

УДК 66.092.46:665.12

Исследование биоразлагаемости анионоактивных ПАВ на основе полиненасыщенных жирных кислот

В. М. АББАСОВ¹, Л. И. АЛИЕВА¹, З. Г. АСАДОВ¹, Э. В. РАХМАНОВ², И. Г. НАЗАРОВ³

¹Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, проспект Ходжалы, 30, Баку AZ 1025 (Азербайджан)

E-mail: leylufer-ipcr@rambler.ru

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 1, Москва 119991 (Россия)

³Бакинский филиал Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, ул. Б. Вахабзаде, 14, Баку AZ 1143 (Азербайджан)

(Поступила 06.11.13; после доработки 27.01.14)

Аннотация

Получены анионоактивные ПАВ на основе сульфопроизводных смеси жирных кислот, выделенных из кукурузного масла и индивидуальной линоленовой кислоты. Определены физико-химические свойства ПАВ и кальциевых солей, синтезированных на их основе. Исследования с тонкими (0.16–0.17 мм) пленками нефти на поверхности различных вод (пресной, дистиллированной, морской) показали, что эти соли в виде 5 и 10 % этанольных растворов обладают хорошими нефтесобирающими и нефтесепарационными свойствами. Установлено, что 0.025 и 0.05 % растворы кальциевых солей биоразлагаемы.

Ключевые слова: биоразлагаемость, поверхностно-активные вещества, жирные кислоты, линоленовая кислота, соли сульфокислот, нефтесобирание

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) представляют собой разнородную по химической структуре группу соединений, которые при концентрировании на границе раздела фаз способствуют снижению поверхностного натяжения. В настоящее время ПАВ широко применяются в промышленных производствах и технологических процессах, поскольку позволяют существенно интенсифицировать, упростить и сделать экономически выгодными и экологически безопасными многие процессы нефтедобычи, нефтепереработки, очистки вод и т. д.

Среди ПАВ выделяются вещества, которые быстро разрушаются в окружающей среде, и соединения, которые не разрушаются

и накапливаются в организмах в недопустимых концентрациях. Один из основных негативных эффектов ПАВ в окружающей среде – снижение поверхностного натяжения. Например, в океане изменение поверхностного натяжения приводит к снижению показателя удерживания CO₂ и кислорода в массе воды [1–3]. Только немногие ПАВ считаются безопасными, например алкилполиглюкозиды, продукты деградации которых – углеводы [4].

По биоразлагаемости можно выделить несколько типов ПАВ: 1) бионеразлагаемые или биоразлагаемые менее чем на 30 % (тетрапропиленбензолсульфонат и все оксиэтилированные алкилфенолы); 2) биоразлагаемые более чем на 80 %, но не до простейших неорганических веществ (линейные алкилбензолсульфаты); 3) полностью биоразлагаемые

соединения (алкилсульфаты, алкансульфонаты, олефинсульфонаты).

Кроме того, ПАВ подразделяются на ионогенные, т. е. диссоциирующие на ионы в водной среде, и неионогенные. К ионогенным относятся: 1) анионоактивные (АПАВ), которые при диссоциации образуют макроанион, обладающий поверхностной активностью; 2) катионные (КПАВ), образующие поверхностно-активный макрокатион; 3) амфотерные или амфолитные, диссоциирующие как АПАВ или как КПАВ в зависимости от реакции среды. Скорость биоразлагаемости АПАВ зависит прежде всего от строения алкильной цепи. Вещества с неразветвленной (линейной) цепью сравнительно легко разрушаются микроорганизмами. Разветвления в цепи, напротив, замедляют разложение ПАВ. Биоразложение протекает быстрее при большей длине алкильной цепи, а сульфонатов – при большем расстоянии между концом цепи и гидрофильной группой. Однако с увеличением длины алкильной цепи свыше C14–C18 активность деструкции падает из-за снижения растворимости. Для алкилбензолсульфонатов установлено, что одиночная боковая метильная группа на ближнем или отдаленном конце цепи только незначительно замедляет процесс биодegradации. Наличие терминальной четвертичной группы несущественно, если есть открытый конец цепи. В противном случае процесс биодegradации заметно тормозится. Разложение происходит не обычным метаболическим путем и облегчается при увеличении длины цепи [5–7]. Однако наличие метильной группы в гидрофобной части молекулы не влияет на разлагаемость, а в некоторых случаях усиливает процесс [8]. В неионогенных ПАВ увеличение числа оксипропиленовых групп замедляет процесс биодegradации. Введение в молекулу ПАВ оксипропиленовых и оксипропиленовых звеньев также значительно тормозит разложение. В азотсодержащих КПАВ соединения с одной линейной алкильной цепью, присоединенной к атому азота, разлагаются быстрее, чем соединения с двумя или тремя алкильными цепями. Замена метильной группы на фенильную незначительно влияет на скорость разложения ПАВ [9].

