوس لیچنیفرمیس*[۱۱]	[۲۲و۷]
جرم مولکولی بالا	فسفولیپید	فسفولیپید	*آسینتوباکتر*[۱۲]	[۶]
	بسپار زیستی	امولسان	*آسینتوباکتر کالکواستیکوس*[۱۳]	[۳۰و۶]
		الاسان	*آسینتوباکتر ردیورسیستنس*[۱۴]	[۱۳]

1. *Pseudomonas Aeruginosa*
2. *Burkholderia Mallei*
3. *Torulopsis Bombicola*
4. *Candida Lipolitica*
5. *Rhodococcus Erythropolis*
6. *Mycobacterium*
7. *Candida Sp.*
8. *Pseudozyma*
9. *Bacillus Subtilis*
10. *Bacillus Pumilus*
11. *Bacillus Licheniformis*
12. *Acinetobacter*
13. *Acinetobacter Calcoaceticus* RAG-1
14. *Acinetobacter Radioresistens*

۴-۱ سورفکتانت‌های زیستی با جرم مولکولی کم

گلیکولیپیدها، کربوهیدرات‌های متصل به اسیدهای چرب هستند[۲۱]، که به چهارگروه رامنولیپیدها[1]، سوفورولیپیدها[2]، تره‌هالولیپیدها[3] و مونوسیلیتریتریل‌ها[4] تقسیم می‌شوند؛ رامنولیپیدها یک نوع مهم از گلکولیپیدها هستند که شامل یک یا دو مولکول رامنوز و حداکثر سه اسید چرب هیدروکسی هستند، که طول هر زنجیره ۲۲-۸ کربن است[۶]. این ترکیبات برحسب تعداد مولکول رامنوز دارای دوفرم مونورامنولیپید و دی‌رامنولیپید هستند. سوفورورلیپیدها ترکیبی از قند سوفوروز و اسید چرب هیدروکسیل هستند که قسمت آبگریز شامل یک زنجیره اسید چرب طولانی با ۱۸-۱۶ اتم کربن است. این ترکیبات از نظر ساختاری به دو دستهٔ اسیدیک (دارای گروه کربوکسیل) و لاکتونیک (دارای استر حلقوی) تقسیم می‌شوند[۳۲و۳۱و۶و۵]. تره‌هالولیپیدها یکی از بهترین سورفکتانت‌های زیستی شناخته‌شده هستند؛ اما ترکیب و فعالیت آن‌ها با رامنولیپیدها و سوفورولیپیدها تفاوت دارد. تره‌هالولیپیدها از اولین سورفکتانت‌های زیستی شناخته‌شده هستند که به‌جای گلیسرول به عنوان جزء الکلی استفاده می‌شدند[۳۳]. لیپوپپتیدها شامل پپتیدهای آبدوست دارای ۱۰-۷ اسیدآمینه طولانی مرتبط با ساختار اسید چرب آب‌گریز هستند. مهم‌ترین لیپوپپتید تولیدی سورفکتین[5] نام دارد که دارای فعالیت بالایی است و از فراوان‌ترین سورفکتانت‌های زیستی است. ساختار آن شامل یک توالی متصل به اسید چرب $C_{۱۳}$_$C_{۱۶}$ و ۷ آمینواسید است. سورفکتین معمولاً در کاربردهای پزشکی، پالایش زیستی، افزایش بازیابی نفت و صنایع شوینده استفاده می‌شوند. یکی‌دیگر از لیپوپپتیدهای مهم لیچنیسین[6] است که قادر به کاهش کشش سطحی تا mN/m ۲۷ و در گسترهٔ دمایی پایدار است[۳۴و۲۲و۹و۵ و۴].

۴-۲ سورفکتانت‌های زیستی با جرم مولکولی بالا

فسفولیپیدها دسته‌ای از امولسیفایرهای زیستی هستند که به‌عنوان جزء مهمی از غشاء میکروبی تشکیل می‌شوند[۳۵و۲۶و۱۸]. اسیدهای چرب دستهٔ دیگری از امولسیفایرهای زیستی با جرم مولکولی بالا هستند که از چندین نوع باکتری و مخمر تولید می‌شوند. اسیدهای چرب در نتیجهٔ اکسایش میکروبی حاصل می‌شوند[۲۲]. بسپارهای زیستی در ۱۶ نوع طبقه‌بندی می‌شوند، که پرکاربردترین آن‌ها امولسان[7] و الاسان[8] هستند. امولسان ترکیبی از آنتی‌اکسیدان پلی‌استیل و پروتئین است و دارای وزن مولکولی ۱۰۰۰ کیلو دالتون است. فعالیت سطحی امولسان ناشی از حضور اسیدهای چرب است، که شامل ۱۵٪ وزن امولسان خشک است. الاسان شامل یک پلی‌ساکارید آنیونی و یک پروتئین با وزن مولکولی حدود ۱۰۰۰ کیلو دالتون است [۳۵].

در شکل (۳) ساختار برخی از انواع سورفکتانت‌های زیستی نمایش داده شده‌است.

۵. ویژگی‌های سورفکتانت‌های زیستی

سورفکتانت‌های زیستی به‌دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای که دارند، توجه زیادی را برای استفاده در صنایع مختلف به‌خود جلب کرده‌اند.

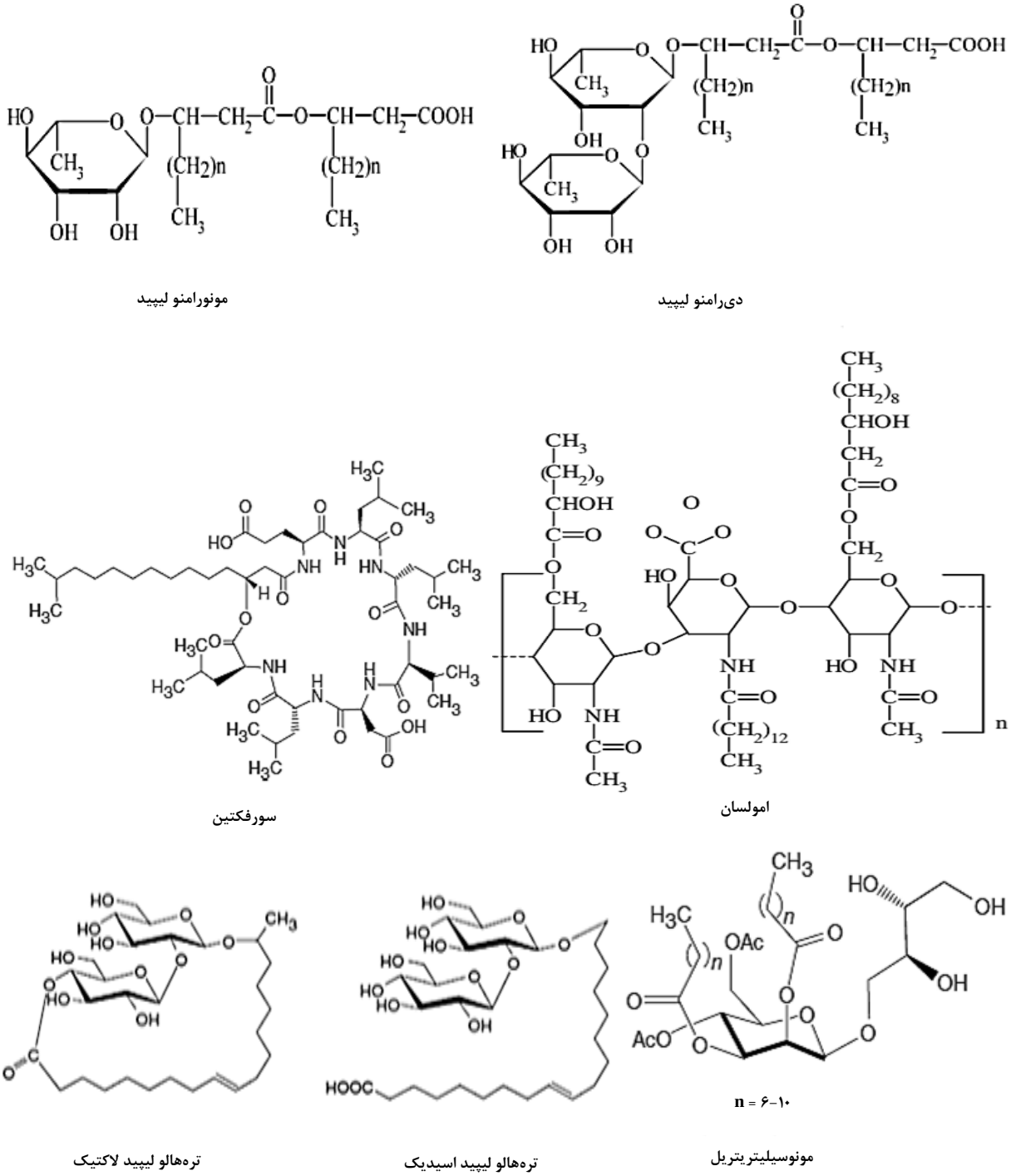
۵-۱ کشش سطحی و بین سطحی

توانایی کاهش کشش سطحی و بین سطحی یک ویژگی اصلی سورفکتانت‌های زیستی است. این مولکول‌های دوگانه‌دوست، به‌سبب ماهیت آب‌دوست - آبگریز، در طول فصل مشترک (گاز/ مایع، مایع/ مایع، مایع/ جامد) جذب می‌شوند و با کاهش نیروی بین مولکولی بین مولکول‌های حلال، سبب کاهش کشش سطحی و بین سطحی می‌شوند[۶]. به‌طور معمول این ترکیبات قادر به کاهش کشش سطحی آب از mN/m ۷۳ به mN/m ۳۰ هستند[۳۷].

۵-۲ تحمل دما، قدرت یونی، pH

بسیاری از سورفکتانت‌های زیستی تحت تأثیر شرایط محیطی مانند دما و فشار قرار نمی‌گیرند. همچنین نسبت به سورفکتانت‌های شیمیایی، قادر به تحمل غلظت‌های بالاتر نمک هستند[۳۷]. به‌عنوان مثال لیپوپپتیدهای تولیدی به‌وسیلهٔ سویه *باسیلوس سوبتلیس*، در دمای بالاتر از ۱۲۱ درجهٔ سلسیوس و کمتر از ۱۵- درجهٔ سلسیوس، برای ۱۸۰روز پایدار هستند[۳۸].

1. Rhamnolipids
2. Sophorolipids
3. Trehalolipids
4. Monosylliteritrile
5. Surfactin
6. Lichenysin
7. Emulsan
8. Elasun



شکل ۳. نمایش ساختارهای انواع سورفکتانت‌های زیستی[۳۶و۵].

