

Tenzidi: Metode određivanja i uklanjanja tenzida iz okoliša

Surfactants: Methods for determination and removal of surfactants in environment

¹Nada Glumac, ²Nikola Sakač, ³Marija Jozanović, ⁴Nkolina Novotni-Horčička

¹Međimurske vode d.o.o. Čakovec, Matice hrvatske 10, Čakovec

²Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Varaždin, Hallerova aleja 7, Varaždin, Hrvatska

³Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8a, Osijek

⁴Varkom d.d., Trg bana Jelačića 15, Varaždin, Hrvatska

e-mail: ¹nglumac@mev.hr, ²nikola.sakac@gfv.unizg.hr,

³marijahorvat33@yahoo.com, ⁴nnovotni@varkom.com

Sažetak: *Površinski aktivne tvari ili tenzidi su tvari koje smanjuju površinsku napetost tekućina. Iako je danas većina tenzida biorazgradiva i ekološki prihvatljiva važno ih je kvantificirati jer lako dospijevaju u okoliš i zbog svojih svojstava imaju toksično djelovanje na organizme, sprječavaju razmjenu kisika na površini, te se akumuliraju u mikroorganizmima, biljkama, životinjama, sedimentu i tlu. Analitičke metode kojima se određuju tenzidi mogu se podijeliti u nekoliko skupina: titracijske (vizualne, potenciometrijske, tenzidimetrijske, turbidimetrijske), spektrofotometrijske (MBAS-metoda), kromatografske (tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti-HPLC, tankoslojna kromatografija, plinska), analiza injektiranjem u protok i dr. Uklanjanje površinski aktivnih tvari iz vode provodi se na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda fizikalno-kemijskim i biološkim postupcima dok se u kanalizacijskom sustavu i okolišu odvija se biorazgradnja tenzida.*

Ključne riječi: *površinski aktivne tvari, metode određivanja, biološka obrada tenzida*

Abstract: *Surfactants reduce the surface tension of liquids. Surfactants are mostly biodegradable and environmentally friendly, it is still important to quantify them because they can easily reach the environment and cause toxic effects in organisms, they are a barrier for surface oxygen exchange, and they accumulate in microorganisms, plants, animals, sediment and soil. Analytical methods usually used for surfactant analysis are: titrations (visual, potentiometric, tensidimetric, turbidimetric), spectrophotometric (MBAS-method), chromatographic (high performance liquid chromatography-HPLC, thin layer chromatography), flow-injection methods, etc. Removal of surfactants from waters is carried out on wastewater treatment plants by physico-chemical and biological processes and through the biodegradation in the sewage system and in environment.*

Key words: *surfactants, determination methods, biological treatment of surfactants*

1. Uvod

Površinske aktivne tvari imaju široku primjenu u domaćinstvu i industriji za pranje, čišćenje, emulgiranje, dispergiranje, dezinfekciju, koaguliranje i pjenjenje. Zbog sve veće primjene tenzida u mnogim granama industrije i kućanstvu javljaju se i veliki problemi s onečišćenjem stoga je važno točno odrediti njihovu koncentraciju u uzorcima iz okoliša (Madunić-Čačić i sur., 2011.). U rutinskom radu kvantitativne metode za određivanje tenzida moraju biti brze, točne i po mogućnosti

što jeftinije. Niska koncentracija tenzida u okolišu često predstavlja problem u analitici površinski aktivnih tvari te zahtijeva upotrebu tehnika predkoncentracije: kruta faza i tekuća-ekstrakcija tekućina i ubrzana ekstrakcija otapala.

Cilj ovoga rada je prikazati analitičke metode za određivanje tenzida kao i postupke za njihovo uklanjanje iz okoliša s obzirom na njihov štetan utjecaj na okoliš.