На долю АПАВ приходится больше половины производимых ПАВ. Гидрофильная полярная группа АПАВ способна к интенсивному молекулярному взаимодействию, углеводородная часть, практически нерастворимая в воде, представляет собой вытянутую цепь, состоящую из 10–18 атомов углерода. Наличие в структуре АПАВ этих групп придает ей дифильные свойства. При изучении биоразлагаемости необходимо учитывать многие факторы: строение АПАВ, состав вод, наличие в среде микроорганизмов, концентрацию, температуру и т.д.

В странах с развитой нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленностью как при добыче, так и при транспортировке и переработке нефти практически невозможно избежать аварий и прочих непредвиденных ситуаций, которые оборачиваются загрязнением гидросферы. Нефть, разлитая на водной поверхности, преимущественно удаляется механическим путем, за исключением тонких нефтяных пленок. В этом случае необходимо применять специальные виды ПАВ, которые должны обладать нефтесобирающими и нефтедиспергирующими свойствами [10–12] и к тому же быть экологически безвредными.

В этой связи представляло интерес изучить биоразлагаемость АПАВ с нефтесобирающими и нефтедиспергирующими свойствами, которые получены на основе индивидуальных жирных кислот либо смеси жирных кислот, выделенных из растительных масел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полиненасыщенных жирных кислот использована линоленовая кислота (ЛК) – одноосновная карбоновая кислота с тремя изолированными двойными связями, а также кислоты, выделенные из растительного масла. Смесь ненасыщенных жирных кислот выделяли из кукурузного масла (КМ) путем омыления и последующей обработки хлороводородной кислотой. В процессе гидролиза имеющиеся в составе КМ триглицериды превращаются в натриевые мыла, а в качестве побочного продукта образуется глицерин.

Полученную смесь кислот использовали в дальнейшем без разделения. Выделенные из

КМ кислоты и индивидуальную ЛК просульфатировали раствором серной кислоты. Структура полученных продуктов подтверждена методом ИК-Фурье-спектроскопии. Аналитически определены некоторые свойства сульфатированных жирных кислот (СФЛК, СФЖК).

Для получения кальциевых солей 10 % соль хлорида кальция смешивали с сульфокислотами в соотношении 2 : 1 при комнатной температуре. Кальциевая соль сульфокислот не растворяется в воде и отделяется фильтрованием.

Методом рентгенофлуоресцентной микроскопии (РФМ) определен элементный и химический состав АПАВ на основе ЛК. Элементный анализ образцов проводили с помощью рентгеновского микроскопа Nipiba серии XGT-7000 (Япония) с ускоряющим напряжением на рентгеновской трубке 50 кВ; диаметр падающего рентгеновского луча составляет 100 мкм, время измерения 60 с.

Продукты реакции охарактеризованы при помощи ^1H ЯМР-спектроскопии (модель Bruker) в диапазоне частот 400 МГц, растворитель – ДМСО- D_6 , стандарт – ГМДС. Химическая структура жирных кислот, выделенных из КМ, и сульфатированных кислот охарактеризована физико-химическими и спектральными методами. Инфракрасные спектры сняты с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker с использованием дисков KBr в интервале частот 4000–500 cm^{-1} , а также на приборе Perkin Elmer Spectrum BX, диапазон 4200–400 cm^{-1} .

Нефтесобирающие свойства АПАВ (кальциевые соли сульфокислот) исследованы на примере нефти Раманинского месторождения Апшеронского полуострова (Азербайджан).

