

Felületaktív anyagok

A felületaktív anyagok (tenzidek) olyan vegyületek, amelyek koncentrációja a folyadékokban egyenetlen, az oldat felületén nagyobb, mint a belsejében, és ezért csökkentik az oldat felületi feszültségét. A tenzidek közül a mindennapokban a leggyakrabban a tisztító hatással rendelkező kemikáliákat, a detergenseket (mosó- és tisztítószerkeket) alkalmazzák. A tenzideket emellett széles körben használják a gyógyszeriparban, textilgyártásban, bőrgyártásban (például cserzés során), kozmetikumokban (például samponok, testápolók stb.), mezőgazdaságban, biotechnológiában, az élelmiszeriparban, festékgyártásban, bányászatban, olajkitermelésben, papíriparban [87].

Széles körű használatuk következtében nagy mennyiségben jutnak ki a vízi és szárazföldi környezetbe [88]. A legalaposabban tanulmányozott felületaktív anyagok:

- a lineáris alkil-benzol-szulfonátok (**LAS**, *linear alkylbenzene sulfonate*),
- a kvaterner ammóniumvegyületek (**QACs**, *quaternary ammonium compounds*),
- az alkil-fenol-etoxilátok (**APEOs**, *alkylphenol ethoxylates*),
- az alkohol-etoxilátok (**AEOs**, *alcohol ethoxylates*).

A felületaktív anyagok fizikai-kémiai tulajdonságai

A felületaktív anyagok általános jellemzője, hogy amfipatikus molekulák, azaz egy hidrofíli és egy hidrofób részből állnak. Amfipatikus tulajdonságuk miatt aggregátumok képződésére képesek, így diszpergáltságuk csökkenésével kolloid tulajdonságúak lesznek, és a vizes oldatban leggyakrabban gömb vagy henger alakú cseppecskéket (micellákat), illetve kettős rétegeket (lamellákat) formálnak. A kialakuló micella, illetve lamella alakja a felületaktív anyag kémiai szerkezetétől függ, vagyis a hidrofíli és hidrofób rész méretének egymáshoz viszonyított arányától [4]. A hosszú apoláris, hidrofób farki rész 12–18 C-atomból álló alifás vagy fenil-alkán szénhidrogénlánc kettős kötésekkel és helyenként heteroatomokkal. Az apoláris jelleg a lánc hosszúsággal növekszik. A poláris, hidrofíli feji rész általában rövid.

Vizes közegben a micella hidrofób belsejében található a vízben nem, vagy rosszul oldódó apoláris anyagok, például zsíros szennyeződések. A tisztítás során a tenzid hidrofób farki része a szennyeződéshez tapad és körülveszi azt, míg a hidrofíli feji rész oldatba viszi a szennyeződést.

