

Tenzidy

Terminologie a klasifikace

Tenzidy jsou **povrchově aktivní látky (PAL)**. Jedná se o skupinu organických látek, které se již při nízké koncentraci hromadí na fázovém rozhraní a snižují tak mezifázovou, resp. povrchovou energii. V soustavě kapalina-plyn se v důsledku této adsorpce snižuje povrchové napětí a v soustavě kapalina-kapalina, resp. kapalina-tuhá látka se snižuje mezifázové napětí na fázovém rozhraní. Tenzidy tedy vykazují povrchovou aktivitu, která se projevuje pěněním jejich vodných roztoků.

Tenzidy jsou hlavní součástí neboli aktivní složkou pracích, čisticích, mycích, emulgačních, dispergačních a pěnicích prostředků, tj. zejména **detergentů** a rovněž některých dalších přípravků.

Podle Nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 648/2004 o detergentech) se jako **detergenty** označují **prací** a **čisticí prostředky**, které obsahují **aktivní látku – tenzid** a dále ještě **přísady**, které zlepšují a doplňují účinky tenzidů. V pracích prostředcích připadá na tenzidy max. 1/3 z veškerých látek. Kromě pracích a čisticích prostředků se za detergenty považují rovněž **avivážní přípravky** a **pomocné prací přípravky**.

Povrchová aktivita tenzidu je dána stavbou sloučeniny, která musí obsahovat dlouhý **hydrofobní uhlovodíkový řetězec** (asi od C₈ výše) a alespoň jednu **hydrofilní skupinu** (např. COOH, SO₃H).

Z **chemického hlediska** se tenzidy dělí na **aniontové**, **kationtové**, **neiontové** a **amfolytické**. **Aniontové tenzidy** disociují na **povrchově aktivní anion**, **kationtové** na **povrchově aktivní kation**, **neiontové** tenzidy **nedisociují** a rozpouštějí se solvatací většího počtu hydrofilních skupin a amfolytické tenzidy mohou nabývat **aniontového** nebo **kationtového** charakteru **podle hodnoty pH prostředí**.

Tenzidů je řada druhů a jejich vývoj není zdaleka ukončen. Jsou k dispozici tenzidy s určitou dominující vlastností, např. převážně prací, pěnicí, emulgační nebo dispergační účinností. Výrobci se snaží vyvíjet nové tenzidy, které by splňovaly nejenom specifické technické požadavky pro danou aplikaci, ale i požadavky na snadnou biologickou rozložitelnost v prostředí.

Mezi **aniontové tenzidy** patří např. mýdlo, alkylsulfáty, alkansulfonáty, alkensulfonáty a alkylbenzensulfonáty.

Mýdlo má obecnou strukturu **RCOONa**, resp. **RCOOK**. Jsou to soli alifatických kyselin přírodního původu (obvykle C₁₆ až C₁₈) s **přímým řetězcem**. Tato struktura jim dává **snadnou biologickou rozložitelnost**, protože přímý alifatický řetězec podléhá postupně biochemické β-oxidaci, přičemž se odštěpují molekuly snadno biologicky rozložitelné octové kyseliny. Širokému používání mýdla však brání málo rozpustné sloučeniny s ionty vápníku a hořčíku, které se tvoří při použití mýdla ve vodách s vyššími koncentracemi těchto iontů (dříve se hovořilo o tzv. „tvrdých“ vodách). Vzniklé

málo rozpustné sloučeniny již nevykazují povrchovou aktivitu, takže se významně snižuje účinnost těchto prostředků.

Alkylsulfáty jsou sloučeniny, které se vyrábějí sulfatací vyšších alifatických alkoholů C10 až C18. Vznikají sloučeniny obecného vzorce $R-CH_2-O-SO_3-Na$, charakteristické postavením sulfátové skupiny $-O-SO_3-na$ na konci řetězce. Tato skupina snadno podléhá biologické hydrolýze. Pokud je alkyl¹

lineární, podléhají alkylsulfáty **snadnému biologickému rozkladu**, proto jsou z vodohospodářského hlediska málo závadné. Alkylsulfáty Ca a Mg jsou ve vodě poměrně rozpustné (na rozdíl od mýdla).

