

POVRCHOVOAKTÍVNE LÁTKY A ICH DOPAD NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

ANNA MICHALÍKOVÁ - ALICA BARTOŠOVÁ – MAROŠ SIROTIK

SURFACTANTS AND THEIR IMPACT ON THE ENVIRONMENT

ABSTRAKT

Povrchovoaktívne látky (PAL), majú schopnosť znižovať povrchové napätie na rozhraní dvoch fáz. Vo vodnom roztoku vykazujú účinok prací, zmáčací, emulgačný, dispergačný, stabilizačný a peniaci. Rozmanité použitie a chemická štruktúra tensidov si vyžaduje aj riešenie problematiky ich vplyvu na životné prostredie, pretože sa stávajú významnou zložkou hlavne vo vodách a pôdach. Jednotlivé tensidy prakticky nemožno stanovovať, vykonáva sa iba sumárne stanovenie jednotlivých skupín tensidov. Bežne sa stanovujú aniónové tensidy, menej časté je stanovenie neiónových tensidov.

Kľúčové slová: povrchovoaktívne látky, environmentálne aspekty, analytické stanovenie tensidov

ABSTRACT

The surfactants have the ability to lower the surface tension at the interface of two phases. Using and chemical structure of surfactants requires the solution their environmental impact. The surfactants can be determined by several analytical techniques (titration, spectral, electroanalytical and chromatographic methods).

Keywords: surfactants, environmental aspects, methods for determination of surfactants

ÚVOD

Povrchovoaktívne látky (PAL), majú schopnosť znižovať povrchové napätie na rozhraní dvoch fáz. Vo vodnom roztoku vykazujú účinok prací, zmáčací, emulgačný, dispergačný, stabilizačný a peniaci. Jedná sa o skupinu organických látok, ktoré sa i pri nízkej koncentrácii hromadia (adsorbujú) na fázovom rozhraní, a znižujú medzifázovú (povrchovú) energiu. Povrchovoaktívne látky vo vodách môžu byť buď prírodného alebo antropogénneho pôvodu. Hlavným antropogénnym zdrojom tensidov sú pracie a čistiace prostriedky používané v domácnostiach a v priemysle (textilnom, strojárskom, potravinárskom, papierenskom). Biotensidy sú syntetizované baktériami, hubami, kvasinkami pri raste na rôznych substrátoch. Najčastejšie sú produkované extracelulárne. Tensidy majú spravidla lineárnu štruktúru. Molekula tensidu je zložená z hydrofilnej a hydrofóbnej časti. Hydrofilné sú polárne časti molekuly a sú tvorené hlavne sulfónovou, sulfonátovou skupinou alebo kumulovanými hydroxylovými, resp. éterickými skupinami. Hydrofóbnou časť tvorí alifatický, resp. aromatický uhlíkovodík, často rozvetvený a rôzne substituovaný. Ich povrchová aktivita je daná stavbou molekuly zlúčeniny, ktorá má asymetrický dipolárny charakter s výrazným dipólovým momentom (obr.1) [1].



Obr. 1 Schéma povrchovoaktívnych látok [1].

Povrchovoaktívne látky možno charakterizovať podľa viacerých hľadísk a parametrov:

- podľa štruktúry - alifatické uhlíkovodíky (nerozvetvené n-alkány, alkény, rozvetvené alkány), acyklické štruktúry uhlíkovodíkov, aromatické uhlíkovodíky a hydroxylové zlúčeniny (benzén, naftalén, fenol), polymérne aromatické uhlíkovodíky, alkylované aromatické zlúčeniny (alkylbenzén, alkylfenoly, alkyl-naftalény), polymérne lineárne makromolekulové zlúčeniny, ostatné typy hydrofóbných zvyškov.
- podľa iónového charakteru - súvisí s ich správaním sa vo vodných roztokoch. Pokiaľ dochádza vo vodnom prostredí k ich disociácii, jedná sa o iónové tensidy. V prípade, že k disociácii nedochádza, jedná sa o neiónové tensidy. Iónové tensidy sa ešte delia na aniónové, kationové a amfolytické. Najdôležitejšími aniónovými tensidmi sú mydlá, alkylsulfáty, alkánsulfónany, alkénsulfonáty, alkylbenzénsulfónany, sulfátované tensidy a lignínsulfónany. Medzi ich pozitívne vlastnosti patrí tiež znižovanie oxidačnej schopnosti mikroorganizmov a pri vyšších koncentráciách majú porovnateľnú účinnosť ako nitrifikačné baktérie [2]. Kationové tensidy sa využívajú predovšetkým pre ich mikrobiologické, zmäkčovacie a antistatické vlastnosti, používajú sa tiež ako inhibítory korózie. Oproti aniónovým tensidom majú všeobecne nižšiu biologickú rozložiteľnosť a sú toxické.
- na základe biologickej degradability - biologická degradabilita označuje proces biologického odbúravania látok pôsobením živých mikroorganizmov. Niektoré baktérie dokážu metabolizovať tensidy a využiť ich k získaniu energie a stavebných látok pre stavbu vlastného tela. V závislosti od zmeny chemickej štruktúry sa menia pri ich biologickom rozklade vlastnosti tensidov. Pri štiepení dochádza k strate povrchovoaktívnych vlastností, čo sa označuje ako primárna degradabilita. Biodegradabilita tensidov sa stanovuje na základe BSK (biochemická spotreba kyslíka) a ďalších analytických ukazovateľov. Z ekologického hľadiska je potreba dosiahnuť úplnú odbúrateľnosť tensidov, za vzniku konečných produktov, ako sú napr. CO₂, H₂O, NO₃⁻, SO₂ a ďalšie produkty spojené s metabolizmom. Metabolické produkty sú často rezistentné voči ďalšej biodegradabilite [3].

- na základe použitia - použitie povrchovoaktívnych látok je veľmi rôznorodé, vzhľadom na ich fyzikálnochemické vlastnosti sú využiteľné v kozmetike, farmácii, poľnohospodárstve, potravinárstve, kovospracujúcom priemysle, pri výrobe plastov, ako penotvorné činidlá a pod.

DOPADY VYUŽÍVANIA POVRCHOVOAKTÍVNYCH LÁTOK NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Rozmanité použitie a chemická štruktúra tensidov si vyžaduje aj riešenie problematiky ich vplyvu na životné prostredie, pretože sa stávajú významnou zložkou hlavne vo vodách a pôdach.

Do **podzemných vôd** môžu tensidy preniknúť z vôd odpadových; ďalším významným zdrojom znečistenia podzemných vôd sú tiež tensidy používané pri dekontaminácii horninového prostredia znečisteného nepolárnymi látkami. K dekontaminácii sa používajú aniónové a neiónové tensidy, ktoré v systéme pôda - voda umožňujú odstrániť z pôdy inak nerozpustné látky vo vode, tým, že ich zabudujú do vnútra micel. Výskyt aniónových tensidov v podzemných vodách priamo indikuje prienik odpadových vôd s potenciálnou možnosťou bakteriálnej kontaminácie [4].

Tensidy sa vyskytujú v **odpadových vodách** - z rôznych odvetví priemyslu a služieb a vo vodách splaškových. Najväčším zdrojom aniónových a neiónových tensidov vo vodách sú pracie a čistiace prostriedky používané v domácnostiach a priemysle. Kationové tensidy sa dostávajú do odpadových vôd najmä z výroby dezinfekčných a antiseptických tensidov. Ďalej sa dostávajú do odpadových a splaškových vôd z ošetrovacích prostriedkov používaných v domácnostiach a v textilnom priemysle [1].

Problémy vo vodnom hospodárstve, ktoré spôsobuje používanie pracích a čistiacich prostriedkov možno zhrnúť a rozdeliť do troch generácií:

- Prvá generácia problémov - penenie tensidov na čistiarňach odpadových vôd a tokoch. Tento problém je už v podstate vyriešený výrobou a aplikáciou prevažne biologicky rozložiteľných typov tensidov.
- Druhá generácia problémov - vznikla koncom šesťdesiatych rokov v súvislosti s rastúcou eutrofizáciou povrchových vôd, na ktoré sa podieľajú polyfosforečnany obsiahnuté v detergentoch. Tento problém je riešený snahou používať prevažne bezfosforečnanové pracie prostriedky.
- Tretia generácia problémov - tvorba pomerne stabilných a niekedy aj toxických medziproduktov biodegradácie, predovšetkým teda u etoxylovaných alkylfenolov.

