

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za biologiju

Preddiplomski sveučilišni studij Biologija

Irena Horvatinčić

Utjecaj površinski aktivnih spojeva na alge u vodenim ekosustavima

Završni rad

Mentor: dr. sc. Dubravka Špoljarić Maronić, docent

Osijek, 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za biologiju
Završni rad
Preddiplomski sveučilišni studij Biologija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Biologija

Utjecaj površinski aktivnih spojeva na alge u vodenim ekosustavima

Irena Horvatinčić

Rad je izrađen: Zavod za ekologiju voda, Odjel za biologiju

Mentor: dr. sc. Dubravka Špoljarić Maronić, docent

Sažetak:

Površinski aktivne tvari su osnovne komponente proizvoda kao što su deterdženti, sredstva za čišćenje ili osobnu higijenu, koji putem otpadnih voda dopijevaju u vodene ekosustave. U ovom radu istaknuto je njihovo štetno djelovanje na alge kao značajne primarne producente u vodenim ekosustavima. Nizom laboratorijskih istraživanja ispitani su utjecaji pojedinih skupina površinski aktivnih tvari na zelene mikroalge pomoću testova inhibicije rasta.

Broj stranica: 14

Broj slika: 4

Broj tablica: 0

Broj literaturnih navoda: 30

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: alge, kationski tenzidi, neionski tenzidi, anionski tenzidi, inhibicija rasta

Rad je pohranjen u:

knjižnici Odjela za biologiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku i u Nacionalnoj sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, u elektroničkom obliku, te je objavljen na web stranici Odjela za biologiju.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Biology

Bachelor's thesis

Undergraduate university study programme in Biology

Scientific Area: Natural Sciences

Scientific Field: Biology

The effect of surfactants on algae in aquatic ecosystems

Irena Horvatinčić

Thesis performed at: Sub-department of Water Ecology, Department of Biology

Supervisor: PhD Dubravka Špoljarić Maronić, Assistant Professor

Abstract:

Surfactants are the main components of products, like detergents, cleaning agents or hygiene products, that reach into natural watercourses through wastewater. This paper highlights their detrimental effects on algae as significant primary producers in aquatic ecosystems. A number of laboratory studies have tested the effects of certain groups of surfactants on green microalgae by using growth inhibition assays.

Number of pages: 14

Number of figures: 4

Number of tables: 0

Number of references: 30

Original in: Croatian

Key words: algae, cationic surfactant, nonionogenic surfactant, anionic surfactant, growth inhibition

Thesis deposited in:

the Library of the Department of Biology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek and in the National and University Library in Zagreb in electronic form. It is also available on the website of the Department of Biology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OSNOVNI DIO.....	2
2.1. Podjela tenzida.....	2
2.2. Alge u testovima toksičnosti.....	4
2.2.1. Zelena mikroalga <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Korshikov) Hindák...	5
2.3. Testovi inhibicije rasta.....	5
2.3.1. Konvencionalni test inhibicije rasta na slatkovodnim algama	6
2.3.2. Minijaturizirani test inhibicije rasta na slatkovodnim algama	7
2.4. Istraživanje toksičnog utjecaja tenzida na alge.....	7
2.4.1. Utjecaj anionskih tenzida	7
2.4.2. Utjecaj kationskih tenzida	8
2.4.3. Utjecaj neionskih tenzida na alge	9
3. ZAKLJUČAK	11
4. LITERATURA.....	12

1 UVOD

Tenzidi ili površinski aktivne tvari su organski spojevi čije se molekule sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Molekule takve strukture djeluju na način da se nakupljaju pri pranju na granici faza koje se ne miješaju npr. vode i masnoće. Pri tome se hidrofilni dio molekule okreće prema vodenoj fazi, a hidrofobni prema masnoći što rezultira smanjenjem površinske napetosti i omogućuje lakše odvajanje nečistoće od podloge. Zbog takvog specifičnog djelovanja, tenzidi su jedna od važnijih komponenti detergenata (Web 1).

Površinski aktivne tvari su u velikom postotku kemijski spojevi koji su sastavni dio deterdženata, proizvoda za čišćenje kućanstva te proizvoda za osobnu higijenu i u manjem udjelu dolaze u sastavu pesticida, herbicida, boja, plastičnih masa te ulja i tekstila (Lewis, 1990).

Široka primjena tenzida određuje i njihovu učestalu pojavu u otpadnim vodama s kojima ulaze u vodotoke te uzrokuju pjenušanje, pogoršavanje organoleptičke kvalitete voda te sprječavaju proces izmjene kisika. Mnogi tenzidi su jako toksični za različite skupine organizama koji žive u vodi, primjerice mikroorganizame, beskralježnjake i alge (Evsyunina i sur., 2016).