Характеристики нефти: плотность 0.86 г/см^3 , кинематическая вязкость при 20 °С 16 $\text{мм}^2/\text{с}$. Поверхностно-активное вещество или его раствор (5–10 % в этаноле) добавляли к тонкой пленке нефти (толщина 0.16–0.17 мм) в чашке Петри на поверхность различных вод (дистиллированной, пресной и морской). Коэффициент нефтесобирания K рассчитывали по формуле $K = S_0/S$, где S_0 – площадь поверхности исходной пленки; S – площадь поверхности собранной пленки. Измерения площади пятна проводили в фиксированном интервале времени τ . Коэффициент нефтесобирания выражает отношение исходной площади нефтяной пленки к площади образовавшегося нефтяного пятна. При диспергировании нефтяного пятна определяли степень очистки водной поверхности, или коэффициент нефтедиспергирования K_d , который рассчитывается как отношение площади нефтяной пленки на периферийной части к исходной площади пленки.

Тесты по выявлению биоразложения АПАВ проводили следующим способом. Отфильтрованные образцы (растворы в речной воде) готовили ежедневно или через определенные промежутки времени и определяли межфазное натяжение на границе раздела фаз вода/керосин согласно методике, описанной в [13]. Микрофлора речной воды (р. Гейчай, Азербайджан) по видовому составу представлена преимущественно приспособившимися к постоянному обитанию бактериями: *Chromobacterium Violaceum*, *Bacterium Aquatilis*, *Mikrococcus Candicans*, *Pseudomonas Fluorescens* и *Mikrococcus Roseus*. Количество

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства жирных кислот и сульфокислоты на основе кукурузного масла

Кислоты	n_d^{20}	ρ , г/см^3	η , $\text{мм}^2/\text{с}$, при T , °С		Йодное число, мг I/100 г	Кислотное число, мг КОН/г	Температура, °С		Зольность	Цвет, ед. ЦНТ
			40	100			кипения	замерзания		
Выделенные										
из КМ	1.4660	0.9180	32.85	7.53	103	147.5	313	–20	0.04	3.0
ЛК	1.4800	0.906	36.45	9.14	2735	224	232	–11	0.02	б/цв
СФЖК	1.4580	0.915	40.31	9.78	–	284	241	–12	–	б/цв

Примечания. 1. ЛК – линоленовая кислота; СФЖК – сульфокислота на основе кукурузного масла.
2. n_d^{20} – коэффициент рефракции; ρ – плотность; η – кинематическая вязкость.

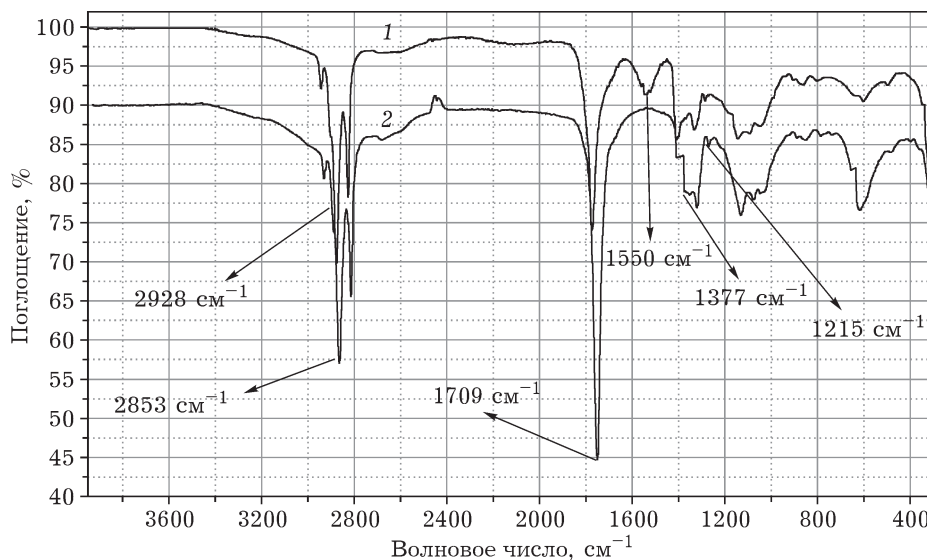


Рис. 1. ИК-спектр жирных кислот: 1 – выделенных из кукурузного масла, 2 – после процесса сульфатирования (2).