Alkylsulfonáty a **alkensulfonáty** mají obecný vzorec $R^1-CH(SO_3Na)-R^2$, pro něž je charakteristická vazba C-S-. Pokud mají alkyly R^1 a R^2 přímé řetězce, jsou tyto tenzidy **biologicky snadno rozložitelné** a z vodohospodářského hlediska jsou **málo závadné**.

Alkylbenzensulfonáty (ABS) jsou **nejčastějšími používanými aniontovými tenzidy**. Jak je patrné z názvu, tyto tenzidy obsahují kromě alkyly také benzenové (aromatické) jádro. ABS s **rozvětvenými alkyly** jsou **biologicky těžko rozložitelné**, a proto jsou z **vodohospodářského hlediska nepříjemné**. V současné době převažuje výroba ABS s **lineárními alkyly**, označovanými jako **lineární alkylbenzensulfonáty** (LABS, LAS). Jejich **biologická rozložitelnost za aerobních podmínek je přijatelná**, i když jsou někdy výhrady k její rychlosti a stupni. Za anaerobních podmínek jsou však poměrně stabilní.

Neiontové tenzidy jsou tvořeny alifatickým uhlovodíkovým nebo alkylfenolovým řetězcem (**hydrofobní část**) a kumulovanými hydrofilními skupinami, které představují **hydrofilní část**. Značný význam mají **neiontové tenzidy na bázi polyhydroxysloučenin**, jejichž hydrofilní i hydrofobní část je **dobře biologicky rozložitelná**.

Z **kationtových tenzidů** mají největší význam **kvarterní amoniové a pyrimidiniové** sloučeniny, které mají v molekule alespoň jeden dlouhý hydrofobní řetězec.

Kationtové tenzidy mají pozitivně nabitou povrchově aktivní část molekuly, díky níž se výrazně adsorbují na negativně nabitým povrchu látek, jsou např. půda, sklo, tkaniny, kterým tak udělují hydrofobní charakter. Mají účinky **dispergační** a **mikrobicidní** (používají se jako antiseptika a dezodoranty), vykazují změkčovací a antistatické účinky na textilní vlákna. Jsou proto součástí některých **avivážních** prostředků, které dodávají textilnímu vláknu požadovanou jakost z hlediska omaku a lesku. Kationtové tenzidy se používají také jako **inhibitory koroze**.

Amfolytické (amfoterní) tenzidy charakterizuje přítomnost **dvou hydrofilních skupin, kyselých** (karboxylové skupiny nebo sulfoskupiny) a **zásaditých** (aminoskupiny nebo amoniové skupiny), které

¹ Alkyl je jednovazebný radikál obsahující jen uhlíkové a vodíkové atomy uspořádané do řetězce, který vznikl odtržením 1 atomu vodíku od původního alkanu – např. metyl: CH_3- ; etyl: C_2H_5- atd. (Uhlíkové atomy v alkyly jsou spojeny pouze jednoduchými vazbami). Pokud byl atom vodíku odtržen od cykloalkanu vznikne cykloalkyl.

molekule udělují **amfoterní charakter**. V alkalickém prostředí se chovají jako aniontové tenzidy a v kyselém jako kationtové (disociace karboxylové skupiny je potlačena). V molekule musí být alespoň jeden dlouhý alifatický řetězec. Tyto tenzidy mají **velmi dobré prací a čisticí schopnosti**, nacházejí uplatnění v **kosmetickém průmyslu** a jako **avivážní a antistatické prostředky s mikrobicidními účinky**. Jejich předností je možnost kombinovat je s ostatními typy tenzidů.

