



УДК: 661.185.6

## Роль сорбции в процессе биоразложения ПАВ активным илом

Бочаров В.В., Рыжкова О.А.

*Белгородский государственный университет, г. Белгород*

Поступила 5.10.2008 г.

### Аннотация

Установлено, что в гомологических рядах ЛАБС и p-isoNphEm имеются как биологически «жесткие», так и биологически «мягкие» гомологи. Показано, что биоразлагаемость молекул ПАВ определяется их гидрофобностью и способностью к сорбции. В первую очередь сорбируются, а, следовательно, и биоразлагаются наиболее гидрофобные молекулы ПАВ, в последнюю – наименее гидрофобные.

**Ключевые слова:** биоразлагаемость, линейные алкилбензолсульфонаты, p-изононилфенолы, активный ил

It is stated that the homologous series LABS and p-isoNphEm have both biological «soft» and biological «hard» surfactants. The most hydrophobic surfactants molecules are sorpted and consequently biodegraded above all.

**Key words:** biodegradability, linear alkylbenzenesulfonates, p-isoNphEm, activated sludge

### Введение

Тетрапропиленбензолсульфонаты (ТПБС) – первые алкилбензолсульфонаты, применявшиеся в составе бытовых моющих средств. Однако их использование привело к повышенному пенообразованию в водоемах. Было установлено, что изо-тетрапропиленбензолсульфонаты обладают высокой стабильностью к биоразложению из-за разветвленной структуры молекулы. После чего производство алкилбензолсульфонатов было пересмотрено и перешло на новую ступень – линейные алкилбензолсульфонаты (ЛАБС), полученные на основе n-парафинов, б-или внутренних олефинов. В настоящее время все известные выводы сводятся к тому, что тетрапропиленбензолсульфонаты (ТПБС), керосиновые АБС – «биологически жёсткие», а все ЛАБС – «биологически мягкие», что является не совсем верным. Стоки воды, прошедшие биологическую очистку в аэротенках содержат остаточное количество ПАВ, что сказывается на состоянии водных объектов. По данным санитарных служб даже питьевая вода включает в себя некоторое количество ПАВ.

Для получения ЛАБов используют, в основном, два вида катализатора  $AlCl_3$  и HF. В зависимости от катализатора, получают продукты, имеющие

противоположно разные распределения *n*-фенилизомеров по месту присоединения фенила к алкильному радикалу.

При использовании  $AlCl_3$  распределение *n*- фенилизомеров сдвинуто в сторону низших (2- и 3-), - при использовании HF – в сторону высших (5-,6- и 7-) [1,2]. ЛАБС также обладают разветвленной структурой молекулы.

С перемещением места присоединения алкильной части к фенильному кольцу изменяется способность к сорбции, а, следовательно, и биоразлагаемость молекул ПАВ. Чем присоединение фенила ближе к центру алкила, тем ниже способность к сорбции, а следовательно, и биоразлагаемость молекулы ЛАБС ниже. ЛАБС, синтезированные с помощью катализатора  $AlCl_3$ , обладают лучшей способностью к сорбции, а, следовательно и биоразлагаемостью, чем ЛАБС, синтезированные с помощью катализатора HF.

Ранее роль сорбции в процессе биоразложения ПАВ не рассматривалась. Считалось, что биоразлагаемость молекулы ПАВ полностью зависит от видового и количественного состава микроорганизмов, а механизм биоразложения определяется путями процесса разложения ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\omega$ - и т.д.) [3]. В данной работе дана оценка роли сорбции в процессе биоразложения ПАВ.

**Цель работы** – оценка роли сорбции молекул ПАВ активным илом в процессе их биоразложения.

## Эксперимент

Определение биоразлагаемости ПАВ (по ГОСТ Р 50595) проводят с использованием (как минимум) двух непрерывно функционирующих проточных аэротенков (контрольного и опытного), работающих при режимах нормальных условий биологических очистных сооружений [4].

В оба аэротенка загружают неадаптированный к ПАВ активный ил; в контрольный аэротенк непрерывно подают синтетическую сточную воду унифицированного состава, а в опытный (после завершения подготовительного периода) – синтетическую сточную воду с добавлением испытуемого ПАВ (или моющего средства), концентрация которого на входе аэротенка постоянная на весь период опыта. В течение всего эксперимента сопоставляют показатели работы контрольного и опытного аэротенков.