2. Analitičke metode određivanja površinski aktivnih tvari

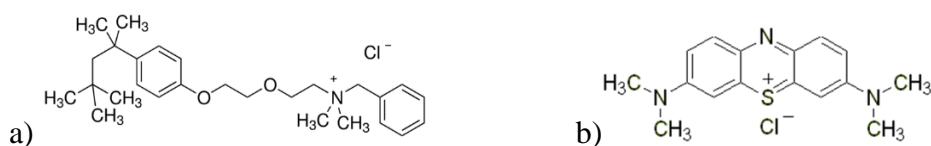
Kvalitativni dokaz prisustva tenzida bazira se na fizikalnim svojstvima kao što su pjenjenje, sniženje površinske napetosti, emulgiranje, moć kvašenja, sposobnosti solubilizacije teško topivih tvari. Analitičke metode kojima se mogu analizirati i kvantificirati tenzidi mogu se svrstati u nekoliko skupina: titracijske (vizualne, potenciometrijske, tenzometrijske, turbidimetrijske), spektrofotometrijske (MBAS-metoda), kromatografske (tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti-HPLC, tankoslojna kromatografija, plinska), i analiza injektiranjem u protok.

2.1. Titracijske metode

Titracijske metode su kvantitativne metode koje se baziraju na kemijskoj ili elektrokemijskoj reakciji kojima se određuje koncentracija nepoznatoga analita iz volumena dodanoga titranta poznate koncentracije. Ove metode temelje se na stvaranju ionskoga para između kationa i aniona. Točka kemijske ekvivalencije određuje se promjenom boje indikatora ili promjenom neke druge fizičke veličine. Tijek titracije može se grafički prikazati titracijskim krivuljama.

Vizualna titracija u dvije faze za određivanje anionskih ili kationskih tenzida standardna je ekstrakcijska metoda koju je prvi puta opisao Epton 1947. godine, iako se spominje još 1938. godine. Ova metoda temelji se na različitoj topljivosti anionskih tenzida i ionskoga asocijata anionskoga tenzida metilenskog modrila (Slika 1.) u organskom otapalu kloroformu i vodi, a završna točka poznaje se po pojavi golublje plave boje u kloroformnom sloju. Kao indikator koristi se Hyamine 1622 (diizobutil—fenoksietoksi- etil-dimetil-benzil-amonijev klorid (Sak-Bosnar, 2009).

Slika 1. Strukturne formule a) Hyamine 1622 i b) Metilensko modriilo (indikator)



Izvor: <http://www.kemija.unios.hr/old/web/nastava/nastavni>

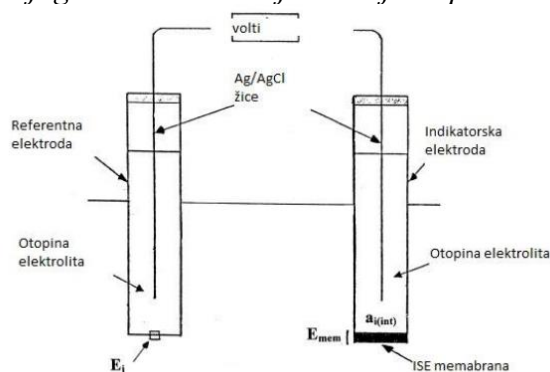
Uz brojne prednosti koje ova metoda ima; poput komercijalne dostupnosti, dobre topljivosti u vodi i niske cijene, nedostatak joj je upotreba kancerogenoga kloroforma, njegovo zbrinjavanje, dugo vrijeme analize (15-45 min), problemi s interferencijama, potreba za obavljanjem praznih ciklusa (Sánchez, 2005.). Ova metoda je subjektivna jer se završna točka određuje vizualno što predstavlja problem kod obojanih i mutnih uzoraka, a njezina točnost ovisi prije svega o iskustvu analitičara (Kotani et al., 1994.).

2.2. Potenciometrijske metode

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode uz ravnotežne uvjete. Potencijal se određuje između dviju elektroda uronjenih u ispitivanu otopinu, a pri mjerenju kroz ćeliju teče malena struja koja ne može utjecati na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Referentna elektroda ima točno poznati elektrodni potencijal te ne

ovisi o koncentraciji analita i drugih prisutnih iona. U praksi se najčešće koriste kalomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) i srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) (slika 2.). Pomoću potenciometrijskih senzora određuje se završna točka kod potenciometrijskih titracija. Dijelimo ih na potencimetrijsku titraciju i direktnu potenciometriju. Potenciometrijska titracija je volumetrijska metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između dvije elektrode kao funkcija dodanoga volumena reagensa. Potenciometrijske titracije pružaju podatke koji su pouzdaniji nego oni koje daju klasične titracije s indikatorima. Metoda se temelji na određivanju nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom pri čemu dolazi do značajne promjene potencijala indikatorske elektrode (završna točka titracije) (Hajduković, 2016.). Mjerni potencijal je proporcionalan logaritmu aktiviteta analita, a mjerenje se bazira na volumenu titranta koji uzrokuje brzu promjenu u potencijalu blizu točke ekvivalencije. Prednosti ove metode su određivanje analita u mutnim uzorcima bez korištenja kloroforma.

