

Научная статья
УДК 544.77+544.72
EDN: YZGQYI
DOI: 10.21285/achb.1043



Влияние нефти на критическую концентрацию мицеллообразования поверхностно-активных веществ

К.Ю. Донина*, Ю.П. Туров**, Д.А. Лазарев**, Т.К.Х. Кью****,
Г.О. Жданова****, Ю.Ю. Петрова**, Д.И. Стом*****✉

*Байкальский музей Сибирского отделения Российской академии наук,
Листвянка, Российская Федерация

**Сургутский государственный университет, Сургут, Российская Федерация

***Иркутский государственный университет, Иркутск, Российская Федерация

****Институт биологии Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой, Вьетнам

Аннотация. В работе изучено влияние различных концентраций нефти на критическую концентрацию мицеллообразования поверхностно-активных веществ: анионного – додецилсульфата натрия, неионогенного – твин-80 и катионного – цетилтриметиламмония бромида. Критическую концентрацию мицеллообразования определяли по скачку мутности и удельной электропроводности растворов поверхностно-активных веществ. Показано, что добавление нефти (10–50 мг/дм³) изменяет положение критической концентрации мицеллообразования: для додецилсульфата натрия наблюдается снижение при низкой концентрации нефти и повышение при более высокой, тогда как для цетилтриметиламмония бромида и твин-80 зафиксировано устойчивое смещение критической концентрации мицеллообразования к большим концентрациям. Показано, что нефть может выступать как ко-сурфактант или гидрофобная добавка, влияя на процессы мицеллообразования: может повышать требуемую концентрацию поверхностно-активных веществ для инициирования самосборки за счет стабилизации эмульсии «масло в воде» и изменения микросреды полярных групп (цетилтриметиламмония бромид, твин-80; а также додецилсульфат натрия при средних и высоких навесках нефти). Сформулированы практические рекомендации: 1) при инженерных расчетах доз поверхностно-активных веществ для солюбилизации углеводов и формирования микроэмульсий необходимо учитывать возможный немонотонный отклик критической концентрации мицеллообразования на низкие/умеренные содержания нефти, особенно для анионных систем; 2) для ионных поверхностно-активных веществ целесообразно контролировать ионную силу/жесткость воды, чтобы не «маскировать» нефте-индуцированный сдвиг; 3) для неионных этоксилатов присутствие нефти может повышать требуемую дозу поверхностно-активных веществ для достижения мицеллообразования. Результаты имеют практическую значимость для разработки технологий биоремедиации нефтезагрязненных экосистем и интенсификации нефтедобычи.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, критическая концентрация мицеллообразования, нефть, солюбилизация, биоремедиация

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-24-20085, <https://rscf.ru/project/25-24-20085/>.

Для цитирования: Донина К.Ю., Туров Ю.П., Лазарев Д.А., Кью Т.К.Х., Жданова Г.О., Петрова Ю.Ю. [и др.]. Влияние нефти на критическую концентрацию мицеллообразования поверхностно-активных веществ // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2026. Т. 16. N 2. С. 287–296. DOI: 10.21285/achb.1043. EDN: YZGQYI.

Effect of oil on the critical micelle concentration of surfactants

Kristina Yu. Donina*, Yuri P. Turov**, Denis A. Lazarev**, Thi Quynh Hoa Kieu****, Galina O. Zhdanova*.,****, Yulia Yu. Petrova**, Devard I. Stom*****✉

*Baikal Museum of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Listvyanka, Russian Federation