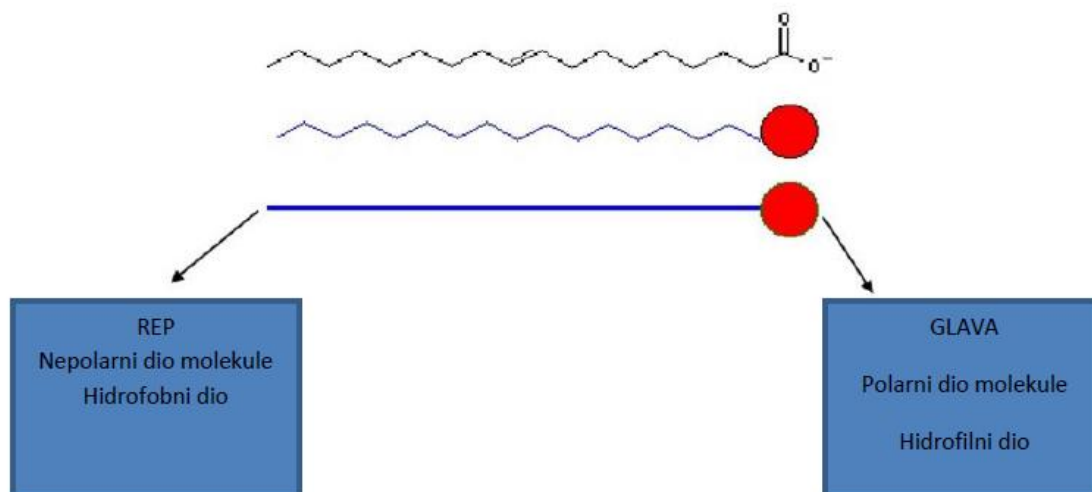
Kao značajni primarni producenti u vodenim ekosustavima, mnoge vrste alga su odabrane kao testni organizmi za toksikološka ispitivanja na površinske aktivne tvari (Atsuko i sur., 1984).

U ovom radu naglasak će biti na procjeni štetnog djelovanja tenzida na zelene mikroalge na primjeru rezultata biotesta. Takva procjena temelji se na kvantitativnim podacima o preživljavanju testnih kultura alga i promjenama u funkcijama. Odabir testnog organizma određuje njihova visoka osjetljivost na onečišćujuće tvari, brzi prirast i brzo dobivanje rezultata (Evsyunina i sur., 2016).

2 OSNOVNI DIO

2.1 Podjela tenzida

Tenzidi su površinski aktivne tvari čije se molekule sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela (Slika 1).



Slika 1.: Shematski prikaz molekule tenzida (izvor - web 1)

Tenzide klasificiramo prema:

- ionskom naboju prisutnom na površinski aktivnom dijelu molekule (anionski, kationski, neionski i amfoterni)
- upotrebi (sredstva za pranje i čišćenje, sredstva za namakanje, sredstva za emulgiranje, sredstva za dispergiranje i sredstva za pjenjenje) (Farn, 2006).

Najčešći anionski tenzidi u deterdžentima su sapun, alkil benzen sulfonati (LAS i TPS), sekundarni alkan sulfonati (SAS), α -olefin sulfonati, α -sulfo esteri masnih kiselina (SES), alkil sulfati (AS) i alkil eter sulfati (AES). Oni se uglavnom primjenjuju u formulacijama praškastih detergenata s primjenom u kućanstvu i industriji; za pranje rublja i čišćenje čvrstih površina, u tekućim deterdžentima za ručno i strojno pranje posuđa, kao močila i emulgatori te u zaštiti od korozije. Također, neki anionski tenzidi stvaraju jaku pjenu pa se koriste u šamponima za pranje tepiha i u tekstilnoj industriji kao tekstilna pomoćna sredstva jer imaju antistatički učinak na sintetička vlakna.

Najčešći kationski tenzidi u detergentima su cetil trimetilamonij bromid (CTAB) ili cetil trimetilamonij klorid (CTAC); cetil piridin klorid (CPC), benzalkonium klorid (BAC), benzotium klorid (BZT) i dioktadecildimetilamonium bromid (DODAB). Kationski tenzidi

