

Prisutnost, štetnost i biorazgradivost surfaktanata u prirodi

Načkar, Albina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:949114>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

**PRISUTNOST, ŠTETNOST I BIORAZGRADIVOST SURFAKTANATA U
PRIRODI**

**PRESENCE, TOXICITY AND BIODEGRADABILITY OF SURFACTANTS IN
NATURE**

SEMINARSKI RAD

Albina Načkar

Preddiplomski studij Znanosti o okolišu

(Undergraduate Study of Environmental Sciences)

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Ivanković

Zagreb, 2020.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. KEMIJSKA SVOJSTVA SURFAKTANATA	3
2.1. Anionski surfaktanti	4
2.2. Kationski surfaktanti.....	4
2.3. Neionski surfaktanti.....	5
2.4. Amfoterni surfaktanti	6
2.5. Miješani amfipatski sustavi	6
3. ZELENI SURFAKTANTI	7
4. UTJECAJ SURFAKTANATA NA OKOLIŠ	8
4.1. Utjecaj na mikroorganizme	8
4.2. Utjecaj na tlo i biljne zajednice	8
4.3. Utjecaj na vodene sustave	9
5. BIORASPAD SURFAKTANATA	10
6. LITERATURA	11
7. SAŽETAK	15
8. SUMMARY	15

1. UVOD

Surfaktanti, odnosno površinski aktivne tvari, skupina su kemijskih spojeva koju odlikuje amfipatski karakter, mogućnost otapanja u polarnim i nepolarnim otapalima, adsorpcija na površinu drugih tvari te sposobnost formiranja micela. Koriste se kako bi se smanjila površinska napetost između dviju tekućina te tekućine i krute tvari što olakšava uklanjanje nečistoća (Siyal i sur., 2020). Zbog spomenutih svojstava naišli su na široku upotrebu u industriji i kućanstvu gdje se koriste kao sastavni dio detergenata, proizvoda za njegu tijela, boja, pesticida te petrolejskih proizvoda (Olkowska, Polkowska i Namieśnik, 2011), ali i u biologiji gdje se koriste kao vektori za prenošenje lijekova i gena (Kumar i Rub, 2017) te kao dezinfekcijska sredstva (Forman i sur., 2016).

S obzirom na specifična fizikalno-kemijska svojstva, surfaktanti mogu biti klasificirani u skupine na temelju različitih kriterija. Prema Olkowska, Polkowska i Namieśnik (2011) postoje četiri kriterija prema kojima ih se najčešće klasificira:

- obnovljivost resursa iz kojih se proizvode (obnovljivi i neobnovljivi);
- utjecaj na okoliš (kemorazgradivi, biorazgradivi, teško razgradivi, nerazgradivi);
- upotreba (detergenti, emulgatori, sredstva za otapanje, natapanje, pjenjenje i raspršivanje);
- kemijska struktura.

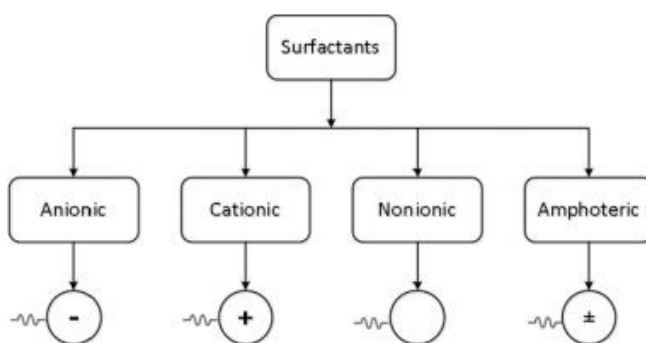
Ovoliko raširena primjena nalaže da određeni dio tih tvari neizbježno završava u okolišu gdje na različite načine utječe na biljne i životinjske zajednice (Olkowska, Polkowska i Namieśnik, 2011). Posebno zabrinjava utjecaj surfaktanata na vodene medije zbog njihove sposobnosti da iz određenih procesa pročišćavanja onečišćenih voda izađu nepromijenjeni te dospiju u pitku vodu gdje, uz prijetnju živom svijetu u vodenim sustavima, mogu ugroziti zdravlje ljudi i životinja koji konzumiraju takvu vodu (Bautista-Toledo i sur., 2008). Stvarajući pjenu u rijekama i jezerima uzrokuju eutrofikaciju (Visa i Duta, 2013), dok do eutrofikacije može doći i zbog toga što povećavaju topljivost nekih onečišćivača (Zanoletti i sur., 2017). Kvaliteta vode u kojoj je prisutna povećana koncentracija surfaktanata smanjene je kvalitete, neugodnog mirisa i okusa (Siyal i sur., 2020).

