Površinski aktivne tvari kao onečišćivala okoliša

Remetović, Magdalena

Undergraduate thesis / Završni rad

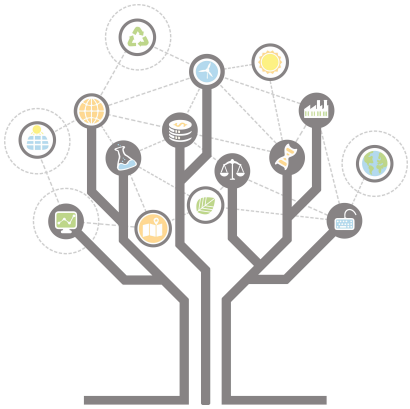
2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:864466

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

MAGDALENA REMETOVIĆ

POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI KAO ONEČIŠĆIVALA OKOLIŠA

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2020.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva za
_____u _____ sati.

Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred ispitnim povjerenstvom u Varaždinu.

Varaždin, _____.

Predsjednik ispitnog
povjerenstva:
Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

Članovi povjerenstva

1) Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač _____
2) Izv.prof.dr.sc. Anita Ptiček Siročić _____
3) Izv.prof.dr.sc. Ivan Kovač _____

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI KAO ONEČIŠĆIVALA OKOLIŠA

KANDIDAT:

Magdalena Remetović

MENTOR:

izv.prof. dr. sc. Nikola Sakač

VARAŽDIN, 2020.

Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet

ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnica: MAGDALENA REMETOVIĆ

Matični broj: 2762 - 2016./2017.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI KAO ONEČIŠĆIVALA OKOLIŠA

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Općenito
3. Primjena
4. Tržište
5. Negativni utjecaj površinski aktivnih tvari na okoliš i organizme
6. Metode određivanja
7. Metode tretiranja
8. Zaključak
9. Popis literature

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 10.03.2020. Rok predaje: 03.07.2020.

Mentor:

Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač

REPUBLIKA HRVATSKA - GEOTEHNIČKI FAKULTET - VARAŽDIN - SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI KAO ONEČIŠĆIVALA OKOLIŠA

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv.prof.dr.sc. Nikole Sakača**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 30. 6. 2020

Magdalena Remetović

Remetović

(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI KAO ONEČIŠĆIVALA OKOLIŠA

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 30. 6. 2020.

Nikola Sakač

(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Površinski aktivne tvari su organski spojevi koji se dijele na anionske, kationske, neionske i amfoterne. Primjenjuju se kao sastojci mnogih proizvoda za higijenu i dezinfekciju u kućanstvu i industriji. Djeluju biocidno, kao dezinficijensi, emulgatori i sredstva koja se pjene i odmašćuju. Imaju široku upotrebu zbog čega se u svijetu proizvodi velika količina ovih spojeva, a njihova potrošnja svake godine sve više raste. Njihov negativni utjecaj zabilježen je u svim sastavnicama okoliša kao i u živim organizmima. Lako se akumuliraju u sediment, tlo, na biljke i organizme, uzrokuju pjenjenje, smanjuju površinsku napetost i sprečavaju izmjenu kisika. Na biološkoj razini djeluju nepovoljno na mikroorganizme, životinje i biljke. Muljem i tekućinama dospijevaju u tla, a još nepoznatim putem u atmosferu. Zbog toga je potrebno pratiti i kontrolirati površinski aktivne tvari u okolišu. Danas se koristi nekoliko analitičkih metoda kojima se uspješno određuje prisutnost površinski aktivnih tvari u vodi. Tehnike su uglavnom bazirane na vizualnoj detekciji uz ekstrakciju i stvaranje obojanog ionskog para te elektrokemijskoj detekciji uz primjenu ionsko selektivnih elektroda za surfaktante baziranih na ionskom paru u tekućoj membrani. Tretiranjem površinski aktivnih tvari kroz fizikalno-kemijske i biološke procese razgradnje u sustavima za obradu otpadnih voda uspješno se uklanjaju iz okoliša.

Ključne riječi: površinski aktivne tvari, onečišćujuće tvari, okoliš

ABSTRACT

Surface active agents are organic compounds that can be divided into anionic, cationic, non-ionic and amphoteric. They are used as ingredients in many hygiene and disinfection products in households and industry. They act as biocides, disinfectants, emulsifiers, foaming and degreasing agents. These compounds are produced in large quantities and their consumption increases every year as a consequence of their extensive use. The negative impact of surface active agents has been recorded in all the components of the environment as well as in living organisms. They accumulate easily in sediment, soil, plants, and organisms and they cause foaming, reduce surface tension and prevent oxygen exchange. At a biological level, they have an adverse effect on microorganisms, animals, and plants. They reach soil from sludge and liquid and how they get into the atmosphere is still unknown. Therefore, it is necessary to monitor and control surfactants in the environment. Nowadays, several analytical methods are used to successfully determined their presence in water. The techniques are based on a visual detection with organic extraction and formation of a coloured ion pair and electrochemical detection includes ion-selective electrodes for surfactants based on an ion pair in a liquid membrane. Surface active agents are successfully removed from the environment through physio-chemical and biological decomposition processes in wastewater treatment systems.

Key words: surface active agents, pollutants, environment

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆENITO 2
2.1. Površinski aktivne tvari 2
2.2. Svojstva 4
2.3. Vrste 6
2.3.1. Anionski tenzidi 6
2.3.2. Kationski tenzidi 6
2.3.3. Neionski tenzidi 6
2.3.4. Amfoterni tenzidi 7
3. PRIMJENA 8
4. TRŽIŠTE 11
5. NEGATIVNI UTJECAJ POVRŠINSKI AKTIVNIH TVARI NA OKOLIŠ I ORGANIZME 14
5.1. Utjecaj na vodeni sustav 14
5.2. Utjecaj na vodene organizme 15
5.3. Utjecaj na tlo i biljke 16
5.4. Utjecaj na atmosferu 17
5.5. Utjecaj na čovjeka 17
6. METODE ODREĐIVANJA 19
6.1. Vizualne titracije 19
6.2. Potenciometrijske metode 20
6.3. Spektrofotometrijske metode 21
7. METODE TRETIRANJA 23
7.1. Fizikalno-kemijske metode 23
7.2. Biološka obrada 23
8. ZAKLJUČAK 25
9. POPIS LITERATURE 26
POPIS SLIKA 29
POPIS KRATICA 29

1. UVOD

Površinski aktivne tvari, surfaktanti ili tenzidi su spojevi karakteristične strukture i svojstava. Izgrađeni su od polarne glave i nepolarnog repa sa svojstvima samoudruživanja i adsorpcije zbog čega smanjuju površinsku napetost, vežu se na nečistoće, stvaraju pjenu, služe kao emulgatori, itd. Zbog povećane upotrebe u industriji i domaćinstvu u okoliš dospijeva sve veća količina površinski aktivnih tvari izazivajući onečišćenja u okolišu. Sastavni su dio velikog broja proizvoda koji se koristi u svakodnevnoj i profesionalnoj upotrebi, kao što su deterdženti, sapuni, kozmetika, pesticidi, boje, lijekovi i drugi proizvodi [5].

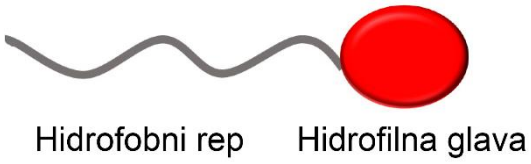
Nakon primjene uglavnom završavaju u otpadnim vodama industrija i kućanstva i ostaju postojane sve do dolaska u postrojenja za obradu otpadnih voda. Tamo se tretiraju fizikalno-kemijskom ili biološkom obradom. Često znaju završiti direktno u površinskim vodama ili tamo dospijevaju preko mulja [15]. Stoga je cilj ovog rada ukazati na štetno djelovanje površinski aktivnih tvari na okolišu, na žive organizme i njihova staništa te kako utječu na fizikalno-kemijske svojstva vode, tla i zraka. Najveći problem površinski aktivnih tvari je njihovo toksično djelovanje, akumulacija i utjecaj na rast mikroorganizama i algi, toksično djeluju na beskralježnjake, ribe, biljke i ostale organizme [18]. Neke vrste površinski aktivnih tvari djeluju razarajuće na stanice te mogu dovesti do hormonalnih poremećaja i akumulacije u tkiva pri čemu se mogu prenositi hranidbenim lancem [10,18]. Osim direktno vezanje na floru i faunu nepogodno djeluju na njihova staništa svojom akumulacijom na sediment, tlo i mulj te smanjenjem kvalitete voda zbog pjenjenja, smanjenja površine napetosti što rezultira slabijim prijenosom kisika [15,17].

2. OPĆENITO

2.1. Površinski aktivne tvari

Površinski aktivne tvari (engl. *surface active agent*), tenzidi (lat. *tendo, tendere* = napinjati, engl. *tension* = napetost) ili surfaktanti nazivi su za tvari koje smanjuju površinsku napetost tekućina. To su organski spojevi građeni od elemenata dušika, kisika, ugljika, vodika i drugih elemenata. Postoje prirodne i sintetske površinski aktivne tvari. Prirodni tenzidi su sastavni dio stanične membrane u životinja i biljaka, a sintetski su dobiveni industrijskim putem i primjenjuju se u praškastom obliku, kao vodene otopine i emulzije [1].