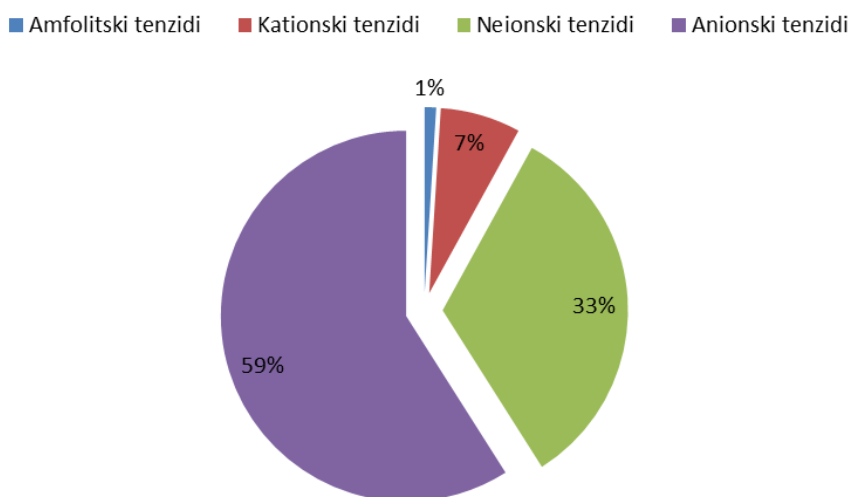
nisu primarni tenzidi u deterdžentima, nego samo poboljšavaju svojstva anionskih tenzida. Samostalno ne koriste za pranje već se upotrebljavaju kao omekšivači tkanina i regeneratori za kosu, sredstva za čišćenje čvrstih površina, kao zgušnjivači te za dezinfekciju.

Najčešći neionski tenzidi u deterdžentima su derivati etilen oksida (EO), masni alkanolamidi, amin oksidi i esteri. Oni se primjenjuju u sredstvima za pranje i čišćenje u kućanstvu i industriji, u proizvodima za osobnu njegu, u emulzijskoj polimerizaciji, u proizvodnji fenol formaldehidnih smola, u proizvodnji sredstava za zaštitu bilja, premaznih sredstava i adheziva, kao stabilizatori pjene ili kao pojačivači pjene (pjene za kupanje, šamponi) ovisno o tipu neionskog tenzida te u tekstilnoj industriji, industriji celuloze i papira i metalnoj industriji.

Najčešći amfoterni tenzidi u detergentima su aminopropionati, imidazolini i betaini.

Amfoterni tenzidi koriste se u formulacijama proizvoda za osobnu njegu koji zahtijevaju minimalnu iritaciju kao npr. u sredstvima za čišćenje lica ili vlažnim maramicama i pjenama za kupanje za beba, razvijaju kvalitetnu tešku, mokru pjenu, pa se koriste u različitim proizvodima gdje sa zahtjeva pjena, kao npr. šamponi ili sredstva za čišćenje sagova; također se koriste i u pjenama za gašenje vatre, budući da su općenito bazirani na strukturi amino kiselina dobro su biorazgradivi (Farn, 2006).

Svjetska proizvodnja tenzida



Slika 2. Grafički prikaz svjetske proizvodnje tenzida (Myers, 1999)

Anionski tenzidi imaju najveći udio u svjetskoj proizvodnji tenzida (Slika 2). Danas se u Europi upotrebljava 4 250 000 tona detergenata i 1 190 000 tona omekšivača godišnje (Rezić, 2007). Mnoge od uobičajenih površinski aktivnih tvari imaju izrazito toksično i štetno djelovanje na okoliš i ljudsko zdravlje i stoga su zakoni kojima se kontroliraju njihove koncentracije u

otpadnim vodama doista strogi. U Hrvatskoj je na snazi Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti i sigurnosti deterdženata (NN 77/2007) i Pravilnik o deterdžentima (NN1/2011) kojima se regulira dopuštena koncentracija za površinski aktivne tvari u otpadnim vodama od 0,05 do 0,10 mg/L⁻¹ (Rezić, 2007).

2.2 Alge u testovima toksičnosti

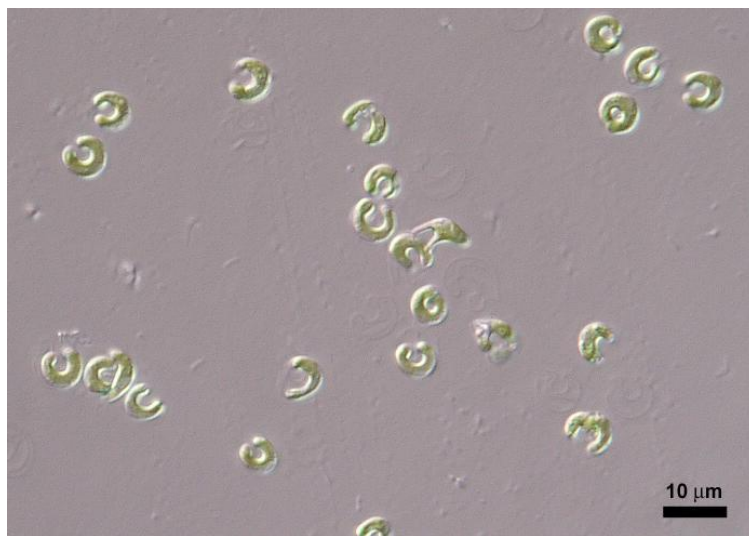
Slatkovodne planktonske alge koriste se u laboratorijskim testovima toksičnosti mnogo češće od drugih vrsta vodenih biljaka (Klaine i Lewis, 1994). Općenito se može reći da su testovi s algama vrlo osjetljivi, relativno brzi i jeftini pa se danas sve više koriste u različitim vrstama istraživanja i studijama utjecaja na okoliš (Walsh 1988). Većina je tih testova razvijana, provjeravana i usklađivana u brojnim laboratorijima te normirana u međunarodnim organizacijama kao što su OECD (engl. *Organisation for Economic Cooperation and Development*), ISO (engl. *International Standards Organization*), EEC (engl. *European Economic Community*) i ASTM (engl. *American Society for Testing and Materials*). Nepoželjni učinci na vodene ekosustavime i biocenoze, kao što su inhibicija fotosinteze i izmjene plinova zbog ispuštanja tenzida u prirodne vodotokove, potaknula je razvoj bioloških testova toksičnosti. Takvi testovi se koriste za procjenu mogućih štetnih učinaka kemijskih tvari i pripravaka na različite indikatorske organizme, među kojima su i planktonske alge (Pavić i sur., 2001).