Surfaktanti postaju sve više zabrinjavajući onečišćivači okoliša. Zbog sinergističkog djelovanja s drugim onečišćivačima i toksinima iz okoliša Europska Unija je 2006. godine zabranila korištenje perfluoriranih surfaktanata (Siyal i sur., 2020), međutim ubrzo nakon toga odobrila je korištenje istih ukoliko alternativa nije pronađena (Schuritch i sur., 2017). Toksičnost surfaktanata najvećim dijelom povezuje se s hidrofobnom komponentom molekule (Borghi i sur., 2013), odnosno povećanjem broja alkilnih skupina (Siyal i sur., 2020), dok prisutnost etilen-oksida smanjuje hidrofobnost, odnosno samu toksičnost molekule (Cavalli, 2004). Uzevši to u obzir, nisu svi surfaktanti jednako toksični i štetni za okoliš i živi svijet u njemu.

2. KEMIJSKA SVOJSTVA SURFAKTANATA

Surfaktanti su amfipatske molekule što znači da jednu molekulu čini hidrofilni dio koji omogućava interakcije s polarnim tvarima te hidrofobni dio koji je nepolaran. Hidrofobnu komponentu molekule mogu sačinjavati najmanje jedan, a najviše četiri ugljikovodična lanca, dok hidrofilna komponenta može ili ne mora nositi naboj (Syial i sur., 2020). Monomeri teže formiranju micela, vezikula, dvosloja i drugih nanostrukture u različitim medijima (Kumar i sur., 2017).

Ovisno o naboju koji hidrofilna komponenta nosi razlikujemo anionske, kationske, neionske i amfoterne surfaktante (Syial i sur., 2020). Podjela je shematski prikazana na Sl. 1. (Syial i sur., 2020). Najčešće korišteni surfaktanti danas su linearni alkilbenzenski sulfonati (LAS), alkiletoksi sulfati (AES), alkil sulfati (AS), alkilfenol etoksilati (APE), alkiletoksilati (AE) i kvaterni amonijevi spojevi (QAC) (Borghini i sur., 2011). Najzastupljeniji su ionski surfaktanti na koje otpadaju dvije trećine svih korištenih surfaktanata, a 90% svih ionskih čine anionski surfaktanti (Syial i sur., 2020). Takvi rezultati posljedica su činjenice da se anionski surfaktanti jednostavno i jeftino proizvode, a istovremeno daju dobre rezultate kao sredstva za čišćenje pa su zato korišteni u raznim detergentima (Zanoletti i sur., 2017). Godišnje se u svijetu proizvede 15 milijuna tona surfaktanata, a od toga 60% čine samo anionski surfaktanti (Ramprasad i Philip, 2016), neionski čine 30%, a kationski i amfoterni zajedno tek 10% (Aloui i sur., 2009).

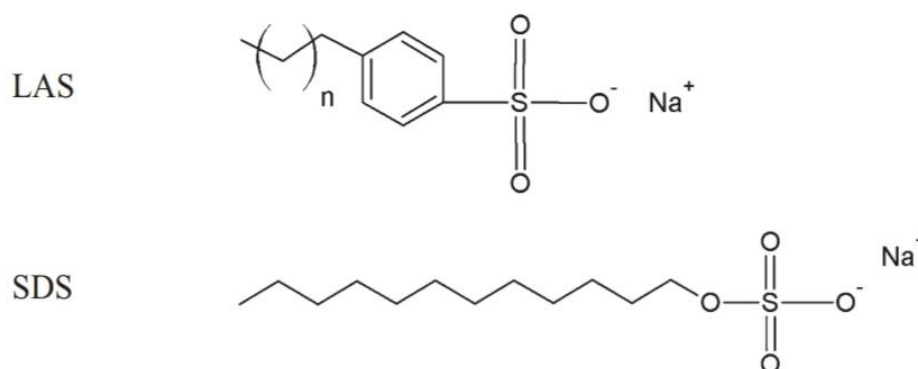


Slika 1. Podjela surfaktanata ovisno o kemijskoj strukturi. S lijeva na desno: anionski, kationski, neionski i amfoterni surfaktanti.

(preuzeto iz: Syial i sur., 2020)

2.1. Anionski surfaktanti

Primjeri anionskih surfaktanata su SDS i LAS (Sl. 2.). SDS (natrijev dodecil sulfat) je linearna molekula s alkilnom hidrofobnom skupinom koja se sastoji od 12 ugljikovih atoma povezanih na sulfat, a sintetizira se sulfoniranjem petrokemijskih ili uljno baziranih laurilnih alkohola. Koristi se u industriji zbog velike sposobnosti čišćenja, kozmetici te farmaceutskim istraživanjima u topljivim količinama (Kumar i Rub, 2017). Linearni alkilbenzenski sulfonati su kompleksi od (idealno) 20 homologa i izomera čiji su hidrofobni krajevi također građeni od alkilnog lanca, dok hidrofilne krajeve grade benzenski prsten i sulfonatna grupa. Njihova sinteza vrši se od isključivo petrokemijskih nusprodukata (Rebello i sur., 2014). Uz SDS i LAS, najčešće korišteni anionski surfaktanti u industriji su derivati ugljikovodičnih spojeva s alkilnom skupinom, derivati sumporne, sumporaste i fosforne kiseline te derivati aminokiseline (Han i Che, 2014). Za stabilnost ovih surfaktanata ključna je pH vrijednost same otopine surfaktanata jer će pri promjeni iste doći do ionizacije hidrofilne skupine što može rezultirati promjenom naboja (Kumar i sur., 2014).