Zvláštní skupinu povrchově aktivních látek tvoří **ligninsulfonany**, které vznikají při výrobě sulfitové celulózy reakcí dřevné hmoty s obsahem až 30 % ligninu s hydrogensířičitany. Mají aromatický charakter. V molekule je přítomno až 8 sulfoskupin. Tato struktura je příčinou jejich povrchové aktivity, která se ve vodě projevuje pěněním. Ligninsulfonany se používají ve **vrtných výplachových kapalinách** jako **flotační a dispergační látky** apod. Jsou **biologicky značně rezistentní**, takže ve vodě přetrvávají po dlouhou dobu.

Detergenty

Prací, čisticí, textilní, kožedělné aj. přípravky obsahují kromě tenzidů ještě **přísady**, které zlepšují a doplňují vlastnosti tenzidů. Dělí se na **aktivační, pomocné a plnicí** (plnidla) přísady.

Mezi **hlavní aktivační přísady** patří: **polyfosforečnany**, **zeolity** (to jsou hlinitokřemičitany, které jsou schopny vyměňovat ionty Ca a Mg za Na – „změkčování vody“) a **křemičitany**. **Polyfosforečnany** jsou postupně **nahrazovány syntetickými zeolity**, aby se **snížily eutrofizační účinky** prostředků. Samotné zeolity však nemohou polyfosfáty plně nahradit. Proto jsou nezbytnou aktivační přísadou v bezfosforečnanových pracích prostředcích **polykarboxyláty**. Jsou to **lineární organické polymery** s komplexačními a dispergačními účinky. Jsou sice **biologicky špatně rozložitelné**, avšak značně se sorbují na biologickém kalu, takže jejich odstranitelnost na biologické čistírně odpadních vod je obvykle větší než 90 %.

Mezi **aktivační přísady** pracích a čisticích přípravků dále patří: patří **komplexotvorné látky** (uhličitan, křemičitany, bělicí látky, enzymy a antiredepoziční látky²). Je tendence nahradit zeolity, které jsou ve vodě nerozpustné, za vyšších teplot rozpustnými křemičitany. Proti zeolitům mají křemičitany také účinky dispergační a antiredepoziční.

Z **dalších aktivačních přísad** přicházejí v úvahu **bělicí látky** (peroxoboritan sodný, peroxouhličitan - ty jsou ekologicky nezávadné), **uhličitan sodný** (pro udržování hodnoty pH v alkalické oblasti) a **enzymy** (zejména proteolytické a amylotické).

K **pomocným přísadám** patří: **optické zjasňovací prostředky**, **inhibitory koroze**, **antistatické látky** (některé typy kationtových tenzidů), **parfémové kompozice**, **barviva** aj. Tyto přísady jsou však obsaženy v **minoritním zastoupení**. K dosažení vhodné prodejní formy a koncentrace jednotlivých složek slouží **plnicí přísady** (plnidla), z nichž se nejčastěji používá **síran sodný** a **chlorid sodný**.

² Antiredepoziční látky zabráňují zpětnému usazování nečistoty na tkanině.

Geneze

Povrchově aktivní látky ve vodách mohou být buď **přírodního** nebo **antropogenního** původu. **Přírodní původ** je biologický a hovoří se proto o **biotenzidech** (biosurfaktantech). K biotenzidům patří např. **saponiny** obsažené v odpadních vodách z **cukrovarnického průmyslu** a jsou příčinou jejich pěnivosti. Řepa obsahuje asi 0,1 % saponinů, ale v odpadních vodách z výroby cukru může jejich koncentrace dosáhnout i 5 mg.l^{-1} , přičemž pěnivost se projevuje již při koncentracích desetin mg.l^{-1} . Saponiny jsou součástí i jiných rostlin – např. **mydlice lékařské**.

Biotenzidy jsou také syntetizovány **bakteriemi, houbami a kvasinkami** při růstu na různých substrátech, především na substrátech hydrofobních. Produkované biotenzidy umožňují emulgaci hydrofobních substrátů a penetraci do buňky. Nejčastěji jsou produkovány extracelulárně. **Hydrofobní část** molekuly tvoří obvykle delší alifatický řetězec a **hydrofilní část** sacharidy, polyalkoholy, polysacharidy, peptidy aj.