۳-۵ زیست‌تخریب‌پذیری بالا و سمیت کم

زیست‌تخریب‌پذیری سورفکتانت‌های زیستی یکی از ویژگی‌های مهم آن‌ها برای استفاده در صنایع است. مطالعات بسیاری برای ارزیابی میزان سمیت و زیست‌تخریب‌پذیری سورفکتانت‌های سبز انجام شده است[۳۷]. به‌عنوان مثال سورفکتانت زیستی تولیدشده به‌وسیلهٔ سویه *کاندیدا لیپولیتیکا* اثر سمی بر جوانه یا ریشهٔ گیاهان در غلظت‌های ۰/۵ تا ۲ برابر مایسل بحرانی[1] ندارد[۳۹]. همچنین

1. Critical Micelle Concentration (CMC)

طی تحقیقی دیگر مشخص شد که سوفورولیپید بلافاصله بعد از کشت شروع به تجزیه‌شدن می‌کند درحالی که سورفکتانت سنتزی تا ۸ روز هیچ تغییری را نشان نداد[۴۰].

۴-۵ در دسترس بودن مواد خام به‌عنوان بستر کشت

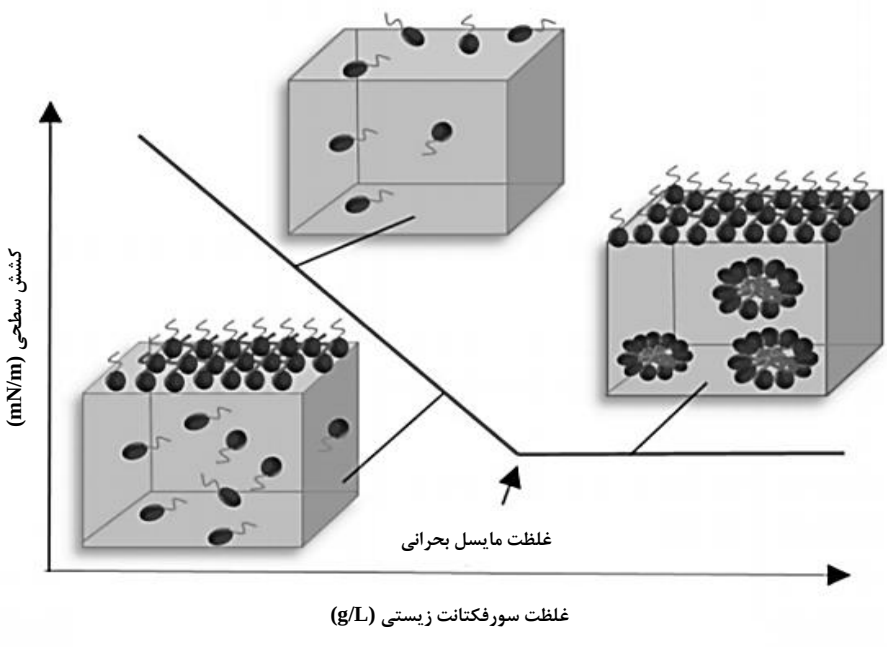
سورفکتانت‌های زیستی را می‌توان با استفاده از مواد اولیهٔ ارزان قیمت همچون ضایعات کشاورزی تولید کرد. کربوهیدرات‌ها، چربی‌ها یا هیدروکربن‌ها می‌توانند به‌عنوان منبع کربن تولید سورفکتانت زیستی استفاده شوند[۳۷و۱۳].

۵-۵ غلظت مایسل بحرانی کم

سورفکتانت‌ها در شرایطی که نمی‌توانند به سطح مایع بیایند، در داخل مایع، هسته‌هایی تشکیل می‌دهند که سر آن‌ها در تماس با آب و دم آن‌ها دور از آب باشد. این هسته‌های تشکیل‌شده، مایسل نام دارد. در غلظت‌های خیلی کم، مولکول‌های مادهٔ فعال سطحی از داخل مایع به سطح مهاجرت می‌کنند، که درنتیجه باعث کاهش کشش سطحی می‌شوند. اما وقتی غلظت مادهٔ فعال سطحی زیاد باشد، در سطح مایع جایی برای مولکول‌های سورفکتانت وجود ندارد و به‌ناچار این مولکول‌ها تشکیل مایسل می‌دهند. به حداقل غلظت لازم ماده فعال سطحی برای تشکیل مایسل، غلظت مایسل بحرانی گویند. بنابراین، همانطورکه در شکل ۴ نشان‌داده شده‌است، مایسل‌ها وقتی در محلول تشکیل می‌شوند که غلظت ماده فعال سطحی بیشتر از غلظت بحرانی مایسل باشد[۴۱و۱]. سورفکتانت‌های زیستی قادر به تشکیل مایسل، در غلظت بحرانی مایسل کم‌تری نسبت به سورفکتانت‌های شیمیایی هستند. این ویژگی مهم، سبب پیدایش دیگر خواص از جمله فعالیت سطحی و بین سطحی سورفکتانت زیستی می‌شود[۴۱].

۶-۵ تشکیل/ شکستن امولسیون

سورفکتانت‌های زیستی دارای خاصیت امولسیون‌کننده یا غیر امولسیون‌کننده هستند. پایداری امولسیون‌ها حداقل است، اما افزودن سورفکتانت‌های زیستی، منجربه تشکیل نامیزهٔ پایدار برای ماه‌ها یا حتی سال‌ها می‌شود. سورفکتانت‌های زیستی با داشتن این خاصیت، که ناشی از تشکیل مایسل است، دارای کاربرد گسترده‌ای در صنایع غذایی و فرآورده‌های لبنی هستند[۴۱].



شکل ۴. نمایش مناطقی که مایسل تشکیل می‌شود (غلظت مسیل بحرانی)[۴۱].

۶. کاستی‌های سورفکتانت‌های زیستی

با وجود مطالعات بسیار بر تولید گستردهٔ سورفکتانت‌های زیستی، هزینهٔ بالای تولید آن‌ها به‌سبب روش تخمیر مورد استفاده، مواد اولیه و خالص‌سازی مانع استفادهٔ صنعتی گسترده و برتری کامل نسبت به همتایان شیمیایی شده‌است. هزینهٔ تولید مقدار مشابه سورفکتانت زیستی، ۱۰ تا ۱۲ برابر بیشتر از سورفکتانت‌های شیمیایی است. تنها استفادهٔ تجاری مقرون به‌صرفهٔ سورفکتانت‌های زیستی در تولید لوازم آرایشی و بهداشتی و پزشکی است که به‌دلیل منشأ زیستی هزینهٔ بالاتری نیز دارند[۹].

به‌منظور رفع چالش هزینهٔ بالای تولید سورفکتانت زیستی دو راهکار کاهش هزینه و افزایش بازده تولید (افزایش غلظت سورفکتانت زیستی تولیدی) وجود دارد. به‌طور خاص در رابطه با رامنولیپید، برای کاهش هزینهٔ تولید، باید هزینهٔ تخمیر و خالص‌سازی را کاهش داد. به‌همین سبب، می‌توان بسترهای سنتی را با بسترهای تجدیدپذیر و ارزان‌قیمت جایگزین کرد. مهندسی متابولیک سویه‌های غیر بیماری‌زا نیز می‌تواند یک راهبرد مؤثر باشد[۹]. همچنین با بهینه‌سازی محیط کشت و استفاده از روش‌های نوین خالص‌سازی می‌توان به خلوص بالای سورفکتانت زیستی دست‌یافت[۳]. خالص‌سازی سورفکتانت‌های زیستی بر اساس بار، حلالیت و انتخاب حلال صورت می‌گیرد. سورفکتانت‌های زیستی که درون محیط کشت ترشح می‌شوند، از راه سانتریفیوژ محیط کشت جداسازی می‌گردند. برای خالص‌سازی جداگانهٔ اجزاء می‌توان از آبکافت اسیدی، استخراج حلال، فیلتراسیون، کروماتوگرافی و خشک‌کردن به‌وسیلهٔ انجماد در لوله‌های خلأ[1] استفاده کرد. روش کروماتوگرافی لایه نازک[2] با استفاده از ستون ژل سیلیکا نیز یک خالص‌سازی ساده و اقتصادی را فراهم می‌آورد[۷]. استفاده از ترکیب‌بندی مناسب راکتورهای زیستی (راکتورهای زیستی همزن‌دار[۵]) همراه با بسترهای کشت غنی در کربن، مانند پسماندهای کشاورزی (همچون ملاس) یا صنعتی (آب پنیر) نیز منجر به افزایش بازده تولید سورفکتانت زیستی و کاهش هزینه‌های تولید می‌شود[۴۳و۴۲].

۷. عوامل مؤثر بر تولید سورفکتانت‌های زیستی

عوامل مختلفی در تولید سورفکتانت‌های زیستی وجود دارد که بر میزان تولید و خواص آن‌ها تأثیرگذار است. شرایط کشت تابع دوعامل تغذیه‌ای و شاخص‌های محیطی است[۱۳].

۷-۱ شاخص‌های محیطی

برای تولید غلظت بالای محصول، بهینه‌سازی فرایند با تغییر عواملی چون دما، pH و هوادهی و همچنین ترکیب‌بندی راکتور زیستی ضروری است.

۷-۱-۱ دما

فرایندهای مختلف میکروبی برای تولید سورفکتانت‌های زیستی به دما وابسته هستند؛ زیست‌توده‌ها معمولاً در دمای بین ۴۰-۲۵ درجهٔ سلسیوس سورفکتانت زیستی تولید می‌کنند[۴۵و۴۴و۵].

۷-۱-۲ pH

محدودهٔ تأثیر pH در سورفکتانت‌های زیستی و سویه‌های مختلف، متفاوت است، به‌طوری‌که pH = ۷-۷/۵ سبب مختل‌شدن ساختار سوفورولیپید و pH بالاتر از ۷ سبب کاهش تولید رامنولیپید می‌شود[۵]. از این‌رو تغییر در pH محیط کشت، سبب تغییر خواص شیمیایی و رفتار سورفکتانت زیستی می‌شود[۴۱].

۷-۱-۳ هوادهی و اغتشاش

هوادهی و تلاطم، سبب همگن‌شدن محیط کشت و تسهیل انتقال اکسیژن از فاز گازی به فاز آبی می‌شود، به همین سبب تأثیر زیادی بر تولید سورفکتانت زیستی دارند. از طرفی، هوادهی، به عملکرد زیست‌شناختی امولسیفایرهای میکروبی نیز مرتبط است؛ چراکه تولید امولسیفایر زیستی منجربه افزایش محلول‌سازی مواد نامحلول آب و درنتیجه تسهیل حمل و نقل مواد مغذی به زیست‌توده‌ها می‌شود[۳۷]. البته باید توجه‌داشت که هوادهی و اغتشاش زیاد، منجربه ایجاد کف در بستر کشت می‌شود.