Prema dostupnoj literaturi, vrsta koja se najčešće koristi u laboratorijskim istraživanjima i biotestovima je zelena alga *Pseudokirchneriella subcapitata* (starog naziva *Selenastrum capricornutum*), ali se još koriste i druge zelene alge (npr. *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus quadricauda* i *Scenedesmus subspicatus*), alge razreda Chrysophyceae (npr. *Synura petersenii*) i pojedine vrste cijanobakterija (npr. *Anabena flos-aquae*, *Microcystis aeruginosa*) (Klaine i Lewis 1994, Villarejo i sur. 1995).

Zelene alge obuhvaćaju mikroskopski malene, jednostanične ili višestanične organizme, nerazgranjenih ili razgranjenih talusa, ali i alge složenijih talusa koje morfološkom građom donekle podsjećaju na biljke (Van den Hoek i sur., 1995). Većina zelenih alga (90%) živi planktonski ili u sastavu bentosa u slatkovodnim ekosustavima (Madgefrau i Ehrendorfer 1988).

2.2.1 Zelena mikroalga *Pseudokirchneriella subcapitata* (Korshikov) Hindák

Vrsta *Pseudokirchneriella subcapitata* pripada skupini zelenih alga (Chlorophyta), razredu Chlorophyceae, redu Sphaeropleales te porodici Selenastraceae, a prema najnovijoj taksonomskoj klasifikaciji dobila je ime *Raphidocelis subcapitata* (Korshikov) Nygaard, Komárek, J.Kristiansen & O.M.Skulberg (Guiry, 2017). *P. subcapitata* je jednostanična zelena alga koja je sastavni dio fitoplanktona kopnenih voda. Stanice imaju oblik polumjeseca, nemaju bičeva (Slika 3) i često dolaze u kolonijama od 4 do 16 stanica. Svaka stanica ima po jedan dugi kloroplast i pireloid, a kao pričuvni polisaharid stvara škrob. Razmnožava se nespolno, autosporama (Madgefrau i Ehrendorfer 1988).



Slika 3. *Pseudokirchneriella subcapitata* – stanice u kulturi (Web 2)

2.3 Testovi inhibicije rasta

U Hrvatskoj je u primjeni norma HRN EN ISO 8692:2012 Kvaliteta vode – Ispitivanje inhibicije slatkovodnih algi s jednostaničnim zelenim algama (ISO 8692:2012; EN ISO 8692:2012) u kojoj je opisan postupak ispitivanja toksičnosti različitih tvari za slatkovodne alge, uključujući tenzide.

2.3.1 Konvencionalni test inhibicije rasta na slatkovodnim algama

Nekoliko generacija alga se uzgaja u hranjivoj podlozi pogodnoj za intenzivan rast. U eksponencijalnoj fazi rasta dodaju se različite koncentracije ispitivane tvari tenzida i tijekom 72 sata se prati inhibicija alga u odnosu na kontrolni pokus (bez dodatka ispitivane tvari) (Pavić, 2001).

Tijekom 72 sata kulture alga se inkubiraju pri $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ uz stalno osvjetljenje i stalnu trešnju na rotacijskoj tresilici kako bi se stanice održale u suspenziji te se osigurala izmjena plinova. Rast alga prati se svaka 24 sata u svim tikvicama (uključujući i kontrolne) brojanjem stanica pomoću svjetlosnog mikroskopa i komorice za brojanje.

Udio inhibicije rasta algi izračunava se na tri načina:

- a) preko integrala biomase – za svako istraživano razrjeđenje uzorka izračuna se srednja vrijednost integrala biomase kao površina ispod krivulje rasta (\mathbf{A}), a udio inhibicije rasta alga (\mathbf{I}_{Ai}) računa se prema formuli:

$$I_{Ai} = \frac{A_c - A_i}{A_c} \cdot 100$$

gdje je \mathbf{A}_i srednja vrijednost integrala biomase za istraživanu koncentraciju \mathbf{i} , a \mathbf{A}_c srednja vrijednost integrala biomase za kontrolu.