Građom se tenzidi dijele na hidrofilni dio (glava) i hidrofobni dio (rep) koje se još opisuju kao polarna „glava“ sastavljena od kisika i nepolarni „rep“ sastavljen od ugljikovih atoma (Slika 1.). Hidrofilni dio je pozitivno, negativno ili neutralno nabijena skupina koja teži ka vodi, a osim kisika može biti sastavljen od karboksilne skupine, sulfatne skupine ili kvaternih amonijevih iona, ovisno o vrsti tenzida [2]. Polarnost „glave“ čini ga sklonim polarnim otopinama, odnosno dipolnim kao što je voda, dok ga nepolarne tvari (lipidi) odbijaju zbog čega se naziva lipofoban dio. Sudjeluje u elektrostatskim interakcijama s okolnim molekulama u obliku vodikove veze, ionske veze i dipolarne interakcije [1].



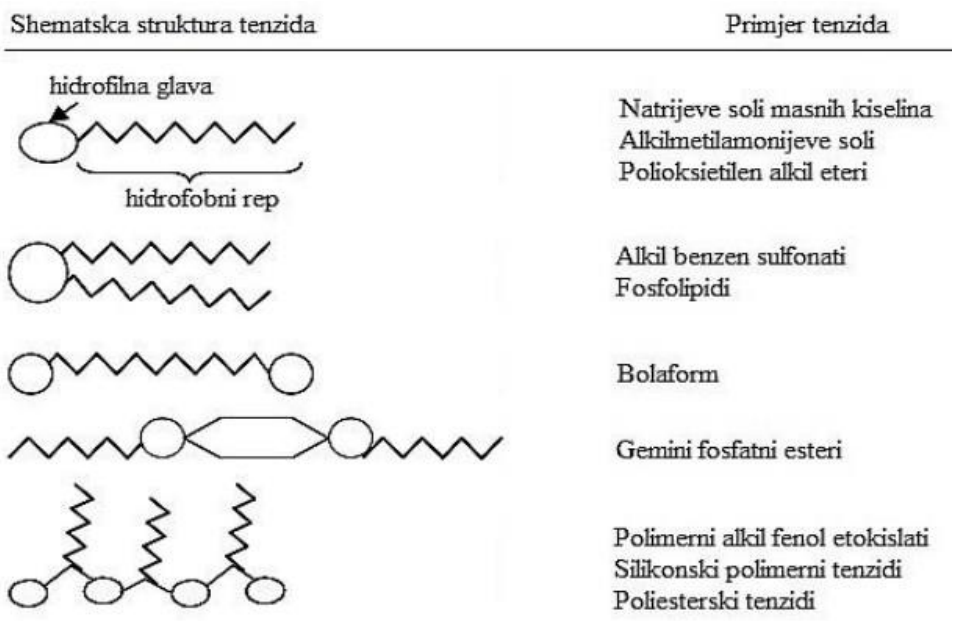
Slika 1. Struktura tenzida

Hidrofobni dio grade ugljikovi atomi tvoreći ugljikovodični lanac sa 8 do 20 atoma ugljika zbog čega su tenzidi alifatske molekule. Lanac prema razmještaju atoma može biti razgranat (cik-cak) ili ravan te o njemu ovise fizikalno-kemijska svojstva kao što su razgradnja, površinska aktivnost i topivost tenzida u polarnoj otopini. Kada lanac

sadrži manje od šest ugljikovih atoma smanjeno je djelovanje površinske napetosti, dok prisutnost više od 16 ugljikovih atoma ima za posljedicu manju topivost tenzida. Zato je optimalni broj atom ugljika od 8 do 16 [2]. Nepolarni „rep“ teži ka nepolarnim ili manje polarnim tvarima, što znači da se taj lipofilni dio orijentira prema takvim spojevima. Vezanje sa okolnim nepolarnim strukturama događa se uslijed djelovanja Londonovih/van der Waalsovih sila [1].

Površinski aktivne tvari otapaju se u polarnim i nepolarnim otapalima te na primjeru vode i ulja može jednostavno opisati odnosa polarnog i nepolarnog dijela s obzirom na sredinu u kojoj se tenzid nalazi. Ulje i voda su tekuće faze različite polarnosti u kojima tenzidi pokazuju težnju da se nakupljaju oko ulja svojim hidrofobnim dijelom, a isto tako hidrofilni dio se okreće prema polarnoj otopini (vodi). Tenzidi pokazuju isto svojstvo u tekuće-plinovitim fazama i tekuće-čvrstim fazama [2]. Prema tome, molekulske osobine tenzida utječu na makroskopska svojstva pjenjenja, kvašenja, emulgacije, adsorpcije, topljivosti, itd.

S obzirom na strukturu, molekule tenzida mogu imati jedan, dva ili više nepolarnih lanaca povezanih na jednu ili više hidrofilnih grupu (Slika 2). Lanci mogu biti razgranati, ravni, mogu varirati ovisno o dužini i broju ugljikovih atoma, hidrofobnosti i fleksibilnosti.

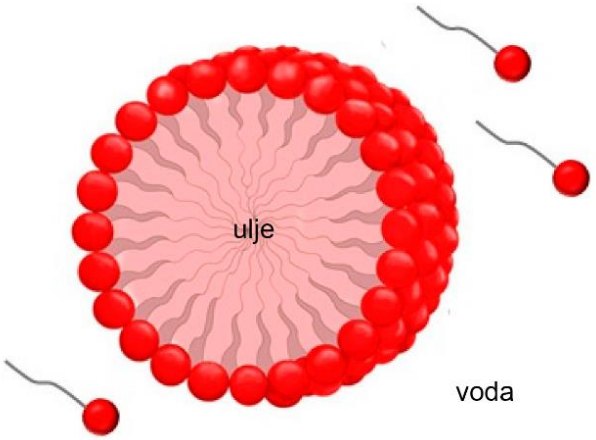


Slika 2. Primjeri različitih oblika tenzida

2.2. Svojstva

Površinski aktivne tvari imaju specifične karakteristike kao što je adsorpcija i molekulsko samoudruživanje. Adsorpcija (*eng. adsorption*) je pojava gdje na graničnoj površini između dviju faza (čvrsta i tekuća, tekuća i tekuća ili tekuća i plinovita faza) dolazi do nakuplja određene tvar u većoj koncentraciji nego što vlada u unutrašnjosti susjednih faza. To znači da molekule tenzida teže tome da se nakupljaju na granici dviju faza kao posljedica suprotnih polova [1]. Obično djeluju na granici ulja i vode ili vode i zraka.

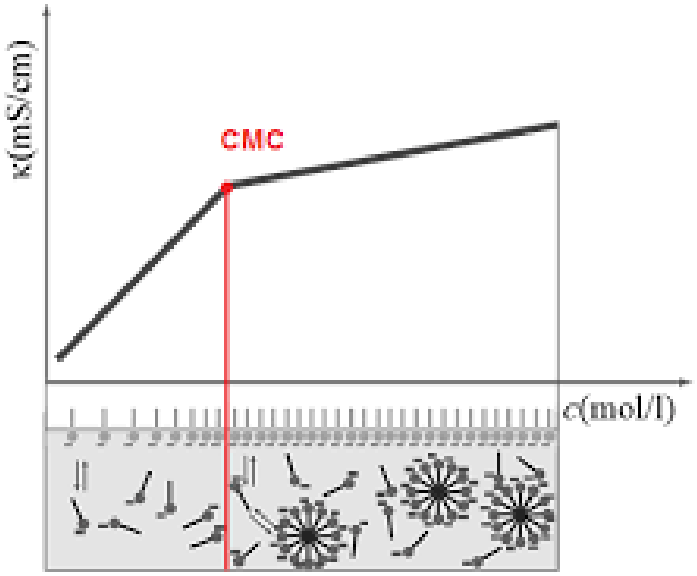
Molekulsko samoudruživanje (*eng. self-assembly*) je preslagivanje molekula tenzida u organizirane strukture. To je spontano i reverzibilno spajanje više molekulskih vrsta (molekula ili iona) radi formiranja većih i složenijih komponenata. Prema tome, ako dođe do zasićenja neke otopine površinski aktivnim tvarima, dolazi do spontanog formiranja micela, dvosloja ili tekućih kristala odnosno spontanog samoudruživanja (slika 3). Tada se hidrofilne glave okreću prema vodi, a hidrofobni repovi od vode.