Slika 2. Shematski dijagram elektrokemijske ćelije za potenciometrijska mjerenja



Izvor: Wang J. *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd.

Aktivitet mnogih kationa i aniona može se odrediti na brz, jednostavan i pogodan način direktnom potenciometrijom korištenjem ionsko selektivnih senzora koji prevode aktivitet iona u električni potencijal. Indikatorske elektrode su selektivne na tenzide stoga se mjerenje može izvoditi bez prethodne pripreme uzorka. Korištenjem ove metode potrebno je izmjeriti potencijal između indikatorske i referentne elektrode, nakon što je napravljena kalibracija u seriji otopina poznate koncentracije tenzida (analita). Napon ćelije ovisan je samo o aktivitetu ionske vrste iz otopine u kojoj se nalazi. Postupak mjerenja direktnom potenciometrijom sastoji se od nekoliko koraka. Najprije se pripreme otopine različitih koncentracija, odnosno aktiviteta. Zatim se pripremljenim otopinama mjeri vrijednost elektrodnoga potencijala na temelju kojega se konstruira baždarni dijagram $E = f(\log a)$. Dijagram pokazuje ovisnost elektrodnoga potencijala o logaritmu aktiviteta iona u otopinama. Za određivanje nepoznatoga aktiviteta koristi se linearni dio krivulje. Električni potencijal elektrode elektrokemijske ćelije izražava se Nernstovom jednačinom (Sak-Bosnar, 2009.):

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{nF} \cdot \log a \quad (1)$$

gdje je:

E = izmjereni potencijal, E^0 = standardni elektrodni potencijal, R = plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T = temperatura u kelvinima, n = naboj iona, F = Faradayeva konstanta, 96500 C , a = aktivitet analita.

Ionsko tenzidne selektivne elektrode u praksi imaju brojne prednosti poput veće osjetljivosti i pouzdanosti, brzine analize, male veličine, nema destrukcije uzorka, mogućnost prijenosna instrumenta i niske cijene (Jozanović et al., 2019.).

2.3. Tenzometrijske metode

Tenzometrijske metode temelje se na promjeni diferencijalnoga kapaciteta dvosloja u ovisnosti vremena o nakupljanja tenzida na elektrodi s višećom živinom kapi i koriste se za određivanje neionskih tenzida u otpadnim vodama.

2.4. Turbidimetrijske metode

Ovom metodom se završna točka titracije određuje turbidimetrijski mjerenjem zamućenja koje nastaje u titraciji asocijata anionskih tenzida s kationskim titransima. Kloroform emulgira anionski tenzid, a dodatkom kationskog tenzida u završnoj točki emulzija nestaje. Dodavanjem titransa emulzija ponovo raste pa njezina stabilnost raste kako raste suvišak kationskog tenzida (Madunić-Čačić, 2008.).

3. Spektrofotometrijske metode

Spektrofotometrijske metode su metode visoke osjetljivosti koje se temelje na mjerenju intenziteta boje otopine ionskog para između anionskog tenzida i kationske boje koji se nakon toga ekstrahira organskim otapalom u kojemu boja nije topljiva. Kod ovih metoda koriste se instrumenti koji se razlikuju prema područjima valnih duljina i načinu na koji nastaje spektar.

MBAS metoda (*eng. Methylene Blue Active Substances*) je metoda kojom se određuju anionski tenzidi niskih koncentracija u otpadnim vodama pri čemu se koristi kationska boja metilensko plavilo. U MBAS metodi nastaje ionski par (MBAn) između anionskog tenzida (An^-) i metilenskog plavila (MB^+).