- b) preko omjera rasta tako što se srednja vrijednost omjera rasta, μ , izračuna za svaku istraživanu koncentraciju te se prema dobivenim rezultatima izračuna udio inhibicije rasta alga ($\mathbf{I}_{\mu i}$) prema formuli:

$$I_{\mu i} = \frac{\mu_c - \mu_i}{\mu_c} \cdot 100$$

gdje je μ_i srednja vrijednost omjera rasta za istraživanu koncentraciju \mathbf{i} , a μ_c srednja vrijednost omjera rasta za kontrolu.

- c) indirektno, spektrometrijskom metodom (UV/VIS spektrofotometrom); inhibicija rasta izračuna se za svaku istraživanu koncentraciju prema formuli:

$$I = \frac{B_c - B_n}{B_c - B_0} \cdot 100$$

gdje je B_0 biomasa kontrole na početku testa, B_c biomasa kontrole na kraju testa, a B_n biomasa u test koncentraciji na kraju testa.

Vrijednosti postotka inhibicije grafički se prikazuju na logaritamskom – probit papiru, a iz dobivenih pravaca očituju se vrijednosti EC_{50} (ispitivana koncentracija koja uzrokuje 50%-tnu inhibiciju rasta algi).

2.3.2 Miniaturizirani test inhibicije rasta na slatkovodnim algama

Za tu svrhu koristi se metoda miniaturiziranog testa prema Lukavskom (Lukavsky, 1994). Određivanje gustoće stanica određuje se brojanjem stanica u Burker-Turkovoju komorici pod svjetlosnim mikroskopom. Pokus se izvodi u polistirenskim mikropločicama s jažicama u koje se stavlja suspenzija alga na inkubaciju pod određenim uvjetima. Rast alga prati se mjerenjem optičke gustoće tijekom 72 sata. Srednji specifični prirast (μ) tijekom eksponencijalnog rasta dobiva se iz formule prema HRN EN ISO 8692 (2012).

$$\mu = \frac{\ln\left(\frac{B_n}{B_0}\right)}{(t_n - t_0)} \cdot 100$$

2.4 Istraživanje toksičnog utjecaja tenzida na alge

Toksični utjecaj tenzida na vodene biocenoze istraživan je tijekom posljednjih 30 godina i rezultati su objavljeni u mnogim znanstvenim radovima (Marchetti, 1965; Abel, 1974; Gledhill, 1974, A.D.Little Co., 1977; Margaritis i Creese, 1979; Koskova i Kozlovskava, 1979; Sivak i sur., 1982; Gilbert i Pettigrew, 1984; Kimerle, 1989; Lewis, 1990).

Ukupna količina tenzida, uključujući sapune, koja je proizvedena u Zapadnoj Europi u 2013. godini bila je 2.98 miliona tona (CESIO 2014).

2.4.1 Utjecaj anionskih tenzida

Anionski tenzid koji se najčešće koristi u testovima toksičnosti alga je linearni alkilbensulfonat (LAS). Ovaj tenzid se koristi u raznim proizvodima za čišćenje uključujući tekuće i granulirane deterdžente. EC_{50} vrijednost (96 h) za LAS je bila u rasponu od 1,4 do 116

mg/l, a EC₅₀ vrijednost (72 h) kretala se u rasponu 10 - 100 mg/l za ispitivane slatkovodne alge. Zelena alga, *S. capricornutum*, bila je najmanje osjetljiva na utjecaj tog tenzida (Lewis, 1990). Toksičnost anionskog tenzida SDS i neionskog tenzida Tween 85 ispitana je na tri različite vrste vodenih organizama (vodenbuha *Daphnia magna*, luminiscentna bakterija *Photobacterium phosphoreum* i alga *Scenedesmus quadricauda*). Rezultati su pokazali da je toksičnost anionskih tenzida za algu *S. quadricauda* mnogo veća u odnosu na neionske tenzide (Evsyunina i sur., 2016). Mnogi drugi objavljeni radovi također su potvrdili toksičnost anionskih i neionskih tenzida (Ostroumov, 2001).