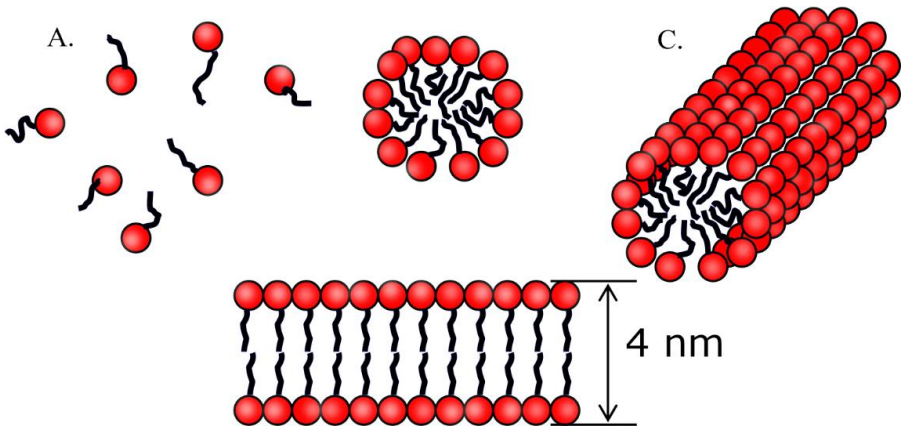
Slika 3. Primjer sferne micele

Ovisno o koncentraciji tenzida ostat će prisutni monomeri ili će se formirati micele. Ta ovisnost o koncentraciji zove se kritična micelarna koncentracija (*Critical Micelle Concentration* ,CMC). U području CMC-a micele se nalaze u termodinamičkoj ravnoteži s monomerima. Pri čemu dolazi do nagle promjene osmotskog tlaka, površinske napetosti, električne vodljivosti i raspršenja svjetlosti [3]. Na slici 4 nalazi se dijagram odnosa koncentracije monomera i micela. Ako je koncentracija tenzida manja od CMC, u otopini su monomeri dok povećanjem koncentracije i prelaskom CMC koncentracije,

dolazi do formiranja micela i njihov broj raste daljnjim povećanjem koncentracije površinski aktivnih tvari u otopini. Također, uočljivo je da će i nakon početnog stvaranja CMC stanja unutar otopine i dalje postojati određena koncentracija monomera koji se nisu udružili u micele. Temperatura je bitan parametar u formiranju micela te ona mora biti iznad Krafftove temperature. U jednoj miceli se nalazi desetina do nekoliko stotina molekula tenzida. Micele se mogu formirati u sferni oblik, cilindrični, heksagonalni te dvoslojni lamelarni oblik [1,4].



Slika 4. Odnos povećanja koncentracije monomera i nastajanja micela



Slika 5. Različiti oblici micelarnih molekula tenzida

2.3. Vrste

Površinski aktivne tvari dijele se prema ponašanju odnosno disocijaciji hidrofilnog dijela u otopinama. Postoje četiri skupine s obzirom na njihova elektromagnetska svojstva hidrofilne „glave“. Te četiri skupine su: anionske, kationske, neionske i amfoterne površinski aktivne tvari.

2.3.1. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi sadrže jednu ili više funkcionalnih skupina koje ioniziraju u vodi kao negativno nabijeni organski ioni. Funkcionalne skupine koje stvaraju negativni naboj su sulfanati, fosfatna, karboksilna (sapuni) ili sulfatna skupina [1]. Lako se raspršuju te su osjetljivi na tvrdoću vode zbog čega se u sredstva koja sadrže anionske tenzide dodaju tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij [21]. Primjer dvaju najpoznatijih tenzida su alkil-benzensulfonati (ABS) koji posjeduju razgranati alkilni lanac što čini tenzid teško razgradivim te linearni alkil-benzensulfonati (LAS) sa ravnim lancem koji se može brzo i lako razgraditi, a cijenom su najjeftiniji. Koriste se kao sastavni dio praškastih deterdženata za pranje rublja, proizvoda za osobnu higijenu, sredstava za čišćenje, u kozmetici i tekstilnoj industriji. Sapuni su najpoznatija sredstva koja sadrže anionske tenzide [5].

2.3.2. Kationski tenzidi

Kationski tenzidi također imaju jednu ili više funkcionalnih skupina koje ioniziraju u vodenoj otopini stvarajući pozitivno nabijene organske ione. Obično su kvaterni amonijevi spojevi što znači da se ova vrsta tenzida izvodi iz amonijaka kojem se vodikovi atomi mijenjaju za alkilnu skupinu. Polarni dio tenzida čini pozitivno nabijen atom dušika, fosfora, sumpora ili amidna skupina. Dobro podnose promjenu pH vrijednosti. Nedostatak im je da ostaju toksični čak pri malim koncentracijama [1]. Kationski tenzidi imaju poboljšavaju svojstva anionskih tenzida u formulacijama proizvoda. Spajanjem anionskih i kationskih tenzida nastaje neutralni naboj među njima. U takvom obliku se nalaze u antibakterijskim sredstvima, kozmetičkim proizvodima, proizvodi za kosu, omekšivačima, u industrijama vađenja nafte, u sustavima grijanja i hlađenja [5].

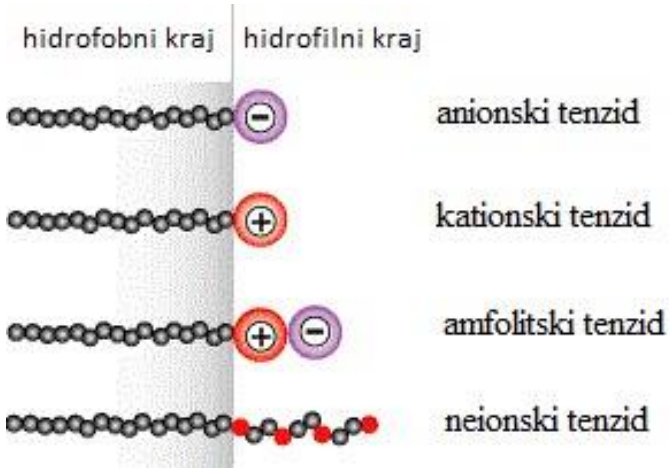
2.3.3. Neionski tenzidi

Neionski tenzidi su tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini. Karakteristika ovih tenzida je da hidrofilna glava može biti različitih duljina. Njihova topivost posljedica je jakog afiniteta funkcionalnih grupa strukture prema vodi, biorazgradivi su, blago djeluju na kožu i imaju dobru moć punjena. Djelotvornost im je najveća u tvrdoj vodi, kiselim otopinama i u prisutnosti metalnih iona [2]. Najpoznatiji su alkilfenol etoksilat (APE), alkoholni etoksilkat (AE) i etoksilat masne kiseline (FAE). Koriste se u tekstilnoj, metalnoj industriji, industriji celuloze i papira, kao stabilizatori pjene, u sredstvima za čišćenje itd.

2.3.4. Amfoterni tenzidi

Amfoterni tenzidi se ponašaju kao anionski ili kationski tenzidi ovisno o pH vrijednostima otopine u kojoj se nalaze. Riječ amfoteran označava svojstvo da se tvari ponašaju kao kationi ili anioni. Pri niskim pH vrijednostima amfoterni tenzidi prelaze u kationski oblik, dok u lužnatim otopinama prelaze u anionski oblik. Pri neutralnom pH ostaju amfoterni tenzidi. Postoje i tenzidi koji ne mijenjaju svoj naboj. Neovisno o pH vrijednosti zadržavaju *zwitterionsku* strukturu koja sadrži jednak broj pozitivnih i negativnih naboja u molekuli. Isto tako dodaju se neionskim i anionskim tenzidima radi utjecaja na njihovu topljivost, viskoznost, pjenjenje ili stvaranje micela [2]. Primjenjuju se u šamponima, sredstvima za čišćenje, kao baktericidna sredstva. Primjer takvog tenzida je betain koji se nalazi u biljkama i životinjama [6].

Sve četiri navedene vrste tenzida analitički se može odrediti jednom ili više metoda. Općenito se za određivanje prisutnosti tenzida koriste volumetrijske metode (titracija), spektrofotometrijske metode, kromatografske metode (tekuća kromatografija) i druge.



Slika 6. Vrste tenzida obzirom na naboj

3. PRIMJENA

Površinski aktivne tvari imaju široku upotrebu u domaćinstvu i mnogobrojnim industrijama, sastojci su sredstava za pranje i čišćenje, emulgiranje, dispergiranje, koaguliranje, pjenjenje i drugo. Formulacije proizvoda obično sadrže više vrsta tenzida jer svaka vrsta ima specifična svojstva koja utječu na kvalitetu i vrstu primjene sredstva. Svojstva koja imaju tenzidi vezana su uglavnom za fiksiranje na nečistoće, na omekšavanje vode, dezinfekcijsko djelovanje, emulgiranje i pjenjenje.