Испытания проводят при нескольких концентрациях ПАВ.

Пороговая концентрация, при превышении которой, испытуемое ПАВ токсично для микробного сообщества активного ила, принимается в качестве ОДУа, мг/л (ориентиро-вочно-допустимой при сбросе в составе сточных вод в аэротенки).

Периодически (через определенные интервалы времени) в течение всего основного периода испытаний (30 суток) определяют:

- концентрацию ПАВ в очищенной сточной воде опытного аэротенка;
- ХПК очищенной сточной воды на выходе обеих аэротенков;
- а также оценивают параметры, характеризующие жизнеспособность биоценоза в аэротенках (параметры процессов нитрификации, видовой состав индикаторных микроорганизмов и качество активного ила).

– Из кривых  $C_{\text{вых}}=f(t, \text{сут})$ ,  $XPK_{\text{вых}}= f(t)$  (при  $C_{\text{вх}}=\text{const}$ ) определяются также кинетические характеристики процесса биоразложения, позволяющие прогнозировать поведение ПАВ в реальных условиях.

– продолжительность индукционного периода (Тинд, сутки), в течение которого неадаптированный активный ил адаптируется к испытуемому ПАВ (величина Тинд может быть использована в качестве расчетного периода биоразложения ПАВ микробным сообществом при разовом сбросе его в водоемы);

– полупериоды (или константы скоростей) первичного и полного биоразложения (час) (биоразложения, 1/час) ПАВ адаптированным активным илом при непрерывном сбросе в аэротенки- ( $T_{1/2}$  перв и  $T_{1/2}$  полн). (их величины позволяют рассчитать глубину полного и первичного биоразложения ПАВ адаптированным активным илом для аэротенков с отличными от 6 часов периодами аэрации).

## Теоретическая часть

### Биоразлагаемости в гомологическом ряду алкилбензолсульфонатов на индивидуальных б-олефинах

Алкилбензолсульфонаты – одни из самых распространенных ПАВ. В мире их производство составляет ~ 3 млн.тонн/год (~ 30% от общего производства ПАВ). Они являются основными компонентами моющих средств, поэтому их способность к биоразложению представляют собой особую важность для состояния чистоты водных ресурсов

Кинетические кривые процесса биоразложения ПАВ в аэротенках  $C_{\text{вых}}=f(t)$  для гомо-логического ряда «линейных» алкилбензолсульфонатов ( $C_mH_{2m+1}C_6H_4SO_3Na$  -ЛАБС), синтезированных на основе индивидуальных а-олефинов (катализатор  $AlCl_3$ ) приведены на рис.1.

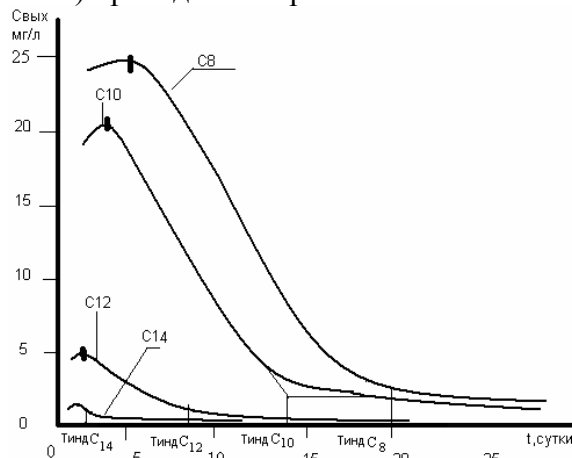


Рис.1. Кинетические зависимости первичного биоразложения ЛАБС в аэротенке.

$C_8, C_{10}, C_{12}$ , - величины алкильной части ЛАБС; б-олефины (катализатор  $AlCl_3$ );  $C_{\text{вх ЛАБС}} = 50 \text{ мг/л} = \text{const}$ ; неадаптированный активный ил;  $C_{\text{ила}} = 2,5 \pm 0,5 \text{ г/л}$

Кривые имеют две характеристичные области: область максимума ( $C_{\text{вых max}}, T_{\text{max}}$ ), в которой достигается равенство скоростей сорбции и разложения ПАВ неадаптированным илом, и область выхода кривой на плато ( $C_{\text{вых pl}}, T_{\text{инд.}}$ ), в которой скорость сорбции и скорость разложения ПАВ адаптированным активным илом сравниваются.