бактерий в чистой речной воде не превышало 100–120 кл в 1 мл.

Биоразложение D для каждого образца рассчитывали по уравнению

$$D = [(\gamma_{\tau} - \gamma_0) / (\gamma_{b/\tau} - \gamma_0)] \cdot 100 \%$$

где γ_{τ} – межфазное натяжение в момент времени τ ; γ_0 – межфазное натяжение в начальный момент времени; $\gamma_{b/\tau}$ – межфазное натяжение при холостом опыте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определены физико-химические свойства исходных полиненасыщенных жирных кислот и сульфокислоты, полученной на основе КМ (табл. 1).

Видно, что кислотное число сульфатированной ЖК повышается от 147.5 до 284 мг КОН/100 г продукта вследствие образования сульфогрупп. Отсутствие реакции йода свидетельствует о том, что процесс сульфати-

рования завершился, и в составе жирной кислоты не осталось ненасыщенных связей.

Из данных рис. 1 видно, что полосы поглощения жирных кислот 721 см^{-1} соответствуют маятниковым колебаниям CH_2 -группы, 913 и 967 см^{-1} – колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$, 1098 см^{-1} – деформационным колебаниям связи $\text{O}-\text{H}$, 1237 см^{-1} – валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$, 2853 и 2922 см^{-1} – валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$ групп CH_3 и CH_2 , 3008 см^{-1} – ненасыщенным связям, 1743 см^{-1} – связи $\text{C}=\text{O}$. На рис. 1 (кривая 2) и 2 представлены ИК-спектры сульфатированных жирных кислот, выделенных из КМ и сульфатированной ЛК. Здесь наблюдаются полосы поглощения при 1244 , 1283 и 1412 см^{-1} , соответствующие колебаниям групп $\text{R}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OR}$, SO_3H . Пик при 1377 см^{-1} связан с группой SO ; пик при 1550 см^{-1} соответствует связи $\text{C}=\text{C}$, которая исчезает после процесса сульфатирования (см. рис. 1) жирных кислот, выделенных из КМ (на рис. 2 этот пик отсутствует).

ТАБЛИЦА 2

Свойства Са-солей сульфокислот на основе ЛК и жирных кислот, выделенных из КМ

Соли	Плотность, г/см ³	Молекулярная масса	Температура замерзания, °С	Растворимость в этаноле
На основе ЛК	0.971	460	-21	+
На основе ЖК	0.952	462	-20	+