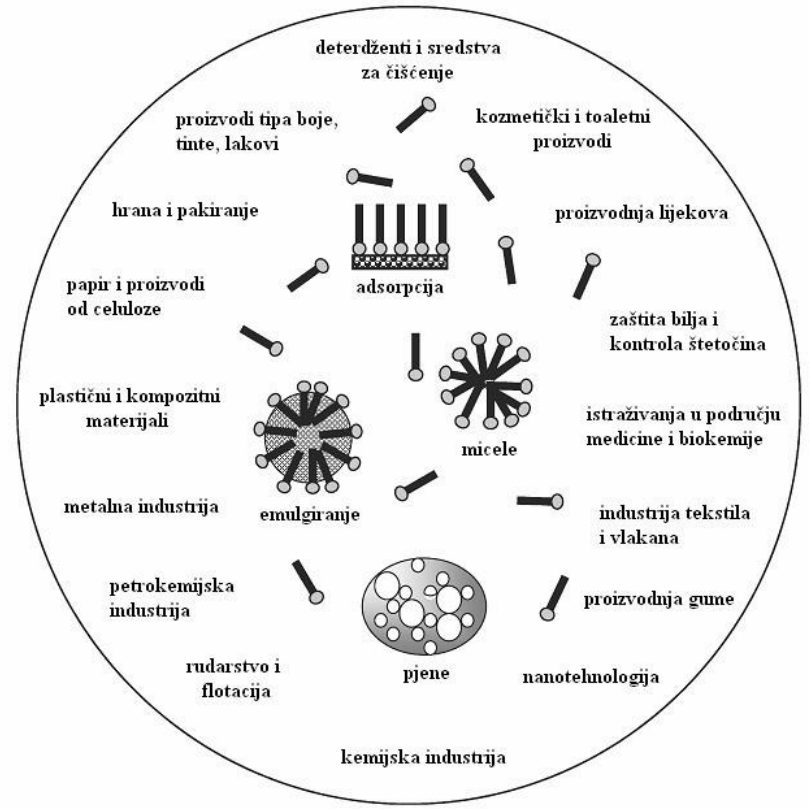
Potrošnja površinski aktivnih tvari u svijetu je velika i mjeri se u milijunama tona godišnje. Površinski aktivne tvari koriste se za pranje, čišćenje, dezinfekciju i pjenjenje u mnogim industrijskim granama:

- kemijska industrija,
- tekstilna industrija,
- prehrambena industrija,
- naftna industrija,
- industrija papira,
- industrija agrokemikalija,
- farmaceutska industrija,
- kozmetička industrija i druge.

Tekstilna industrija svake godine koristi sve više tenzida u obradi tekstila i kože i to uglavnom kao omekšivala prirodnih ili sintetskih vlakna, kao podmazivači nakon ispiranja, za čišćenje tkanine od raznih nečistoća, kao dodatak bojilima i kod obrade kože. Najviše su prisutni anionski tenzidi sa svrhom uklanjanja nečistoća, dok kationski imaju ulogu omekšavanja. Najčešće korišteni tenzidi u obradi tekstila su alkilfenol-etoksilati (nonilfenol-etoksilat, oktilfenol-etoksilat) , etoksilati masnih alkohola, kiselina i amina [7]. Inače, ova grana industrije poznata je kao jedan od najvećih potrošača vode i ujedno najveći proizvođač otpadnih voda. Prema količini korištenih tenzida takve otpadne vode sadrže velike koncentracije površinski aktivnih tvari.

Prehrambena industrija upotrebljava razna sredstva za pranje i čišćenje radi potrebe za konstantnim održavanjem higijene opreme i postrojenja za proizvodnju hrane te čišćenja istih na kraju proizvodnog procesa. Tenzidi omogućavaju smanjenje površinske

napetosti vode čime se pospješuje namakanje nečistoća, ostataka sirovina, njihovo odvajanje od površina i djeluju biocidno. Pokazuju izvrsna svojstva emulgiranja zbog odvajanja masnoća s površina i nemogućnost ponovnog vraćanja [8]. Osim deterdženata u prehrambenoj industriji koriste se i kao dodaci prehrambenim proizvodima.



Slika 7. Prikaz industrija u kojima se primjenjuju površinski aktivne tvari

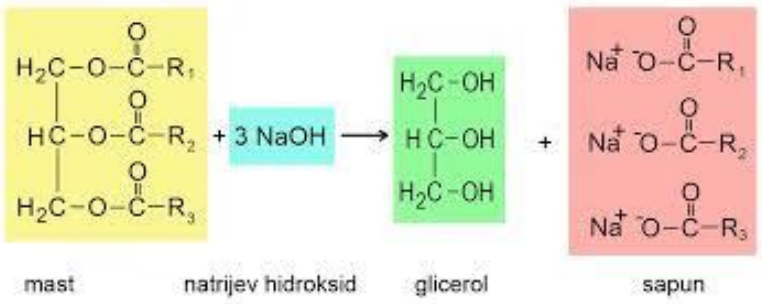
U naftnoj industriji, prilikom bušenje, primjenjuju se sredstva za ispiranje sa specijalnim tenzidima u obliku vodenih otopina. Ta sredstva su sposobna stvarati veće koncentracije postojećih mjehurića i zrak se bolje raspršiti čime krhotine iz bušotina lakše izlaze na površinu [9]. Koriste se u industriji mineralnih sirovina i metalurgiju za foataciju ruda, fluidizaciju ugljena, površinsku obradu metala, suzbijanje korozije, stabilizaciju tvrde vode i za vlaženje materijala. U proizvodnji premaznih sredstava, tenzidi imaju ulogu stabilizatora.

Tvornice papira koriste površinski aktivne tvari u fazi ubrzavanja procesa tzv. kuhanja, zatim u procesu pranja, omekšavanja celuloze i uklanjanje tinte. Tenzid u agrokemikalijama povećavaju topivost pesticida i omogućuju lakšu apsorpciju u biljke,

gljivice i insekte te pospješuju njihovu disperziju i močivost. U agrokemijskoj industriji kationski tenzidi koriste se zbog svog biocidnog djelovanja.

Površinski aktivne tvari u farmaceutskoj industriji uglavnom se koriste kod aktivacije biološke učinkovitosti aktivnih sastojaka u farmaceutskim spojevima, izravnim vezanjem na lijekove ili utjecajem apsorpcijskih i adsorpcijskih postupaka i podjele lijekova između hidrofobnih lijekova i hidrofilni dijelova u organima i organizmima. Isto tako tenzidi utječu na brzinu otapanja i brzinu otpuštanja različitih sastojaka [10].

Na spomen tenzida najčešće se prvo navode deterdženti i sredstva za osobnu higijenu što i ne čudi s obzirom da je prvo sredstvo na bazi tenzida bio sapun. Sapun se koristi još od doba Egipćana i do danas je njegova primjena sveprisutna u održavanju higijene tijela i čišćenje masnoća i drugih spojeva. Po kemijskom sastavu sapuni su natrijeve ili kalijeve soli viših masnih kiselina, a dobivaju se postupkom saponifikacije. Produkti reakcije saponifikacije su alkohol glicerol i sapun (slika 8) [11]. Sapuni su sastavljeni od anionskih tenzida i to karboksilata. Prednost im je da su biorazgradivi zbog ravnog lanaca, no zbog nepoželjne karakteristike taloženja u tvrdoj vodi zamijenili su ih proizvodi sa sintetskim površinskim aktivnim tvarima [10]. Proizvodnja sredstava za osobnu higijenu i higijenu površina je u domeni kemijske i kozmetičke industrije. Preparati za njegu kose, kože, kruti i tekući sapuni, zubne paste, preparati za brijanje samo su neki od proizvoda.



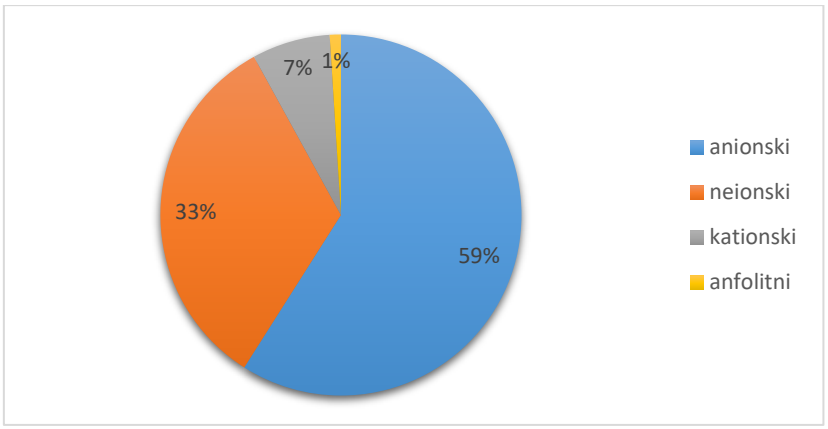
Slika 8. Reakcija saponifikacije

4. TRŽIŠTE

Proizvodnja i potrošnja površinski aktivnih tvari u svijetu računa se u milijunama tona godišnje, a svake godine te brojke ubrzano rastu. Za neke vrste tenzida vode se ključni podaci o proizvodnji, potrošnji te uvozu i izvozu. Prikupljeni podaci na tržištu dijele se s obzirom na parametre poput vrste, primjene tenzida i regije. Podaci se prikupljaju iz zapadne i istočne Europe, sjeverne i južne Amerike, Azijsko-pacifičke regije, Bliskog istoka i Afrike. Podaci o razvoju potrošnje uzimaju se u obzir za deterdžente i sredstva za čišćenje, industrijska sredstva za čišćenje, osobnu njegu i kozmetiku, tekstil i kožu, boje i plastiku te za druge primjene. Na tržištu su prisutni kationski, anionski, neionski i amfoterni tenzidi te njihove najvažnije podvrste (npr. LAS, AS, AES, AE, itd.) [12].