Utjecaj šest anionskih tenzida (natrijevog lauriletersulfata, natrijevog laurilmiristiletersulfata, amonijevog laurilsulfata, trietanolaminlaurilsulfata, dinatrijevog lauriletersulfosuksinata, te kondenzata masnih kiselina kokosa i proteina) ispitan je na dvije vrste zelenih alga *S. capricornutum* i *Scenedesmus subspicatus*. Pri tome je korištena metoda konvencionalnog testa na te je određena 50%-tna inhibicija rasta tijekom 72 sata. Za vrstu *S. subspicatus* EC₅₀ vrijednosti su se kretale od 0,35-0,70 mg/l, a za vrstu *S. capricornutum* od 3,1-3,7 mg/l (Pavić i sur., 2005). Utjecaj tenzida SDBS (natrijevog dodecil benzen sulfonata) ispitan je kod vrste *Dunaliella bardawil* konvencionalnim testom tijekom 10 dana. EC₅₀ vrijednost iznosila je 2 044 mg/L (Xio-Ying i Jian Guo Jiang, 2012).

2.4.2 Utjecaj kationskih tenzida

Permanentno nabijeni kvarterni amonijevi spojevi (QAC), poput soli benzalkonij i cetrimoniuma, koriste se kao antimikrobni i dezinficirajući agensi (Ying, 2006).

Akutna toksičnost kationskog tenzida (C12-benzalkonij) ispitivana je u različitim testovima toksičnosti, uključujući i test toksičnosti na zelenu algu *C. vulgaris*. Toksičnost je određena prema inhibiciji fotosustava II pomoću minijaturiziranog testa (Yi Chen i sur., 2014).

Ispitivana je sposobnost zelenih alga (*C. vulgaris*) za apsorpciju NH₄⁺ iona i ukupnog fosfora uslijed djelovanja cetiltrimetil amonij bromida (CTAB), predstavnika kvarternih amonijevih spojeva. Kada je koncentracija CTAB-a bila povećana od 0 do 0,6 mg/l, učinkovitost primanja NH₄⁺ i ukupnog fosfora smanjila se sa 88% na 18%. Također, odgovor stanice na takav stres bilo je i smanjenje aktivnosti fotosinteze. Ispitivanje je provedeno konvencionalnim testom. Rezultati upućuju da su kationski tenzidi više toksični na alge od anionskih i neionskih tenzida. Tako npr. 150 mg/l neionskog tenzida Triton-X 100 izaziva 23%-tnu inhibiciju rasta alge *C. vulgaris* dok je pri puno nižoj koncentraciji (0,1 mg/l) kationskog tenzida CTAB rast alge bio jednako inhibiran (23%) (Liang, 2013).

Utjecaj tenzida CTAC (cetil trimetil amonijklorid) na algu *Dunaliella bardawil* ispitivan je konvencionalnim testom tijekom 10 dana. EC₅₀ vrijednost iznosila je 2,8 mg/L (Qv i Jiang, 2013).

2.4.3 Utjecaj neionskih tenzida na alge

Toksičnost različitih neionskih tenzida za vrstu *S. capricornutum* kreće se u širokom rasponu (EC₅₀ 72h, 0,21-50 mg/l) (Anastacio i sur., 2000). Utjecaj neionskog tenzida (decilpoliglikozid) ispitan je na zelene alge *Selenastrum capricornutum* i *Scenedesmus subspicatus*. Pri tome je korištena metoda konvencionalnog testa te je utvrđena 50%-tna inhibicija rasta alga tijekom 72 sata. Za vrstu *S. subspicatus* utvrđena je EC₅₀ vrijednost od 0,32 mg/l, a za vrstu *S. capricornutum* 2,7 mg/l (Pavić, 2005).

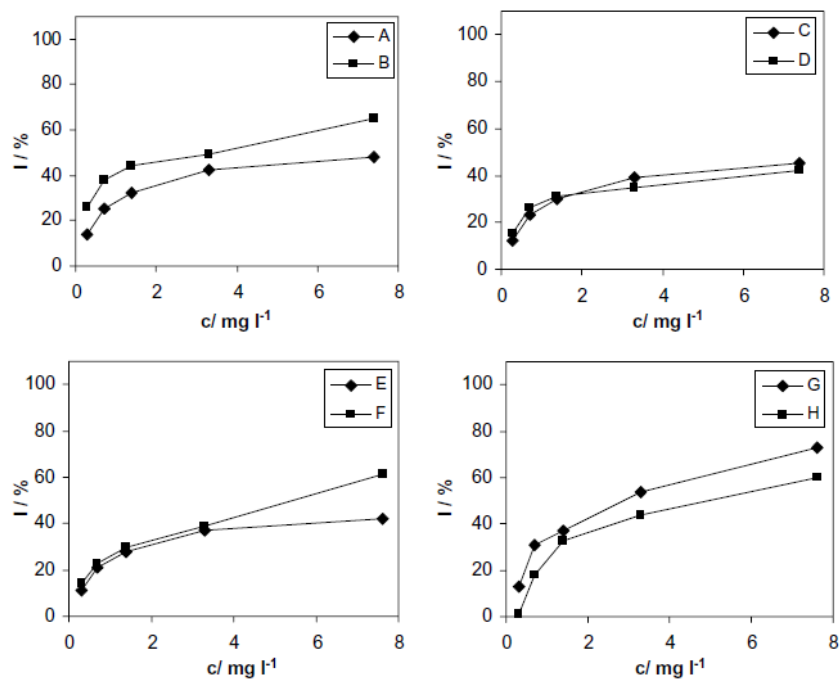
Ispitana je također toksičnost tenzida dietilenglikol monoheksadeciletera (C16E2) na vrstu *Chlorella fusca*. Rezultati su pokazali da je koncentracija od 10 µM navedenog tenzida smanjila aktivnost respiracije za oko 50% od početne vrijednosti tijekom 30 minuta (Rieß i Grimme, 1993).