Aniónové a neiónové tensidy sa môžu vyskytovať vo vode vedľa seba, pri zmesiach aniónových a kationových tensidov tomu však tak nie je. Medzi týmito tensidmi môže za určitých podmienok dochádzať k vzájomnej interakcii za vzniku inaktívnych zlúčenín, ktoré už nevykazujú povrchovú aktivitu. Vzájomná reaktivita závisí od chemickej štruktúry tensidov a ich koncentračných pomerov. Pozitívne reagujú iba tensidy s výrazne kationovými a aniónovými vlastnosťami. Vo vodách sa zvyčajne sumárne predpisujú iba tensidy aniónové, pretože sumárne stanovenie neiónových tensidov je pomerne komplikované a zaťažené značnou chybou [1].

Toxicita veľmi silno závisí od chemickej štruktúry tensidov. Toxicita tensidov sa posudzuje spravidla podľa týchto kritérií :

- orálna toxicita pri LD50
- účinky na pokožku a oči
- účinky na vodné organizmy

Perorálne sa môžu tensidy dostať do organizmu najmä v pracovných prostrediach, kde sa pracuje s tensidmi pri vyšších teplotách a to s prípravkami, ktoré obsahujú prchavé toxické látky, napr. pri farbení v textilnom priemysle. Tensidy sa môžu dostať do organizmu aj pri praní v práčovniach a domácnostiach a z potravín, ktoré obsahujú ako prísady tensidové prípravky.

Do priameho styku s pokožkou prichádzajú tensidy predovšetkým pri používaní výrobkov pre osobnú hygienu, napr. šampónov, pracích a čistiacich prostriedkov a kozmetických preparátov. Účinky tensidov na vodné organizmy sa posudzujú z hľadiska živého organizmu [5].

Ekotoxicita pracích, čistiacich a kozmetických prostriedkov, ktoré obsahujú tensidy, sa stanoví ako :

- akútna toxicita LC50 (lethal concentration), ktorá za podmienok pokusu udáva percentuálny úhyn prítomných organizmov,
- účinná koncentrácia EC50 (effective concentration), pri ktorej dochádza k zmenám správaniu organizmov,
- inhibičná koncentrácia IC50 (inhibition concentration), pri ktorej dochádza k zamedzeniu rastu organizmov.

Z hľadiska toxicity sa tensidy rozdeľujú na :

- vysoko toxické - do tejto skupiny patria kationové tensidy na báze alkylpyridinových a alkyltrimethylamoniových zlúčenín, z neiónových tensidov sem patrí etoxylované masťné amíny a alkylfenolpolyetylenglykoetery. Z aniónových tensidov zahŕňa táto skupina alkylbenzensulfonany s C₁₂ - C₁₄ a alkylsulfonany s alifatickým reťazcom,
- veľmi toxické - do tejto skupiny patrí väčšina tensidov. Z aniónových tensidov sú tokondenzáty etoxylovaných alkylfenolov, etoxylované masťné alkoholy a etoxylované masťné amíny. Z aniónových prípravkov som patrí laurylsíran sodný, acetylsíran sodný a zmesi sulfátovaných masťných alkoholov s pyridín bázami,

- toxické - do tejto skupiny patria z neiónových tensidov kondenzáty kyseliny steárovej a kyseliny olejovej s etylénoxidom,
- mierne toxické - táto skupina zahŕňa niektoré prípravky na báze etylénoxidu.

Všeobecne však možno povedať, že toxicita tensidov je pomerne malá. V súčasnosti vyrábané a používané aniónové tensidy sú z hľadiska toxického účinku na ľudský organizmus prakticky nezávadné. Toxicky sa prejavujú predovšetkým kationové tensidy, ktoré sú z tohto dôvodu často používané ako dezinfekčné prostriedky. V posledných rokoch sa ukázalo, že toxicky pôsobí tiež adukty alkylfenolov s alkylénoxidmi, vrátane ich produktov metabolizmu.

Popri toxicite, ktorá vyplýva z chemickej štruktúry molekuly tensidu, sa uplatňujú aj fyzikálne - chemické účinky na organizmy vo vodnom prostredí, ktoré je tiež nutné brať do úvahy pri hodnotení toxicity tensidov. Tento fyzikálny - chemický vplyv spôsobuje hydratáciu a napučanie buniek, pričom sa potláčajú metabolické pochody v bunkách. Pri dlhodobom trvaní zafarbení buniek alebo pri neúmernom napučaní dôjde k poškodeniu buniek a následne k ich smrti.