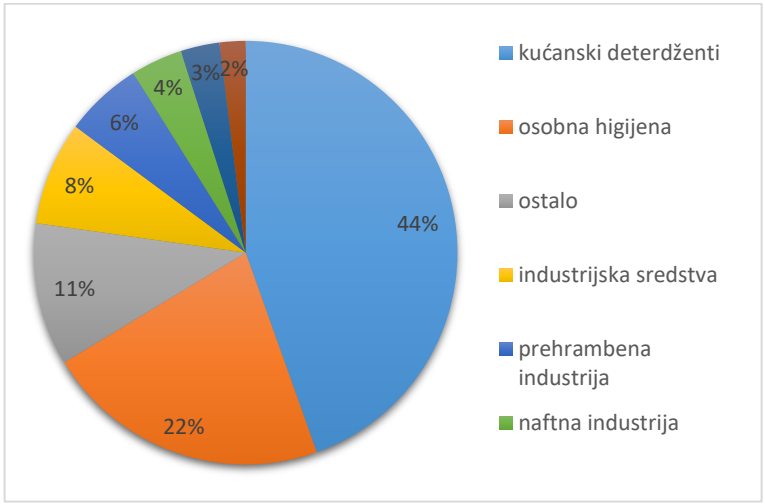
U 2003. godini u svijetu je proizvedeno 9,2 milijuna tona tenzida, 2007. količina proizvedenog raste na 13 milijuna tona, 2014. na 15,5 milijuna tona, da bi se do 2019. proizvelo oko 22,8 milijuna tona raznih vrsta površinski aktivnih tvari. Od toga se u zapadnoj Europi bilježi potrošnja od 2 milijuna tona 2005. i 3 milijuna 2008. godine.

Jedna od važnijih skupina koja se prati svakako su anionski tenzidi koji drže udio od 49% u svijetu prema podacima iz 2016. godine te 44% u 2017. godini. Ipak, na tržištu najviše dominiraju neionski tenzidi i to etoksilati masnih kiselina [12]. Procjenjuje se da je 2017. potrošeno 20 megatona tenzida od kojih je 52% otpadalo na prirodne tenzide, 44% na sintetske surfaktante i 4% na biosurfaktante. Biosurfaktanti su tenzidi koji počinju sve više zamjenjivati sintetičke i štetne tenzide i to ponajviše u Europi. Iako su za sad još skupi i strukturno ograničeni, prednost je što su biorazgradivi, niske ekološke toksičnosti, nastaju „čistim“ proizvodnim procesom, nastaje niža koncentracija CMC, bolje su biološke aktivnosti, itd.



Slika 9. Zastupljenost pojedine vrste tenzida na tržištu

Na slici 10 je prikazano da se gotovo 45% tenzida upotrebljava za deterdžente što odgovara velikoj potrošnji anionskih i neionskih tenzida koji su uobičajeni sastojci deterdženata. Slijede proizvodi za osobnu higijenu i kozmetika sa 22% upotrebe tenzida i to najvjerojatnije anionskih i kationski tenzida. Kemijska i kozmetička industrija zajedno troše 67% svjetske proizvodnje tenzida dok ostatak otpada na druge industrije.



Slika 10. Ukupne svjetske potrošnje tenzida po industrijama

Azijsko područje najveći je potrošač površinski aktivnih tvari s tržišnim udjelom od oko 38% na svijetu. To i ne čudi s obzirom da se u tom dijelu svijeta nalazi najviše industrijskih pogona koji koriste tenzide u svojim proizvodima ili u raznim industrijskim procesima. U Aziji dominira potrošnja alkilbenzen sulfonata (LAS), a u zapadnoj Europi

i Sjevernoj Americi alkil sulfata (AS), alkil eter sulfata (AES) i alkoholnih etoksi sulfata (AE).

U budućnosti se očekuje daljnji rast proizvodnje i to ponajviše u kozmetičkoj industriji, agrokemijskoj industriji, industriji deterdženata i mnogim drugim, zbog niske cijene i jednostavne dostupnosti tenzida. Nadalje, pandemija COVID-19 tijekom 2020. godine uzrokovala je značajan porast proizvodnje i potrošnje dezinfekcijskih sredstava i sredstva za čišćenje. To ima za posljedicu dodatan pritisak na okoliš u kontekstu povećanja koncentracije površinski aktivnih tvari u otpadnim vodama kućanstava i industrije. Stoga je neupitno da će proizvodnja površinski aktivnih tvari rasti svake godine, prema nekim procjenama 2,5% po godini. Isto tako, primjetno je da mnoge zemlje nastoje zamijeniti postojeće štetne tenzide za bisurfatante i tenzide koji se brzo i lako razgrađuju i nisu toksični. Zbog utjecaja na okoliš, u primjeni su strogi zakoni i propisi ograničavanja, kojima se prati proizvodnja i potrošnja, a uz to nastavlja se razvoj i proizvodnja novih i ekološki prihvatljivijih tenzida.

5. NEGATIVNI UTJECAJ POVRŠINSKI AKTIVNIH TVARI NA OKOLIŠ I ORGANIZME

Pojedine vrste tenzida imaju veliki utjecaj na ekosustav i to posebno na organizme poput riba, vodene organizme u rijekama i morima, na mikroorganizme i alge. Pronađeni su u svim sastavnicama okoliša: tlu, vodi i zraku. Akumulacijom tenzida i njihovih produkata može doći do uništavanja flore i faune. Do poremećaja biološke ravnoteže dolazi ispuštanjem veće količine otpadnih voda tijekom dužeg ili kraćeg perioda u prirodne sustave, uzrokujući promjene u staništima za mnoge biljne i životinjske zajednice. Smanjuje se rast mikroorganizama i povećava rast algi čime sustav gubi vrlo vrijedne organizme potrebne u ciklusu rasta, razmnožavanja, hranjenja i razlaganja ostalih organizama. Biljke pak akumuliraju toksične i opasne tenzide koji se vrlo lako prenose hranidbenim lancem u životinje, a mogu dospjeti i u ljude.

Anionski tenzidi vežu se za bioaktivne makromolekule kao što su peptidi, enzimi i DNA, a vezanjem za proteine i peptide mogu promijeniti savijanje polipeptidnog lanca i površinski naboj molekule što mijenja biološku funkciju stanica odnosno dovodi do disfunkcije [13]. Kationski tenzidi utječu na citoplazmatsku membranu bakterija, a amonijevi spojevi vežu se za unutrašnjost membrane te je razaraju svojim dugim alkalnim lancima. Neionski tenzidi posjeduju antimikrobiološku aktivnost vezanjem na različite proteine i fosfolipidne membrane [14].

5.1. Utjecaj na vodeni sustav

Zbog široke primjene, u okoliš se oslobađaju velike količine površinski aktivnih tvari i to uzrokuje ozbiljno onečišćenje i akumulacije tenzida u rijeke, mora te ostale vodene tokove. U rijekama i jezerima pokazala se značajna varijacija koncentracija u skladu s godišnjim dobom i udaljenostima naselja, a uvelike je ovisila o uvjetima kao što su gustoća morskog prometa, intenzitet istraživanja nafte i plina u priobalju te ispuštanje kanalizacije [10]. Pjenjenje ima negativan utjecaj na okoliš. Kada koncentracija površinski aktivnih tvari dosegne 0,1 mg/L dolazi do stvaranja pjene na vodi. Pjena stvara izolirajući sloj koji smanjuje aktivnost između vodenog i plinovitog (atmosfera) medija. Posljedica toga je smanjenje otopljenog kisika u vodi što dovodi do smanjenog rasta i uginuća mikroorganizama. Događa se i slabo prodiranje svjetlosti u dublje slojeve vode

što nepovoljno utječe na proces fotosinteze [10]. Povećanjem koncentracije tenzida dolazi do smanjenja površinske napetosti vode što olakšava migracijske procese ostalih toksičnih zagađivača u žive organizme [15]. Uslijed smanjenog kapaciteta rijeka za samo-pročišćavanje, dolazi do apsorpcije tenzida na krute čestice čime se onemogućava sedimentacija što utječe na prijenos plinova između bakterijskih stanica. U podzemne vode tenzidi dospijevaju nepotpunim pročišćavanjem otpadnih voda što rezultira onečišćenjem podzemnih voda, najčešće anionskim deterdžentima [10].

5.2. Utjecaj na vodene organizme

Štetan učinak na vodene organizme ovisi prvenstveno o koncentraciji površinski aktivnih tvari u otopini, vrsti tenzida, vrsti biljke, mikroorganizma ili organizma, fizikalno-kemijskim parametrima i prisutnosti drugih onečišćivala. Određene vrste površinski aktivnih tvari mogu biti toksične pri koncentracijama između 0,4 i 40 mg/L za vodene organizme [16]. Visoka koncentracija utječe na rast algi i razmnožavanje mikroorganizama čime se smanjuje primarna produktivnost vodenih organizama i narušava se hranidbeni lanac. Organizmi koji mogu biti i obično jesu ugroženi su: bakterije, alge, rakovi, puževi, ribe i vodozemci.