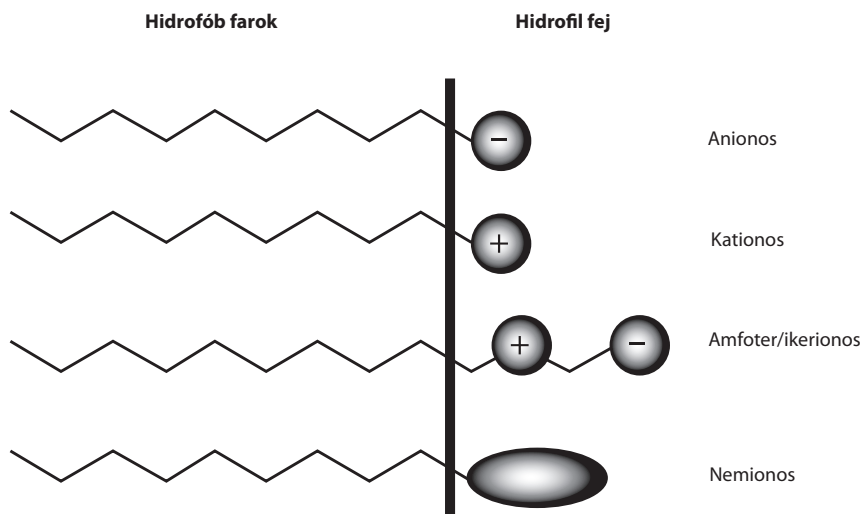
A felületaktív anyagok osztályozhatók a kémiai szerkezetük alapján (4. ábra): ionos (ezen belül anionos, kationos) és nem ionos. Az ionos tenzidek aszerint, hogy a tenzidhatást kifejtő molekularész milyen töltésű, lehetnek anionaktívak (anionos), kationaktívak (kationos), illetve amfoter (ikerionos) tenzidek. Az anionos tenzidek (például a karbonsavak sói, a szappanok; az orto-foszforsav-észterek sói, a foszfátok) csak lúgos, a kationos tenzidek (például az ammóniumsók) pedig csak savas és semleges közegben használhatók. Az amfoter tenzidek (például a betain) kémhatástól függően anionos vagy kationos tenzidként viselkednek, erre utal az amfoter elnevezésük, de tulajdonképpen itt egy ikerionos szerkezetű feji részről van szó. A nem ionos tenzidek vízben oldva nem disszociálnak ionokra, és nincs sóképző funkciós csoportjuk,

így a kémhatásra kevésbé érzékenyek. Vagyis a felületaktív anyagok a poláris feji rész alapján az alábbiak szerint csoportosíthatók (4. ábra):

1. nem ionos,
2. anionos,
3. kationos,
4. amfoter vagy ikerionos típusokra.

A tenzidek vízben való oldhatósága a felhasználásuk szempontjából nagyon fontos tulajdonság, illetve az oldhatósággal egyéb fizikai tulajdonságaik is összefüggésben vannak (például diszpergáltságuk, nedvesítő, illetve emulgeáló hatásuk). Minél jobban oldódik egy tenzid, annál könnyebben hoz létre aggregátumokat nagyobb koncentrációban és alacsonyabb hőmérsékleten. A legjobban az anionos szulfonátok (a szulfonsav sói) és a szulfátok (a kénsav-félszter sói) oldódnak. Az anionos tenzideknél az oldhatóságot az ellenion is jelentősen befolyásolja, például a nátriumsóknál jobban oldódnak a káliumsók. Az ionos tenzidek oldhatósága nő a hőmérséklettel, a nem ionos tenzideké viszont csökken az oldódást biztosító hidrogénkötések felbomlása miatt.

A nedvesítés során az oldat beborítja a szilárd anyag felületét, behatol a pórusokba, és onnan kiszorítja a levegőt, itt van jelentősége a felületi feszültség csökkentésének. A nedvesítő hatást a hőmérséklet emelkedése javítja.



4. ábra: A felületaktív anyagok csoportosítása a feji rész alapján [4]

Anionos felületaktív anyagok

Az anionos tenzidek a vízben tenzidhatást kifejtő anionra és fémionra disszociálnak. A leggyakoribb felületaktív anyagok, a gyártott felületaktív anyagok több mint 90%-a anionos [88]. Széles körben alkalmazzák házi mosószerekben és ipari tisztítószerekben is. Habzó anyagok, szappanok, mosószerek gyakori összetevői, széles spektrumú tisztító hatással rendelkeznek. A leggyakoribb anionos tenzidek a lineáris alkil-benzol-szulfonsavak (LAS), nagy tisztítási hatékonyságuk és olcsó előállításuk miatt [88].

A LAS nagyon vízőldékony, ugyanakkor a log Kov-értéke 2,5–4,5 között van, amely meghatározza a hidrofób jellemzőit és az oldott anyagokhoz (például a szennyvíziszaphoz) való adszorpciós kapacitását. Kibocsátást követően a vizekben a lebegő anyagokhoz adszorbeálódik [88]. Az anionos tenzidek másik csoportja a perfluorozott felületaktív anyagok, amelyeket tűzoltó habokban, samponokban, padlófényezőekben használnak. Ezek közül a két perzisztens szennyezőt, a perfluor-oktánsavat (PFOA) és a perfluor-oktán-szulfonátot (PFOS) részletesen a 10. fejezetben tárgyaljuk.