**Surgut State University, Surgut, Russian Federation

***Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

****Institute of Biology, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

Abstract. This study investigates the effect of different oil concentrations on the critical micelle concentration of the following surfactants: sodium dodecyl sulfate as an anionic surfactant, Tween 80 as a nonionic surfactant, and cetyltrimethylammonium bromide as a cationic surfactant. The critical micelle concentration was determined from abrupt changes in solution turbidity and specific electrical conductivity. The addition of oil (10–50 mg/L) was shown to alter the critical micelle concentration. For sodium dodecyl sulfate, the critical micelle concentration decreased at low oil concentrations and increased at higher oil concentrations. For cetyltrimethylammonium bromide and Tween 80, a consistent shift of the critical micelle concentration toward higher concentrations was observed. The results indicate that oil may act as a co-surfactant or hydrophobic additive influencing micellization processes. Specifically, oil can increase the surfactant concentration required to initiate self-assembly by stabilizing oil-in-water emulsions and modifying the microenvironment of polar head groups (for cetyltrimethylammonium bromide, Tween 80, and sodium dodecyl sulfate at moderate and high oil loading rates). The following practical recommendations are formulated: (1) engineering calculations of surfactant dosages for hydrocarbon solubilization and microemulsion formation should account for a potentially nonmonotonic critical micelle concentration response at low to moderate oil contents, particularly in anionic systems; (2) for ionic surfactants, the ionic strength and hardness of water should be monitored to avoid “disguising” the oil-induced critical micelle concentration shift; and (3) for nonionic ethoxylated surfactants, the presence of oil may increase the surfactant dosage required to achieve micellization. The findings are of practical significance for both the development of bioremediation technologies for oil-contaminated ecosystems and enhanced oil recovery.

Keywords: surfactants, critical micelle concentration, oil, solubilization, bioremediation

Funding. The Russian Science Foundation supported this work (grant no. 25-24-20085, <https://rscf.ru/project/25-24-20085/>).

For citation: Donina K.Yu., Turov Yu.P., Lazarev D.A., Kieu T.Q.H., Zhdanova G.O., Petrova Yu.Yu., et al. Effect of oil on the critical micelle concentration of surfactants. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2026;16(2):287-296. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.1043. EDN: YZGQYI.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается устойчивый рост потребления детергентов, или поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. Это обусловлено их широким использованием, начиная от использования в качестве бытовых моющих средств и заканчивая промышленным применением в качестве чистящих препаратов, при получении продуктов питания, производстве текстиля, вспомогательных реагентов для переработки пластмасс, а также химикатов для сельского хозяйства [2]. Большой объем ПАВ требуется и при добыче нефти [3], а также ее наземной и морской транспортировке. Технологии с использованием ПАВ применяют и для интенсификации рекультивации почв, загрязненных гидрофобными поллютантами, в частности такими, как нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды, пестициды [4, 5].

В основе этой технологии лежит повышение растворимости гидрофобных загрязнителей в воде и их последующее удаление с промывными водами [6]. При пониженном содержании ПАВ в воде они образуют истинные растворы, в которых ПАВ находятся в виде отдельных молекул. Последующее добавление ПАВ, начиная с определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) [7], приводит к тому, что молекулы ПАВ агрегируют в мицеллы. С увеличением содержания ПАВ наблюдается резкое изменение свойств исходного раствора. В этом случае присутствующие гидрофобные загрязнители изолируются и оказываются спрятанными в мицеллярном ядре [8]. Поэтому ККМ ПАВ представляет собой один из важных физико-химических показателей, от которого фактически зависит эффективность применения ПАВ как в технологических, так и в биоремедиационных

процессах. Однако ККМ не является фиксированной величиной и существенно зависит от состава системы: наличие гидрофобных веществ может изменять ККМ. В присутствии органических добавок, включая нефть и ее фракции, мицеллообразование может изменяться за счет ко-сурфактантного или ко-растворяющего эффекта углеводородов. Так, было показано, что природа и полярность нефтяной фазы напрямую влияют на адсорбцию ПАВ на границе раздела и на их равновесное состояние [9]. Согласно моделированию и экспериментам, включение нефтяных молекул в мицеллы изменяет их размер, форму и свободную энергию самосборки [10].

Для понимания и прогнозирования характера этих изменений были проведены опыты по изучению влияния различных концентраций нефти на ККМ ПАВ, что и явилось целью данной работы. Эта информация крайне важна для понимания биодоступности нефтепродуктов в плане оценки и прогнозирования их токсичности и динамики их трансформации микроорганизмами при биологической очистке. Кроме того, учет изменений ККМ позволяет корректнее оценивать эффективность ПАВ при разработке технологий интенсификации нефтедобычи и при планировании биоремедиации нефтезагрязненных экосистем [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в работе являлся государственный стандартный образец нефти (ГСО 8785-2006) и представители основных классов ПАВ (таблица).