Akutno trovanje vodenih biljaka može dovesti do povećanja propusnosti membrane, a to uzrokuje raspadanje stanične strukture. Ovisno o koncentraciji, tenzidi mogu djelovati povoljno ili nepovoljno. Primjer je vodena leća koja pri nižim koncentracijama natrij dodecil-sulfata (SDS) povećava rast dok pri visokim koncentracijama dolazi do smanjenja vodene leće u vodi. Alge su vrlo važne u stvaranju kisika u vodi i koriste se za biomonitoring kvalitete vode, ali toksičan učinak smjesa tenzida može smanjiti fotosintetsku sposobnost algi i njihove biomase [17,18]. Velika vodenbuha *Daphnia magna*, luminiscentna bakterija *Photobacterium phosphoreum* i alga *Scenedesmus quadricauda* neke su od organizama korištenih u bioispitivanjima nekoliko vrsta tenzida i njihovog utjecaja na navedene organizme [19]. Istraživanja su pokazala da je velika vodenbuha iznimno osjetljiv organizam, dok je alga *S. quadricauda* pokazala značajnu osjetljivost na anionske tenzide te manju na neionske. Kationski tenzidi pokazali su najsnažniji toksični učinak na alge za razliku od anionskih i neionskih tenzida [19]. Neke vrste površinski aktivnih tvari povećavaju disanje bakterija pri nižim koncentracijama, dok pri višim koncentracijama utječu na aktivnost enzima, rast i razgradnju bakterija. S druge strane, veća koncentracija anionskih tenzida u kombinaciji

s drugim organskim spojevima, povećava biomasu fitoplanktona, gustoću i primarnu produktivnost u onečišćenom moru [10].

Tenzidi mogu preći u životinje putem hranidbenog lanca, preko kože, a pri izrazito visokim koncentracijama tenzidi ulaze u krv, bubrege, gušteraču i jetru. Ribe vrlo lako apsorbiraju tenzide preko površine tijela i škrga, a cirkulacijom krvi dolaze do unutrašnjih tkiva i organa [17]. Zabilježeno je da SDS i linearni alkilbenzensulfonat (LAS) toksično utječu na mlade brancine, dok DDB uzrokuje smanjeno lipidno djelovanje u stanicama soma. Također je uočena promjena ponašanja riba u vidu nepravilnih pokreta, mišićnih grčeva i torzije tijela. Treba istaknuti neionski tenzid alkilfenol-etoksilat (APE) koji se raspada na nonifenol i oktilfenol, uzročnike poremećaja endokrinog sustav u riba. Ovi spojevi utječu na spolne hormone najviše u muškoj populaciji riba i lako se akumuliraju u organima [18]. Rakovi, školjke i puževi pokazuju visoku osjetljivost na toksičnost tenzida, ponajviše alkil sulfonat (AS) i alkil etoksilat (AES) koji smanjuje populaciju školjaka i vodenih kukaca, a LAS utječe na broj čahura nekih kolutićavaca [10]. Kationski tenzidi djeluju vrlo toksično na beskralježnjake, no dobro je to što se vrlo često kationski tenzidi vežu na sediment i druge čestice čime se smanjuje djelovanje [14].

5.3. Utjecaj na tlo i biljke

Pri malim koncentracijama tenzidi značajno mijenjaju fizikalno-kemijske osobine tla kao i biologiju tla, pri čemu su ključni adsorpcijski procesi. Procesi adsorpcije i desorpcije događaju se na česticama tla i sedimenta. Transport i vezanje tenzida uvjetovano je advencijom i disperzijom kao i kapilarnim silama u suhim tlima, temperaturi i pH sredine. Adsorpcija može značajno smanjiti toksičnost tenzida za biljke kroz otopljene huminske tvari koje smanjuju utjecaj LAS tenzida u vodenoj sredini, a organski ugljik smanjuje toksičnost alkilbenzen sulfonata na organizme u sedimentu. Vezanje tenzida na neosjetljive organizme, mrtve stanice i anorgansku materiju iz mulja doprinosi zaštiti osjetljivih bakterija na toksičnost [18]. Ipak, tenzidi primarno utječu na korijenje biljaka suzbijajući ili ubijajući korijenje. Voda onečišćena tenzidima korištena za navodnjavanje uzrokuje smanjenje fotosinteze i sadržaja klorofila u biljkama graha, a kontinuirana primjena LAS uzrokuje povećanje kiselosti tla [16]. Tenzidi često dospijevaju u tlo i biljke preko mulja nastalog obradom otpadnih voda koji se koristi kao gnojivo u poljoprivredi. Najznačajniji je utjecaj kationskih tenzida koji se apsorbiraju na

mulj, tlo, sediment i ostale negativno nabijene čestice. S jedne strane to je dobro svojstvo jer se tako u manjoj mjeri vežu na žive organizme, a više na nežive čestice. Ipak, to ne umanjuje njihovo toksično djelovanje na mikroorganizme te na rast biljaka [15].

5.4. Utjecaj na atmosferu

Iako se još ne zna mnogo o tome kako točno površinski aktivne tvari dospijevaju u atmosferu i kako djeluju, može se reći da postoji mogućnost ulaska preko aerosola i preko suspendiranih čestica te isparavanjem kod poluhlapljivih spojeva (anionski i neionski tenzidi). Trenutno ne postoje jasni podaci o načinu ulaska i ponašanju tenzida u atmosferi, ali postoje podaci o prisutnosti. Pretpostavlja se da postoje dva načina ulaska tenzida u zrak. Prvi je da se kap kiše može podijeliti u više manjih kapljica prekrivenih tenzidima, a zatim se kapljice mogu prenijeti daleko od površine vode uslijed premještanja zračnih masa. Drugi način je pri formiranju mjehurića utjecajem kapi kiše i premještanjem na vodenu površinu, a nakon što se rasprsne dolazi do prijelaza onečišćujućih tvari ili tenzida u zrak. Nad morskom površinom tenzidi se mogu prenositi aerosolima u kombinaciji sa teškim metalima, no za sada se smatra kako niske koncentracije ne utječu na fizičke procese oblaka u višim slojevima. Smatra se da neki spojevi tenzida koji se nalaze u troposferskom aerosolu mogu utjecati na stvaranje i razvoj oblaka. Oni bi mogli utjecati na brojnost kapljica u oblacima zbog smanjenja površinske napetosti u njima, a možda bi se time utjecalo na klimatske promjene u određenim područjima radi povezanosti s učinkom hlađenja u atmosferi [15].

5.5. Utjecaj na čovjeka

Negativni naboj anionskih tenzida omogućava mu akumulaciju u žive organizme. Negativno nabijena „glava“ veže se elektrostatičkim silama za pozitivno nabijene molekule, dok se hidrofoban dio može spajati s nepolarnim dijelovima ciljnih organa ili organizama. Biokoncentranjem tenzida može doći do modificiranja strukture proteina, nepravilnog funkcioniranja enzima i fosfolipidnih membrana. Rezultat toga je toksično djelovanje tenzida u organima životinja i ljudi. U ljudskom organizmu primjetan je učinak na limfocite i to najviše od strane kationskih tenzida. Anionski tenzidi mogu djelovati

iritirajuće na oči i kožu te se pokazalo da tenzid s 18 ugljikovih atoma u lancu (C18) uzrokuju oštećenje stanica, dok C10 i C16 tenzidi uzorkuju teže uništavanje membrane i denaturaciju proteina [20]. Dodavanjem neionskih tenzida smanjuje se štetan učinak anionskih zbog niskog toksičnog djelovanja na organizme za razliku od anionskih, kationskih i amfoternih tenzida. Utvrđeno je i da neki tenzidi utječu na protok hormona sekretin između hidrofobne i hidrofilne faze višestruke emulzije voda-ulje-voda [10].

6. METODE ODREĐIVANJA

Postoji nekoliko metoda kojima se određuju tenzidi. Najčešće korišteni analitički postupci su titracijske metode, potenciometrijske titracije, turbidimetijske metode, spektrofotometrija, kromatografske metode, analiza injektiranjem u protok i druge. Metode se koriste za određivanje nepoznatog analita u uzroku te se oslanjaju na vizualnu detekciju ili instrumentalnu detekciju pomoću senzora. Za određivanje površinski aktivnih tvari značajna je titracija u dvije faze i metoda određivanja prema indeksu metilenskog modrila (MBAS, *engl. Methylene blue active substances*)

6.1. Vizualne titracije

Titracijske metode su volumetrijske metode kojima se određuje koncentracija nepoznatog analita iz volumena dodanog titranta poznate koncentracije. Ove metode temelje se na stvaranju ionskog para između aniona i kationa. Završna točka određuje se vizualno indikatorima ili instrumentalno uz pomoć senzora.

Vizualna titracija anionskog tenzida spominje se još od 1938. godine, da bi se 1948. predstavila nova titrimetrijska metoda od strane Eptona. Eptonova metoda se temelji na različitoj topljivosti anionskih tenzida i ionskog asocijata anionskog tenzida i metilenskog plavila u organskom otapalu (diklormetanu) i vodi, a završna točka prepoznala se po pojavi plave boje u kloroformnom sloju [21]. Kao indikator koristio je *Hyamine 1622* (diizobutil-fenoksietoksi-etil-dimetil-benzil-amonijev klorid) [21].