Kationos felületaktív anyagok

A kationos tenzidek vízben disszociálva tenzidhatású pozitív ionokat és anionokat (például klorid) képeznek. Az ionos felületaktív anyagokkal nem használhatók együtt, mert kicsapódnak, de nem ionos tenzidekkel kompatibilisek. Antisztatikus tulajdonságuk miatt öblítőkben, antimikrobiális tulajdonságuk miatt pedig fertőtlenítőszerekben használják. A legtöbb kationos tenzidnek egyenes alkillánc van 8–24 szénatommal. Jellemzően toxikusabbak, mint az anionos és nem ionos tenzidek, bizonyos ipari felhasználásnál azonban nem válthatók ki a kevésbé toxikus tenzidekkel. A kvaterner ammónium-vegyületek (QAC) a leggyakrabban használt kationos tenzidek. A QAC-kben az ammóniumcsoport minden hidrogénjét szerves gyök helyettesíti. A benzalkonium-klorid (BAC) és a hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (HDTMA) a kvaterner ammóniumvegyületekhez tartoznak. Leggyakrabban ipari fertőtlenítésre használják, hogy a felületek tiszták és patogénmentesek legyenek.

Amfoter felületaktív anyagok

Az amfoter tenzidek (íkerionos tenzidek) pozitív és negatív töltést is hordoznak, amelyek lehetnek pH-függők [89]. A kationos komponens gyakran egy amin vagy kvaterner ammónium-kation, míg az anionos rész jellemzően karboxilsav, kénsav vagy foszforsav (vagy ezek észterei). A leggyakrabban vizsgált amfoter felületaktív anyag az amin-oxid (AO). Az AO prekursora C12–C18 szénláncú alkil-dimetil-amin, a tercier amin lehet alifás, aromás, heterociklusos vagy aliciklusos [90]. Elsőként a hagyományos zsírsav-alkanol-amidok kiváltására használták mosogatószerekben habzássegítőként. Antisztatikus tulajdonságuk miatt a textiliparban és a gumiiparban is használják, valamint antibakteriális szerként dezodorokban [90]. Az amfoter tenzideket általánosságban kozmetikai termékekben, samponokban használják. A sejtek membránját felépítő foszfolipidek is az amfoter felületaktív anyagokhoz tartoznak [89].

Nem ionos felületaktív anyagok

A feji rész nem rendelkezik töltéssel, poláris csoportokat (például alkoholokat, fenolokat, étereket, észtereket vagy amidokat) tartalmaznak, amelyek vizes oldatban nem disszociálnak ionokra. Nagyon jól emulgeálják az olajat, így a szerves szennyeződések eltávolításában jó hatékonyságú anyagok, néhány jó habképző tulajdonsággal rendelkezik [88]. Gyakran együtt alkalmazzák anionos tenzidekkel. A leggyakrabban használt nem ionos felületaktív anyagok az APEO és az AEO.