Первая область лимитируется массопереносом ПАВ в активном иле, (внутренняя диффузия), вторая – скоростью подачи ПАВ в систему (внешняя диффузия) [5].

Период адаптации ( $T_{инд}$ ) – период времени, в течение которого активный ил «привыкает», адаптируется к испытываемому поверхностно-активному веществу. Период адаптации определяется выходом кинетической кривой биоразлагаемости на плато.

Ранее считалось, что процесс адаптации активного ила к ПАВ связан с активизацией в системе соответствующих ферментов, т.е. процесс адаптации имеет биохимический механизм. На самом деле адаптация – это достижение равновесного состояния сорбции ПАВ между водным раствором и активным илом. При этом активный ил в процессе адаптации увеличивает свою сорбционную поверхность. Поэтому процесс адаптации лимитируется не биохимическими, а физико-химическим условиями.

Из рис.1. видно, что в гомологическом ряду *n*-алкилбензолсульфонатов, с ростом гидрофобной части молекулы - алкильной цепи с 8 до 14, продолжительность адаптационного периода ( $T_{инд}$ ) уменьшается с 20 до 1 суток, а величина динамического коэффициента распределения АБС «активный ил/объем раствора»  $k_p = (C_{вх} - C_{вых}) / C_{вых}$  в области максимума повышается с 0,2 до 88. Слабо адсорбирующиеся молекулы медленно адаптируют неадаптированный активный ил [6].

Глубина же биоразложения ЛАБС адаптированным активным илом с ростом алкильной цепи повышается незначительно (первичного - с 96 до 99%, полного – с 60 до 70%).

Изменения динамических коэффициентов распределения ПАВ между объемом раствора и активным илом в области максимумов и при достижении стационарных режимов биоразложения ЛАБС ( $k' = (C_{вх} - C_{вых}) / C_{вых}$  и  $k'' = (ХПК_{вх} - ХПК_{вых}) / ХПК_{вых}$ ) адаптированным активным илом (выход кинетических зависимостей на плато) и решения уравнений  $\ln k_p = f(nCH_2)$  для гомологического ряда *n*-алкилбензолсульфонатов на основе альфа-олефинов:  $\alpha$ -октен,  $\alpha$ -тетрадецен (катализатор А1С13), приведены на рис.2 и 3.

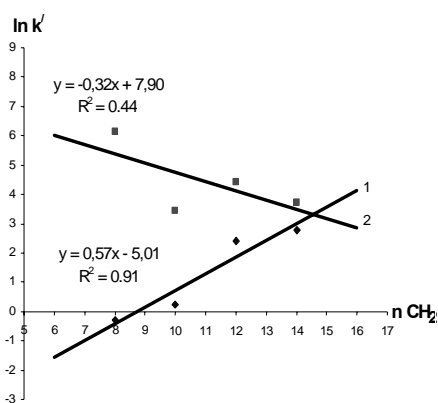


Рис. 2. Зависимости динамических коэффициентов распределения ЛАБС  $k' = (C_{вх} - C_{вых}) / C_{вых}$  от величины алкильного заместителя

1-адаптированный ил,  $k'$  в области максимума на кинетической кривой; 2-неадаптированный ил,  $k'$  в области  $T_{инд}$  (выход кинетической кривой на плато)

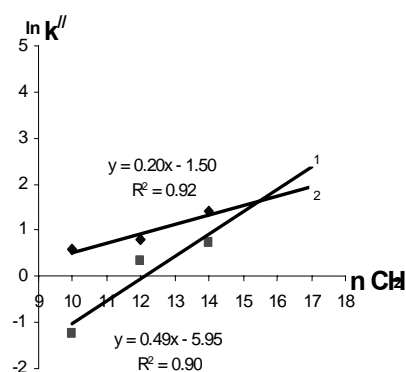


Рис. 3. Зависимости динамических коэффициентов распределения ЛАБС  $k'' = (ХПК_{вх} - ХПК_{вых}) / ХПК_{вых}$  от величины алкильного заместителя.