Biodegradabilita ovplyvňuje rozpustnosť tensidov vo vode, ich koncentrácia, toxicita a pod. Najpodstatnejšími faktormi biologickej degradability sú chemická štruktúra molekuly tensidu, relatívna molekulová hmotnosť a taktiež charakter väzby hydrofilnej a hydrofóbnej časti molekuly, fyzikálne - chemické vlastnosti tensidov, charakter koloidných disperzií, agregácia a kinetická stabilita, penivosť a stálosť vzniknutej peny, povrchová aktivita, druh a koncentrácia prísad v detergentoch a pod. Pri aniónových tensidoch hrá rozhodujúcu úlohu hydrofóbna zložka, pri neiónových tensidoch ovplyvňuje odbúravanie hydrofóbna aj hydrofilná zložka. Biodegradabilita je nutné hodnotiť komplexne, v opačnom prípade začnú vznikať rozporné zistenia a následne závery.

Vzhľadom k biologickej spotrebe kyslíka alebo podľa výsledku laboratórneho pokusu biologickeho rozkladu aktivovaným kalom, rozdeľujeme tieto látky do troch skupín:

- *ľahko biologicky rozložiteľné* (mäkké tensidy, soft) – produkty, v ktorých biologická degradabilita má hodnotu 90 – 95 %,
- *stredne biologicky rozložiteľné* (odbúrateľné tensidy) – ich biologický rozklad je pomalý
- *ťažko biologicky rozložiteľné* (tvrdé tensidy) – produkty, ktorých hodnota biologickej degradability za 14 dní nie je väčšia ako 35% .

V dôsledku legislatívnych opatrení a dohôd sa v súčasnej dobe vyrábajú prevažne biologicky dobre odbúrateľné tensidy a preto tensidy nepatria medzi významné kontaminanty prírodných, úžitkových a odpadových vôd. Najväčším problémom v súvislosti s biodegradabilitou je tvorba rezistentných a toxických medziproduktov biodegradácie.

METÓDY STANOVENIA POVRCHOVOAKTÍVNYCH LÁTKOK

Problémom analytického stanovenia tensidov je rozsiahle spektrum vyrábaných a používaných tensidov. Jednotlivé tensidy prakticky nemožno stanovovať, vykonáva sa iba sumárne stanovenie jednotlivých skupín tensidov. Bežne sa stanovujú aniónové tensidy, menej časté je stanovenie neiónových tensidov. Sumárne stanovenie kationových tensidov sa pre veľký počet rušivých vplyvov nepoužíva a pre amfolytické tensidy nie je metóda sumárneho stanovenia k dispozícii. V súčasnosti sú vypracovávané aj postupy špecifického stanovenia jednotlivých tensidov, tie sú však pre bežnú prax zložité a časovo aj finančne náročné [1, 4].

Pri rutinných stanoveniach **aniónových** tensidov s veľmi nízkymi koncentraciami v pitných, povrchových aj odpadových vodách sa najčastejšie používa fotometrická metóda. Na stanovenie aniónových tensidov v koncentračnom rozmedzí $1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ sa v praxi používa metóda dvojfázovej titrácie aniónových tensidov odmerným roztokom kationového tensidu.

Pre sumárne stanovenie **kationových** tensidov existujú rôzne spektrofotometrické metódy. Tieto metódy sú založené na princípe reakcie kationového tensidu s aniónovým farbivom. Pri tejto reakcii sa tvorí farebný iónový Asocio extrahovateľný trichlórmetán. Najpoužívanejšími metódami sú metóda s brómfenolovej modrou a metóda s disulfínovou modrou, obe sú však ovplyvňované množstvom rušivých vplyvov. Najviac rušivý vplyv majú aniónové tensidy, ktoré reagujú s kationovými tensidmi za vzniku komplexov inaktívnych k aniónovému. Vo väčšine prírodných i odpadových vôd je koncentrácia kationových tensidov v porovnaní s anionaktívnym tak malá, že kationové tensidy nie sú uvedenými metódami prakticky zistené. Obe metódy sa však používajú pre stanovenie primárnej biologickej odbúrateľnosti kationových tensidov v prirodzených alebo syntetických biologických médiách [4].