۷-۱-۴ ترکیب‌بندی راکتور زیستی

ترکیب‌بندی راکتور زیستی نیز بر تولید سورفکتانت زیستی تأثیر به‌سزایی دارد. بیشتر مطالعات، تولید سورفکتانت زیستی را در

1. Lyophilization
2. Thin Layer Chromatography (TLC)

تخمیر غوطه‌ور در حالت ناپیوسته و ناپیوسته با خوراک‌دهی[1] بررسی می‌کنند. تخمیر غوطه‌ور در راکتورهای همزن‌دار، بهترین روش برای تولید غلظت بالای سورفکتانت زیستی است. البته تولید کف زیاد در حین تخمیر یک‌مشکل جدی این فرایند است؛ زیرا سبب کاهش مواد مغذی و بازده می‌شود و در برخی موارد مانع از انجام عمل تخمیر می‌گردد. به‌منظور کاهش کف در این روش می‌توان از راهبردهایی همچون روش‌های مکانیکی، صوتی، فراصوت، غشایی و ضدکف استفاده کرد. همچنین به‌منظور جلوگیری از تشکیل کف می‌توان از فرایند تخمیر حالت جامد[2] استفاده کرد، که منجربه کاهش هزینه‌های تخمیر نیز می‌شود[۵].

۷-۲ شاخص‌های تغذیه‌ای

نوع، مقدار و کیفیت سورفکتانت زیستی تولیدشده تحت تأثیر چند شاخص تغذیه‌ای همچون منبع کربن و نیتروژن، نسبت کربن به نیتروژن و غلظت یون‌های فلزی قرار دارد.

۷-۲-۱ منبع کربن

منبع کربن بر ساختار مولکولی و خواص سورفکتانت زیستی تأثیر می‌گذارد؛ منابع اصلی کربن مورد استفاده برای تولید این محصولات سبز کربوهیدرات‌ها و لیپیدها هستند[۶]. با این‌حال برخی مطالعات از هیدروکربن‌ها[۴۶]، ضایعات کشاورزی همچون ملاس، ذرت، سویا[۴۸و۴۷] و یا ضایعات صنایع غذایی مانند ضایعات ناشی از فرایند تولید آب میوه[۴۹] نیز استفاده می‌کنند.

۷-۲-۲ منبع نیتروژن

وجود نیتروژن در بستر رشد برای سنتز پروتئین و آنزیم ضروری است. نیتروژن مورد نیاز برای تولید سورفکتانت‌های زیستی مختلف از ترکیباتی همچون پپتون، اوره، عصارهٔ مخمر و عصارهٔ گوشت تأمین می‌شود[۴۵و۴۴]. در انتخاب منبع نیتروژن برای تولید سورفکتانت زیستی، استفاده از ترکیبات آلی با ساختار پیچیده مناسب‌تر است؛ زیرا مصرف آن‌ها باعث تغییرات زیادی در pH نمی‌شود. اما استفاده از نمک‌های معدنی می‌تواند باعث آبکافت کاتیون‌ها یا آنیون‌ها شده، pH محیط کشت را تغییر دهد و در نتیجه فرایند تخمیر را مختل کند[۵].

۷-۲-۳ نسبت کربن به نیتروژن

به‌طور کلی در تولید سورفکتانت زیستی نسبت کربن به نیتروژن زیاد است. از این‌رو منبع نیتروژن به‌عنوان یک عامل محدودکننده در این فرایند عمل می‌کند و سبب کاهش فعالیت آنزیم ایزوسیترات دهیدروژناز[3] در چرخهٔ کربس[4] (چرخهٔ تری‌کربوکسیلیک اسید (TCA)[5]) و درنتیجه افزایش تولید سورفکتانت زیستی می‌شود[۵].

۷-۲-۴ غلظت یون‌های فلزی

یون‌های فلزی می‌توانند کوفاکتور بسیاری از آنزیم‌ها باشند؛ بنابراین، غلظت یون فلزی نقش بسیار مهمی در تولید برخی از سورفکتانت‌های زیستی دارد. به‌عنوان مثال تولید بیش از حد سورفکتانت زیستی سورفکتین، در حضور Fe^{2+} در محیط نمک معدنی رخ می‌دهد[۱۳].

۸. بسترهای کشت سورفکتانت زیستی

پیش‌نیاز اولیهٔ تولید سورفکتانت‌های زیستی، نوع بستر مورد نیاز برای فرایند است که حدود ۶۰٪ از هزینه‌ها را شامل می‌شود. به‌همین سبب ضروری است که هزینه‌های تولید از راه استفاده از مواد ارزان قیمت کاهش‌یابد[۲۲]. ضایعات محصولات زراعی و پسماندهای صنایع غذایی دارای مقدار زیادی کربوهیدرات و چربی هستند و یک‌منبع غنی کربن برای رشد سورفکتانت‌های زیستی به‌شمار می‌آیند[۱۳].

۸-۱ ملاس

از میان مواد زراعتی صنعتی در سال‌های پیشین، ملاس بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ملاس محصول مشترک تولید شکر از نیشکر و چغندر قند است که شامل ۵۶٪-۴۸٪ قند، ۱۲٪-۹٪ مادهٔ آلی بدون قند، ۴٪-۲٪ پروتئین، ۰/۸٪- ۰/۴٪ کلسیم، ۰/۶٪ منگنز و ۲٪-۰/۶٪ سولفور است. استفاده از ملاس حدود ۶۰٪ تا ۸۰٪ هزینه‌های آماده‌سازی را کاهش می‌دهد[۵۰].

1. Fed Batch
2. Solid-state Fermentation (SSF)
3. Isocitrate Dehydrogenase
4. Krebs Cycle
5. Tricarboxylic Acid Cycle

۸-۲ ضایعات نشاسته‌ای غنی‌شده

نشاسته یک محصول عمدهٔ زراعی گندم، سیب زمینی و سویا است. سیب زمینی یکی از مهم‌ترین مواد غذایی و محصول پردرآمد بسیاری از کشورها است. سیب‌زمینی با دارا بودن حاوی ۸۰٪ آب، ۱۷٪کربوهیدرات، ۹٪ پروتئین، ۰/۱٪ چربی و اندکی ویتامین و مواد معدنی، به‌عنوان یک‌زیرپایهٔ غنی برای تولید سورفکتانت زیستی به شمار می‌آید[۵۱].

۸-۳ آب پنیر

آب پنیر محصولی مایع از تولید پنیر است. از هر ۱ کیلوگرم پنیر حدود ۱ لیتر آب پنیر حاصل می‌شود که حاوی ۷۵٪ لاکتوز غنی‌شده (ماده خشک) و ۱۴٪-۱۲٪ پروتئین است. آب پنیر شاخص اکسیژن خواهی زیست‌شناختی بالایی دارد که دفع آن برای کشورهای وابسته به لبنیات به‌شدت مضر است، به‌همین سبب استفاده از آب پنیر برای تولید سورفکتانت زیستی یک فرایند اقتصادی را فراهم می‌آورد[۵۱].

۸-۴ روغن‌های گیاهی

تولید جهانی روغن و چربی ۲/۳-۵ میلیون تن در سال است که ۷۵٪ آن از گیاهان و دانه‌های روغنی مانند کلزا، ذرت، آفتابگردان، زیتون، انگور، نخل، سویا، نارگیل و لوبیا حاصل می‌شود[۵۱].

۹. ارزیابی سورفکتانت‌های زیستی تولیدشده

پس از تولید، سورفکتانت زیستی باید از نظر خصوصیاتی همچون کشش سطحی، ترشوندگی سطحی، انرژی بین سطحی، خاصیت امولسیون‌کنندگی و پایداری آزمایش شود، تا کارایی و خصوصیات محصول تولیدشده بررسی‌شود.

۹-۱ اندازه‌گیری کشش سطحی و غلظت مایسل بحرانی

برای اندازه‌گیری فعالیت سطحی سورفکتانت‌های زیستی، از روش‌هایی همچون ویلهام پلت[1] [۵۲]، استفاده از کشش‌سنج[2] با روش حلقه[۵۶-۵۳]، استالاگموتر با روش قطره[۵۷] و روش شیب قطره[۲] با افزایش غلظت سورفکتانت، استفاده‌می‌شود. به‌منظور تعیین غلظت مایسل بحرانی، کشش سطحی غلظت‌های مختلف سورفکتانت زیستی اندازه‌گیری می‌شود. سپس نمودار کشش سطحی نسبت به لگاریتم غلظت سورفکتانت زیستی رسم می‌شود و نقطهٔ تقاطع بین دوخط نمودار، به‌عنوان غلظت مایسل بحرانی در نظر گرفته می‌شود[۵۶-۵۳].

۹-۲ اندازه‌گیری ترشوندگی سطحی

برای اندازه‌گیری ترشوندگی سطحی سورفکتانت زیستی تولیدشده، زاویهٔ تماس با آب را در دمای ۲۵ درجهٔ سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر به‌وسیلهٔ زاویه‌سنج[3] اندازه‌گیری می‌کنند[۵۳].

۹-۳ مشخصه‌سازی شیمیایی

برای تجزیه و تحلیل گروه‌های عاملی سورفکتانت زیستی از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه[4] در طول موج $۵۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1}$ استفاده می‌شود[۵۵و۵۳و۲]. برای تعیین ترکیب اسیدهای چرب سورفکتانت از کروماتوگرافی گازی استفاده می‌شود[۵۶و۵۴]. برای مشخص‌کردن دقیق ساختار مولکولی محصول تولیدشده از طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای[5] نیز استفاده می‌شود[۵۶و۲]. برای بررسی ریخت‌شناسی سورفکتانت‌های تولیدی نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی[6] استفاده می‌شود[۵۸].

۹-۴ اندازه‌گیری انرژی بین سطحی

انرژی سطحی مؤلفهٔ کلیدی برای تعیین نیروهای بین مولکولی در فصل مشترک جامد- مایع است. برای این منظور از معادلات ویژه، که براساس انرژی بین مولکولی به دلیل اجزای پراکنده[7] مایع و جامد و اجزای قطبی مایع و جامد است، استفاده می‌شود[۵۳].