1-адаптированный ил,  $k''$  в области максимума на кинетической кривой; 2-неадаптированный ил,  $k''$  в области  $T_{инд}$  (выход кинетической кривой на плато)

Со снижением величины гидрофобной части молекул ПАВ - количество сорбированных илом ПАВ уменьшается. В первую очередь сорбируются, а, следовательно, и биоразлагаются наиболее гидрофобные молекулы ПАВ, в последнюю – наименее гидрофобные.

Из рис.2 и 3 следует, что максимальную скорость сорбции и биоразложения ( $T_{инд} \approx 1$  сутки как и у *n*-додецилсульфата) имеют ЛАБС с величиной алкильной цепи больше  $C_{14}$ . У этих гомологов  $T_{инд} = \leq 1$  суток. Поэтому их можно отнести к «абсолютно быстро разлагаемым» ПАВ.

Минимальную скорость сорбции неадаптированным илом, а, следовательно, и биоразлагаемость ( $T_{инд} \approx 20$  сут.) имеют ЛАБС с величиной алкильной части  $C_8$ . Их можно отнести к «чрезвычайно медленно разлагаемым» ПАВ.

### Биоразлагаемости в гомологическом ряду *p*-isoNphEm

В данной работе также была исследована биоразлагаемость в гомологическом ряду неионогенных ПАВ (НПАВ) на примере *p*-isoNphEm (содержание *p*-изомеров  $\geq 92\%$ ).

Кинетические кривые процесса биоразложения ПАВ в аэротенках  $C_{вых} = f(t)$  для гомологического ряда *p*-isoNphEm приведены на рисунке 4.

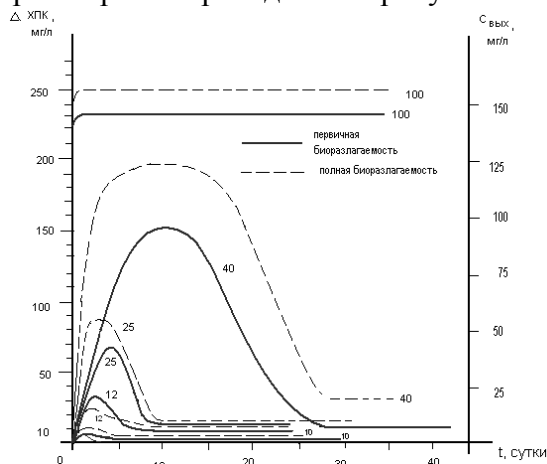


Рис. 4. Кинетика первичного и полного биоразложения *p*-isoNphEm в аэротенке. 8, 10, 12, 25, 40 и 100 - степени окисэтилирования

Величины динамических коэффициентов распределения ПАВ между объемом раствора и илом  $k' = (C_{вх} - C_{вых})/C_{вых}$  и  $k'' = (ХПК_{вх} - ХПК_{вых})/ХПК_{вых}$  зависят от степени окисэтилирования *p*-isoNphEm (рис. 5, 6).

Из рис. 4, 5, 6 видно, что с ростом гидрофильной части молекулы – окисэтилированной цепи и степени окисэтилирования от 8 до 40 продолжительность адаптационного периода ( $T_{инд}$ ) увеличивается с 5 до 29 суток, а величина натурального логарифма динамического коэффициента распределения *p*-isoNphEm «активный ил/объем раствора»  $k' = (C_{вх} - C_{вых})/C_{вых}$  в области максимума уменьшается с 1,29 до -3,89.

Из рисунков 4, 5, 6 следует, что с ростом гидрофильной части молекул *p*-isoNphEm количество сорбированных илом ПАВ уменьшается. То есть, в первую очередь сорбируются, а, следовательно, и биоразлагаются наиболее гидрофобные молекулы ПАВ, в последнюю – наименее гидрофобные.

Пересечение прямых 1 и 2 (рис.5,6) дают гомологи, которые разлагаются активным илом с  $T_{инд} \leq 1$  суток – так же как стандартный биологически мягкий лаурилсульфат натрия ( $T_{инд} = 1,0 \pm 0,5$  сут.). Соответственно они равны для

гомологического ряда  $p\text{-isoNphEm}$   $m \leq 6 \pm 1$ . Эти гомологи можно отнести к «абсолютно быстро разлагаемым» ПАВ.