Slika 2. Kemijske strukture LAS-a i SDS-a.

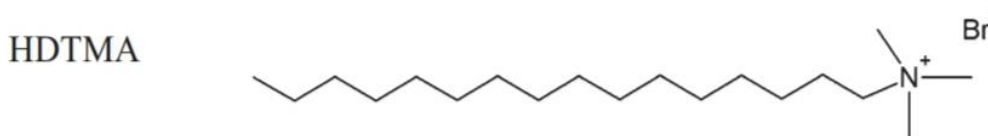
(preuzeto i prilagođeno iz: Ivanković i Hrenović, 2010)

2.2. Kationski surfaktanti

Kationski surfaktanti koriste se kako bi izmijenili strukturne katione glina i zeolita te povećali afinitet površine za organske spojeve (Li i Bowman, 1998). U ovu skupinu spadaju kvaterni amonijevi spojevi (Kaborani i Riedl, 2015). Kationski surfaktanti imaju biocidalni i biostatički potencijal zbog čega se i koriste za usporavanje ili potpuno suzbijanje rasta mikroorganizama poput bakterija, plijesni i gljivica. Međutim, heksadeciltrimetilamonijev (HDTMA) bromid (Sl. 3.), vrsta QAC, u dovoljno niskim koncentracijama podliježe razgradnji mikroorganizama (Kaborani i Riedl, 2015). Većina QAC široko je zastupljena i u kućanstvu i industriji iz kojih se u okoliš najčešće ispuštaju preko voda korištenih za kultiviranje biljaka.

Razgrađuju se u aerobnim uvjetima, međutim na taj proces utječe koncentracija otopljenog kisika, kompleksiranje s anioima i sl. zbog čega često ostaju nerazgrađeni, posebice u sedimentu gdje su i zabilježeni u većoj koncentraciji. Toksični su za organizme koji žive u vodi kao i za mikroorganizme koji su uključeni u procese pročišćavanja otpadnih voda (Zhang i sur., 2016).

Prema Forman i sur. (2016), QAC se od 1915. godine koriste u proizvodnji antiseptika. S obzirom na to da postoje mnoge modifikacije QAC, do povećanja antimikrobne aktivnosti došlo je u kombinaciji ugljikovodičnog lanca s otprilike 12 C atoma i minimalno 2 amonijeva kationa (Forman i sur., 2016), a zabilježena je i osjetljivost rezistentnih bakterija na multikationske komplekse. Zanimljiv je podatak da su određeni QAC pokazali sposobnost uništavanja biofilma kod bakterijskog soja CA-MRSA (eng. *community-associated methicillin-resistant Staphylococcus aureus*), međutim na nerezistentnom bakterijskom analogu kao i bakterijama koje posjeduju crpke za ispuštanje, antimikrobni utjecaj nije zabilježen (Jennings i sur., 2016). Zbog učestale upotrebe QAC kao antiseptika, mikroorganizmi su počeli razvijati rezistenciju na iste. Kako bi se doskočilo tom problemu razvijeni su *gemini* QAC s dvije hidrofilne i dvije hidrofobne skupine. *Gemini* QAC koji su derivati pirimidina inhibirali su rast i gram-pozitivnih (*Micrococcus luteus*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*) i gram-negativnih bakterija (*Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*). Primijećena je varijacija rezistentnosti između gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija. Gram-negativne bakterije rezistentnije su na QAC (i standardne i *gemini* vrste), a odgovor za to vjerojatno leži u različitoj strukturi stanične stijenke (Oblak i sur., 2018).



Slika 3. Kemijska struktura HDTMA.

(preuzeto i prilagođeno iz: Ivanković i Hrenović, 2010)

2.3. Neionski surfaktanti

Neionski surfaktanti smatraju se ekološki prihvatljivom skupinom surfaktanata. Najzastupljeniji spojevi su poli(oksietilen) monoalkilni eteri. Najkorišteniji su u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji te standardno, u detergentima. Važan parametar za efektivnost ovih spojeva ravnoteža je hidrofilne i hidrofobne grupe jer će povećanjem obiju skupina istovremeno doći do povećanja topljivosti u vodi i smanjenja interakcija među hidrofobnim komponentama.