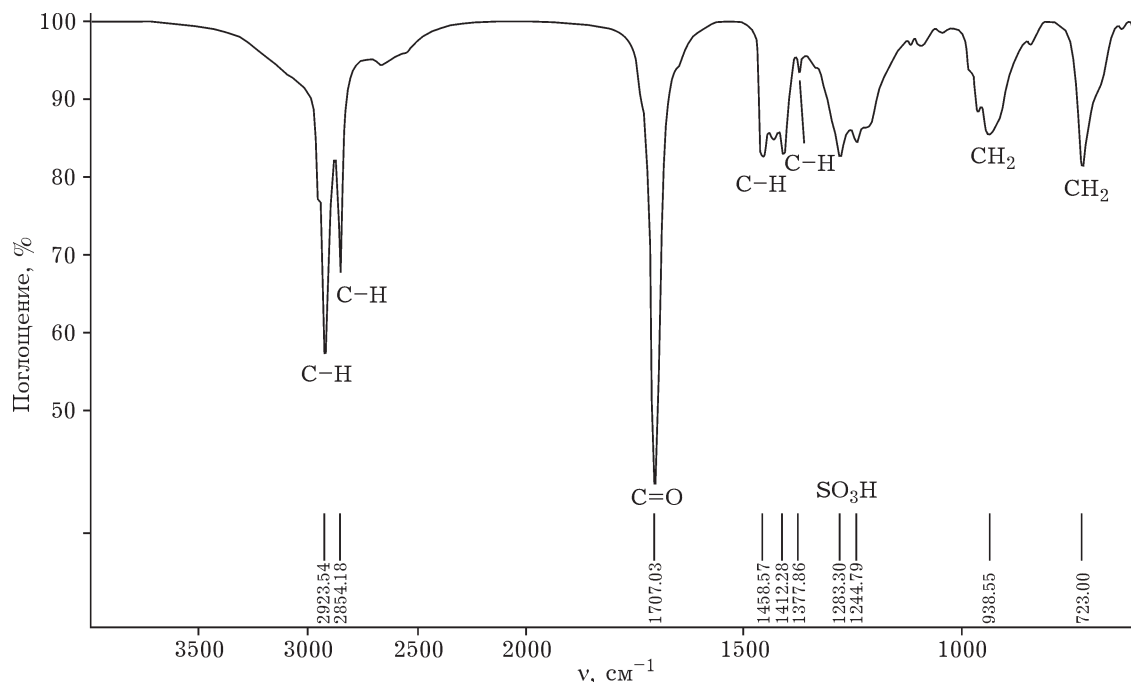


Рис. 2. ИК-спектр сульфатированной линоленовой кислоты.

Также определены физико-химические свойства Са-солей сульфокислот на основе ЛК и жирных кислот, выделенных из КМ (табл. 2).

Методом РФМ определен элементный и химический состав АПАВ на основе ЛК, мас. %: Са 11,7, SO_3 36,5, С 51,7 (определяется балансом образца). Необходимо отметить, что азота и калия в составе Са-соли на основе ЛК нет.

На рис. 3 представлен рентгенофлуоресцентный спектр и оптическое изображение Са-соли сульфокислот на основе ЛК.

В результате проведенных исследований обнаружено, что синтезированные кальциевые соли на основе ЛК и кислот, выделенных из КМ, проявляют хорошие нефтесобирающие и нефтедиспергирующие свойства во всех испытуемых средах (питьевая, дистиллированная, морская вода) в разбавленном виде и могут удерживать тонкие нефтяные пленки в течение 70–166 ч (табл. 3). В неразбавленном виде в дистиллированной и пресной водах они, напротив, обладают слабой

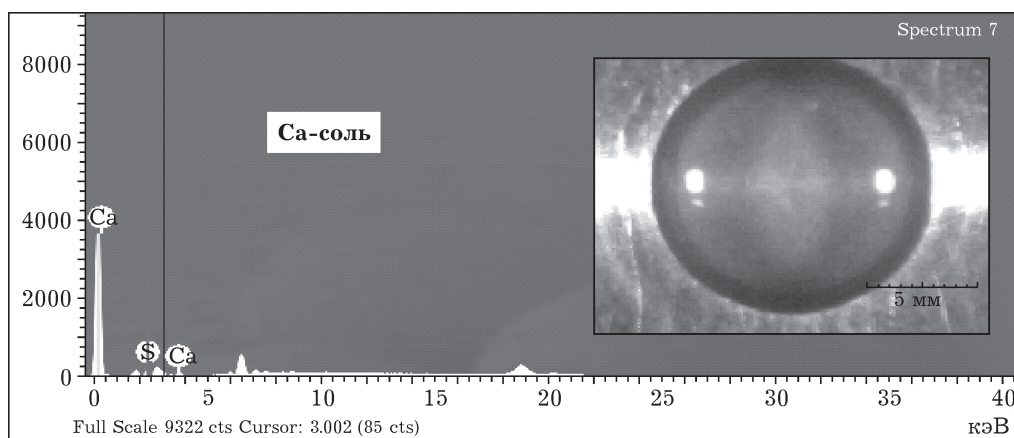


Рис. 3. РФ-спектр и оптическое изображение Са-соли сульфокислоты на основе ЛК.