Z **vodohospodářského hlediska** má značný význam tvorba **biologických pěn** při čištění odpadních vod v aktivaci. Pěnění často doprovází biologické čištění odpadních vod s odstraňováním nutrientů. **Pěnění** je způsobeno dominantním výskytem některých mikroorganismů, které produkují biotenzidy. Biologické pěny obsahují mikroorganismy, jejichž hydrofobní buňky fixují na svém povrchu bublinky plynu. Dochází ke vznosu vzniklé aglomerace pevných látek (nejčastěji vláknitých mikroorganismů) se vzduchem ke hladině, kde se projevuje pěněním. To může být podpořeno přítomností syntetických povrchově aktivních látek nebo biotenzidů. Původ tohoto pěnění musí být odlišován od pěnění vyvolaného tenzidy přítomných v pracích prostředcích. Pokud se na **čistírnách odpadních vod** tvoří občas **pěna**, je v **současné době převážně biologického původu**. Na rozdíl od pěn vzniklých při vyšších koncentracích tenzidů jsou **biologické pěny stabilnější** a lze je jen **obtížně rozrazit sprchováním**.

Dalším zdrojem povrchově aktivních látek mohou být **papírenské odpadní vody**, obsahující klíždla na bázi pryskyřičných mýdel.

Hlavním zdrojem tenzidů ve vodách jsou však **prací a čisticí prostředky** používané v domácnostech, velkoprádelnách a průmyslu (textilním, kožedělném, strojírenském, potravinářském aj.).

Největší pozornost je věnována **neiontovým tenzidům** na bázi alylfenoethoxylátů, u kterých byly prokázány **estrogenní účinky**. Z tohoto důvodu bylo **legislativou zakázáno jejich použití v domácnosti**, avšak **dosud se užívají v průmyslových čisticích prostředcích**, při úpravě textilu, v kožedělném a kovozapracujícím průmyslu a také při výrobě papíru.

Významným zdrojem znečištění **podzemních vod** mohou být **tenzidy používané při dekontaminaci horninového prostředí znečištěného nepolárními látkami** (např. ropnými látkami) vymýváním roztokem neiontových tenzidů (dochází k solubilizaci a mobilizaci ropných látek).

Výskyt ve vodách

Výskyt tensidů ve vodách souvisí s jejich analytickým stanovením, jehož problémem je velmi rozsáhlé spektrum tensidů a rozdílnost jejich struktury. Byly proto vyvinuty metody, které by byly do určité míry schopné alespoň sumárně stanovit jednotlivé skupiny tensidů. To se dosud podařilo jen v případě tensidů aniontových a s určitými výhradami též u tensidů neiontových.

Ve vodách se obvykle sumárně stanovují pouze **tenzidy aniontové** (metodou s methylenovou modří), protože **sumární stanovení neiontových tensidů** je poměrně komplikované a může být zatížené značnou chybou. Proto se neiontové tensidy stanovují ve vodách jen ve zvláštních případech. Skutečnost, že tensidy **neiontové se ve vodách dosud běžně nestanovují** (ačkoliv jejich podíl v různých prostředcích vzrůstá na úkor tensidů aniontových), poněkud zkresluje údaje o znečištění vod tensidy³. **Kationtové tensidy** nejsou dominující, a kromě toho některé reagují s aniontovými tensidy za vzniku neaktivních komplexů.

V **podzemních vodách** nejsou obvykle tensidy v dokazatelném množství, pokud nepocházejí z lokalit, kde se tensidy používají při dekontaminaci horninového prostředí (zpravidla jde o neiontové tensidy).

Též v povrchových vodách ČR v letech 1994/1995 byly koncentrace aniontových tensidů obvykle menší než 0,1 mg.l⁻¹ a jen výjimečně byly zjištěny koncentrace větší, např. 0,11 mg.l⁻¹ (Labe-Děčín) nebo 0,23 mg.l⁻¹ (Berounka – Lahovice). Protože koncentrace tensidů v povrchových vodách většinou stagnují a mají spíše klesající tendenci, **nebývají součástí běžného monitoringu**.