Otapanjem u vodi dolazi do agregacije koja ovisi o koncentraciji surfaktanta i temperaturi vode (Dong i Hao, 2010).

2.4. Amfoterni surfaktanti

Amfoterne surfaktante grade hidroksilna skupina u ulozi hidrofilnog kraja i kvaterni amonijak u ulozi hidrofobnog kraja. Nježno djeluju na ljudsku kožu i smatraju se ekološki prihvatljivima što bi im moglo omogućiti širu primjenu u budućnosti u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji (Brinchi i sur., 2010). Nisko su toksični i biorazgradivi (Singh i sur., 2006; Garcia, Campos, Ribosa, 2007). Ova skupina surfaktanata ovisi o pH vrijednosti otopine u kojoj se nalazi; pri $\text{pH} < 2$ surfaktant postaje pozitivno nabijen. Najpopularniji su amonijevi oksidi (AO) (Sl. 4.) zbog malene, ali izuzetno polarne hidrofilne skupine te mogućnosti protoniranja iste, odnosno nastanka kationske skupine. Dodecilmetilamonijev oksid, komercijalno je dostupan i proučavan posebice u biološkim istraživanjima u kojima se pokazao kao izuzetno vrijedan micelarni katalizator i agens kojim je moguće kontrolirati interakcije biomolekula (Brinchi i sur., 2010).



Slika 4. Kemijska struktura AO

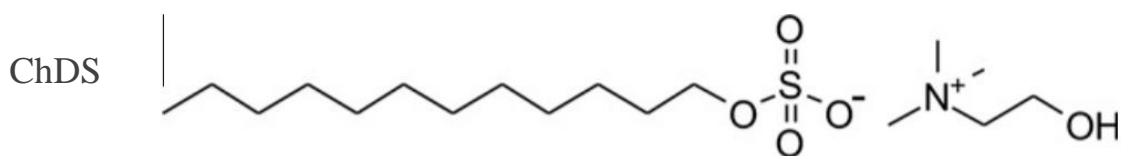
(preuzeto i prilagođeno iz: Ivanković i Hrenović, 2010)

2.5. Miješani amfipatski sustavi

Korištenje *miješanih* amfipatskih sustava koji podrazumijevaju spoj amfipatskih molekula i aditiva postalo je poprilično zastupljeno zbog sinergističkog djelovanja različitih komponenti u spoju koji pokazuju bolje rezultate nego kao individue (Kumar i sur., 2017). Zbog toga se koriste u dermatološkoj industriji gdje se, zbog kombiniranja različitih monomera, smanjuje ukupna koncentracija surfaktanata u proizvodima što smanjuje nadraživanje kože (Rhein i sur., 1990).

3. ZELENI SURFAKTANTI

Zelenim surfaktantima se smatraju površinski aktivne tvari dobivene iz prirodnih ili obnovljivih izvora. Trigliceridi i steroli predstavljaju hidrofobni dio amfipatske molekule, a ugljikohidrati i masne kiseline hidrofilni dio molekule. Sintaza tih spojeva vrši se kemijskom modifikacijom ili korištenjem biosintetskih puteva poput fermentacije (Rebello i sur., 2014). *Zeleni* surfaktanti topivi su u vodi. Primjer jednog takvog surfaktanta je kolindodecilsulfat (ChDS) (Sl. 5.) koji je topiv u vodi, manje higroskopan i termostabilniji od standardnih surfaktanata (što olakšava razgradnju istog) te ima nižu Krafftovu temperaturu¹. Citotoksičnost ChDS-a uspoređena je s citotoksičnošću SDS-a i ne pokazuje značajan porast zbog čega ga Klein i sur. (2012) smatraju spojem velikog potencijala za nastanak novih derivata u budućnosti (Klein i sur., 2012).



Slika 5. Kemijska struktura ChDS
(preuzeto i prilagođeno iz: Klein i sur., 2012)

¹ Krafftova temperatura : temperatura na kojoj je topivost surfaktanta jednaka kritičnoj koncentraciji micela

4. UTJECAJ SURFAKTANATA NA OKOLIŠ

Negativan utjecaj surfaktanata na okoliš započinje samom sintezom istih koja pridonosi globalnom zagrijavanju, klimatskim promjenama, povećanju emisije stakleničkih plinova i uništavanju ozonskog omotača (Rebello i sur., 2014). Naime, petrokemijska industrija i produkcija uljno baziranih laurilnih alkohola prilikom procesa sinteze surfaktanata ispušta NO_x, CO₂, SO₂, ugljikovodične plinove, otpadne vode i kruti otpad koji može uzrokovati eutrofikaciju i zakiseljavanje slatkih voda (Stalmans i sur., 1995). Problematično je i njihovo odlaganje kao i izlaganje okolišu nakon upotrebe. Načelno gledajući, surfaktanti pomažu razgradnju policikličnih ugljikovodika, međutim, SDS inhibira istu jer indirektno potiče akumulaciju ugljikovodika (Rebello i sur., 2014). Vigon i Rubin (1989) smatraju da bi surfaktanti mogli igrati važnu ulogu u procesu razgradnje pesticida jer povećavaju topljivost hidrofobnih pesticida.