Titracija u dvije faze standardna je metoda za određivanje anionskih tenzida u kojoj se koristi standardni titrant benzojev klorid ili još nazvan *Hyamine 1622,* za kvantitativno određivanje anionskih tenzida [21]. *Hyamine 1622* pokazao se kao odličan standard u metodi zbog dobre topljivosti u vodi i uz to daje uočljiv prijelaz uz miješani indikator u točki ekvivalencije. Titracija u dvije faze ima nekoliko reakcija. U izrazu(1) reakcija kationskog titrata s anionskim tenzidom reagira u vodenom sloju. Pri tome nastaje bezbojna sol CatAn koju se ekstrahira s kloroformom. Nakon istiskivanja većine anionskih tenzida u vodenom sloju, nastavlja se reakcija (izraz 2) inkrementalnog dodavanja kationskog tenzida koji započinje istiskivati kationski indikator iz njegove soli s anionskim tenzidom (DmAn ($CHCl_3$)) u kloroformnom sloju što rezultira vraćanjem

ružičaste boje vodenog sloja [13]. Kada je sav kationski indikator istisnut, kloroformni sloj je gotovo bezbojan odnosno sive boje, a vodeni sloj poprima narančastu boju. To označava završnu točku titracije. Daljnji inkrement kationskog titranta reagira s anionskim indikatorom disulfin-plavo (DB^-). Sol je ekstrahirana u kloroformnom sloju i oboji se u plavo što ukazuje na to da je završna točka premašena (jednadžba 3) [21].

$$Cat^+ + An^- \rightarrow CatAn \rightarrow \text{kloroform} \quad (1)$$

$$Cat^+ (\text{ voda}) + DmAn\ (CHCl_3) \rightarrow CatAn\ (CHCl_3) + Dm^+ (\text{voda}) \quad (2)$$

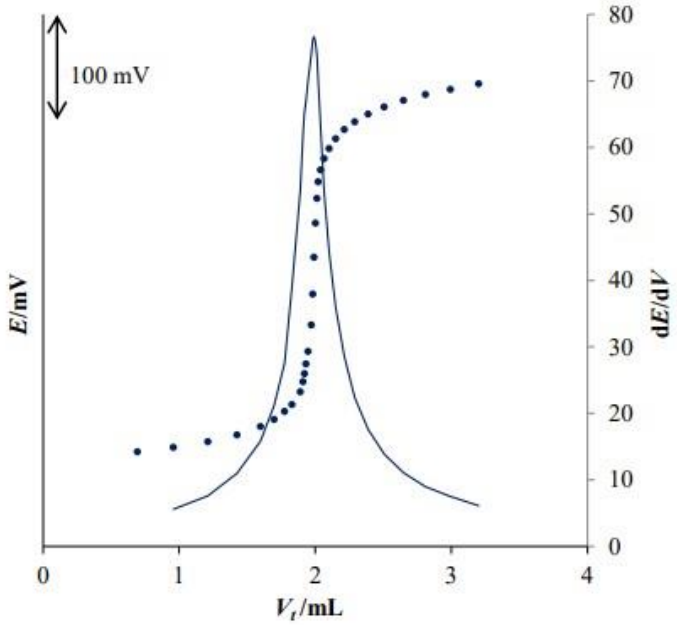
$$Cat^+ + DB^- \rightarrow CatDB \rightarrow \text{kloroform} \quad (3)$$

Neke od prednosti titracije u dvije faze su niska cijena, dobra topljivost u vodi te stabilnost otopine bez kristalizacije. Nedostaci se očituju u već spomenutoj detekciji završne točke pri mutnoći otopine, određivanje ovisi o iskustvu analitičara, otežana je primjenjivost kod nekih novijih deterdženata drugačijeg sastava, uporaba kloroforma koji je kancerogen te poveći troškovi zbrinjavanja otpada [21]. Metoda se danas, unatoč nedostacima, koristi kao referentna i u mnogim laboratorijima.

6.2. Potenciometrijske metode

Potenciometrijske metode dijelimo na potenciometrijsku titraciju i direktnu potenciometriju. Za određivanje površinski aktivnih tvari vrlo često se koriste ove instrumentalne metode zbog jednostavne pripreme uzorka, jasnog očitanja završne točke čak i kod mutnih otopina, zbog brzine kojom se izvode metode, ne koristi se kloroform što znači da su metode ekološki prihvatljive i općenito je mala potrošnja kemikalija.

Potenciometrijska titracija je volumetrijska metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između dvije elektrode kao funkcija dodanog volumena reagensa [22]. Cilj ove metode je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine. Za titraciju se koristi standarda otopina kojom se titrira uzorak pri čemu dolazi do značajne promjene potencijala indikatorske elektrode (završna točka titracije). Mjerni potencijal razmjeran je logaritmu aktiviteta analita. Prednost ove metode je određivanje završne točke i u mutnim otopinama, a metoda se može primijeniti za kiselo-bazne titracije, taložne, redoks i druge [22].



Slika 11. Prikaz potenciometrijske titracijske krivulje i prve derivacije

Pri direktnoj (izravnoj) potenciometriji koristi se uređaj sa uronjenim ionsko selektivnim elektrodama odnosno senzorom koji prevodi aktivitet iona u otopini u električni potencijal. Ionsko selektivne elektrode (ISE) su elektrokemijski senzori kojima se određuje ciljani analit. One pokazuju selektivni odziv na ciljani analit ione kao npr. SO_4^{-2}, CO_3^{2-}, ClO_4^- i katione Na^+, Cl^-, Pb^{2+} [31]. Električni potencijal elektroda određen Nernstovom jednadžbom (4) gdje je *E* izmjereni potencijal, E° standardni elektrodni potencijal, *R* opća plinska konstanta, *T* temperatura, *n* je naboj iona, *F* Faradayeva konstanta i *a* je aktivitet iona. Ovom metodom se brzo određuje aktivitet mnogih aniona i kationa [2].

$$E = E^\circ + \frac{2{,}303 \cdot RT}{nF} \cdot log\, a \quad (4)$$

6.3.Spektrofotometrijske metode

Spektrofotometrijske metode su jedna od titracijskih metoda u kojoj se završna točka određuje instrumentalno s vrlo visokom osjetljivošću [23]. Inače se spektofotometrijom određuje koncentracija tvari u nekom uzorku mjerenjem količine

apsorbirane svjetlosti. Kod određivanja anionskih tenzida primjenjuje se spektrofotometrija u UV-VIS području elektromagnetskog zračenja.

MBAS (*engl. Methylene blue active substances*) je standardna metoda koja se koristi više od pola stoljeća za određivanje niskih koncentracije anionskih tenzida u otpadnim vodama pri čemu se koristi kationska boja metilensko plavilo [13]. U MBAS metodi stvara se ionski par (MBAn) između anionskog tenzida (An^-) i metilenskog plavila (MB^+) koji sadrže suprotne naboje (5). Nakon stvaranja plavo obojenog kompleksa vrši se ekstrahiranje s određenim organskim otapalom (kloroform), dok boja u njemu je netopljiva. Intenzitet obojenja ovisi o koncentraciji tezida u uzorku te se na temelju toga mjeri apsorpcija uzorka i podaci se prikazuju kalibracijskim pravcem. Metoda je slična titraciji u dvije faze, a uglavnom se koristi za određivanje anionskih tenzida no mogu se odrediti kationski tenzidi istim principom s time da se koristi anionska boja. Nedostaci MBAS metode su vrijeme analize i primjena kloroforma u velikim količinama [2,21].

$$MB^+ + An^- \rightarrow MBAn \quad (5)$$

Injektiranje u protoku (*engl. flow injection analysis*) jedna je automatizirana analitička metoda za analizu anionskih tenzida u otpadnim vodama tako da se uzorak injektira u kontinuirani protok pokretne faze i miješa s reagensom prije nego dođe do detektora [13]. Detektor može biti spektofotometar, ion selektivna metoda ili neka druga vrsta. Metoda je rutinska, povećane mjerene preciznosti i manji je utrošak reagensa [13].

7. METODE TRETIRANJA

Postoje fizikalne-kemijske i biološke metode za uklanjanje površinski aktivnih tvari. Fizičko-kemijska obrada koristi metodu naprednih oksidacijskih procesa (*eng. advanced oxidation processes*, AOP) s različitim kombinacijama ozona, vodikovog peroksida i UV zračenja učinkovitih u razgradnji najčešće korištenih surfaktanata kao što su LAS, alkilfenol etoksilate i kvartarne amonijeve površinski aktivne tvari. Biološke metode obuhvaćaju aerobnu i anaerobnu razgradnju te razgradnju aktivnim muljem. Tretiranjem otpadnih voda najprije se vrši biološka obrada (primarna razgradnja tenzida), a ovisno o traženom stupnju kvalitete vode koriste se određene fizikalno-kemijske tehnike (sekundarna obrada tenzida).

7.1. Fizikalno-kemijske metode

Napredni oksidacijski procesi obuhvaćaju kemijske, fotokatalitičke, električne i ultrazvučne procese koji zbog visokog afiniteta prema organskim tvarima, mogu promijeniti molekulske strukture tih tvari. Kemijski procesi uključuju ozonizaciju odnosno upotrebu ozona (O_3) i vodikova peroksida (H_2O_2) ili katalizator. Fotokatalitiči procesi pak dovode do razgradnje pod utjecajem UV zračenja uz prisutnost oksidansa (H_2O_2, O_3) ili katalizatora (TiO_2, ZnO). Još neke metode koje su u upotrebi su elektrokemijska razgradnja, sonokemijska razgradnja, koagulacija, obrada pjenom i druge [16,24].

7.2. Biološka obrada

Biorazgradnja površinski aktivnih tvari najčešće se događa u aktivnom mulju i/ili aerobnom i anaerobnom razgradnjom uz pomoć mikroorganizama koji koriste tenzide kao supstrat za energiju i hranu, a kao produkt toga proizvode CO_2 i H_2O. Tenzidi se razlažu metaboličkim aktivnostima mikroorganizma, a postoji primarna i ultimativna biorazgradnja. Primarna biorazgradnja odnosi se na proces kada tenzidi više nisu površinski aktivni dok se ultimativna, još nazivana mineralizacija, odnosi na proces razgradnje tenzida na ugljikov dioksid, vodu, dušikov oksid i sumporov dioksid [14].