۹-۵ اندازه‌گیری پایداری

پایداری سورفکتانت زیستی تولیدشده را نسبت به دما، شوری و pH برای استفاده در صنایع مختلف اندازه‌گیری می‌کنند. برای تعیین پایداری دمایی از گرماسنج وزنی[8] استفاده می‌شود[۵۳و۲]. اثر pH و شوری در بازهٔ گسترده، به‌ترتیب با استفاده از اسیدهیدروکلریک

1. Wilhelmy Plate
2. Force-Tensiometers

3. Goniometer
4. Fourier-transform Infrared Spectroscopy
5. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
6. Scanning Electron Microscope
7. Dispersive
8. Thermogravimetry

دو نرمال یا سدیم هیدروکسید دو نرمال و غلظت‌های مختلف محلول سدیم کلرید بررسی‌می‌شود[۲].

۹-۶ اندازه‌گیری امولسیون‌کنندگی

برای تعیین شاخص امولسیون‌کنندگی از ترکیب مقادیر برابر محلول آبگریز (متناسب با نوع صنعت مورد استفاده) و سورفکتانت زیستی در لوله‌های مدرج در شرایط سکون استفاده می‌شود. نسبت ارتفاع لایهٔ امولسیون به ارتفاع کل مایع به‌عنوان شاخص امولسیون‌کنندگی در نظر گرفته می‌شود[۵۹و۵۵و۵۴].

۱۰. کاربرد سورفکتانت‌های زیستی

سورفکتانت های زیستی در سال ۱۹۶۰ با انحلال هیدروکربن‌ها مورد توجه قرار گرفتند و هرساله کاربرد آن‌ها در صنایع مختلف بیشتر گسترش یافت[۶۰]. در جدول (۲) خلاصه‌ای از نتایج برخی پژوهشگران در زمینهٔ کاربردهای مختلف سورفکتانت‌های زیستی در صنایعی نظیر نفت، غذایی و پالایش زیستی ذکر شده‌است. همان‌گونه‌که در این جدول دیده می‌شود استفاده از سورفکتانت‌های زیستی سبب افزایش بازیابی نفت و ارتقای نفت خام سنگین، حذف بالای آلاینده های مختلف آبگریز نظیر دیزل، روغن موتور و ترکیبات پلی آروماتیک از خاک می‌شود[۷۲-۶۱].

جدول ۲. کاربرد سورفکتانت‌های زیستی در صنایع مختلف.

سورفکتانت زیستی	زمینهٔ پژوهش	کاربرد/ نتیجه	مرجع
سورفکتین	صنعت نفت	کاهش ۶۵/۵٪ آسفالتن، ۲۲/۱٪ آلیفاتیک و ۳۰/۳٪ آروماتیک و ارتقای نفت خام سنگین	[۶۱]
رامنولیپید	پالایش زیستی	حذف ۹۵٪ ترکیبات آلی آبگریز موجود در خاک	[۶۲]
سورفکتین	پالایش زیستی	بازیابی و حذف ۸۵٪ ماسه از روغن موتور موجود در شن	[۶۳]
سورفکتین	پالایش زیستی	حذف ۸۷٪ دیزل موجود در خاک	[۶۴]
امولسان	صنعت نفت	حذف ۹۸٪ نفت، با افزایش ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترکیب آب- نفت با نسبت ۲:۱	[۶۵]
لیپوپپتید	صنعت نفت	بازیابی نفت خام تا ۹۳٪	[۶۶]
لیپوپپتید تولیدی از یک مرجان دریایی	صنعت غذایی	توانایی بالا در تشکیل امولسیون و محافظ در برابر بیماری‌زای سودوموناس آئروژینوزا	[۶۷]
رامنولیپید	پالایش زیستی	حذف ۶۰٪-۸۰٪ ترکیبات پلی آروماتیک از خاک	[۶۸]
سورفکتین	پالایش زیستی	حذف و بازیابی ۹۰٪ روغن موتور از خاک آلوده	[۶۹]
رامنولیپید	صنعت نفت	بازیابی ۰/۴۲٪ نفت برای ارسال مستقیم به پالایشگاه با افزودن ۵/۴ گرم بر لیتر رامنولیپید	[۷۰]
رامنولیپید	صنعت نفت	مؤثرتر بودن مونورامنولیپید در مقایسه با دی‌رامنولیپید، در افزایش بازیابی نفت به‌دلیل سمیت کمتر و شاخص امولسیون‌سازی بالاتر	[۷۱]
گلیکولیپید	صنعت نفت	افزایش بازیابی نفت تا ۷۰٪ پس از ۵ روز از افزایش آن به لجن نفتی	[۷۲]

۱۰-۱ کاربرد سورفکتانت‌های زیستی در صنعت نفت

صنعت نفت بزرگ‌ترین صنعت مرتبط با سورفکتانت‌های زیستی است. کاربردهای سورفکتانت‌های زیستی در این صنعت، افزایش تولید نفت از مخازن، تمیزکردن مخازن، حمل و نقل و بازیابی نفت از لجن مخازن ذخیره است [۷۳و۹].

۱۰-۱-۱ نقش سورفکتانت زیستی در افزایش برداشت میکروبی نفت

حفاظت از مخازن نفتی به‌منظور افزایش طول عمر آن‌ها همواره از دغدغهٔ کشورهای دارندهٔ نفت است[۷۴]. پس از بازیابی‌های اولیه و ثانویهٔ نفت، حدود ۷۵٪ نفت همچنان در مخازن باقی خواهدماند[۷۵]. افزایش برداشت نفت به‌طور سنتی شامل روش‌های فیزیکی و شیمیایی با هدف افزایش تولید نفت از میدان‌های بالغ نفتی است. این روش‌ها نسبتاً ساده اما گران و خطرناک هستند[۷۶و۴۳]. به‌طور کلی فرایندهای افزایش برداشت نفت به چهار دستهٔ مهم روش‌های حرارتی، شیمیایی، تزریق حلال و میکروبی طبقه‌بندی می‌شوند[۷۸و۷۷و۲۶و۱۹]. روش‌های میکروبی، مبتنی بر کاربرد میکروب‌های خاص برای افزایش تولید نهایی نفت از چاه است. در این‌روش مواد غذایی و باکتری‌های مناسب که توانایی رشد در شرایط بی‌هوازی مخزن را دارند، درون چاه تزریق می‌شوند. متابولیت‌های تولیدشده به‌وسیلهٔ باکتری‌ها همچون سورفکتانت‌های زیستی باعث تغییر ویژگی‌های نفت و کاهش کشش سطحی بین نفت، آب و محیط متخلخل مخزن شده، با افزایش سیالیت نفت، منجربه افزایش برداشت نفت می‌شوند[۸۰و۷۹]. رامنولیپید و سورفکتین به‌عنوان نامزدهای بالقوه در این صنعت قادر هستند کشش سطحی سامانهٔ آب/ نفت را کاهش دهند و سبب افزایش برداشت نفت از مخزن شوند[۸۲و۸۱].

۱۰-۱-۲ نقش سورفکتانت زیستی در تمیزکردن مخازن ذخیره‌سازی

رسوبات لجن در مخازن ذخیره‌سازی به‌طور معمول در پایین و برروی دیواره‌های تانک جمع می‌شوند[۸۳]. لجن نفتی حاوی ۵۰٪-۳۰۰٪ نفت, ۵۰٪-۳۰٪ آب و ۱۲٪-۱۰٪ مواد جامد به‌صورت توده‌ای است[۸۴]. حذف این مواد اغلب به‌صورت دستی و با استفاده از بخار آب داغ یا حلال انجام می‌شود. این روش‌ها اغلب خطرناک یا زمان‌بر هستند، همچنین مواد زائدی تولید می‌کنند که دفع آن‌ها مشکل است. امروزه استفاده از سورفکتانت‌های زیستی برای پاک‌سازی لجن و رسوبات از مخازن نفتی در دنیا گسترش فراوانی یافته‌است. سورفکتانت‌های میکروبی رامنولیپید، سورفکتین و امولسان کاربرد بالقوه‌ای در این راستا دارند[۷۳].

۱۰-۱-۳ نقش سورفکتانت زیستی در حمل و نقل نفت خام در لوله

نفت خام معمولاً به‌وسیلهٔ خطوط لوله باید از حوزه‌های استخراج تا بنادر و پالایشگاه‌ها مسافت زیادی را طی کند؛ یکی از عوامل تأثیرگذار در انتقال نفت به‌وسیلهٔ خطوط لوله، گران‌رَوی نفت است، که باعث کندشدن جریان آن می‌شود[۸۳و۳۶]. درجهٔ بالای گران‌رَوی نفت خام به‌دلیل محتوای پارافین و آسفالتن وجود در آن است، که اغلب منجربه ایجاد رسوب در دیواره‌های داخلی می‌شود و کاهش فشار را به همراه دارد[۸۵و۷۳]. به‌تازگی برای تسهیل تحرک نفت از راه تشکیل امولسیون‌های پایدار نفت در آب، از سورفکتانت‌های زیستی با وزن مولکولی بالا که ظرفیت بالایی برای تثبیت امولسیون‌های نفتی دارند و در کاهش کشش سطحی بی‌اثر هستند، استفاده می‌شود. این ترکیبات به قطرات نفتی متصل و با تشکیل امولسیون، مانع انحلال قطره‌ای می‌شوند[۸۳و۳۶].

۱۰-۱-۴ نقش سورفکتانت زیستی در پالایش ضایعات نفتی

در طول اکتشاف، ذخیره‌سازی و پالایش نفت همواره میزان چشمگیری لجن نفتی تولید می‌شود، که تهدیدی جدی برای انسان و محیط زیست است[۸۴]. یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای مدیریت لجن نفتی، استفاده از سورفکتانت است که اغلب گران و نیازمند تجهیزات پیچیده‌ای است استفاده از سورفکتانت‌های زیستی به‌دلیل کم‌خطر بودن، ممکن است برای واکنش‌های خاص مناسب‌تر باشد[۷۳].

۱۰-۱-۵ نقش سورفکتانت زیستی در ارتقای نفت خام سنگین

نفت‌های سنگین بسیار چسبناک و حاوی مقادیر زیادی آسفالتن، رزین، نیتروژن، گوگرد و فلزات مختلف به ویژه نیکل و وانادیوم هستند. این خواص نفت خام سنگین مشکلات زیادی را در زمینهٔ تولید و فراروی مواد معدنی ایجاد می‌کند. در حال حاضر روش‌هایی که برای کاهش گران‌رَوی و ارتقای نفت خام سنگین استفاده می‌شود، بسیار پرهزینه و سمی است. استفاده از سورفکتانت‌های

زیستی در این راستا ممکن است یک فرایند اقتصادی را فراهم آورد[۸۶].