V **městských odpadních vodách** se v zemích s vysokou spotřebou pracích a čisticích prostředků nacházely koncentrace aniontových tensidů v rozmezí asi od jednotek mg.l⁻¹ až do 20 mg.l⁻¹. V ČR se v městských odpadních vodách zjišťují koncentrace aniontových a neiontových tensidů řádově v jednotkách mg.l⁻¹ (obvykle nepřesahují hodnotu 5 mg.l⁻¹) a v povrchových vodách řádově v desetinách mg.l⁻¹, což jsou koncentrace, které nemohou být příčinou pění.

Vyšší koncentrace tensidů lze najít v **odpadních vodách textilního průmyslu** a v **odpadních vodách z výroby pracích a čisticích prostředků** a z **kosmetických výrob.** Běžné jsou koncentrace v desítkách mg.l⁻¹, ale mohou překročit i hodnotu 100 mg.l⁻¹. Bohaté na tensidy jsou také odpadní vody z **velkoprádel** a z mycích zařízení pro motorová vozidla. Údaje se mohou značně lišit u směsných a bodových vzorků.

³ Původně v pracích a čisticích prostředcích dominovaly tensidy aniontové (asi 80 %), takže převážná orientace na jejich stanovení ve vodách byla do jisté míry ospraveditelná. Dnes se podstatně zvyšuje podíl tensidů neiontových (v pracích prostředcích až na 50 % všech přítomných tensidů a v některých kosmetických přípravcích zcela dominují), které se však většinou sumárně nestanovují. To může v některých případech vést k velkým rozdílům mezi zjištěnou koncentrací tensidů a skutečným chováním vody (např. vody mohou pění i při zjištěné relativně nízké koncentraci aniontových tensidů, protože pěnivost je způsobena přítomností nestanovených vyšších koncentrací tensidů neiontových).

V **pitných vodách ČR** se v roce 2000 pohybovaly koncentrace aniontových tensidů asi od 0,01 mg.l⁻¹ do 0,20 mg.l⁻¹ a průměrná koncentrace byla 0,3 mg.l⁻¹.

Ukazuje se, že po **přechodu na výrobu většinou biologicky dobře rozložitelných tensidů** nejsou již v současné době povrchově aktivní látky významným kontaminantem přírodních, užitkových, a dokonce ani městských odpadních vod. Vyšší koncentrace lze prokázat jen bezprostředně pod zdroji znečištění, kde by mohly být příčinou pěnění v recipientu a na čistírnách odpadních vod (např. kdy odpadní vody z velkoprádelny nebo textilního průmyslu jsou vyústěny do kanalizace v blízkosti čistírny odpadních vod). V současné době bývá někdy pozorované pěnění na čistírnách způsobené tvorbou biotensidů nebo látek stabilizujících pěnu, a nikoli tensidy z detergentů. Problémy se mohou ještě vyskytnout v případě některých průmyslových odpadních vod. Proto v současné době není stanovení tensidů v přírodních, užitkových a městských odpadních vodách běžnou součástí chemického rozboru vod.

Vlastnosti

Vlastnosti tensidů vyplývají především z jejich **povrchově aktivních vlastností**, které jsou příčinou **pěnění vody** za turbulentních podmínek, z jejich **sorpční schopnosti** (hromadění v čistírenských kalech a sedimentech) a z **toxicity** některých typů, především tensidů kationtových. Pokud se týká detergentů jako celku, pak k uvedeným negativním projevům přistupuje ještě **eutrofizující účinek** eventuálně přítomných polyfosforečnanů. Ostatní aktivační přísady se dosud ve vodním hospodářství negativně neprojevily.

Pěnivost závisí na chemické struktuře tensidu. Obecně lze říci, že roztoky tensidů ve vodě mají určitou tendenci k pěnění při koncentracích převyšujících asi 0,5 mg.l⁻¹, v každém případě při koncentracích převyšujících 3 mg.l⁻¹. U směsi aniontových a neiontových tensidů se mohou projevit synergické vlivy. **Pěnění⁴** na biologických čistírnách odpadních vod a na turbulentních místech toků bylo hlavním vodohospodářským problémem padesátých a šedesátých let, který vedl k legislativním opatřením a k tendenci vyrábět převážně jen biologicky rozložitelné typy tensidů, odstranitelné na biologických čistírnách odpadních vod a samočištěním v tocích.