Sorsuk a környezetben

A felületaktív anyagok rendkívül széles körű háztartási és ipari felhasználása miatt a különböző tenzidek és metabolitjaik nagy mennyiségben kerülnek a szennyvízbe, ahonnan a szennyvíztisztítóba vagy tisztítatlanul közvetlenül a környezetbe jutnak. Ma már számos területen biológiailag lebomló felületaktív anyagot használnak, ennek ellenére a tenzidek növekvő használata miatt magasabb koncentrációban találhatók meg a felszíni vizekben, üledékben, az iszapban és a talajban, mint más vizsgált vegyületek [4, 87]. A tenzidek a talaj vagy az üledék felszínén adszorpcióval megkötődhetnek, ezáltal csökken a toxicitásuk a környezetben, például a lineáris alkil-benzol-szulfonátok (LAS) esetén kimutatták, hogy a vízben oldott humuszanyagok csökkentették a LAS biológiai hozzáférhetőségét. A tenzidek környezetbe jutása miatti aggodalom egyik oka, hogy bár jelentős mértékben lebomlanak a szennyvíztisztítóknak, kis részük bejut a felszíni vizekbe, talajba, üledékekbe, valamint akumulálódik a szennyvíziszapban. A szennyvíziszapban akumulálódott tenzidek antimikrobiális hatásuk miatt gátolni tudják az iszapban található mikroorganizmusok működését, ezáltal csökkenthetik az egyéb szennyező anyagok eltávolításának, lebomlásának hatékonyságát a szennyvíziszapban [90]. A különböző tenzidesoportok különböző hatékonysággal bomlanak le, eltérő gyakorisággal és mennyiségben találhatók meg a környezetben [4]. A környezetben főként mikrobiális hatásra degradálódnak. A biodegradációjuk elsősorban kémiai szerkezetüktől és a környezetre jellemző fizikai-kémiai sajátosságoktól függ.

Az anionos felületaktív anyagok a legszélesebb körben felhasznált vegyületek, mivel rendkívül jó tisztító tulajdonsággal rendelkeznek. A legnagyobb mennyiségben a LAS-tenzideket alkalmazzák, a legtöbb tanulmány is ezek, valamint a nonilfenol-etoxilát (NPE) környezeti jelenlétét igazolja [4]. A LAS-tenzideket kimutatták szennyvíztisztítók kifolyó vizében 1,21 mg/l koncentrációban, a szennyvíziszapban 30,2 g/sz.a. kg koncentrációban volt mérhető, míg felszíni vizekben 0,4 mg/l koncentrációban is detektálták [90]. Az anionos LAS lebomlik a biofilmet képező aerob baktériumok által. Azonban a szennyvíztisztítóknak nem bomlik le maradéktalanul, és anaerob környezetben perzisztál [90]. A LAS-, AS-, AEO- és AES-tenzidek több mint 90%-át a másodlagos szennyvíztisztítás során eltávolítják, azonban az elsődleges tisztítás jóval mérsékeltebb hatékonyságú, így a primer effluensben megjelennek ezek a toxikus anyagok [90].

A kationos tenzidek pozitív töltése miatt 20–40%-uk a negatív töltéssel rendelkező lebegő anyaghoz kötődik. A QAC-k anaerob körülmények között elvileg biológiailag lebonthatók, de a lebomlást nagyban befolyásolja a kémiai szerkezet, az oldottoxigén-koncentráció, az anionos tenzidekkel való komplex képződés stb. [91]. Például a több mint 30 éven keresztül öblítőszerként használt bisz-(hidrogénezett faggyú alkil)-dimetil-ammónium-klorid (DTDMAC) biológiailag nem lebomló, perzisztens vegyületet kiváltották a biológiailag lebomló dietilészter-dimetil-ammónium-kloriddal (DEEDMAC). A két vegyület között annyi a szerkezeti különbség, hogy a DEEDMAC-ban az etil és hidrogénezett faggyú alkilcsoportok között két, gyenge észterkötés van [92]. A nem mindig hatékony biodegradáció és az anaerob körülmények között perzisztáló QAC-eket nagy mennyiségben detektálták üledékben és iszapmintákban [91]. Környezeti előfordulásuk összefüggést mutat az emberi tevékenységekkel, mint például szennyvíztisztítók kibocsátása, szennyvíziszap mezőgazdasági felhasználása [91].