4.1. Utjecaj na mikroorganizme

Surfaktanti, ovisno o vrsti i koncentraciji u kojoj su zastupljeni, utječu na razmnožavanje, kretanje i fotosintetsku aktivnost algi (Lewis, 1990). Kationski surfaktanti pokazali su najveći potencijal za inhibiciju fotosintetske aktivnosti kod algi koji eksponencijalno raste povećanjem koncentracije surfaktanata i smanjenjem biomase algi (Maksimov i Parshikova, 2006). Matsui i Park (2000) navode da SDS pri koncentraciji od 0,1 mg/mL inhibira seksualno i aseksualno razmnožavanje bakterije *Closterium ehrenbergii* zbog čega ili ne stvara spore ili su one abnormalne.

Iako je utvrđeno da bakterije sudjeluju u razgradnji surfaktanata, oni ipak imaju štetan utjecaj na njih (Rebello i sur., 2014). Osim na populacije bakterija, LAS su pokazali značajan utjecaj na populacije gljiva i aktinomiceta koje su prisutne u tlu (Asok i Jisha, 2012). QAC se aktivno koriste u dezinfekcijskim sredstvima, a razvijeni su i novi spojevi, *gemini* QAC, kao odgovor na razvitak rezistencije bakterija na monomerne QAC spojeve. *Gemini* QAC spojevi mogu razoriti biofilm, djelovati antimikotički, međutim još uvijek nije u potpunosti razjašnjen mehanizam takvog djelovanja (Oblak i sur., 2018).

4.2. Utjecaj na tlo i biljne zajednice

Surfaktanti ulaze u tlo pri niskim koncentracijama te uzrokuju promjene u fizici, kemiji i biologiji tla (Kuhn, 1933), kao i na korijenju biljaka (Rinallo i sur., 1988). Slično kao i kod algi, Jovanic i sur. (2010) nalažu da korištenjem vode koja sadržava surfaktante u kultivaciji biljaka dolazi do smanjenja fotosintetske aktivnosti i sadržaja klorofila u stanicama.

Anionski surfaktanti u tlo ulaze otpadnim vodama i primjenom i ispiranjem pesticida. Hernandez-Soriano, Degryse i Smolders (2011) ustanovili su kako do povećanja topivosti metala u tlu dolazi zbog smanjenja koncentracije kalcijevih iona koji kompleksiraju sa surfaktantima. Međutim, stvaranje takvih kompleksa povećava topivost organskog sloja u tlu te on djeluje na topivost metala, a ne sami surfaktanti za koje autori smatraju da značajno ne utječu na ponašanje metala. Danas se u procesu bioremedijacije tla koriste surfaktanti svih vrsta, a značajan negativni utjecaja na tlo i biljne zajednice u tlu nije zabilježen (Mao i sur., 2015).

4.3. Utjecaj na vodene sustave

S obzirom na gotovo direktno ispuštanje surfaktanata u različite vodene sustave, upravo su oni najizloženiji njihovom potencijalnom toksičnom učinku. Toksičnost surfaktanta ovisi o koncentraciji u kojoj je dospio u vodeni medij. Ukoliko i dođe do prvog ciklusa razgradnje surfaktanata, produkti te reakcije mogu se bioakumulirati i potencijalno negativno djelovati na vodeni sustav. Neionski surfaktanti smatraju se najmanje toksičnima općenito, a korištenjem neionskog surfaktanta Tween 80 (polietilenglikolsorbitan monoelat) zamijećeno je da se biomasa vodenih biljaka povećala (Cheng i sur., 2016). U istraživanju u kojem su kao modelni organizmi poslužile vrste *Daphnia magna*, *Vibrio fischeri*, *Selenastrum capricornutum* i *Phaeodactylum tricornutum* Lechuga i sur. (2016) utvrdili su da su AO najtoksičniji surfaktanti te da su prema direktivi Europske Unije n° 67/548/EEC proglašeni vrlo toksičnima. Toksičnost nabijenih surfaktanata ovisi o dužini hidrofobne skupine te se zato ne može povući strogo odrediti koji je više ili manje toksičan. Jardak (2015) također ukazuje na toksičnost anionskih surfaktanata koji, iako nemaju letalno djelovanje, mogu prouzročiti smanjenje vitalnih funkcija organskih sustava, uključujući i lokomotorni sustav riba. Slični efekti primijećeni su kod organizama izloženih kationskim surfaktantima (QAC osobito). *Gemini* QAC djeluju manje toksično na vodene sustave u odnosu na standardne QAC (Garcia i sur., 2016; Kaczarewska i sur., 2018). Uočen je i negativan utjecaj na samu kvalitetu vode zbog stvaranja pjene i smanjenje prijenosa kisika kroz slojeve vode (Brycki, Walidvorska i Szluc, 2014).