ПАВ брали следующих концентраций: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 мг/дм³. Навески нефти в экспериментах составляли 10, 20, 30, 40, 50 мг/дм³.

ККМ определяли по наличию скачка мутности и удельной электропроводности (УЭП) исследованных растворов.

Метод измерения критической концентрации мицеллообразования по мутности раствора поверхностно-активного вещества. Это простой метод определения ККМ, основанный на рассеянии света с использованием

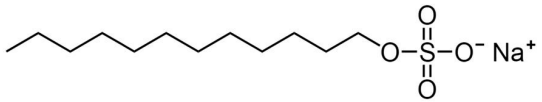
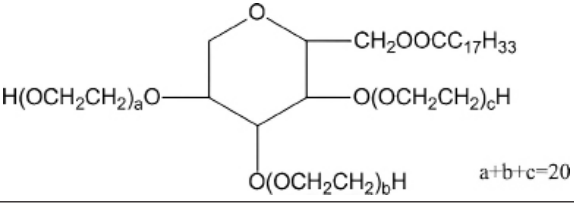
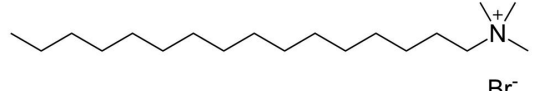
турбидиметрии, или фотометрии [12]. Метод основан на оценке изменения мутности раствора ПАВ в зависимости от его концентрации. На графике, описывающем зависимость мутности раствора (оптической плотности) и концентрации ПАВ, можно наблюдать точку перегиба. Изменение наклона кривой происходит из-за того, что мицеллы рассеивают входящий свет и, следовательно, мутность резко увеличивается. Эта точка и соответствует ККМ. До этой точки наклон практически горизонтальный, а выше наклон резко увеличивается до положительного значения [13].

Метод измерения критической концентрации мицеллообразования по электропроводности раствора поверхностно-активного вещества. При концентрациях ниже ККМ ПАВ полностью ионизировано. Катионы ПАВ и противоионы в растворе находятся преимущественно в виде мономерных ионов. Поскольку электропроводность прямо пропорциональна концентрации ионов, она будет линейно возрастать с ростом концентрации. При превышении ККМ избыточная концентрация катионов пойдет на образование мицелл, а не на увеличение концентрации мономеров. В связи с образованием мицелл ионами ПАВ и частичной компенсацией заряда за счет ассоциации противоионов после превышения ККМ возрастание проводимости раствора ПАВ с ростом его концентрации замедлится [14]. То есть по мере увеличения концентрации ПАВ от концентрации ниже ККМ до концентрации выше ККМ электропроводность растворов не должна продолжать расти с той же скоростью, что и до достижения ККМ. График зависимости электропроводности от концентрации ПАВ должен иметь резкий излом при достижении ККМ.

Для определения ККМ обозначенными выше методами готовили растворы с концентрациями от 0 до 50 мг/дм³ ПАВ. Затем проводили замеры мутности опытных растворов на спектрофотометре «Эковью» В-1200 (Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd., Китай) при длине волны 530 нм (кювета 50 мм). Параллельно были выполнены замеры УЭП этих же растворов в этих же вариантах опытов. Измерения выполняли с помощью

Основные характеристики используемых в работе поверхностно-активных веществ

Main characteristics of the surfactants used in the work

Поверхностно-активное вещество, его характеристика	Структурная формула
Лаурилсульфат натрия (додecilсульфат натрия) (х.ч., Taiwan NJC, Тайвань). $C_{12}H_{25}SO_4Na$, натриевая соль лаурилсерной кислоты. Анионное поверхностно-активное вещество	
Твин-80 (полисорбат 80) (имп., АО «Вектон», Россия). $C_{64}H_{126}O_{124}$, полиоксиэтилен, полученный из сорбитана и олеиновой кислоты. Неионогенное поверхностно-активное вещество	
Цетилтриметиламмония бромид (имп.). $C_{19}H_{42}BrN$, относится к четвертичным аммониевым соединениям. Катионное поверхностно-активное вещество	

кондуктометра Марк-603 (ООО «ВЗОР», Россия), датчик ДП-015.