Az amfoter amin-oxidok (AO) mind aerob, mind anaerob körülmények között könnyen lebomlanak. A nem ionos tenzidek közül az AEO-k a leggyakrabban használt tenzidek. Az alkohol-etoxilátokat az alkil-fenol-etoxilátokat (APEO-k) kiváltására használják Európában. Az AEO-tenzideket peszticidkészítményekben és spray-k adjuvánsaként is használják [4],

ezzel szemben az APEO-k használatát korlátozzák toxikus bomlástermékeik miatt. Az AEO-k és az APEO-k viszonylag hasonló toxicitást mutatnak a vízi élőlényekre, de az AEO-k nagy része lebomlik a szennyvíztisztítás során, és a keletkező metabolitok kevésbé toxikusak, mint a kiindulási vegyület. Az APEO-k viszonylag könnyen bomlanak aerob körülmények között, de lebomlásuk anaerob körülmények között limitált. Az anaerob szennyvíztisztítás során az iszap APEO-tartalma 900–1100 mg/kg között volt, míg aerob körülmények között ez csupán 0,3 mg/kg [90]. Az APEO-k bomlástermékei, a nonilfenol és nonilfenol-etoxilát (NP, NPE) akár több évtizedig is megmaradhatnak a vízi környezetben. Az NPE, bár kevésbé toxikus, mint az NP, a környezetben NP-vé bomlik. Az NP perzisztens a vízi környezetben, mérsékelt bioakkumulálódik, és rendkívül toxikus a vízi élővilágra. Hormonrendszert károsító hatása van, valamint kimutatták anyatejből, vérből, és összefüggésbe hozták rágeszálók fejlődési rendellenességével [88, 93]. Mind az NP-t, mind az oktilfenolt (OP) elsőbbségi veszélyes anyagként tartja nyilván az EU [94].

A nonilfenolt (NP) felszín alatti vízből 1 ng/l–3,85 µg/l közötti koncentrációkban mutatták ki, ahova feltehetően a felszínről, mezőgazdasági területekről bemosással került, valamint szennyvízülepítőkből, latrinákból juthat a felszín alatti vizekbe. Palackozott vízből is kimutattak oktilfenolt, Spanyolországban 18,5 ng/l koncentrációban, Csehországban 1,3 ng/l medián koncentrációban, azonban Barcelonában a vizsgált kezelt ivóvízben nem volt kimutatható sem az NP, sem az OP. Élelmiszerekben számos országban mutattak ki NP-t osztrigában (235,8 ng/g), lazacban (123,8 ng/l), illetve tenger gyümölcseiben számos országban mértek magas értékeket. Zöldségfélékben az NP-koncentráció 5–50 µg/kg között volt svéd, spanyol és floridai vizsgálatokban. A legmagasabb koncentrációban a répában, tökben, almában és citrusfélékben találtak NP-t. Egy tanulmányban vizsgált összes élelmiszer 80%-a tartalmazott OP-t. Az APEO-metabolitok megtalálhatók az emberi szövetekben is, vérben, zsírszövetben, májban, magzatvízben, anyatejben, illetve vizeletben és hajban is kimutatták [95].

Hatásuk a környezetre és az egészségre

A megnövekedett tenzidhasználat következtében a környezetbe kikerült felületaktív anyagok jelentősen befolyásolják az ökoszisztémát, toxikus hatásuk a baktériumoktól kezdve egészen az emlősökig megnyilvánul [90]. A felszíni vizekbe kerülve hígulnak, toxikus hatásuk csökkenhet.

Az anionos tenzidek képesek kötődni a bioaktív makromolekulákhoz, például peptidekhez, enzimekhez, DNS-hez, aminek következtében megváltoztathatják a molekula szerkezetét és a felszíni töltését, ezáltal befolyásolhatják biológiai funkcióját is. A kationos QAC-eket tekintik a legtoxikusabb tenzideknek, a víziállatokban patológiai, élettani és biokémiai változásokat okoznak. Toxicitásukat kimutatták halaknál, vízibolhákban, algáknál, kerekesszerveknél és szennyvíztisztító mikroorganizmus-közösségénél [91]. A vízinövényekben képesek felbontani a klorofill-fehérje komplexet, illetve károsítják a sejthártyát, ami késlelteti a metabolizmust és a növekedést. A kationos tenzidek elsődleges kötőhelye a baktériumok belső membránja. A QAC-k például hosszú alkilláncokkal átrendezik a baktériumok sejtmembránját. További problémát közvetlen toxikus hatásuk mellett azzal is okozhatnak, hogy habot képeznek, és csökkentik az oxigénszintet, amivel rontják a vízminőséget [88].