5. BIORASPAD SURFAKTANATA

Bakterije imaju sposobnost razgradnje surfaktanata (Rebello i sur., 2014). Surfaktanti mogu podlijeći dvjema vrstama biorazgradnje; primarnoj biorazgradnji tijekom koje zbog određenog biološkog procesa dolazi do promjene u kemijskoj strukturi molekule zbog koje ona gubi svoja svojstva i mineralizaciji koja podrazumijeva kompletnu razgradnju u kojoj mikroorganizmi razgrađuju tvar do CO₂, H₂O, mineralnih soli i biomase (Brycki, Walidvorska i Szulc, 2014).

Gemini QAC s dodanom labilnom grupom, esterom ili amidom, podložniji su bioraspadu od monomernih QAC. Osim što je to povoljno jer se izbjegava dodatno onečišćenje okoliša, zbog nezadržavanja u okolišu sprječava se razvitak rezistencije (Oblak i sur., 2018). Ukoliko labilna skupina nije dodana, *gemini* QAC razgrađuju se jako sporo. Krivac za to vjerojatno je dikationski produkt hidrolize koji se sporo razgrađuje, međutim ne postoje istraživanja koja to potvrđuju. QAC su biorazgradivi, međutim mineralizacija traje jako dugo zbog čega se akumuliraju u kanalizacijskim vodama i sedimentu rijeka, jezera i mora. Također, uspješnost biorazgradnje ovisi o kemijskoj strukturi spoja, sposobnosti kompleksiranja s anionima, koncentraciji surfaktanta u mediju i mikrobiološkim uvjetima. Brycki, Walidvorska i Szulc (2014) u svom radu navode kako mikrobiološka zajednica koja je bila izložena QAC surfaktantima koji su prolazili kroz proces biorazgradnje nakon određenog vremena postaje manje efikasna, odnosno biorazgradnja se smanjuje te bakterije postaju rezistentne na antibiotike.

Za biorazgradnju anionskih surfaktanata najbolje rezultate daju bakterije s visokom kataboličkom aktivnošću poput sojeva roda *Pseudomonas*. Standardne metode poput korištenja aktivnog mulja nisu dale pozitivne rezultate zbog neodgovarajućih organizama koji su uključeni u te procese i visokog potencijala anionskih surfaktanata za stvaranje pjene (Asok i Jisha, 2012).

Neionski surfaktanti pokazali su sporu, ali potpunu razgradnju. Razgradnja ovisi o dužini ugljikovodičnog lanca (npr. lanac od 8 C atoma razgradio se brže od onog s 10 C atoma) te radi li se o monomeru ili dimeru. U slučaju neionskih surfaktanata *gemini* molekule razgrađuju se sporije od monomernih (Bricki, Walidvorksa i Szulc, 2014).

Amfoterni surfaktanti jako se dobro razgrađuju. Problematici su *gemini* amfoterni surfaktanti koji s povećanjem broja metilenskih skupina nisu više u mogućnosti ući u proces razgradnje bez pripreme (Bricki, Walidvorska i Szulc, 2014).

6. ZAKLJUČAK

Surfaktanti su postali gotovo sveprisutni. Koriste se u kućanstvu, medicini, biologiji, farmaceutskoj i drugim industrijama te je njihov utjecaj na svakidašnjicu gotovo nezamjenjiv. Iako ih karakteriziraju mnogi pozitivni aspekti poput antimikrobnog djelovanja, amfipatske prirode koja omogućava iskorištavanje tih spojeva u sredstvima za čišćenje i procesima bioremedijacije, pogodnost za obavljanje funkcije vektora u medicini i biologiji, njihov utjecaj na okoliš i dalje je diskutabilan. Najvećim dijelom u okoliš dospijevaju površinskim i otpadnim vodama iz kojih bivaju raspršeni u druge vodene sustave iz kojih se talože i procjeđuju u sediment i dublje dijelove tla. Nabijeni i AO surfaktanti iz skupine amfoternih surfaktanata pokazali su se toksičnijima u odnosu na ostale, pri čemu posebno zabrinjava QAC koje prati vrlo spora biodegradacija. Također, koristi se u antisepticima čija će proizvodnja zasigurno porasti s obzirom na epidemiološku situaciju vezanu uz COVID-19 što bi moglo dodatno povećati njegovu upotrebu. Uz ionske, neionske i amfoterne surfaktante napretkom znanosti javljaju se nove, poboljšane i ekološki prihvatljivije vrste surfaktanata poput *zelenih* i *gemini* surfaktanata.