Все эксперименты проводили не менее чем в трех независимых опытах с тремя параллельными измерениями в каждом. Статистическая обработка экспериментальных данных была проведена с использованием пакета программ Microsoft Office. При построении графиков были использованы полученные данные из средних результатов параллельных измерений. Достоверность различия результатов определяли с помощью критерия Стьюдента. Выводы сделаны с вероятностью безошибочного прогноза $P \geq 0,95$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые мутности растворов с содержанием додецилсульфата натрия (ДСН) от 1 до 15 мг/дм³ без добавления нефти, с добавлением 10, 20, 30, 40, 50 мг/дм³ нефти. Видно, что внесение нефти в растворы ДСН смещало резкое увеличение мутности при большей концентрации ПАВ; такой скачок соответствует достижению ККМ. При 10 мг/дм³ нефти ККМ ДСН фиксировалась уже при ~6,5 мг/дм³ (ниже контрольных 7,5 мг/дм³), тогда как дальнейшее повышение содержания нефти смещало ККМ к 8,5, 10, 12 и 14,5 мг/дм³ для 20, 30, 40 и 50 мг/дм³ нефти соответственно.

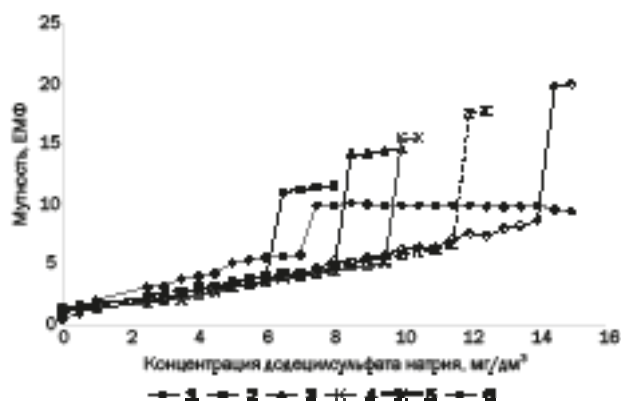


Рис. 1. Кривые мутности растворов додецилсульфата натрия при постепенном увеличении его концентрации с 1 до 15 мг/дм³: 1 – без добавления нефти; 2 – с добавлением 10 мг/дм³ нефти; 3 – с добавлением 20 мг/дм³ нефти; 4 – с добавлением 30 мг/дм³ нефти; 5 – с добавлением 40 мг/дм³ нефти; 6 – с добавлением 50 мг/дм³ нефти

Fig. 1. Turbidity curves of sodium dodecyl sulfate solutions with a gradual increase in its concentration from 1 to 15 mg/dm³: 1 – without oil addition; 2 – with the addition of 10 mg/dm³ of oil; 3 – with the addition of 20 mg/dm³ of oil; 4 – with the addition of 30 mg/dm³ of oil; 5 – with the addition of 40 mg/dm³ of oil; 6 – with the addition of 50 mg/dm³ of oil

Аналогично данные по электропроводности (рис. 2) воспроизводят те же точки перегиба, что и по мутности, подтверждая, что наблюдаемый эффект не является артефактом оптических измерений, а отражает изменение состояния ассоциации ПАВ. Совпадение концентраций перегиба по двум независимым методам

(турбидиметрии и кондуктометрии) наблюдалось в подавляющем большинстве серий и согласуется с литературными представлениями о диагностике ККМ по изменению наклона «сигнал – концентрация».

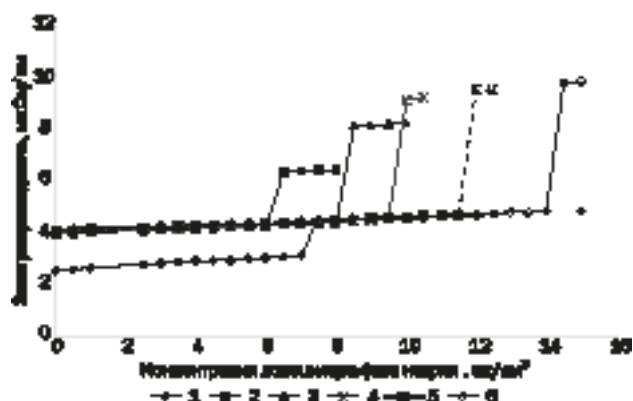


Рис. 2. Кривые электропроводности растворов додецилсульфата натрия при постепенном увеличении его концентрации с 1 до 15 мг/дм³: 1 – без добавления нефти; 2 – с добавлением 10 мг/дм³ нефти; 3 – с добавлением 20 мг/дм³ нефти; 4 – с добавлением 30 мг/дм³ нефти; 5 – с добавлением 40 мг/дм³ нефти; 6 – с добавлением 50 мг/дм³ нефти