A nem ionos tenzidek a baktériumokon különböző fehérjékhez, membrán foszfolipidekhez kapcsolódnak, megnövelik a membrán, illetve a vezikulumok áteresztőképességét,

ami sejtpusztuláshoz vagy károsodáshoz vezet, ezáltal kifejtve az antimikrobiális hatást. Az amfoter **AO**-k szintén erősen toxikusak [90].

Bár egyes tenzidek toxicitása viszonylag alacsony, egyre nagyobb figyelmet kapnak a metabolitok. Az egyik legnagyobb környezeti kockázatot az APEO-metabolitok jelentik, az **NP** és **OP** okoznak egyre nagyobb aggodalmat. Az APEO-k kb. 80%-át a nonilfenol-etoxilát adja, amelynek számos metabolitja ismert. Közülük a nonilfenolt és az oktilfenolt vizsgálták alaposabban.

A nonilfenolnak számos izomere létezik, amelyek eltérő előfordulással, perzisztenciával és **EDC**-hatással rendelkeznek. A biodegradációnak is eltérő módon állnak ellen, így az izomerspecifikus tulajdonságokat is figyelembe kell venni az ökológiai és egészségügyi hatások figyelembevételkor [96]. Bár van olyan tanulmány, amely azt találta, hogy az **NP** nem akkumulálódik, és féléletideje szivárványos pisztrángban 24–48 óra, a tanulmányok többsége megerősítette az APEO-metabolitok akkumulációját több vízi élőlény esetében is [95]. Az eltérő eredmények egyik oka lehet a vizsgált izomerek közötti különbség.

Számos országban (például a legtöbb európai országban, Kanadában, Japánban) a nonilfenol-etoxilátokat más tenzidekkel, például alkohol-etoxilátokkal helyettesítik, amelyeket környezetbarátabb anyagnak tartanak. Az **NP** és **OP** felkerültek a veszélyes anyagok listájára, mivel az endokrin rendszert károsító hatásuk van (**EDC**-k), de mind közül az **NP**-t tekintik a legvesélyesebbnek [88].

Az **NP** mellett más APEO-metabolitról is kimutatták, hogy ösztrogénhatást vált ki halakban, például az **OP**. A nonilfenol az ösztrogénen kívül hatással volt a kortikoszteroidelválasztásra (csökkentette), illetve a noradrenalinelválasztásra is [96].

Az **EDC**-hatáson túl az APEO-k befolyásolják a kognitív funkciókat és a gyulladást, apoptózist (programozott sejthalál) okoznak az idegrendszer sejtjeiben. Mind az **NP** és **OP** képes akkumulálódni a szövetekben és allergiás reakciót kiváltani. Egérben kimutatták, hogy mindkét metabolit aktiválta azokat a T-limfocitákat, amelyek az asztma kiváltásában és fenntartásában fontosak, illetve kimutatták, hogy az **NP** hatással volt a limfociták és makrofágok (immunsejtek, amelyek az allergiás reakciókban is részt vesznek) immunválaszára [95]. Az APEO-metabolitok egészségkárosító hatásai közül az **EDC**-hatások egyértelműen bizonyítottak, azonban ahhoz, hogy a további potenciális káros hatásait teljesen megismerjük, további vizsgálatok szükségesek.

Fejezetzáró kérdések

1. Mik azok a tenzidek?
2. Melyek a felületaktív anyagok leggyakoribb felhasználási területei?
3. Csoportosítsa a felületaktív anyagokat a feji rész alapján!
4. Mi a tenzidek sorsa a környezetben?
5. Milyen élőlényekben, élelmiszerekben mutattak ki tenzideket?
6. Miért veszélyes a nonilfenol és az oktilfenol, hol fordulnak elő a környezetben, és milyen szabályozás alá esnek?