Konvencionalnom metodom ispitan je i toksični utjecaj tri neionska tenzida AE (EO:13), Emulgen 910 i OWA 1570 na algu *Selenastrum capricornutum*. EC₅₀ vrijednosti kretale su se od 8 mg/l za tenzid OWA 1570, 10 mg/l za tenzid AE (EO:13) i 20 mg/l za tenzid Emulgen 910 (Yamane i sur., 1984).

Metodom minijaturiziranog testa tijekom 72 sata je ispitan toksični utjecaj 3 vrste neionskih tenzida: glycereth-2 coconut (PGE-OE₂), glycereth-6 coconut (PGE-OE₆), glycereth-17 coconut (PGE-OE₁₇) na algu *Pseudokirchneriella subcapitata*. EC₅₀ vrijednosti za tenzid PGE-OE₂ iznosila je 31 mg/l, za tenzid (PGE-OE₆) je 83 mg/l, a za PGE-OE₁₇ je iznosila 75 mg/l (Rios i sur., 2017).

Uz ispitivanje pojedinačnih spojeva tenzida, u nekim su istraživanjima provedena ispitivanja šampona koji su sadržavali različite tenzide. Slatkovodna alga *S. capricornutum* pokazala se manje osjetljivom na šampone koji su sadržavali kombinaciju anionskih i neionskih tenzida u odnosu na svaki tenzid pojedinačno (Slika 4.). EC₅₀ vrijednosti su se kretale od 2,1-8,5 mg/l (Pavić, 2005).

Primjer krivulje inhibicije rasta zelene alge *Pseudokirchneriella subcapitata* pod utjecajem pojedinih tenzida (A - natrij lauriletersulfat, B - natrij laurilmiristiletersulfat, C – amonij laurilsulfat, D – trietanolaminlaurilsulfat, E – dinatrij lauriletersulfosukcinat, F – kokosova masna kiselina kondenzat, G – decil poliglikozid, H – alkilamidopropilbetain)



Slika 4. Krivulja inhibicije rasta zelene alge *Pseudokirchneriella subcapitata* (Pavić, 2005)

3 ZAKLJUČAK

Tenzidi su površinski aktivne tvari koje se danas nalaze u mnoštvu proizvoda namijenjenih industrijskoj primjeni i domaćinstvu. Široka i učestala primjena tenzida rezultirala je i većim koncentracijama ovih spojeva u prirodnim vodotocima u koje dospijevaju putem otpadnih voda. Neželjeni učinci tenzida na vodene ekosustave potaknuli su razvoj bioloških testova za procjenu toksičnog učinka. Posebna važnost pridaje se algama kao testnim organizmima zbog velikog značaja u hranidbenim lancima vodenih ekosustava. U provedenim istraživanjima korištene su različite eksperimentale varijable, kao što su različite vrste tenzida i alga te su se dobiveni rezultati znatno razlikovali. Uzrok tih razlika je nedostatak precizne analitičke metode. Rezultati pokazuju da je toksičnost komercijalnih tenzida manja kada se određuje u zajednici alga u prirodnim uvjetima, u usporedbi s testovima provedenim u laboratorijskim uvjetima. Uspoređujući toksičan učinak pojedinih vrsta tenzida možemo zaključiti da kationski tenzidi imaju najsnažniji toksični utjecaj na alge.

U novije su vrijeme sve više u uporabi biorazgradljivi tenzidi zbog sve jačeg razvoja svijesti o važnosti zaštite okoliša.

4 LITERATURA

Anastacio P.M., Frias A. F., Marques J.C. 2000. Impact of crayfish densities on wet seeded rice and the inefficiency of a non-ionic surfactant as an ecotechnological solution. *Ecol Eng* 15: 17-25.

CESIO 2014. CESIO news. European Committee of Organic Surfactants and their Intermediates. Issue 15. september 2014.

Chen Y., Geurts M., Sascha B.S., Kramer N. I., Joop L.M.H., Droge S.T.J. 2014. Acute Toxicity of the cationic surfactant C12-benzalkonium in different bioassays: How test design affects bioavailability and effect concentrations. *Environ Toxicol Chem* 33: 606-615.