Nastali plavo obojeni ionski asocijat se ekstrahira prikladnim organskim otapalom (kloroform) dok boja u njemu nije topljiva. Intenzitet boje ovisi o koncentraciji tenzida u uzorku te se na temelju toga mjeri apsorbancija. Mjerenje se vrši na spektrofotometru pri valnoj duljini od 650 nm. Mjerno područje MBAS metode obuhvaća koncentracije anionskih tenzida od 0,1 do 5,0 mg/L, a granica detekcije je 0,05 mg/L. Nedostatci ove metode su korištenje kloroforma u velikim količinama, brojne interferencije i vrijeme analize (Sak-Bosnar, 2009.). Ovom metodom mogu se određivati i kationski tenzidi istim principima samo što se koristi anionska boja.

4. Kromatografske metode

Kromatografskim metodama se najčešće određuju smjese kationskih i neionskih tenzida, koriste se za kontrolu kvalitete i stupnja čistoće tenzida, stupnja oligomerizacije alkilpoliglukozida i dr. Prednosti ovih tehnika su mogućnost određivanja više nepoznatih tenzida u smjesi te korištenje kromatografskih tehnika za pripremu uzoraka iz okoliša. U kromatografske metode spadaju: tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC), tankoslojna kromatografija, plinska kromatografija. Kod ovih metoda su zahtjevene pripreme uzoraka, skupe su i dugotrajne. Nedostatak tekućinske kromatografije je jaka sorpcija i nepotpuno razdvajanje (Madunić-Čačić, 2008.).

4.1. HPLC –Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (*eng. high-performance liquid chromatography, HPLC*).Pomoću ove metode moguće je istovremeno određivati više anionskih i neionskih tenzida u smjesi koji se razdvajaju, te se uz nju primjenjuje „*light scattering*“ spektroskopija za njihovu detekciju. Princip rada HPLC-a je takav da analizirana tvar ili smjesa prolazi kroz stupac pumpanjem

tekućine pod visokim tlakom. Otapala koja se koriste moraju biti visoke čistoće, bez primjesa tj. otopljenih plinova ili suspendiranih čestica. Vrijeme zadržavanja ovisi o prirodi tvari koja se analizira, stacionarnoj fazi te sustavu mobilne faze.

4.2. Tankoslojna kromatografija

Tankoslojnom kromatografijom određuju se kationski i neionski tenzidi. Silika gel se koristi kao stacionarna faza, a mobilna faza triju komponenata sastoji se od glutaminske kiseline, metanola i acetona. Metoda je pogodna za određivanje u slanim i slatkim vodama, te otpadnim vodama kućanstva. Za detekciju se koristi UV-VIS spektrofotometar.

4.3. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija visokoga razlučivanja vezana na spektrometar masa visoke razlučivosti omogućuje određivanje niskih koncentracija u uzorcima hrane, sedimenta, tkiva, vode, tla, zraka, otpada (Hoh and Mostovska, 2008.). Odjeljivanje sastojaka plinskom kromatografijom posljedica je tlaka para tvari u parnoj fazi i njihovu afinitetu prema tekućoj ili čvrstoj nepokretnoj fazi. Plin nosilac mora biti inertan prema pokretnoj i nepokretnoj fazi te prema analitu. Najčešće se u te svrhe koriste argon i dušik, ali i vodik i helij (Kaštelan-Macan i Petrović, 2013.).