ТАБЛИЦА 3

Нефтесобирающие и диспергирующие свойства кальциевых ПАВ на основе СФЖК/СФЛК

ПАВ	Вода					
	Дистиллированная		Пресная		Морская	
	τ , ч	$K(K_d, \%)$	τ , ч	$K(K_d, \%)$	τ , ч	$K(K_d, \%)$
Неразбавленный продукт	0/0	15.8/5.6	0/0	10.2/8.9	0-166/0-166	(88.5)/(90.2)
	30/70	32.5/13.5	5-166/70	26.6/22.7		
	166/96-166	35.8/34.9	/166	/28.7		
5 % р-р в этаноле	0/0	12.2/12.2	0/0	15.2/(84.7)	0/0-166	10.1/(91.5)
	45-166/4-166	35.9/36.8	45/4-166	(82.6)/(91.7)	4-28/-	(82.6)/
			166/	(91.7)/	52/-	(84.7)/
				166/-	(88.9)/	
10 % р-р в этаноле	0/0-4	10.1/15.2	0/0	13.5/15.2	0/0	13.0/15.2
	52/76	23.5/36.3	40/45	(86.8)/(88.9)	4.0/4.5	(86.8)/(84.7)
	166/	35.4/	166/28.5	(91.7)/(91.7)	166/22	(91.7)/(86.8)
			/166	/(93.3)	/166	/(91.7)

Примечание. Первое значение – для ПАВ на основе СФЖК, второе – на основе СФЛК.

нефтесобирающей способностью. Максимальный коэффициент нефтесобирания наблюдается в случае морской воды и составляет 88.5 для смеси кислот и 90.2 для сульфата кальция ЛК. При этом морская вода (плотность 1.0098 г/см³, рН 7.7) имеет следующий химический состав: Na⁺ 2.99, Ca²⁺ 0.34, K⁺ 0.09, Mg²⁺ 0.70, Cl⁻ 5.18, SO₄²⁻ 2.98. При концентрации солей в этиловом спирте 5 и 10 % нефтесобирающие свойства солей улучшаются. При концентрации 10 % коэффициент нефтесобирания сульфата кальция ЛК в пресной воде достигает 93.3, реагент активен в течение 6–7 сут. Таким образом, АПАВ, сульфат кальция на основе смеси ЖК, выделенных из КМ, и сульфат кальция на основе ЛК облада-

ют высокой нефтесобирательной и диспергентной активностью по отношению к тонким пленкам нефти на поверхности водоемов.

На рис. 4. показаны формы нефтяных пленок на поверхности морской воды до и после добавления Са-соли на основе жирных кислот, выделенных из КМ.

Способность Са-солей к биоразложению исследована при концентрациях 0.025 и 0.05 мас. % в речной воде в стационарных условиях (табл. 4). Видно, что соль на основе СФЛК при концентрации 0.05 % мас. обладает большей степенью биоразложения по сравнению с солью на основе СФЖК. С уменьшением концентрации вдвое степень биоразложения повышается в три раза. В период

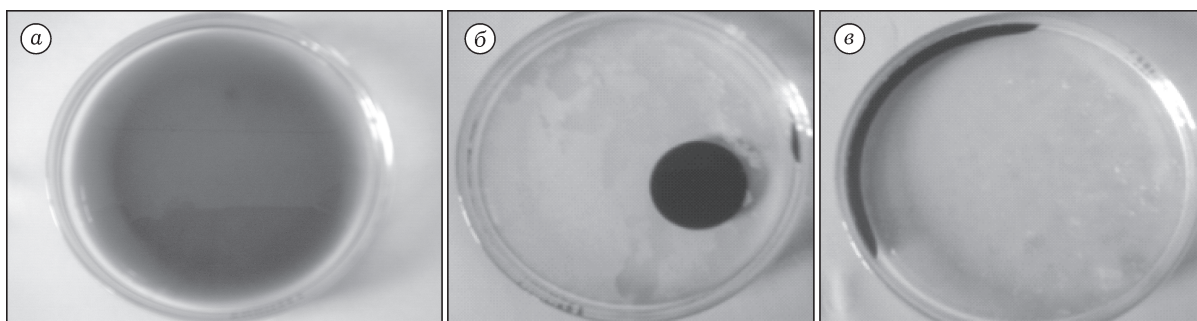


Рис. 4. Формы нефтяных пленок на поверхности воды: а – перед добавлением реагента, б – агрегирование после добавления реагентов (нефтесобирающих), в – дисперсия после добавления реагентов (нефтидиспергирующих).