۱۰-۲ کاربرد سورفکتانت‌های زیستی در صنایع غذایی

آژانس‌های غذایی و مقامات بهداشتی در سراسر جهان محدودیت‌هایی در مورد استفاده از امولسیفایرهای شیمیایی در صنایع غذایی ایجاد کردند که این امر منجربه افزایش علاقه به یافتن منابع جایگزین طبیعی شده‌است. سورفکتانت‌های زیستی با کاهش کشش سطحی و تشکیل و تثبیت امولسیون سبب بهبود بافت و افزایش عمر مفید محصولات نشاسته‌دار و در نانوایی و بستنی‌سازی باعث بهبود سازگاری، رطوبت و تازگی آن‌ها می‌شوند. همچنین در تولید و پردازش سس مایونز، کره و شکلات از سورفکتانت‌های زیستی به‌عنوان امولسیفایر زیستی استفاده می‌شود. همچنین این ترکیبات به‌عنوان عوامل ضدمیکروبی در صنایع غذایی نیز بسیار مورد توجه هستند. سورفکتانت‌های امولسان، لیپوسان و الاسان قادر به تشکیل امولسیون‌های پایدارند. سوفورولیپیدها برای استفاده در صنایع غذایی مناسب نیستند؛ چراکه در تشکیل و تثبیت امولسیون توانایی کمی دارند. استفاده از رامنولیپیدها در این صنعت باعث بهبود خصوصیات خمیر و کره می‌شود[۸۷و۳۶و۲۵].

۱۰-۳ کاربرد سورفکتانت زیستی در پالایش زیستی

انتشار نفت و مواد شیمیایی آن مانند روغن‌ها، همچنین استفاده از زباله‌های آلی همچون آفت‌کش‌ها و ترکیبات معدنی مانند فلزات سنگین از علل کلی آلودگی جهانی هستند[۶۴]. باتوجه به سمیت و تأثیر مداوم و منفی آن‌ها بر موجودات زنده، تمیزکردن پایگاه‌های آلوده بسیار مهم است[۸۸]. پالایش زیستی، فرایند ترمیم محیط‌های آلوده به‌وسیلهٔ فرایندهای زیستی با استفاده از زیست‌توده‌ها یا محصولات تولیدی آن‌ها مانند سورفکتانت‌های زیستی است. این فرایند به‌سبب منشاء زیستی و عدم پایداری در محیط بسیار مورد توجه‌است[۸۹].

۱۰-۳-۱ کاربرد سورفکتانت‌های زیستی در پالایش پساب‌های صنعتی

پساب‌های صنایع همچون پساب پتروشیمی با تولید ترکیبات متنوع و دارا بودن فلزات سنگین همچون آنتراسن، از پتانسیل ایجاد آثار سوء بر بهداشت، سلامت افراد و تخریب محیط زیست برخوردار است. استفاده از سورفکتانت‌های زیستی یک‌روش مناسب برای پالایش پساب پتروشیمی و حذف فلزات سنگین آن است[۹۰]. به‌علاوه سورفکتانت‌های زیستی پتانسیل بالایی در فرمولبندی جاذب‌های مورد استفاده در پالایش پساب، در زمینهٔ حذف رنگ و سولفات از خود نشان داده‌اند. همچنین این ترکیبات سبز منجربه افزایش حذف روغن و چربی در فرایند شناورسازی با هوای محلول[1] نیز می‌شوند[۸۹].

۱۰-۳-۲ کاربرد سورفکتانت‌های زیستی در تجزیهٔ زیستی خاک آلوده

آلودگی خاک با فلزات سنگین و حشره‌کش‌ها برای انسان و سایر موجودات زنده در زیست‌بوم خطرناک است. فرایندهای زیستی همچون استفاده از سورفکتانت‌های زیستی، باتوجه به منشاء زیستی و ناپایداری در محیط، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند[۹۱]. سودمندی این ترکیبات بیشتر به‌دلیل توانایی آن‌ها در تشکیل همتافت با فلزات است. این ترکیبات به دو روش در پالایش خاک‌های آلوده به فلز دخیل هستند؛ در روش اول، خاک آلوده، در ستون‌های شیشه‌ای قرار داده می‌شود و سپس با محلول سورفکتانت‌های زیستی شسته می‌شود. در روش دیگر، سورفکتانت زیستی به بخش کوچکی از خاک آلوده که در یک مخلوط‌کننده بزرگ سیمان قرار دارد، اضافه می‌شود. سپس جریان آب با شست‌وشو باعث حذف فلز از خاک می‌شود[۸۸]. به‌عنوان مثال، رامنولیپیدهای آنیونی با فلزات سنگین کاتیونی، مانند کادمیوم، اتصال برقرار کرده، تشکیل همتافت می‌دهند و سبب خروج این فلزات از خاک می‌شوند[۸۹].

۱۰-۳-۳ کاربرد سورفکتانت‌های زیستی در پالایش آب‌آلوده

استفادهٔ گسترده، دفع نامناسب و نشت هیدروکربن‌های آلی، همچنین تخلیهٔ فلزات سنگین در آب‌ها منجربه آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی شده، خسارت‌های جبران‌ناپذیری بر سلامت انسان برجای گذاشته‌است. استفاده از سورفکتانت‌های زیستی با هدف مقابله با این امر، قابلیت زیست‌پذیری و تجزیه‌زیستی

1. Dissolved Air Flotation

هیدروکربن‌ها و فلزات را افزایش می‌دهد، از این‌رو سورفکتانت‌های زیستی به‌طور مستقیم در فرایند حذف آلاینده‌ها همچون روغن موتور از آب آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرند[۹۳و۹۲].

۱۰-۴ کاربرد سورفکتانت زیستی در کشاورزی

سورفکتانت‌های زیستی به‌دلیل سمیت کم و تجزیه‌پذیری بالا قابلیت زیادی برای استفاده در صنعت کشاورزی دارند[۹۴]. این ترکیبات برای افزایش زیست‌تخریب‌پذیری آلاینده‌ها به‌منظور افزایش کیفیت خاک کشاورزی استفاده می‌شوند. همچنین می‌توانند جایگزین آفت‌کش‌های شیمیایی شوند، زیرا منبع کربن مناسبی برای میکروب‌های ساکن خاک هستند و این امر سبب حذف زیستی سورفکتانت‌های زیستی از خاک کشاورزی می‌شود. آلودگی ناشی از فلزات سنگین همچون قارچ‌کش‌های نمکی و پساب به‌عنوان یکی از آلاینده‌های اصلی خاک کشاورزی مطرح است، که در غلظت بالا باعث آسیب به گیاه می‌شوند. سورفکتانت‌های شیمیایی مورد استفاده در این صنعت، در غلظت‌های بالا مورد نیاز هستند و به‌همین سبب باعث آسیب به گیاهان و خاک‌های کشاورزی می‌شوند. مطالعات صورت گرفته اثر مؤثر سورفکتین و رامنولیپید را بر حذف فلزات سنگین خطرناک همچون کلسیم، منیزیم، منگنز، روی و مس را از خاک کشاورزی تأیید کرده است[۹۵].

۱۰-۵ کاربرد سورفکتانت زیستی در صنایع شوینده

یکی از ویژگی‌های اصلی سورفکتانت‌های زیستی در صنایع شوینده، توانایی آن‌ها به‌عنوان امولسیفایر است. سورفکتانت‌های زیستی با پراکنده‌کردن و حل‌کردن اجزای آلی، لکه‌ها را از لباس‌های آلوده پاک می‌کنند. گلیکولیپیدها به‌دلیل خاصیت آبگریزی و پایداری در دمای بالا و pH قلیایی، می‌توانند به عنوان یک شویندهٔ قوی ماشین لباسشویی استفاده شوند. سورفکتین به‌عنوان یک سورفکتانت زیستی با سمیت کم برای استفاده در مواد شوینده بسیار مناسب است؛ زیرا قدرت امولسیون‌کنندگی، ترشوندگی و قابلیت کف‌کنندگی بالایی دارد[۹]. سوفورولیپیدها به‌دلیل فعالیت سطحی بالا و ویژگی کف‌کنندگی، در تمیزکردن سطوح و مواد شویندهٔ ماشین‌های ظرفشویی خودکار استفاده می‌شوند[۸۹].

۱۰-۶ کاربرد سورفکتانت‌های زیستی در پزشکی

سورفکتانت های زیستی کاربردهای بسیاری در حوزهٔ پزشکی دارند؛ این ترکیبات به‌دلیل خاصیت ضد چسبندگی و کاهش کشش سطحی، در کاربردهای بسیاری همچون سامانه‌های رهایش ژن و دارو، فعالیت‌های ضد میکروبی، ضد ویروسی، ایمنی شناسی، افزایش حلالیت در واکسن و ژن‌درمانی، مبارزه با عفونت‌های دستگاه ادراری و جذب بیشتر داروهای کم‌محلول در آب، مانند داروهای گیاهی و ویتامین E به‌کار گرفته می‌شوند. همچنین این ترکیبات توانایی بالایی در حذف لایه‌های زیستی از راه از بین بردن غشاء سلولی باکتریایی، از خود نشان داده‌اند[۹۶و۹۲]. تره‌هالولیپیدها باعث کاهش چسبندگی سلول‌ها و باکتری‌ها به سطوح می‌شوند. سوفورولیپیدها با تحریک لپتین[1]، سبب کاهش چربی زیر پوست و درمان سلولیت می‌شوند[۹۷]. لیپوپپتیدها نیز با کاستن چربی، در کاهش وزن و درمان سلولیت مفید هستند[۹۸].

سورفکتانت‌های زیستی به‌دلیل سمیت پایین‌تر از سورفکتانت‌های شیمیایی توجه زیادی را در سامانهٔ رهایش دارو به خود جلب کردند. این مواد به ویژه گلیکولیپیدها، حامل‌های امن‌تر، پایدارتر و دارای پیوندهای آبدوست- آب‌گریز بیشتری هستند، از این‌رو می‌توانند جایگزین سورفکتانت‌های شیمیایی شوند. با این‌حال کمبود مطالعات بر مدل‌های انسانی و حیوانی در این حوزه، چالش اساسی در این زمینه است[۹۹].

۱۰-۷ کاربرد سورفکتانت زیستی در صنایع آرایشی و بهداشتی

مواد آرایشی و بهداشتی به‌طور روزانه در زندگی افراد به شکل‌های مختلفی مانند صابون، شامپو، کرم پوست، خمیر دندان و عطر استفاده می‌شود. این‌صنعت در سلامت زندگی مردم و محیط زیست اثر به‌سزایی دارد، از این رو، بسیاری از شرکت‌ها به استفاده از محصولات زیستی مانند سورفکتانت زیستی، در صنایع آرایشی و بهداشتی روی آورده‌اند[۱۰۰].