Fig. 2. Electrical conductivity curves of sodium dodecyl sulfate solutions with a gradual increase in its concentration from 1 to 15 mg/dm³: 1 – without oil addition; 2 – with the addition of 10 mg/dm³ of oil; 3 – with the addition of 20 mg/dm³ of oil; 4 – with the addition of 30 mg/dm³ of oil; 5 – with the addition of 40 mg/dm³ of oil; 6 – with the addition of 50 mg/dm³ of oil

Немонотонное поведение ДСН (снижение ККМ при 10 мг/дм³ нефти и рост при более высоких навесках) интерпретируем как результат конкуренции двух эффектов: 1) на малых дозах нефть действует как гидрофобный солюбилизатор/ко-сурфактант, понижая химический потенциал мономеров и облегчая самосборку (снижение ККМ); 2) при дальнейшей «подпитке» углеводородной фазой формируются маслonaполненные агрегаты и/или микроэмульсионные зародыши, требующие большей доли ПАВ для стабилизации (рост «кажущейся» ККМ по данным мутности и УЭП). Возможен и вклад изменения степени связывания противоионов и эффективной ионной силы в микроокружении головных групп, что особенно существенно для ионных ПАВ. Такое объяснение согласуется с известной чувствительностью ККМ к солям/противоионам и составу гидрофобной добавки, описанной ранее для ионных и смешанных систем. Так, К.А. Патернина с соавторами продемонстрировали, что на размер, форму и/или количество мицелл (и, следовательно, на мутность водных растворов ПАВ) влияют: а) увеличение солёности при постоянной концентрации ПАВ и относительной жесткости; б) увеличение концентрации ПАВ при постоянной солёности и относительной жесткости; в) увеличение относительной жесткости при постоянной концентрации ПАВ и солёности. Авторы предполагают, что это происходит из-за перегруппировки молекул в мицеллы различной формы, размера и количества. С

другой стороны, мутность растворов, содержащих кальций, уменьшается при увеличении концентрации ПАВ при низкой и постоянной солености. Теоретически это не является ожидаемым, и считается, что данный факт связан с повторным растворением коллоидов кальциевых мыл при увеличении количества молекул ПАВ [13].

Значение ККМ зависит от температуры, наличия и концентрации других ПАВ, а также от типа и концентрации электролитов. Присутствие одновалентных и двухвалентных противоионов влияет на ККМ ионных ПАВ, вызывая ее снижение, что, как правило, соответствует линейной зависимости между логарифмом ККМ и общей концентрацией ионов [15].

Ш. Шрайер с коллегами описывали зависимость ККМ ряда лекарственных средств – аналогов ПАВ – от pH, концентрации электролита, присутствия ионов Гофмейстера. Например, ККМ мицелл фенотиазина уменьшается с ростом концентрации электролита. ККМ хлорпромазина чувствительна к pH и увеличивается с понижением данного показателя [16].

Для катионного цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) (рис. 3, 4) наблюдался преимущественно сдвиг ККМ в сторону больших концентраций ПАВ уже при 10 мг/дм³ нефти (с ~2,5 до ~7,5–10 мг/дм³), при этом на отдельных шагах (например, 40 мг/дм³ нефти) положение перегиба могло приходиться на 7,5 мг/дм³, что указывает на роль конкретного состава нефти и соотношения «объем нефти / количество ПАВ» в формировании агрегатного состояния.