7. LITERATURA

- Aloui, F., Kchaou, S., Sayadi, S., 2009. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: effect on aerobic biodegradability. *J. Hazard Mater.* 164, 353–359, 2009/05/15/.
- Asok, A. and Jisha, M., 2012. Biodegradation of the Anionic Surfactant Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) by Autochthonous *Pseudomonas* sp. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(8), pp.5039-5048.
- Baseeth, S. and Sebree, B., 2010. Renewable surfactants in spray adjuvants. *Lipid Technology*, 22(4), pp.79-82.
- Bautista-Toledo, M.I., Rivera-Utrilla, J., Mendez-Díaz, J.D., Sanchez-Polo, M., Carrasco-Marín, F., 2014. Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate from water by processes based on adsorption/bioadsorption and biodegradation. *J. Colloid Interface Sci.* 418, 113–119.
- Brinchi, L., Germani, R., Di Profio, P., Marte, L., Savelli, G., Oda, R. and Berti, D., 2010. Viscoelastic solutions formed by worm-like micelles of amine oxide surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(1), pp.100-106.
- Brycki, B., Waligórska, M. and Szulc, A., 2014. The biodegradation of monomeric and dimeric alkylammonium surfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 280, pp.797-815.
- Cavalli, L., 2004. Surfactants in the environment. In: *Handbook of Detergents, Part B: Environmental Impact*. CRC Press, pp. 373–427.
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Yang, C., Lai, C., Zhang, C. and Liu, Y., 2017. Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 314, pp.98-113.
- Cui, Z., Cui, Y., Cui, C., Chen, Z. and Binks, B., 2010. Aqueous Foams Stabilized by in Situ Surface Activation of CaCO₃ Nanoparticles via Adsorption of Anionic Surfactant. *Langmuir*, 26(15), pp.12567-12574.
- Dong, R. and Hao, J., 2010. Complex Fluids of Poly(oxyethylene) Monoalkyl Ether Nonionic Surfactants. *Chemical Reviews*, 110(9), pp.4978-5022.
- Fang, X., Chen, C., Liu, Z., Liu, P. and Zheng, N., 2011. A cationic surfactant assisted selective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres. *Nanoscale*, 3(4), p.1632.
- Forman, M., Jennings, M., Wuest, W. and Minbiole, K., 2016. Building a Better Quaternary Ammonium Compound (QAC): Branched Tetracationic Antiseptic Amphiphiles. *ChemMedChem*, 11(13), pp.1401-1405.
- Guanhua, N., Hongchao, X., Shang, L., Qian, S., Dongmei, H., Yanying, C. and Ning, W., 2019. The effect of anionic surfactant (SDS) on pore-fracture evolution of acidified coal and its significance for coalbed methane extraction. *Advanced Powder Technology*, 30(5), pp.940-951.

- Han, L. and Che, S., 2013. Anionic surfactant templated mesoporous silicas (AMSs). *Chem. Soc. Rev.*, 42(9), pp.3740-3752.
- Hernández-Soriano, M., Degryse, F. and Smolders, E., 2011. Mechanisms of enhanced mobilisation of trace metals by anionic surfactants in soil. *Environmental Pollution*, 159(3), pp.809-816.
- Ivanković, T., i Hrenović, J. 2010. Surfactants in the Environment. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 61(1), str. 95-109.
- Jardak, K., Drogui, P. and Daghrir, R., 2015. Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(4), pp.3195-3216.
- Kaboarani, A. and Riedl, B., 2015. Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant. *Industrial Crops and Products*, 65, pp.45-55.
- Klein, R., Kellermeier, M., Touraud, D., Müller, E. and Kunz, W., 2013. Choline alkylsulfates – New promising green surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, pp.274-280.
- Kumar, D. and Rub, M., 2017. Effect of anionic surfactant and temperature on micellization behavior of promethazine hydrochloride drug in absence and presence of urea. *Journal of Molecular Liquids*, 238, pp.389-396.
- Lechuga, M., Fernández-Serrano, M., Jurado, E., Núñez-Olea, J. and Ríos, F., 2016. Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 125, pp.1-8.
- Lewis MA (1990) Chronic toxicities of surfactants and detergent builders to algae: a review and risk assessment. *Ecotoxicol Environ Safe* 20:123–140
- Li, Z.H., Bowman, R.S., 1998. Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2278–2282
- Maksimov VN, Parshikova TV (2006) Influence of surfactants on the photosynthetic activity of algae. *Hydrobiol J* 42:67–76
- Mao, X., Jiang, R., Xiao, W. and Yu, J., 2015. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 285, pp.419-435.
- Matsui S, Park H (2000) Morphological effects and ecotoxicity of nonionic and anionic surfactants to *Closterium ehrenbergii* using AGZI (algal growth and zygospore inhibition) test. *Environ Eng Res* 5(2):63–69
- Obłąk, E., Piecuch, A., Rewak-Soroczyńska, J. and Paluch, E., 2018. Activity of gemini quaternary ammonium salts against microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(2), pp.625-632.
- Olkowska, E., Polkowska, Z. and Namieśnik, J., 2011. Analytics of Surfactants in the Environment: Problems and Challenges. *Chemical Reviews*, 111(9), pp.5667-5700.