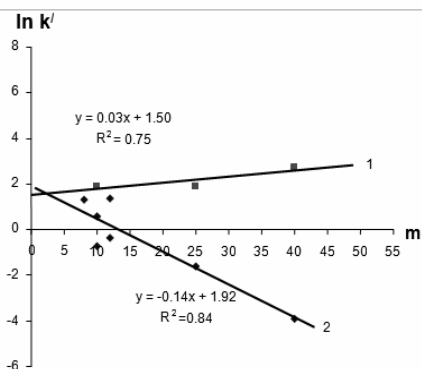


Рис. 5. Зависимости динамических коэффициентов распределения  $p\text{-isoNphEm}$   $k' = (C_{вх} - C_{вых}) / C_{вых}$  от степени оксиэтилирования ( $m$ ).

1-адаптированный ил,  $k'$  в области максимума на кинетической кривой;  
2- неадаптированный ил,  $k'$  в области  $T_{инд}$  (выход кинетической кривой на плато)

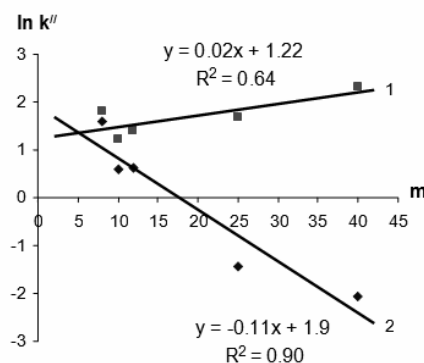


Рис. 6. Зависимости динамических коэффициентов распределения  $p\text{-isoNphEm}$   $k'' = (XПК_{вх} - XПК_{вых}) / XПК_{вых}$  от степени оксиэтилирования ( $m$ ).

1-адаптированный ил,  $k''$  в области максимума на кинетической кривой;  
2- неадаптированный ил,  $k''$  в области  $T_{инд}$  (выход кинетической кривой на плато)

Гомологи с  $m \geq 25 \pm 1$  являются «чрезвычайно медленно разлагаемыми» ПАВ.

На рис. 7 приведены соответственно зависимости  $\ln k_S$  первичного биоразложения за 28 дней от ГЛБ (гидрофильно-липофильного баланса) для различных НПАВ (данные раститаны нами):

- $n$ -первичные высшие жирные спирты по Циглеру:  $C_{20-22}E_{16}$ ,  $C_{16-20}E_{11}$ ,
- $n$ -первичные жирные спирты из СЖК  $C_{10-13}E_7$ ;  $C_{10-18}E_{10}$
- высшие жирные спирты оксосинтеза (лиал, 35% разветвл.)  $C_{12-15}E_9$ ,  $C_{12-15}E_{11}$
- вторичные жирные спирты (softanol)  $C_{13-15}E_{70}$ ,  $C_{13-15}E_{90}$ ,  $C_{13-15}E_{120}$ .
- спирты Гербе:  $(C_6)_2C_2E_{11}$ ,  $(C_6)_2C_2E_{13}$ ,  $(C_6)_2C_2E_{20}$ ,
- оксиэтилированные пара-изононилфенолы:  $p\text{-isoNphE}_8$ ,  $p\text{-isoNphE}_{10}$ ,  $p\text{-isoNphE}_{12}$ ,  $p\text{-isoNphE}_{25}$ ,  $p\text{-isoNphE}_{40}$ ;
- 4-третгексил-2-метилфенол  $E_{10}$ ; 2-третгексил-2-метилфенол  $E_{10}$ ;
- 4-второктил-2-метилфенол  $E_{9,4}$ ; 2,4-дитретбутилфенол  $E_7$
- орто-децилфенол  $E_{12}$ .

$$\ln k_S = \frac{C_{вх} * 28 - \int_0^{28} d \Delta (C_{вх} - C_{вых})_i dt}{\int_0^{28} d \Delta (C_{вх} - C_{вых})_i dt}$$

где  $C_{вх}$  – начальная концентрация ПАВ, мг/л;  $C_{вых}$  – конечная концентрация ПАВ, мг/л;  $t$  – временной промежуток процесса биоразложения ПАВ, сутки.