گلیکولیپیدها در لوازم آرایشی و بهداشتی از قبیل محصولات مراقبت شخصی و زیبایی به‌کار می‌روند. سوفورولیپیدها به‌علت فعالیت‌های زیستی به‌عنوان امولسیفایر، به‌عنوان عوامل فوم، رطوبت و مواد شوینده استفاده می‌شوند، همچنین به‌دلیل سازگاری با پوست و

1. Leptin

خواص مرطوب‌کنندگی بالا، در تولید شامپو و محافظت‌کننده‌های پوست و مو کاربرد دارند. همچنین از عوامل ضدباکتریایی قدرتمنددر درمان آکنه، شورهٔ سر و بوی بدن هستند. از دیگر کاربردهای آن‌ها می‌توان به استفاده در رژلب، سایهٔ چشم و لوازم آرایشی پودر فشرده اشاره‌کرد. رامنولیپیدها در محصولات بهداشتی در چندین فرمولبندی مختلف از جمله آنتی‌اسیدها، پدهای آکنه، محصولات ضدشوره، شامپو، محصولات مراقبت از دندان و خمیر دندان[۱۰۰و۹۷] و درمان‌های پوستی مانند بهبود زخم، درمان شوک و سوختگی استفاده می‌شوند. به‌علاوه در مواد آرایشی به عنوان ضدچروک، ضدپیری و در فرم‌های مختلف لوازم مراقبت از پوست به‌کار می‌روند. مونوسیلیتریتریتول به‌عنوان یک سورفکتانت‌زیستی خفیف عمل کرده، به پوست حساسیت کمی نشان می‌دهد، از این‌رو به‌عنوان ضدچروک و در محصولات مراقبت از زبری پوست استفاده می‌شود. مواد آرایشی حاوی لیپوپپتید باتوجه‌به خواص سطحی مفیدشان در فرم‌های گوناگونی مانند مواد ضدچروک، مرطوب‌کننده، تمیزکننده و غیره در دسترس هستند. این ترکیبات دارای قابلیت شست‌وشوی بسیارعالی با تحریک بسیارکم پوستند، همچنین از آن‌ها به‌عنوان سفیدکننده‌ها نیز استفاده می‌شود[۹۷].

۱۱. چالش‌ها و چشم‌انداز آینده

چنان‌که پیش‌تر ذکر شد، سورفکتانت‌های زیستی به‌سبب داشتن منشاء زیستی، توجه زیادی را برای استفاده در صنایع مختلف به خود جلب کرده‌اند؛ با این‌وجود چالش اصلی استفاده از این ترکیبات سبز، هزینهٔ بالای تولید این مواد است. به‌عبارتی دیگر، تنها زمانی این ترکیبات می توانند جایگزین سورفکتانت‌های شیمیایی شوند که هزینهٔ محیط کشت و فرایند تولید آن‌ها کاهش یابد. از این‌رو در حال حاضر، استفادهٔ صنعتی از این ترکیبات تنها در صنایع آرایشی بهداشتی یا پزشکی میسر است. هزینهٔ خالص‌سازی سورفکتانت‌های زیستی، بسته به نوع فرایند خالص‌سازی (ستون تعویض یونی، حلالیت در آب، سانتریفیوژ و غیره) می‌تواند ۸۰٪-۵۰٪ از هزینه‌های کلی تولید را در برگیرد[۱۰۱]. برای کاهش هزینه‌های خالص‌سازی و تولید، در کاربردهای زیست‌محیطی، می‌توان مایع تخمیر خام بدون خالص سازی را استفاده کرد، چراکه در این‌موارد نیازی به خلوص بالای سورفکتانت زیستی نیست[۴۱]. از طرفی شاید برای تولید اقتصادی، ایجاد سویه‌های میکروبی نوترکیب و جهش‌یافته، که قادر به رشد بر طیف گسترده‌ای از بسترهای کشت ارزان‌قیمت باشند و بتوانند سورفکتانت زیستی خالصِ با بازده بالا را تولید کنند، نیز مؤثر باشد[۲۲]. در پایان فرایندهای فنی، شامل روش‌های خالص‌سازی چندمرحله‌ای جدید و مؤثر، بهینه‌سازی شرایط تولید، توسعهٔ مواد اولیهٔ تجدیدپذیر مقرون به‌صرفه و اصلاح ژن شناختی گونه‌های میکروبی برای تولید اقتصادی سورفکتانت‌های زیستی، باید بررسی شوند[۴].

۱۲. نتیجه‌گیری کلی

سورفکتانت‌های زیستی طیف وسیعی از مولکول‌های دوقطبی سنتزشده به‌وسیلهٔ ریزاندام‌ها هستند که باعث افزایش حلالیت و امولسیون‌سازی می‌شوند. باتوجه به قابلیت زیستی بالا، سمیت‌کم و منشأ طبیعی، سورفکتانت‌های زیستی دارای پتانسیل بالایی برای استفاده در صنایع گوناگون مانند نفت، غذایی و پالایش زیستی هستند. از این رو در سال‌های پیشین، تقاضای صنعتی برای تولید آن ها افزایش یافته‌است و این امر پژوهشگران بسیاری را برآن داشته تا هرچه بیشتر برای شناسایی ویژگی‌های این ترکیبات و ظرفیت کابردشان در صنایع مختلف تحقیق و بررسی انجام دهند. با این وجود، استفاده از آن ها در صنعت، هنوز با موانعی همچون هزینهٔ بالای تولید روبه رو است. همچنین در برخی موارد همچون صنعت نفت، استفاده از آن‌ها مشکلاتی دارد؛ به‌عنوان مثال برای تمیزکردن مخازن ذخیره سازی، بیشتر متصدی‌های صنعتی به مواد شیمیایی بسیار مؤثری برای پراکنده‌سازی نیازمندند، درحالی‌که سورفکتانت‌های زیستی از قدرت پراکنده‌سازی کمتری نسبت‌به سورفکتانت‌های شیمیایی برخوردارند. همچنین برای حمل‌ونقل نفت خام به غلظت بالایی از مواد فعال‌کنندهٔ سطحی نیازاست که این امر منجربه افزایش هزینه‌های انتقال می شود. انتظار تولیدکنندگان و صنایع این است که در آینده ای نزدیک بتوان ظرفیت کارایی سورفکتانت های زیستی را در صنایع مختلف افزایش داد و گامی مؤثر به سوی حفظ محیط زیست و سلامت انسان‌ها برداشت.

۱۳. تشکر و قدرانی

این طرح مطالعاتی با اعتبارات ویژۀ پژوهشی (گرنت شماره ۹۹۳۹۲۰۰۳) پژوهشگاه مواد و انرژی انجام شد.

مراجع

[۱] چالکش‌امیری، م.، "مواد فعال سطحی به انضمام کف و ضد کف"، انتشارات ارکان دانش، (۱۳۸۷).

[2] Anvari, S., Hajfarajollah, H., Mokhtarani, B., Noghabi, K. A., "Physiochemical and thermodynamic characterization of lipopeptide biosurfactant secreted by Bacillus tequilensis HK01", RSC Advances, 5, pp. 91836-91845, (2015).

[۳] ابراهیمی، س.، جلیلی، ح.، "مروری بر بیوسورفکتانت‌ها و توانایی جایگزینی این مولکول‌های زیستی با سوررفکتانت‌های سنتزی متداول"، سومین همایش ملی فن‌آوری‌های نوین شیمی و مهندسی شیمی، ۳۰و۳۱ اردیبهشت ۱۳۹۳.

[4] Liu, K., Sun, Y., Cao, M., Wang, J., Lu, J. R., Xu, H., "Rational design, properties and applications of biosurfactants: a short review of recent advances", Current Opinion in Colloid & Interface Science, 45, pp. 57-67, (2020).

[5] Lngle, A. P., Chandel, A. K., daSilva, S. S., "Lignocellulosic Biorefining Technologies", John Wiley & Sons, pp. 161-170, (2020).

[6] Jahan, R., Bodratti, A. M., Tsianou, M., Alexandridis, P., "Biosurfactants, natural alternatives to synthetic surfactants: Physicochemical properties and applications", Advances in Colloid and Interface Science, 275, pp. 102061-102083, (2020).

[7] Karlapudi, A. P., Venkateswarulu, T. C., Tammineedi, J., Kanumuri, L., Ravuru, B. K., Ramu Dirisala, V., Kodali, V. P., "Role of biosurfactants in bioremediation of oil pollution-a review", Petroleum, 4, pp. 241-249, (2018).

[8] Saimmai, A., Riansa-ngawong, W., Maneerat, S., Dikit, P., "Application of biosurfactants in the medical field", Walailak Journal of Science and Technology, 17, pp. 154-166, (2020).

[9] Drakontis, C. E., Amin, S., "Biosurfactants: Formulations, Properties, and Applications", Current Opinion in Colloid & Interface Science, (2020).

[10] Bhuvaneswari, M., Sivagurunathan, P., Uma, C., "Isolation and characterization of biosurfactant producing pseudomonas SP isolated from porto novo coastal region-Cuddalore", INDO American Journal of Pharmaceutical Science, 3, pp. 1399-1403, (2016).

[11] Leite, G. G., Figueirôa, J. V., Almeida, T. C., Valões, J. L., Marques, W. F., Duarte, M. D., Gorlach-Lira, K., "Production of rhamnolipids and diesel oil degradation by bacteria isolated from soil contaminated by petroleum", Biotechnology Progress, 32, pp. 262-270, (2016).

[12] Long, X., Sha, R., Meng, Q., Zhang, G., "Mechanism study on the severe foaming of rhamnolipid in fermentation", Journal of Surfactants and Detergents, 19, pp. 833-840, (2016).

[13] Malik, S., Ghosh, A., Saha, R., Saha, B., "A Review on Natural Surfactants", Royal Society of Chemistry, 5, pp. 65757-65767, (2015).

[14] Jadhav, V. V., Yadav, A., Shouche, Y. S., Aphale, S., Moghe, A., Pillai, S., Bhadekar, R. K., "Studies on biosurfactant from Oceanobacillus sp. BRI 10 isolated from antarctic sea water", Desalination, 318, pp. 64–71, (2013).

[15] Yan, P., Lu, M., Yang, Q., Zhang, H. L., Zhang, Z. Z., Chen, R., "Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing Pseudomonas", Bioresource Technology, 116, pp. 24-28, (2012).

[16] Ramírez, I. M., Tsaousi, K., Rudden, M., Marchant, R., Alameda, E. J., Román, M. G., Banat, I. M., "Rhamnolipid and surfactin production from olive oil mill waste as sole carbon source", Bioresource Technology, 198, pp. 231–236, (2015).