5. Analitika s injektiranjem u protok (FIA)

Ovu metodu su prvi put opisali Ružička i Hansen 1975. godine. Analiza injektiranjem u protok (*flow injection analysis*, FIA) prva je moderna mikrofluidička metoda i definirana je kao analitička metoda za automatsku analizu tekućih uzoraka koja se zasniva na injektiranju tekućega uzorka u protok odgovarajućega nosača (*carrier*). Injektirani uzorak stvara zonu uzorka (*sample zone*) koja se prenosi nosačem do odgovarajućega detektora koji može mjeriti apsorbanciju, elektrodni potencijal ili neki drugi fizikalni parametar. Na dodirnim površinama injektiranoga uzorka i reagensa nastaje produkt koji prolazi preko detektora te uzrokuje promjenu u signalu koja se mjeri. Tri glavna principa na kojima se temelji FIA su: injekcija uzorka, kontrolirana disperzija i ponovljivo vrijeme potrebno za prolaz zone uzorka od točke injekcije do detektora. Prvi korak je injektiranje uzorka, točan volumen analita injektira se u struju otopine nosioca. Kako se struja uzorka kreće prema detektoru, uzorak se miješa disperzijom s reagensom tvoreći produkt. Reakcijska smjesa prolazi kroz detektor dajući analitički izvještaj. Za idealni FIA sustav, osim brzine protoka i kinetičkih parametara, treba uzeti u obzir utjecaj temperature, viskoznosti, količine uzorka i promjer cijevi (Skoog et al., 2014.). Svi uzorci su sekvencijski obrađeni na potpuno isti način. Drugim riječima, sve ono što se događa s jednim uzorkom događa se i sa svim ostalima (Whitesides, 2004.). FIA je vrlo uspješna u pojednostavljenju kemijskih analiza, neki od glavnih razloga njena uspjeha su: automatizacija, redukcija troškova, visoka preciznost, velika brzina uzorkovanja, mala potrošnja uzoraka i reagensa te mala proizvodnja otpada, jednostavnost instrumentacije. Zbog brojnih prednosti primjenjuje se u znanosti, industriji, medicini, farmaciji, kemiji i prehrambenoj industriji. Nakon velikoga uspjeha kojega je FIA doživjela, daljnjim razvojem ove metode, Marshall i Ružička donose inovaciju u području analiza kontinuiranoga protoka, koja zadržava njene glavne prednosti i reducira nedostatke, a to je sekvencijska injekcijska analiza (*sequential injection analysis* SIA). Glavne prednosti SIA tehnike su pojednostavljenje uređaja i smanjenje potrošnje reagenasa. Glavna razlika između te dvije metode je način disperzije uzorka i reagensa. SIA je mikrofluidička metoda čija je glavna karakteristika dvosmjerni neprekinuti tok uzorka i reagensa.

6. Metode. uklanjanja površinski aktivnih tvari

Površinski aktivne tvari su najčešće korišteni spojevi u industrijskim, poljoprivrednim i kućanskim djelatnostima, a nakon uporabe veliki broj tih tvari i njihovi produkti putem otpadnih voda završe na

uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV). U područjima gdje ne postoje uređaji za pročišćavanje otpadnih voda površinski aktivne tvari izravno završavaju u površinskim vodama bez prethodne obrade. U praksi razlikujemo fizikalno-kemijske i biološke metode za uklanjanje površinski aktivnih tvari.

6.1. Fizikalno-kemijska obrada

Fizikalno-kemijska obrada obuhvaća napredne oksidacijske procese: kemijske, električne, fotokatalitičke i ultrazvučne, koji su učinkoviti u razgradnji najčešće korištenih surfaktanata kao što su linearni alkilbensulfonati (LAS), alkilfenol etoksilati i kvaterne amonijeve spojeve (Remetović, 2020.). Kemijski procesi obuhvaćaju ozonizaciju, odnosno uporabu ozona (O_3) i vodikovoga peroksida (H_2O_2) ili katalizatora. Fotokatalitički procesi odvijaju se pod utjecajem UV zračenja uz prisutnost oksidansa ili katalizatora. Postoje još brojne metode koje se koriste poput elektrokemijske i sonokemijske razgradnje, površinski aktivna obrada pjenom, koagulacija i dr. (Rebello, 2014.).