Neiónové tensidy polyoxyalkylenového typu sa stanovujú metódou založenou na reakcii hydrofilného polyoxyalkylenového reťazca. Éterické viazané atómy kyslíka reagujú za daných podmienok ako polyoxoniové soli, ktoré tvoria s niektorými aniónmi komplexné zlúčeniny, ako zrážacie anióny je možné použiť niektoré heteropolykyseliny (wolfrátofosforečná, wolfrátokremičitá, molybdatofosforečná), tetrajodortuťnatany, tetrathiokyanatokobaltnatany a tetrajodobismutitany. Tieto metódy sa od seba líšia spôsobom prevedenia a citlivosťou. Reaktivita závisí na dĺžke alkylénoxidového reťazca a znižuje sa s jeho dĺžkou, ako štandard sa obvykle používa adukt obsahujúci 10 adovaných molekúl etylénoxidu. V súčasnej dobe sa používajú prevažne dve zrážacie činidlá, v USA je to tetrathiokyanatokobaltnatán a v Európe tetrajodobismutitán čiže Dragendorffovo činidlo (STN ISO 7875-2). Toto stanovenie je zaťažované veľkým počtom rušivých vplyvov, pretože prebiehajúce reakcie nie sú úplne špecifické. Rovnako reagujú kationové tensidy, triesloviny, alkaloidy a látky bielkovinovej povahy. Preto je nutné zo vzorky vody predom separovať neiónové tensidy. K tomu sa využívajú extrakčné a chromatografické postupy. Okrem normovanej metódy stanovenia neiónových tensidov sa najčastejšie používajú metódy chromatografické [1, 4, 6, 7].



ZÁVER

Povrchovoaktívne látky sú prevažne organické zlúčeniny, ktoré sa i pri nízkej koncentrácii hromadia (adsorbujú) na fázovom rozhraní a znižujú medzifázovú energiu. Pre svoje vlastnosti našli uplatnenie v rôznych oblastiach, hlavne v kozmetike, farmácii, poľnohospodárstve, potravinárstve, kovospracujúcom priemysle, pri výrobe plastov, aj ako penotvorné prísady v hasiacich penách a pod. Ako súčasť komerčných výrobkov sa dostávajú hlavne do povrchových a odpadových vôd. Tenzidy je možné stanoviť viacerými analytickými metódami, najčastejšie sa využívajú titračné, spektrálne, elektroanalytické a chromatografické metódy.

V súčasnosti sa vyrábajú tenzidy, ktoré sú biologicky dobre odbúrateľné a z hľadiska toxického účinku na ľudský organizmus prakticky nezávadné.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] PITTER, P. 2009. *Hydrochemie*, Vyd. Praha: VŠCHT. ISBN 978-80-7080-701-9
- [2] MYERS, D. 2006. *Surfactants science and technology*. 3rd edition. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc. ISBN 13 978-0-471-6802
- [3] AMBROŽOVÁ, J., a kol, 2005. *Sborník konference „Toxicita a biodegradabilita odpadů a latek významných ve vodním prostředí“*. Vodňany. 29.-31.8.2005. ISBN 80-85887-55-6
- [4] HORÁKOVÁ, M. 2003. *Analytika vody*. 2. opravené a rozšířené vyd. Praha : VŠCHT. ISBN 80-7080-520-X.
- [5] KIZLINK, J. *Technologie chemických látek II 2001*. Brno: VUT. ISBN 80-214-2013-8
- [6] JANDOVÁ, J., SCHEJBAL, P. 2001. *Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách*. Chem. Listy [online] [cit. 2014.10.04]. Dostupné na internete: < [www. http://chemicke-listy.vscht.cz](http://chemicke-listy.vscht.cz) >
- [7] KALAVSKÁ, D., HOLOUBEK, I. 1989. *Analyza vod*. 1. vyd. Bratislava: Alfa. ISBN 80-05-00065-0

ADRESY AUTOROV:

Anna MICHALIKOVÁ, Ing., CSc., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika, e-mail: >anna.michalikova@stuba.sk<

Alica BARTOŠOVÁ, Ing., PhD., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika, e-mail: >alica.bartosova@stuba.sk<

Maroš SIROTIK, RNDr., PhD., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika, e-mail: >maros.sirotiak@stuba.sk<

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.