Evsyunina E.V., Taran D.O., Stom D. I., Saksonov M.N., Balayan A.E., Kirillova M.A., Esimbekova E.N., Kratasyuk V.A. 2016. Comparative Assessment of Toxic Effects of Surfactants Using Biotesting Methods. *Inland Water Biol* 9: 196-199.

Guiry W u Guiry, MD & Guiry GM. 2017. AlgaeBase. World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway. <http://www.algaebase.org>; Pristupljeno 26. rujna 2017.

Klaine, S.J., Lewis, M.A. 1994. Algal and plant toxicity testing. U: D.J. Hoffman, B.A.Rattner, G.A.Burton, J. Cairns i sur., *Hanbook of Ecotoxicology*. Lewis Publ., Boca Raton, Florida.

Lewis, M.A., Hamm, B.G. 1986. Environmental modification of the photosynthetic response of lake plankton to surfactants with signiticance to a laboratory-field comparison. *Water Res* 12: 1575-1582.

Lewis M. A. 1990. Chronic Toxicities of Surfactants and Detergent Builders to Algae: A review and Risk Assessment. *Ecotoxicol Environ Saf* 20: 123-140.

Liang Z., Ge F., Zeng H., Xu Y., Peng F., Wong M. 2013. Influence of cetyltrimethyl ammonium bromide on nutrient uptake and cell responses of *Chlorella vulgaris*, *Aquat Toxicol* 138-139: 81-87.

Lukavsky, J. 1994. Miniaturized algal growth bioassay. U: G.aubrecht, G. Dickand, C. Prentice (ur) *Monitoring of Ecological Change in Wetlands of Middle Europe*. Staphia 31, 151-156. Slimbridge, UK.

Myers D. 1999. *Surfaces, Interfaces and Colloides, Principles and Applications*, 2nd Edition, Wiley – VCH, New York.

Madgefrau K., Ehrendorfer F. 1988. *Botanika: Sistematika, evolucija i geobotanika*. Školska knjiga, Zagreb.

Ostroumov, S.A., *Biologicheskie efekty pri vozdeistvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na organizm (Biological Effects of Surfactants on the Organism)*, Moscow: MAKS-Press, 2001.

Pavić Ž., Hršak D., Begonja Kolar A. 2001. Toksičnost tenzida na planktonske alge *Selenastrum capricornutum* i *Phaeodactylum tricornutum*. *Kemija u industriji* 5: 477-483.

Pavić Ž., Vidakovič-Cifrek Ž., Puntarić D. 2005. Toxicity of surfactants to green microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* and *Scenedesmus subspicatus* and to marine diatoms *Phaeodactylum tricornutum* and *Skeletonema costatum*. *Chemosphere* 61: 1061-1068.

Pavić Ž., 2003. *Biološki testovi u praćenju zagađenja vodenog ekosustava*, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb.

Pravilnik o deterdžentima (NN1/2011)

Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti i sigurnosti deterdženata (NN 77/2007)

Qv X.Y., Jiang J. G., 2013, Toxicity evaluation of two typical surfactants to *Dunaliella bardawill* an environmentally tolerant alga. *Environ Toxicol Chem* 32: 426-433.

Rezić I., Pušić T., Bokić Lj. 2007. *Kemija u industriji* 56, Zagreb, str. 557.

Rieß M.H., Grimme L.H. 1993. Studies on surfactant toxicity to the freshwater alga *Chlorella fusca*: a common mode of action. *Sci Total Environ* 134: 551-558.

R.J. Farn, *Chemistry and technology of surfactants*, Blackwell publishing, Oxford, 2006.

Rios F., Fernandez-Arteaga A., Lechuga M., Fernandez-Serrano M. 2017. Ecotoxicological characterization of polyoxyethylene glycerol ester non-ionic surfactants and their mixtures with anionic and non-ionic surfactants. *Environ Sci Pollut Res* 24: 10121-10130.

Van den Hoek C., Mann D.G., Jahn H.M. 1995. *Algae: An Introduction to Phycology*. Cambridge Univ Press, Cambridge, UK.

Villarejo, A., Orus, M.I., Martinez, F. 1995. Coordination of photosynthetic and respiratory metabolism in *Chlorella vulgaris* UAM 101 in the light. *Physiol Plant* 94, 680-686.

Walsh G. E. 1988. Principles of toxicity testing with marine unicellular algae. *Environ Toxicol Chem* 7, 979-987.

Yamane A.N., Okada M., Sudo R. 1984. The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents. *Water Res* 18: 1101-1105.

Ying G-G. 2006. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environ Int* 32:417-431.

Web izvori:

1. <https://www.scribd.com/doc/309807031/Povr%C5%A1inski-aktivne-tvari-tenzidi-docx>
2. <http://ccala.butbn.cas.cz/en/raphidocelis-subcapitata-korshikov-nygaard-et-al>