6.2. Biološka obrada

Biološka obrada površinski aktivnih tvari događa se na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda i kanalizacijskom mulju, ali isto tako i u okolišu. Pročistači otpadnih voda u mogućnosti su eliminirati oko 90–95 % početne koncentracije tenzida što ovisi o učinkovitosti UPOV-a. Značajan dio onečišćujućih tvari uklanja se već u kanalizaciji u obliku kanalizacijskoga taloga (s 15 % na više od 90 %) (Olkowska et al., 2014). Neka površinski aktivna sredstva mogu se razgradnjom pretvoriti u otrovnije produkte razgradnje (npr. produkti razgradnje spojeva iz skupine alkilfenol etoksilata (APEO)). Tenzidi ili njihovi proizvodi razgradnje (nekoliko $\mu\text{g/L}$ ili g/kg), ispuštaju se u površinske vode ili se koriste kao gnojivo u poljoprivrednim površinama. Takva praksa dovodi do emisije tenzida i njihovih metabolita u različite dijelove okoliša (tla, podzemne vode, površinske vode i živi organizmi). Biorazgradnja je važni proces koji se koristi u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, a spontano se događa i u okolišu. Tijekom ovoga procesa mikroorganizmi su u mogućnosti koristiti površinski aktivne tvari kao supstrat za proizvodnju energije i hranjivih sastojaka ili ih metabolizirati mikrobiološkim reakcijama. Razlikujemo primarnu i ultimativnu biorazgradnju. Primarna biorazgradnja se odnosi na proces kada tenzidi više nisu površinski aktivni spojevi koji su izgubili kemijsku strukturu i svojstva dok se ultimativna, često zvana i mineralizacija, odnosi na proces kada se tenzidi degradiraju na ugljikov dioksid, vodu, dušikov oksid i sumporov dioksid. Degradacija površinski aktivnih tvari je primarna transformacija koja se odvija u okolišu i važan je proces koji se zbiva u kanalizacijskom sustavu i sirovom otpadu (Altenbaher i sur., 2014.). Mnogo je faktora (npr. kemijska struktura analita, fiziokemijski parametri ekosustava poput temperature, svjetlosti i slanosti, pH vrijednosti, biološkoj i kemijskoj potrošnji kisika) koji utječu na učinkovitost biorazgradnje tenzida. Dobro topivi tenzidi se brzo razgrađuju dok lipofilni sporo, osim hidrofilnosti važno je da spoj ima vezu koja će se spremno pokidati. Kako bi se ubrzala biodegradacija postala je praksa da se u sintetski pripremljene tenzide nasumično dodaje slaba veza koja će se pokidati, najčešće između hidrofilne glave i hidrofobnog repa. Na biorazgradnu utječe i razgranatost hidrofobnog repa. Što ima više grana, degradacija traje dulje, zbog čega se teže veže enzim na aktivno mjesto zbog steričkih smetnji (Holmberg et. al., 2002.). Većinu spojeva iz ove skupine mikroorganizmi u ekosustavima mogu brzo razgraditi u aerobnim uvjetima dok neki od njih (npr. LAS, DTDMAC-Ditalow dimethyl ammonium chloride) mogu biti postojani u anaerobnim uvjetima (Olkowska et al., 2014.). U površinskim vodama primarna razgradnja spojeva iz skupine LAS završava nakon 4 dana; prosječno vrijeme poluraspadanja nekih analita je 10–24 h, a 56–90 % mineralizacije može se završiti od 7 dana do 30 dana (Olkowska et al., 2014.). Stoga se površinski aktivne tvari koje se javljaju u vodenim sustavima mogu lako razgraditi (poluraspad od nekoliko sati do nekoliko dana), ovisno o njihovim svojstvima i parametrima okoliša. Kationske površinski aktivne

tvori koje sadrže kvaterni amonij (QAC) često imaju snažna biocidna svojstva. Duljina alkilnoga lanca ima važnu ulogu na biološke učinke ovih spojeva u okolišu. Aerobna biorazgradivost spojeva iz skupine QAC-a smanjuje se s brojem nemetil alkilnih skupina (Baleux, 1977.). Proces razgradnje neionskih tenzida istražen je uglavnom korištenjem spojeva iz skupine nonilfenol etoksilata (NPEO). Njihova primarna biorazgradnja relativno je brza (od 4 do 24 dana), a mineralizacija im je obično od 50 do 80 % (Potter, 1999.). Razgradivost NPEO spojeva s nižom molekulskom težinom lakša je od one s višom molekulskom masom (Yoshimura, 1986.).

Za dokaz razgradivosti tenzida koriste se brojni testovi kojima se određuje spremnost razgradnje tenzida. Osobito su važni oni testovi koji se odnose na ultimativnu biodegradaciju. Primjer jednoga od njih je „Sturm test“, koji prikazuje konverziju u ugljikov dioksid kao funkciju vremena. Test se izvodi u zatvorenim bocama u kojima se nalazi uzorak mulja iz kanalizacijskoga sustava. U dio boca se dodaje tenzid, a u dio ne. Plin koji se razvija mjeri se u odnosu na vrijeme pa razlika među uzorcima daje rezultate povezane s degradacijom.