Vysoká sorpční schopnost tensidů na tuhých fázích je příčinou jejich významné sorpce na čistírenském kalu a sedimentech. Mimořádně velké sorpční schopnosti mají kationtové tensidy. Často prokazované poměrně velké koncentrace tensidů na uvedených tuhých fázích souvisejí s relativní stabilitou některých typů (např. alkylbenzensulfonátů a oxyethylovaných alkylfenolů) za anaerobních podmínek.

⁴ Pěnění bylo tak značné, že některé čistírny odpadních vod byly zcela pokryty pěnou a lodě se na některých řekách pod turbulentními místy pohybovaly v metrové vrstvě pěny, která byla větrem roznášena po okolí.

Toxicky se projevují především **kationtové tenzidy**, které se často používají jako **dezinfekční prostředky**. Toxicky působí také **oxyethylenáty alkylfenolů** (zejména nonylfenolu) včetně jejich produktů metabolismu. Byly prokázány jejich **estrogenní účinky**⁵, což vedlo v řadě zemí k zákazu nebo omezení jejich používání (dalším důvodem je jejich relativní biologická stabilita). Z uvedených důvodů jsou oxyethylenáty nonylfenolu uvedeny v seznamu nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo omezeno.

Význam

Problém tenzidů ve vodním hospodářství se stal v šedesátých a sedmdesátých letech minulého století tak palčivým, že byly v některých zemích vydány zákony o detergentech (první v roce 1961 v Německu). V jiných zemích bylo dosaženo dobrovolných dohod mezi výrobcí a státními orgány s obdobnými požadavky. V Evropské unii postupně vstoupila v platnost řada směrnic a nařízení, které upravují nakládání s tenzidy a detergenty. Podle těchto právních aktů je mj. zakázáno uvádět na trh prací a čistící prostředky obsahující tenzidy, jejichž biologická rozložitelnost neodpovídá stanoveným limitům. Pozornost je věnována rovněž obsahu fosforu v detergentech (podle Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 259/2012 musí být obsah celkového fosforu v jedné dávce pracího prostředku nižší než 0,5 g).

Vývoj problémů souvisejících s používáním pracích prostředků lze rozdělit do **tří generací**:

- **První** generace problémů se projevila **pěněním** na čistírnách odpadních vod a na tocích. Tyto problémy byly v podstatě vyřešeny výrobou a aplikací převážně jen biologicky rozložitelných tenzidů.
- **Druhá** generace problémů vznikla koncem šedesátých let minulého století v souvislosti s **rostoucí eutrofizací** vod, na které se podílejí i polyfosforečnany v detergentech. Snahou je alespoň částečně řešit tento problém používáním převážně bezfosforečnanových pracích prostředků.
- **Třetí** generace problémů je spojena s tvorbou **poměrně stabilních** a někdy i **toxických meziproduktů biodegradace**, především u oxyethylenovaných alkylfenolů.

Pokud se týká požadavků na **jakost pitné vody**, pak tenzidy nejsou uvedeny jako ukazatel jakosti. To platí i pro balenou kojeneckou a pramenitou vodu. **Aniontové tenzidy** jsou jedním z ukazatelů jakosti surové vody pro úpravu na vodu pitnou. Mezní hodnota se pohybuje od 0,2 mg.l⁻¹ do 0,5 mg.l⁻¹ podle kategorie surové vody.

Ve vodě **pro závlahu** nemá koncentrace aniontových tenzidů překročit hodnotu 2 mg.l⁻¹. Toxicita velmi silně závisí na struktuře tenzidů. Kromě přímého toxického vlivu se projevuje i vliv nepřímý, tj. snížení povrchového napětí.

⁵ Vykazují obdobnou aktivitu jako ženský hormon estradiol.