[17] Whang, L. M., Liu, P. W. G., Ma, C. C., Cheng, S. S., "Application of biosurfactants, rhamnolipid, and surfactin, for enhanced biodegradation of diesel contaminated water and soil", Journal of Hazardous Materials, 151, pp. 155–163, (2008).

[18] Souza, E. C., Vessoni-Penna, T. C., de Souza Oliveira, R. P., "Biosurfactant-enhanced hydrocarbon bioremediation: an overview", International Biodeterioration & Biodegradation, 89, pp. 88–94, (2014).

[19] Varjani, S. J., Upasani, V. N., "Core flood study for enhanced oil recovery through ex-situ bioaugmentation with thermo- and halo-tolerant rhamnolipid produced by Pseudomonas aeruginosa NCIM 5514", Bioresource Technology, 220, pp. 175–182, (2016).

[20] Das, K., Mukherjee, A. K., "Characterization of biochemical properties and biological activities of biosurfactants produced by Pseudomonas aeruginosa mucoid and non-mucoid strains isolated from hydrocarbon-contaminated soil samples", Applied Microbiology & Biotechnology, 69, pp. 192–199, (2005).

[21] Zhao, F., Zhou, J. D., Ma, F., Shi, R. J., Han, S. Q., Zhang, J., Zhang, Y., "Simultaneous inhibition of sulfate-reducing bacteria, removal of H_2S and production of rhamnolipid by recombinant Pseudomonas stutzeri Rhl: applications for microbial enhanced oil recovery", Bioresource Technology, 207, pp. 24–30, (2016).

[22] Banat, I. M., Franzetti, A., Gandolfi, I., Bestetti, G., Martinotti, M. G., Fracchia, L., Marchant, R., "Microbial biosurfactants production, applications and future potential", Applied Microbiology and Biotechnology, 87, pp. 427-444, (2010).

[23] Mujumdar, S., Joshi, P., Karve, N., "Production, characterization, and applications of bioemulsifiers (BE) and biosurfactants (BS) produced by Acinetobacter spp.: A review", Journal of Basic Microbiology, 59, pp. 277-287, (2019).

[24] Sahebnazar, Z., Mowla, D., Karimi, G., "Enhancement of Pseudomonas Aeruginosa growth and Rhamnolipid Production using iron-silica nanoparticles in low-cost medium", Journal of Nanostructures, 8, pp. 1-10, (2018).

[25] Campos, J. M., Montenegro Stamford, T. L., Sarubbo, L. A., de Luna, J. M., Rufino, R. D., Banat, I. M., "Microbial biosurfactants as additives for food industries", Biotechnology Progress, 29, pp. 1097-1108, (2013).

[26] Varjani, S. J., Upasani, V. N., "Critical review on biosurfactant analysis, purification and characterization using rhamnolipid as a model biosurfactant", Bioresource Technology, 232, pp. 389–397, (2017).

[27] Markande, A. R., Acharya, S. R., Nerurkar, A. S., "Physicochemical characterization of thermostable glycoprotein bioemulsifier from Solibacillus silvestris AM1", Process Biochemistry, 48, pp. 1800–1808, (2013).

[28] Varjani, S. J., Rana, D. P., Bateja, S., Sharma, M. C., Upasani, V. N., "Screening and identification of biosurfactant (bioemulsifier) producing bacteria from crude oil contaminated sites of Gujarat, India", Intentional Journal of Innovative Research in Science Engineer Technology, 3, pp. 9205–9213, (2014).

[29] Zinicovscaia, I., Iushin, N., Gundorina, S., Demcak, S., Frontaseva, M., Kamanina, I., "Biosorption of nickel from model solutions and electroplating industrial effluenusing cyanobacterium arthrospira platensis", Desalination and Water Treatment, 120, pp. 158-165, (2018).

[30] Varadavenkatesan, T., Murty, V. R., "Production of a lipopeptide biosurfactant by a novel Bacillus sp. and its applicability to enhanced oil recovery", ISRN microbiology, pp. 1-8, (2013).

[31] McGenity, T., Van Der Meer, J. R., de Lorenzo, V., "Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology", Springer, 5, pp. 3687-3724, (2010).

[32] Mekala, S., Peters, K. C., Singer, K. D., Gross, R. A., "Biosurfactant-functionalized porphyrin chromophore that forms J-aggregates", Organic & Biomolecular Chemistry, 16, pp. 7178-7190, (2018).

[33] Soberón-Chávez, G., "Biosurfactants: from Genes to Applications", Springer Science & Business Media, p. 20, (2010).

[34] Sineriz, F., Hommel, R. K., Kleber, H. P., "Production of biosurfactants", Biotechnology, 5, pp. 1-9, (2001).

[35] Ron, E. Z., Rosenberg, E. "Natural roles of biosurfactants: Minireview", Environmental Microbiology, 3, pp. 229-236, (2001).

[36] Sharma, S. K., Mulligan, C. N., Mudhoo, A., "Biosurfactants: Research Trends and Applications", CRC press, (2014).

[37] Md, F., "Biosurfactant: production and application", Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology, 3, pp. 124-129, (2012).

[38] Cheng, Y., He, H., Yang, C., Zeng, G., Li, X., Chen, H., Yu, G., "Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds", Biotechnology Advances, 34, pp. 1091-1102, (2016).

[39] Santos, D. K. F., Meira, H. M., Rufino, R. D., Luna, J. M., Sarubbo, L. A., "Biosurfactant production from Candida lipolytica in bioreactor and evaluation of its toxicity for application as a bioremediation agent", Process Biochemistry, 54, pp. 20-27, (2017).

[40] Hirata, Y., Ryu, M., Oda, Y., Igarashi, K., Nagatsuka, A., Furuta, T., Sugiura, M., "Novel characteristics of sophorolipids, yeast glycolipid biosurfactants, as biodegradable low-foaming surfactants", Journal of Bioscience and Bioengineering, 108, pp. 142-146, (2009).

[41] Santos, D. K. F., Rufino, R. D., Luna, J. M., Santos, V. A., Sarubbo, L. A., "Biosurfactants: multifunctional biomolecules of the 21st century", International journal of molecular sciences, 17, pp. 401- 432, (2016).

[42] Lotfabad, T. B., Shourian, M., Roostaazad, R., Najafabadi, A. R., Adelzadeh, M. R., Noghabi, K. A., "An efficient biosurfactant-producing bacterium Pseudomonas aeruginosa MR01, isolated from oil excavation areas in south of Iran", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 69, pp. 183-193, (2009).

[43] Almeida, D. G., Brasileiro, P. P. F., Rufino, R. D., de Luna, J. M., Sarubbo, L. A., "Production, formulation and cost estimation of a commercial biosurfactant", Biodegradation, 30, pp. 191-201, (2019).

[44] Bhardwaj, G., Cameotra, S. S., Chopra, H. K., "Utilization of oleo-chemical industry by-products for biosurfactant production", AMB Express, 3, pp. 1186-1190, (2013).

[45] Varjani, S.J., "Microbial degradation of petroleum hydrocarbons", Bioresource Technology, 223, pp. 277–286, (2017).

[46] Eraqi, W. A., Yassin, A. S., Ali, A. E., Amin, M. A., "Utilization of crude glycerol as a substrate for the production of rhamnolipid by Pseudomonas aeruginosa", Biotechnology Research International, pp. 203-210, (2016).

[47] Marcelino, P. R. F., da Silva, V. L., Philippini, R. R., Von Zuben, C. J., Contiero, J., dos Santos, J. C., da Silva, S. S., "Biosurfactants produced by Scheffersomyces stipitis cultured in sugarcane bagasse hydrolysate as new green larvicides for the control of Aedes aegypti, a vector of neglected tropical diseases", PloS one, 12, pp. 125-134, (2017).

[48] Marcelino, P. R. F., Peres, G. F. D., Terán-Hilares, R., Pagnocca, F. C., Rosa, C. A., Lacerda, T. M., da Silva, S. S., "Biosurfactants production by yeasts using sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate as new sustainable alternative for lignocellulosic biorefineries", Industrial Crops and Products, 129, pp. 212-223, (2019).

[49] Felix, A. K. N., Martins, J. J., Almeida, J. G. L., Giro, M. E. A., Cavalcante, K. F., Melo, V. M. M., de Santiago Aguiar, R. S., "Purification and characterization of a biosurfactant produced by Bacillus subtilis in cashew apple juice and its application in the remediation of oil-contaminated soil", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 175, pp. 256-263, (2019).

[50] Maneerat, S., "Production of biosurfactants using substrates from renewable-resources", Songklanakarin Journal of Science and Technology, 27, pp. 675-683, (2005).

[51] Makkar, R. S., Cameotra, S. S., Banat, I. M., "Advances in utilization of renewable substrates for biosurfactant production", AMB express, 1, pp. 279-298, (2011).

[52] Bakhshi, N., Soleimanian-Zad, S., Sheikh-Zeinoddin, M., "Dynamic surface tension measurement for the screening of biosurfactants produced by Lactobacillus plantarum subsp. plantarum PTCC 1896", Enzyme and Microbial Technology, 101, pp. 1-8, (2017).

[53] Sharma, S., Pandey, L. M., "Production of biosurfactant by Bacillus subtilis RSL-2 isolated from sludge and biosurfactant mediated degradation of oil", Bioresource Technology, 307, pp. 1-9, (2020).

[54] Gámez, O. R., Rodríguez, A. A., Cadre, J. V., Gómez, J. G. C., "Screening and characterization of biosurfactant-producing bacteria isolated from contaminated soils with oily wastes" Journal of Environmantal Treatment Technology, 5, pp. 5-11, (2017).

[55] Arifiyanto, A., Surtiningsih, T., Agustina, D., Alami, N. H., "Antimicrobial activity of biosurfactants produced by actinomycetes isolated from rhizosphere of Sidoarjo mud region", Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 24, pp. 878-8181, (2020).

[56] Souza, K. S. T., Gudiña, E. J., Azevedo, Z., de Freitas, V., Schwan, R. F., Rodrigues, L. R., Teixeira, J. A., "New glycolipid biosurfactants produced by the yeast strain Wickerhamomyces anomalus CCMA 0358", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 154, pp. 373-382, (2017).

[57] Suthar, M. P., Hajoori, M. A., Chaudhari, R. R., Desai, S. A., "Isolation, screening and characterization of potent biosurfactant producing bacteria from oil contaminated site", Bioscience Discovery, 8, pp. 375-381, (2017).