- Ramprasad, C., Philip, L., 2016. Surfactants and personal care products removal in pilot scale horizontal and vertical flow constructed wetlands while treating greywater. *Chem. Eng. J.* 284, 458–468.
- Rebello, S., Asok, A., Mundayoor, S. and Jisha, M., 2014. Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants. *Environmental Chemistry Letters*, 12(2), pp.275-287.
- Rhein, L.D., Simion, F.A., Hill, R.L., Cagan, R.H., Mattai, J., Maibach, H.I., 1990. Human cutaneous response to a mixed surfactant system: role of solution phenomena in controlling surfactant irritation, *Dermatologica* 180, 18–23.
- Schuricht, F., Borovinskaya, E.S., Reschetilowski, W., 2017. Removal of perfluorinated surfactants from wastewater by adsorption and ion exchange—influence of material properties, sorption mechanism and modeling. *J. Environ. Sci.* 54, 160–170.
- Siyal, A., Shamsuddin, M., Low, A. and Rabat, N., 2020. A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 254, p.109797.
- Stalmans M, Berenbold H, Berna JL, Cavalli L, Dillarstone A, Franke M., 1995. European life-cycle inventory for detergent surfactants production. *Tenside Surfactants Deterg* 32(2):84–109
- Vigon BW, Rubin AJ (1989) Practical considerations in the surfactant-aided mobilization of contaminants in aquifers. *J Water Pollut Control Fed* 61(7):1233–1240
- Visa, M., Duta, A., 2013. TiO₂/fly ash novel substrate for simultaneous removal of heavy metals and surfactants. *Chem. Eng. J.* 223, 860–868.
- Zanoletti, A., Federici, S., Borgese, L., Bergese, P., Ferroni, M., Depero, L.E., 2017. Embodied energy as key parameter for sustainable materials selection: the case of reusing coal fly ash for removing anionic surfactants. *J. Clean. Prod.* 141, 230–236, 2017/01/10/
- Zhang, C., Cui, F., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Yu, Z., Zhu, M. and Shen, L., 2015. Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *Science of The Total Environment*, 518-519, pp.352-362.

8. SAŽETAK

Surfaktanti su skupina kemijskih spojeva koji su zbog svojeg amfipatskog karaktera naišli na široku upotrebu u industriji, domaćinstvu, kozmetici, farmaceutskoj industriji, medicini te biološkim istraživačkim laboratorijima diljem svijeta. Zbog toliko široke upotrebe, određeni dio korištenih surfaktanta neizbježno završava u okolišu ispuštanjem u otpadne ili površinske vode iz kojih se dalje procjeđuju u sediment i dublje slojeve tla, ali i sam proces sinteze nepovoljno utječe na onečišćenje okoliša. U većini slučajeva koncentracije surfaktanata ispuštenih u okoliš ne premašuju legalno propisane koncentracije, međutim do negativnih utjecaja na floru i faunu u izloženih područjima može doći i pri niskim koncentracijama. Najproblematicniji su QAC koji su pokazali najveću toksičnost za vodene organizme, međutim danas nastaje sve više alternativnih rješenja poput *gemini* QAC, kao i *zelenih* surfaktanata koji posjeduju istu, ako ne i veću moć smanjenja površinske napetosti, ali su ekološki prihvatljivi kako u procesu sinteze, tako i u procesu (bio)razgradnje. Napretkom razvoja znanosti zasigurno će doći i do novih otkrića glede otkrića mehanizma djelovanja, ali i sinteze i razgradnje novih, ekološki prihvatljivijih surfaktanata.

9. SUMMARY

Surfactants are widely used chemical compounds regarding its amphiphilic character. They are used in industry, household, cosmetic and pharmaceutical industry, medicine as well as in many biology research laboratories all around the world. Because of them being ubiquitous, a great deal of them inevitably ends up in environment. Surfactants are being released via wastewaters as well as being directly released in surface waters from which they percolate in sediment and soil. The surfactant synthesis process affects environmental pollution as well. In most cases environment released surfactant concentrations aren't above the toxicity level, however, even low concentrations are able to harm flora and fauna in the „exposed“ area. The most troubling are QACs. They have shown the highest toxicity rate on aquatic organisms. On the other hand, as each day passes by many new surfactants as *gemini* and green surfactants, are being invented. Their cleaning power is as good, if not better, as the standard surfactants cleaning power and they are biofriendly regarding both the synthesis and (bio)degradation process. As science moves forward there will surely emerge new revelations related to the mechanisms, synthesis and degradation of new, environmental friendly surfactants.