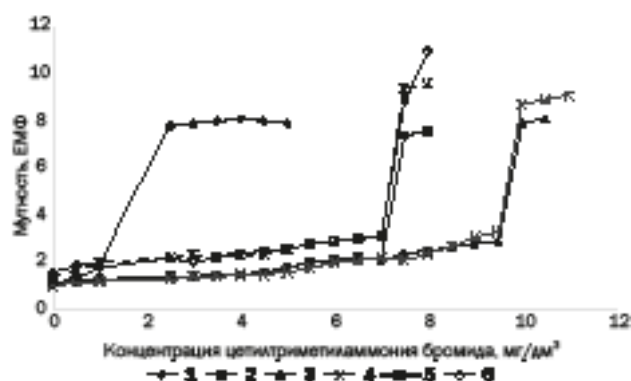


Рис. 3. Кривые мутности растворов цетилтриметиламмония бромида при постепенном увеличении его концентрации с 1 до 11 мг/дм³: 1 – без добавления нефти; 2 – с добавлением 10 мг/дм³ нефти; 3 – с добавлением 20 мг/дм³ нефти; 4 – с добавлением 30 мг/дм³ нефти; 5 – с добавлением 40 мг/дм³ нефти; 6 – с добавлением 50 мг/дм³ нефти

Fig. 3. Turbidity curves of cetyltrimethylammonium bromide solutions with a gradual increase in its concentration from 1 to 11 mg/dm³: 1 – without oil addition; 2 – with the addition of 10 mg/dm³ of oil; 3 – with the addition of 20 mg/dm³ of oil; 4 – with the addition of 30 mg/dm³ of oil; 5 – with the addition of 40 mg/dm³ of oil; 6 – with the addition of 50 mg/dm³ of oil

Для неионогенного твин-80 (рис. 5, 6) картина была схожей: добавка нефти во всем диапазоне 10–50 мг/дм³ смещала ККМ к более высоким концентрациям твин-80 (например, до ~12,5–15 мг/дм³), что согласуется с

обезвоживанием этоксилированных головных групп в присутствии гидрофобной добавки и ростом «энергетической стоимости» самосборки.

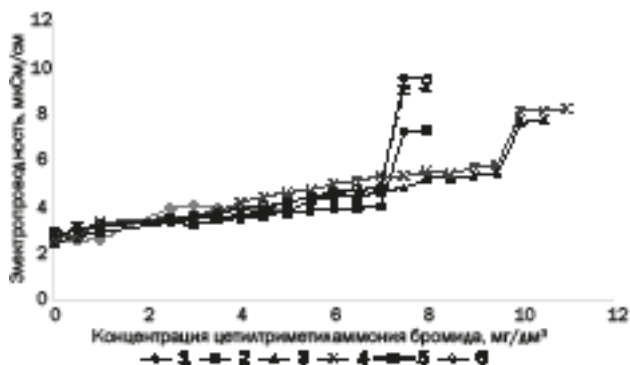


Рис. 4. Кривые электропроводности растворов цетилтриметиламмония бромида при постепенном увеличении его концентрации с 1 до 11 мг/дм³:

- 1 – без добавления нефти;
- 2 – с добавлением 10 мг/дм³ нефти;
- 3 – с добавлением 20 мг/дм³ нефти;
- 4 – с добавлением 30 мг/дм³ нефти;
- 5 – с добавлением 40 мг/дм³ нефти;
- 6 – с добавлением 50 мг/дм³ нефти

Fig. 4. Electrical conductivity curves of cetyltrimethylammonium bromide solutions with a gradual increase in its concentration from 1 to 11 mg/dm³:

- 1 – without oil addition;
- 2 – with the addition of 10 mg/dm³ of oil;
- 3 – with the addition of 20 mg/dm³ of oil;
- 4 – with the addition of 30 mg/dm³ of oil;
- 5 – with the addition of 40 mg/dm³ of oil;
- 6 – with the addition of 50 mg/dm³ of oil

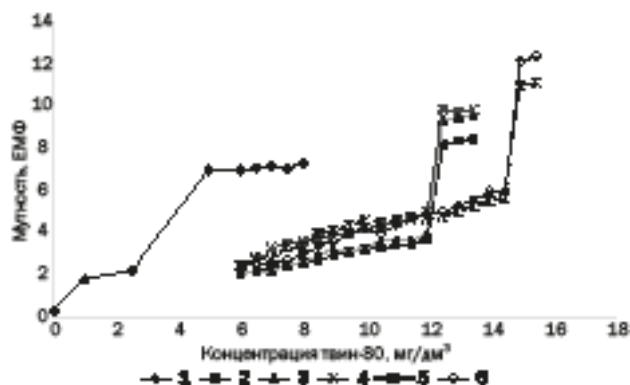


Рис. 5. Кривые мутности растворов твин-80 при постепенном увеличении его концентрации с 1 до 11 мг/дм³:

- 1 – без добавления нефти;
- 2 – с добавлением 10 мг/дм³ нефти;
- 3 – с добавлением 20 мг/дм³ нефти;
- 4 – с добавлением 30 мг/дм³ нефти;
- 5 – с добавлением 40 мг/дм³ нефти;
- 6 – с добавлением 50 мг/дм³ нефти

Fig. 5. Turbidity curves of Tween-80 solutions with a gradual increase in its concentration from 1 to 11 mg/dm³:

- 1 – without oil addition; 2 – with the addition of 10 mg/dm³ of oil;
- 3 – with the addition of 20 mg/dm³ of oil;
- 4 – with the addition of 30 mg/dm³ of oil;
- 5 – with the addition of 40 mg/dm³ of oil;
- 6 – with the addition of 50 mg/dm³ of oil

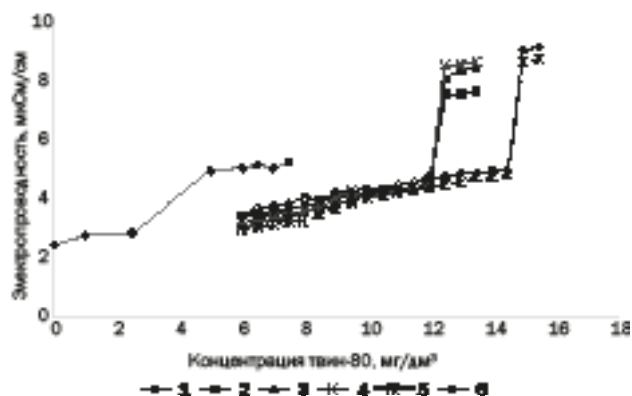


Рис. 6. Кривые электропроводности растворов твин-80 при постепенном увеличении его концентрации с 1 до 11 мг/дм³: 1 – без добавления нефти; 2 – с добавлением 10 мг/дм³ нефти; 3 – с добавлением 20 мг/дм³ нефти; 4 – с добавлением 30 мг/дм³ нефти; 5 – с добавлением 40 мг/дм³ нефти; 6 – с добавлением 50 мг/дм³ нефти

Fig. 6. Electrical conductivity curves of Tween-80 solutions with a gradual increase in its concentration from 1 to 11 mg/dm³: 1 – without oil addition; 2 – with the addition of 10 mg/dm³ of oil; 3 – with the addition of 20 mg/dm³ of oil; 4 – with the addition of 30 mg/dm³ of oil; 5 – with the addition of 40 mg/dm³ of oil; 6 – with the addition of 50 mg/dm³ of oil

Сопоставление по трем ПАВ подчеркивает, что характер влияния нефти типоспецифичен: для ДСН реалистичен «минимум» ККМ при малой дозе нефти с последующим ростом («U-образный» тренд), тогда как для ЦТАБ и твин-80 преобладают монотонные сдвиги ККМ к большим концентрациям. Различия объяснимы природой головных групп (анионная/катионная/неионная), степенью связывания противоионов (для ЦТАБ), а также различной растворимостью и предпочитаемой упаковкой углеводородных молекул нефти в ядрах соответствующих мицелл. Важно, что изменения ККМ согласуются между методами: в ~95% случаев точки перегиба по мутности и УЭП совпадали, что подтверждает надежность интерпретации. Также можно увидеть, что значения ККМ для ДСН и ЦТАБ, полученные в настоящей работе с использованием в качестве измерительных параметров мутности и УЭП растворов, очень хорошо согласуются со значениями данных показателей, определенными ранее другими авторами, использующими методы поверхностного плазменного резонанса, вольтамперометрии, кондуктометрии, флуоресценции [17–20].

Полученные результаты позволяют сформулировать некоторые практические рекомендации:

1. При инженерных расчетах доз ПАВ для солюбилизации углеводородов и формирования микроэмульсий необходимо учитывать возможный немонотонный отклик ККМ на низкие/умеренные содержания нефти (особенно для анионных систем).