Mikroorganizmi koji su važni u biorazgadnji su pretežno različite vrste Pseudomonas, ali i mnoge druge bakterijske vrste. Neki od aktivnih organizama su: *Pseudomonas C12B*, *Hansenula and Candida, Vibrio sp., Bacillus cereus, Spongia officinalis,* itd [16]. Biorazgradnja osim djelovanjem mikroorganizama ovisi i o duljini lanca ili prstenu, temperaturi, biološkoj potrošnji kisika (BPK), kemijskoj potrošnji kisika (KPK), pH sredini i drugim parametrima.

Dobro topivi tenzidi podložni su brzoj razgradnji dok se lipofilni razgrađuju sporo. Radi ubrzavanja biorazgradnje u sintetske tenzide dodaju se slabe veze koje će lako puknuti, najčešće između hidrofilne glave i hidrofobnog repa [14]. Linearni alkil-benzensulfonati (LAS) anionski su tenzidi koji se zbog ravnog lanca lako razgrađuju i to obradom u aktivnom mulju ili pomoću prirodne mikrobiološke flore. Razgradnja LAS raste povećanjem koncentracije otopljenog kisika, a smanjenjem bakterijske aktivnosti i dolaskom u anaerobne uvjete, postaju toksični te mogu spriječiti proces hidrolize. S druge strane, neionski tenzidi u određenoj koncentraciji mogu smanjiti veličine flokula što je loše za kinetički biološki proces obrade otpadne vode. Ipak, dobro se apsorbiraju na mulj te se dobro razgrađuju procesom denitrifikacije uz zadovoljavanje parametara organske tvari, koncentracije, temperature i aklimatizirane biomase. Amfoterni tenzidi su visoko toksični za okoliš kao i kationski tenzidi koji imaju sklonost sorpcije na suspendirane čestice i mulj negativnog naboja [25].

Preko 90% LAS, alkil sulfata (AS), etoksiliranih alkohola (AE) i alkohol etoksisulfata (AES) uklonjaju se sekundarnim tretmanom pročišćavanja [23]. Nažalost, primarni tretman nije u potpunosti uspješan zbog čega se ti tenzidi smatraju toksičnim u primarnoj otpadnoj vodi. Toksičnost površinski aktivnih tvari uglavnom se testira na organizmima kao što su alge, ribe ili u manjoj mjeri bakterije [23].

8. ZAKLJUČAK

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su spojevi koji mogu znatno utjecati na kvalitetu okoliša i na žive organizme. Anionski, kationski, neionski, amfoterni tenzidi i njihovi produkti razgradnje imaju veliki utjecaj na ekosustav i to posebno na mikroroganizme, alge, vodene organizme i bilje, zemljane biljke, ribe, beskralježnjake pa i na ljude. Površinski aktivne tvari uzrokuju smanjenje površinske napetosti, pjenjenje na površini vode čime stvaraju sloj smanjene aktivnosti između vode i zraka. Također, smanjuju koncentraciju otopljenog kisika, ograničavaju dotok svjetlosti u vodu, utječu na prijenos plinova među bakterijama te se akumuliraju na sediment i tlo.

Najkorištenija vrsta anionskog tenzida, alkilbenzensulfonat (LAS) izrazito negativno utječe na mladu populaciju riba. Alkil sulfonat (AS) i alkil etoksilat (AES) utječu na endokrini sustav riba.

Kationske površinski aktivne tvari vežu se na sediment, tlo i mulj čime djeluju vrlo toksično na beskralježnjake i na korijenje biljaka, a time utječu na fotosintezu te sadržaj klorofila.

Pretpostavlja se da tenzidi u atmosferi mogu djelovati na formirane oblake i utjecati na klimatske promjene no za sada nema mnogo spoznaja o tome.

Elektrokemijske i vizualne metode detekcije uspješno se koriste u određivanju koncentracije površinski aktivnih tvari. Uklanjanje površinski aktivnih tvari iz vode provodi se sustavno u postrojenjima za obradu otpadnih voda korištenjem nekoilko metoda.

9. POPIS LITERATURE

1. Drulak, M. (2015): Određivanje koncentracije tenzida u tekućinama za ispiranje usta, završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju
2. Babić, A. (2016): Karakterizacija tenzidne disk elektrode sa ugljikovim nanočesticama, završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
3. Harangozo, D. (2016): Poteciometrijski PVC tenzidni senzor obogaćen nanočesticama, završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju
4. Gudlin, K. (2016): Površinski aktivne tvari, završni rad, Međimursko veleučilište u Čakovcu, Održivi razvoj
5. Kušić, H.: Tezidi, prezentacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
6. Kaštelan-Macan, M., Petrović M. (2013): Analitika okoliša, Zagreb, HINUS; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
7. Šimunić-Mežnarić, V.: Površinski aktivne tvari – alkilfenoli i njihovi etoksilati, dostupno na: https://www.bioinstitut.hr/blog/kemija/povrsinski-aktivne-tvari-alkilfenoli-i-njihovi-etoksilati-103/ Datum pristupa: 1.4.2020.
8. Marinović M. (2011): Praćenje ostataka kemijskih sredstava za čišćenje i dezinfekciju u ispustima uređaja za sanitaciju i u otpadnim vodama prehrambene industrije, specijalistički rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
9. Nafta, dostupno na: https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/nafta.pdf, datum pristupa: 29.3.2020.
10. Cserhati, T., Forgacs, E., Oros, G. (2002): Biological activity and environmental impact of anionic surfactants, Envimnmental lnternarional 28:337-348, Hungarian Academy of Sciences, Hungary
11. Sapuni i deterdženti, dostupno na: https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/ceb5d918-7309-4a30-8981-924ff978c0c0/kemija-8/m04/j05/index.html Datum pristupa: 20.4.2020.

12. Dostupno na: https://www.ceresana.com/de/marktstudien/chemikalien/tenside/ Datum pristupa: 20.5.2020.
13. Hajduković M. (2016): Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok, specijalistički rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
14. Šafarik, T. (2015): Potenciometrijsko određivanje kationskih površinski aktivnih tvari pomoću fia/sia sustava vlastite izrade, završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju
15. Olkowska, E., Ruman, M., Polkowska, Z. (2014): Occurrence of Surface Active Agents in the Environment, Journal of Analytical Methods in Chemistry, Vol. 2014
16. Rebello, S., Asok, A.K., Mundayoor, S., Jisha, M.S. (2014): Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants, Environ Chem Lett 12, 275–287
17. Yuan C.L., Xu, Z.Z., Fan, M.X., Liu, H.Y., Xie, Y.H. i Zhu, T. (2014): Study on characteristics and harm of surfactants, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, ISSN: 0975-7384
18. Ivanković T, Hrenović J. (2010): Surfactants in the environment, Arh Hig Rada Toksikol; 61:95-110
19. Horvatinčić I. (2017): Utjecaj površinski aktivnih spojeva na alge u vodenim ekosustavima, završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Odjel za biologiju
20. Kotani, M. Masamoto, Y. Watanabe, M.(1994): An alternative study of the skin irritant effect of an homologous series of surfactants, Toxic In Vitro, Vol. 8
21. Sak-Bosnar, M.: Odabrana poglavlja analitičke kemije, prezentacija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
22. Generalić, E.: Potenciometrijska titracija, dostupno na: https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=potenciometrijska+titracija Datum pristupa: 15.5.2020.
23. Horvat, M. (2014): Monitoring anionskih tenzida u otpadnim vodama industrije detergenata za veljaču 2014., diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju
24. Mrkonja, L. (2017): Usporedba fizikalno-kemijskih naprednih oksidacijskih procesa i bioloških tehnika za obradu otpadnih voda tekstilne industrije, završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Odjel sigurnosti i zaštite

25. Altenbaher, B. i sur. (2014): Biorazgradnja uobičajenih tenzida u otpadnim vodama praonica - pregled, Tekstil 63 (3-4) 100-106

POPIS SLIKA

Slika 1. Struktura tenzida 2
Slika 2. Primjeri različitih oblika tenzida 3
Slika 3. Primjer sferne micele 4
Slika 4. Odnos povećanja koncentracije monomera i nastajanja micela 5
Slika 5. Različiti oblici micelarnih molekula tenzida 5
Slika 6. Vrste tenzida obzirom na naboj 7
Slika 7. Prikaz industrija u kojima se primjenjuju površinski aktivne tvari 9
Slika 8. Reakcija saponifikacije 10
Slika 9. Zastupljenost pojedine vrste tenzida na tržištu 12
Slika 10. Ukupne svjetske potrošnje tenzida po industrijama 12
Slika 11. Prikaz potenciometrijske titracijske krivulje i prve derivacije 21

POPIS KRATICA

ABS	alkilbenzensulfonat
AE	alkoholni etoksisulfat
AES	alkil etoksilat
APE	alkilfenol etoksilat
AS	alkil sulfonat
DDB	dodecilbenzen
LAS	linearni alkilbenzensulfonat
SDS	natrij dodecil-sulfat