7. Zaključak

Površinski aktivne tvari su najčešće korišteni spojevi u industriji, kućanstvu, poljoprivredi, a nakon upotrebe završavaju na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda ili izravno u okolišu (vode, tlo, atmosfera) gdje su izloženi brojnim fizikalno-kemijskim procesima (npr. sorpcija, aerobna/anaeroban razgradnja). Važno je imati odgovarajuće standardne analitičke metode ili njihove modifikacije kako bi se nadzirala prisutnost površinski aktivnih sredstava u različitim uzorcima iz okoliša. Određivanje površinskih aktivnih tvari nije uvijek jednostavno zbog složenoga uzorka iz okoliša - ometajuće komponente koje su povećale ili smanjile identificirane razine analita, niske koncentracije pojedinačnih tenzida u takvim uzorcima, raznolike kemijske strukture površinski aktivnih tvari. Analitičke metode kojima se određuju tenzidi mogu se podijeliti u nekoliko skupina: titracijske (vizualne, potenciometrijske, tenzidimetrijske, turbidimetrijske), spektrofotometrijske (MBAS-metoda), kromatografske (tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti-HPLC, tankoslojna kromatografija, plinska), analiza injektiranjem u protok i dr. Uklanjanje površinski aktivnih tvari iz vode provodi se na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda fizikalno-kemijskim i biološkim postupcima. U kanalizacijskom sustavu i okolišu odvija se biorazgradnja površinski aktivnih tvari.

Literatura

1. Altenbaher, B. i sur., (2014). Biorazgradnja uobičajenih tenzida u otpadnim vodama praonica - pregled, *Tekstil* 63 (3-4) 100-106.
2. Baleux B, Caumette P.(1977). Biodegradation of some cationic surfactants. *Water Research.*; 11(9):833–841. [[Google Scholar](#)]
3. Hoh E.;Mostovska K.(2008). Large volume injection techniques in capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography A* 1186, 2-15
4. Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Ltd.
5. Jozanović, M.; Sakač, N.; Karnaš M.; Medvidović-Kosanović, M. (2019). Potentiometric Sensors for the Determination of Anionic Surfactants – A Review, *Critical reviews in analytical chemistry*.
6. Kaštelan-Macan, M., Petrović, M. (2013). *Analitika okoliša*
7. 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
8. Madunić-Čačić D. (2008). Razvoj i konstrukcija novih potenciometrijskih senzora za anionske i neionske tenzide. Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

9. Madunić-Čačić, D.; Sak-Bosnar, M.; Matešić-Puač, R.(2011).Int. J. Electrochem. Sci., 6 240-253.
10. Olkowska, E.; Ruman, M.; Polkowska, Z. (2014): Occurrence of Surface Active Agents in the Environment, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*.
11. Potter, T.L.; Simmons, K.; Wu, J.; Sanchez-Olvera, M.; Kosteci, P.; Calabrese, E. (1999.) Static die-away of a nonylphenol ethoxylate surfactant in estuarine water samples. *Environmental Science & Technology*. 33(1): 113–118
12. Rebello, S.; Asok, A.K.; Mundayoor, S. Jisha, M.S. (2014): Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants, *Environ Chem Lett* 12, 275–287.
13. Sak-Bosnar, M. (2009). Odabrana poglavlja analitičke kemije, predavanja. Web izvor: http://www.kemija.unios.hr/oldweb/nastava/nastavnimaterijali/odabrana_poglavlja_analitičke_kemije/index.htm 1.10.2020.
14. Sánchez J.; Del Valle M. (2005). Determination of Anionic Surfactants Employing Potentiometric, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 35:1, 15-29,
15. Skoog, D. A.; Holler, F. J.(1999). *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb,
16. Skoog, D.A.; West D.M.;Holler. F.J.; Crouch, S.R. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* 9th Edition, Brooks/Cole, Belmont, CA
17. Wang J., (2000). *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., 84str.
18. Whitesides,G.M. (2006). The origins and the future of microfluidics, *Nature*, Vol 44) str. 368 - 373 2 D.A. Skoog, D.M. West.
19. Yoshimura, K. (1986) Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1986;63(7): 1590–1596.