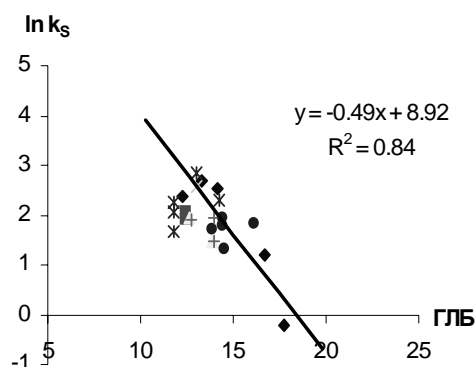


Рис. 7. Зависимости динамических коэффициентов распределения неионогенных ПАВ  $\ln k_s$  первичного биоразложения за 28 суток от ГЛБ

Биоразлагаемость НПАВ определяется их ГЛБ. При низких величинах ГЛБ (ниже 10) все ПАВ «быстро разлагаемые», при высоких (выше 16) – «чрезвычайно медленно разлагаемые».

### Заключение

1. Биоразлагаемость молекул ПАВ определяется их ГЛБ (гидрофильно-липофильным балансом) и способностью к сорбции активным илом. В первую очередь сорбируются, а, следовательно, и биоразлагаются наиболее гидрофобные молекулы ПАВ, в последнюю – наименее гидрофобные.

2. Пересечение прямых 1 и 2 первичного и полного биоразложения ( $\ln k = f(m)$  - p-isoNphEm,  $\ln k = f(n\text{CH}_2)$  –ЛАБС) дают гомологи, которые разлагаются активным илом с  $T_{\text{инд}} \leq 1$  суток. Соответственно, они равны для гомологического ряда p-isoNphEm  $m \leq 6 \pm 1$ , ЛАБС –  $n\text{CH}_2 \geq 14$ . Эти гомологи можно отнести к «абсолютно быстро разлагаемым» ПАВ.

Гомологи с  $m \geq 25 \pm 1$  (p-isoNphEm) и с  $n\text{CH}_2 \leq 8$  (ЛАБС) являются «чрезвычайно медленно разлагаемыми» (биологически «жесткими») ПАВ.

3. В любом гомологическом ряду ПАВ имеются как быстро разлагаемые (биологически «мягкие»), так и чрезвычайно медленно разлагаемые (биологически «жесткие») гомологи, что определяется сорбционной способностью молекулы ПАВ на активном иле.

В гомологическом ряду ПАВ гомологи с  $\ln k' < 0$  относятся к биологически «жестким» ПАВ, а с  $\ln k' > 0$  – к биологически «мягким» ПАВ.

### Список литературы

1. Divo C. and Cardini G. Primary and total biodegradation of linear alkylbenzenesulphonates. //Tenside.-1980.-№ 1.-с. 30-36.
2. Von Dr. Wickbold. Analytische Beitrage zum biologgischen Abbau von Tensiden//Tenside.-1974/-№3.-с. 137-144.
3. David Schleheck. Biodegradation of synthetic surfactants: linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and related compounds: Dissertation for the degree of Doctor of Natural Sciences.-Konstanz, Germany.-2003.-181 с.

---

4.ГОСТ Р 5055-93 «Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде.-М: Изд. стандартов, 1994.-39с.

5.Бочаров В.В. Физико-химические закономерности биоразлагаемости ПАВ, их гигиенические оценки и нормирования в водных объектах: Диссертация докт. биолог. наук.-1991.-202 с.

6.Бочаров В.В., Дивакова Н.А., Рыжкова О.А.Сравнительная оценка биоразлагаемости промышленных алкилбензолсульфонатов // SOWF.-2008.-№1.-с.42.

---

**Бочаров Виктор Владимирович** – доктор биологических наук, профессор кафедры физической, коллоидной и органической химии Белгородского государственного университета

**Рыжкова Ольга Алексеевна** – аспирант кафедры физической, коллоидной и органической химии Белгородского государственного университета

**Bocharov Viktor V.** - doctor of biological sciences, professor, chair of the physical, colloidal and organic chemistry, Belgorod state university

**Ryzhkova Olga A.** - postgraduate student, chair of the physical, colloidal and organic chemistry, Belgorod state university