[58] Yaraguppi, D. A., Bagewadi, Z. K., Muddapur, U. M., Mulla, S. I., "Response surface methodology-based optimization of biosurfactant production from isolated Bacillus aryabhattai strain ZDY2", Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 10, pp. 1-16, (2020).

[59] Bezza, F. A., Chirwa, E. M., "Improvement of biosurfactant production by microbial strains through supplementation of hydrophobic substrates", Chemical Engineering, 79, pp. 91-96, (2020).

[60] Fracchia, L., Banat, J. J., Cavallo, M., Banat, I. M., "Potential therapeutic applications of microbial surface-activecompounds", AIMS Bioengineering, 2, pp. 144-162, (2015).

[61] Tabatabaee, M. S., Assadi, M. M., "Vacuum distillation residue upgrading by an indigenous bacillus cereus", Journal of Environmental Health Science and Engineering, 11(18), pp. 1-7, (2013).

[62] Silva, E. J., e Silva, N. M. P. R., Rufino, R. D., Luna, J. M., Silva, R. O., Sarubbo, L. A., "Characterization of a biosurfactant produced by Pseudomonas cepacia CCT6659 in the presence of industrial wastes and its application in the biodegradation of hydrophobic compounds in soil", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 117, pp. 36-41, (2014).

[63] Bezza, F. A., Chirwa, E. M. N., "Production and applications of lipopeptide biosurfactant for bioremediation and oil recovery by Bacillus subtilis CN2", Biochemical Engineering Journal, 101, pp. 168-178, (2015).

[64] Manif, I., Sahnoun, R., Ellouze-Chaabouni, S., Ghribi, D., "Evaluation of B. subtilis SPB1 biosurfactants' potency for diesel-contaminated soil washing: optimization of oil desorption using Taguchi design", Environmental Science and Pollution Research, 21, pp. 851-861, (2014).

[65] Amani, H., Kariminezhad, H., "Study on emulsification of crude oil in water using emulsan biosurfactant for pipeline transportation", Petroleum Science and Technology, 34, pp. 216-222, (2016).

[66] Zhang, J., Xue, Q., Gao, H., Lai, H., Wang, P., "Production of lipopeptide biosurfactants by Bacillus atrophaeus 5-2a and their potential use in microbial enhanced oil recovery", Microbial Cell Factories, 15, pp. 168-176, (2016).

[67] Kiran, G. S., Priyadharsini, S., Sajayan, A., Priyadharsini, G. B., Poulose, N., Selvin, J., "Production of lipopeptide biosurfactant by a marine Nesterenkonia sp. and its application in food industry", Frontiers in Microbiology, 8, pp. 1138-1145, (2017).

[68] Patowary, R., Patowary, K., Kalita, M. C., Deka, S., "Application of biosurfactant for enhancement of bioremediation process of crude oil contaminated soil", International Biodeterioration & biodegradation, 129, pp. 50-60, (2018).

[69] Bouassida, M., Ghazala, I., Ellouze-Chaabouni, S., Ghribi, D., "Improved biosurfactant production by Bacillus Subtilis SPB1 mutant obtained by random mutagenesis and its application in enhanced oil recovery in sand system", Journal of Microbiology and Biotechnology, 28, pp. 95-104, (2018).

[70] Liu, C., Zhang, Y., Sun, S., Huang, L., Yu, L., Liu, X., Zhang, Z., "Oil recovery from tank bottom sludge using rhamnolipids", Journal of Petroleum Science and Engineering, 170, pp. 14-20, (2018).

[71] Rocha, V. A. L., de Castilho, L. V. A., de Castro, R. D. P. V., Teixeira, D. B., Magalhães, A. V., Gomez, J. G. C., Freire, D. M. G., "Comparison of mono-rhamnolipids and di-rhamnolipids on microbial enhanced oil recovery (MEOR) applications", Biotechnology Progress, p. 5, (2020).

[72] Akbari, E., Beheshti-Maal, K., Rasekh, B., Emami-Karvani, Z., Omidi, M., "Isolation and identification of current biosurfactant-producing microbacterium maritypicum ABR5 as a candidate for oily sludge recovery", Journal of Surfactants and Detergents, 23, pp. 137-144, (2020).

[73] Almeida, D. G., Soares Da Silva, R. D. C. F., Luna, J. M., Rufino, R. D., Santos, V. A., Banat, I. M., Sarubbo, L. A., "Biosurfactants: promising molecules for petroleum biotechnology advances", Frontiers in Microbiology, 7, pp. 1-14, (2016).

[74] Alvarez, V. M., Jurelevicius, D., Marques, J. M., de Souza, P. M., de Araújo, L. V., Barros, T. G., Seldin, L., "Bacillus amyloliquefaciens TSBSO 3.8, a biosurfactant-producing strain with biotechnological potential for microbial enhanced oil recovery", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 136, pp. 14-21, (2015).

[75] Shibulal, B., Al-Bahry, S. N., Al-Wahaibi, Y. M., Elshafie, A. E., Al-Bemani, A. S., Joshi, S. J., "Microbial enhanced heavy oil recovery by the aid of inhabitant spore-forming bacteria: an insight review", The Scientific World Journal, pp. 1-12, (2014).

[76] Brown, L., "Microbial enhanced oil recovery (MEOR)", Current Opinion Microbiology, 13, pp. 316–320, (2010).

[77] Al-Sulaimani, H., Joshi, S., Al-Wahaibi, Y., Al-Bahry, S., Elshafie, A., Al-Bemani, A., "Microbial biotechnology for enhancing oil recovery: current developments and future prospects", Jornal of Biotechnology, Bioinformatics and Bioengineering, 1, pp. 147-158, (2011).

[78] Farhadian, M., Vachelard, C., Duchez, D., Larroche, C., "In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: a review", Bioresource Technology, 9, pp. 5296–5308, (2008).

[79] Lazar, I., Petrisor, I. G., Yen, T. F., "Microbial enhanced oil recovery (MEOR)", Petroleum Science and Technology, 25, pp. 1353-1366, (2007).

[80] Salehizadeh, H., Mohammadizad, S., "Microbial enhanced oil recovery using biosurfactant produced by Alcaligenes faecalis", Iranian Journal of Biotechnology, 7, pp. 216-223, (2009).

[81] Li, Q., Kang, C., Wang, H., Liu, C., Zhang, C., "Application of microbial enhanced oil recovery technique to Daqing Oilfield", Biochemical Engineering Journal, 11, pp. 197-199, (2002).

[82] Amani, H., Sarrafzadeh, M. H., Haghighi, M., Mehrnia, M. R., "Comparative study of biosurfactant producing bacteria in MEOR applications", Journal of Petroleum Science and Engineering, 75, pp. 209-214, (2010).

[83] Sen, R., "Biosurfactants", Springer Sience, Business Media, LLC, p. 672, (2010).

[84] Hu, G., Li, J., Zeng, G., "Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review", Journal of Hazardous Materials, 261, pp. 470-490, (2013).

[85] Cerón-Camacho, R., Martínez-Palou, R., Chávez-Gómez, B., Cuéllar, F., Bernal-Huicochea, C., Aburto, J., "Synergistic effect of Alkyl-O-glucoside and-cellobioside biosurfactants as effective emulsifiers of crude oil in water. A proposal for the transport of heavy crude oil by pipeline", Fuel, 110, pp. 310-317, (2013).

[86] Leon, V., Kumar, M., "Biological upgrading of heavy crude oil", Biotechnology and Bioprocess Engineering, 10, pp. 471-481, (2005).

[87] Sharma, V., Sharma, D., "Microbial Biosurfactants: Future Active Food Ingredients Microbial Bioprospecting for Sustainable Development", Springer, Singapore, pp. 265-276, (2018).

[88] Pacwa-Płociniczak, M., Płaza, G. A., Piotrowska-Seget, Z., Cameotra, S. S., "Environmental applications of biosurfactants: recent advances", International Journal of Molecular Sciences, 12, pp. 633-654, (2011).

[89] Kumar, A., Sharma, S., "Microbes and Enzymes in Soil Health and Bioremediation", Springer, pp. 353-366, (2019).

[90] Sponza, D. T., Gök, O., "Effect of rhamnolipid on the aerobic removal of polyaromatic hydrocarbons

(PAHs) and COD components from petrochemical wastewater", Bioresource Technology, 101, pp. 914-924, (2010).

[91] Bustamante, M., Duran, N., Diez, M. C., "Biosurfactants are useful tools for the bioremediation of contaminated soil: a review", Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 12, pp. 667-687, (2012).

[92] Jiménez-Castañeda, M. E., Medina, D. I., "Use of surfactant-modified zeolites and clays for the removal of heavy metals from water", Water, 9, pp. 235-246, (2017).

[93] Durval, I. B., Resende, A., Ostendorf, T., Oliveira, K. G., Luna, J., Rufino, R., Sarubbo, L., "Application of Bacillus Cereus Ucp 1615 biosurfactant for increase dispersion and removal of motor oil from contaminated seawater", Chemical Engineering Transactions, 74, pp. 319-324, (2019).

[94] Naughton, P. J., Marchant, R., Naughton, V., Banat, I. M., "Microbial biosurfactants: current trends and applications in agricultural and biomedical industries", Journal of Applied Microbiology, 127, pp. 12-28, (2019)

[95] Sachdev, D. P., Cameotra, S. S., "Biosurfactants in agriculture", Applied Microbiology and Biotechnology, 97, pp. 1005-1016, (2013).

[96] Sekhon, B. S., "Surfactants: pharmaceutical and medicinal aspects", Journal of Pharmaceutical Technology, Research and Management, 1, pp. 43-68, (2013).

[97] Lourith, N., Kanlayavattanakul, M., "Natural surfactants used in cosmetics: glycolipids", International Journal of Cosmetic Science, 31, pp. 255-261, (2009).

[98] Kanlayavattanakul, M., Lourith, N., "Lipopeptides in cosmetics", International Gournal of Cosmetic Science, 32, pp. 1-8, (2010).

[99] Ohadi, M., Shahravan, A., Dehghannoudeh, N., Eslaminejad, T., Banat, I. M., Dehghannoudeh, G., "Potential use of microbial surfactant in microemulsion drug delivery system: A systematic review", Drug Design, Development and Therapy, 14, pp. 541-552, (2020).

[100] Bezerra, K. G. O., Rufino, R. D., Luna, J. M., Sarubbo, L. A., "Saponins and microbial biosurfactants: Potential raw materials for the formulation of cosmetics", Biotechnology Progress, 34, pp. 1482-1493, (2018).

[101] Chong, H., Li, Q., "Microbial production of rhamnolipids: opportunities, challenges and strategies", Microbial Cell Factories, 16, pp. 137-149, (2017).