ТАБЛИЦА 4

Результаты исследования биоразлагаемости АПАВ в речной воде при концентрациях 0.05 и 0.025 мас. %

Са-соли	Время, сут						
	2	4	6	10	16	25	30
C = 0.05 мас. %							
СФЖК	9.95	13.07	15.30	19.14	22.20	24.20	–
СФЛК	12.25	16.08	19.14	22.94	25.27	26.79	–
C = 0.025 мас. %							
СФЖК	6.88	20.93	30.97	48.26	62.04	72.40	–
СФЛК	11.12	29.64	44.43	62.81	74.40	81.40	–

5–15 сут степень биоразложения солей СФЖК колеблется в пределах 30.97–62.04 %, солей СФЛК – 44.43–74.4 %. Начиная с 25 сут испытаний этот показатель для СФЛК достигает 81.4 %, а для СФЖК 72.4 %. Различия в биоразлагаемости солей могут быть связаны с составом жирных кислот, в частности, со строением и структурой гидрофобной углеводородной части молекул. Известно, что в состав КМ входят различные кислоты, в том числе пальмитиновая и стеариновая. По истечении 25 сут продукт полностью разлагается и не представляет опасности в экологическом аспекте. По результатам исследований Са-соли СФЖК и СФЛК, согласно классификации ПАВ, по биоразлагаемости могут быть отнесены к 4-му классу (ГОСТ 50595–93).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что на основе Са-солей сульфатированных жирных кислот

(смесь кислот, выделенных из кукурузного масла, и линоленовая кислота) могут быть получены нефтесобирающие и нефтесепараторные реагенты, способные разлагаться в окружающей среде на экологически безопасные соединения. Установлено, что в первую очередь разлагаются наиболее гидрофобные молекулы АПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2005. 240 с.
- 2 Гумбатов Г. А., Дашдиев Р. А. Применение ПАВ для ликвидации аварийных разливов нефти на водной поверхности. Баку: Элм, 1998. 210 с.
- 3 Горницкий А. Б., Гурвич Л. М., Миронов О. Г., Мочалова О. С., Немировская И. А., Нестерова М. П. Методы и средства борьбы с нефтяным загрязнением вод Мирового океана / под ред. М. П. Нестеровой. Л.: Гидрометиздат, 1989. 208 с.
- 4 Бочаров В. В., Перегудин Ю. Ф., Маркина Л. С. Аналитический контроль за содержанием отечественных ПАВ и сырья для них в различных объектах окружающей среды: Докл. 2-й шк.-семинара / Под ред. П. А. Перова. Белгород: ВНИИПАВ, 1991. с. 133.
- 5 Yoshizako F., Chubachi M., Ueno T. // Jap. J. Limnol. 1984. Vol. 45, No. 3. P. 204–212.
- 6 Кузнецов А. Е., Градова Н. Б. Научные основы экобиотехнологии. М.: Мир, 2006. 504 с.
- 7 Rosen M. J., Surfactants and Interfacial Phenomena. 3rd ed. NY: J. Wiley, 2004. 444 p.
- 8 Shuichi M., Kazuyasu I., Sadao Y., Kazuo K., Tsuyohi U. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1990. Vol. 67. P. 996–1001.
- 9 Swisher R. D. Surfactantbiodegradation. 2nd ed. NY: M. Dekker, 1987. 360 p.
- 10 Asadov Z. H., Ahmadova G. A., Rahimov R. A. // J. Korean Chem. Soc. 2011. Vol. 55(6). P. 1012–1017.
- 11 Asadov Z. H., Salamova N. V., Eyubova S. K. // Proc. of Petrochemistry and Oil Refining 2010. Vol. 11, No. 1 (41). P. 28–39.
- 12 Lateef H. Abd El, Abbasov V. M., Aliyeva L. I. // Caspian J. Appl. Sci. Res. 2012. No. 1 (9). P. 57–67.
- 13 Fable J. Surfactants for Consumer. Chapter 4. Heidelberg: Springer Verlag, 1986. 286 p.