2. Для ионных ПАВ целесообразно контролировать ионную силу/жесткость воды, чтобы не «маскировать» нефте-индуцированный сдвиг.

3. Для неионных этоксилов присутствие нефти может повышать требуемую дозу ПАВ для достижения мицеллообразования, что критично при планировании экономических промывок.

Использование интегрального субстрата «нефть» (ГСО) не позволяет разложить вклад отдельных фракций (н-алканы/циклоалканы/ароматика); в дальнейшем целесообразно повторить серию с модельными углеводородами, а также добавить динамическое рассеяние света / дзета-потенциал и информационно-измерительные технологии для прямого отслеживания размера/заряда агрегатов и термодинамики мицеллообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально показано изменение ККМ трех представителей разных классов ПАВ (анионоактивного ДСН, катионоактивного ЦТАБ и неионного твин-80) при добавлении нефти. Для ДСН при 10 мг/дм³ нефти ККМ смещалась к меньшим значениям (с ~7,5 до ~6,5 мг/дм³), тогда как при дальнейшем росте содержания нефти ККМ последовательно увеличивалась: до ~8,5, ~10, ~12 и ~14,5 мг/дм³ при 20, 30, 40 и 50 мг/дм³ нефти. Для ЦТАБ и твин-80 во всем диапазоне 10–50 мг/дм³ нефти фиксировали смещение ККМ только в сторону больших концентраций ПАВ (например, для ЦТАБ – с ~2,5 до ~7,5–11 мг/дм³; для твин-80 – с ~5,0 до ~12,5–15 мг/дм³). Совпадение результатов определений ККМ по двум независимым методам (мутность и УЭП) наблюдали примерно в 95% серий, что подтверждает воспроизводимость и надежность выводов.

Комплексная интерпретация результатов указывает, что нефть может выступать как солюбилизатор/ко-сурфактант, понижающий ККМ при малых концентрациях (показано для ДСН), а также как гидрофобная добавка, повышающая требуемую концентрацию ПАВ для инициирования самосборки за счет стабилизации эмульсии («масло в воде» и изменения микросреды полярных групп (ЦТАБ, твин-80; ДСН при средних и высоких навесках нефти). С практической точки зрения это означает необходимость адаптивного подбора концентраций ПАВ в технологиях промывки и микроэмульсионной ремедиации, а также учета нефте-индуцированных сдвигов ККМ при оценке биодоступности и токсичности углеводородов в природных и техногенных средах.

В дальнейшем представляется целесообразным деконволюировать вклад фракций нефти с использованием модельных углеводородов, сопроводить турбидиметрию и кондуктометрию структурными/термодинамическими методами (динамическое лазерное рассеяние, измерение дзета-потенциала, изотермическая титрационная калориметрия), учесть влияние ионной силы и жесткости воды для ионных ПАВ и расширить матрицу ПАВ, включая смешанные системы, где ожидаемы синергетические либо антагонистические эффекты на ККМ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Morin-Crini N., Lichtfouse E., Liu G., Balaram V., Ribeiro A.R.L., Lu Z., et al. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review // *Environmental Chemistry Letters*. 2022. Vol. 20, no. 4. P. 2311–2338. DOI: 10.1007/s10311-022-01447-4.
2. Perinelli D.R., Cespi M., Lorusso N., Palmieri G.F. Bonacucina G., Blasi P. Surfactant self-assembling and critical micelle concentration: one approach fits all? // *Langmuir*. 2020. Vol. 36, no. 21. P. 5745–5753. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00420.
3. Dong B., Xu Q., Liu J., Du S., Luo W., Wu W., et al. Research of CO₂-responsive surfactants for enhanced oil recovery: review and outlook // *Energies*. 2025. Vol. 18, no. 3. P. 574. DOI: 10.3390/en18030574.
4. Goñi F.M., Alonso A. Spectroscopic techniques in the study of membrane solubilization, reconstitution and permeabilization by detergents // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 2000. Vol. 1508, no. 1-2. P. 51–68. DOI: 10.1016/S0304-4157(00)00011-3.
5. Топчий И.А., Стом Д.И., Донина К.Ю., Алферов С.В., Нечаева И. А., Купчинский А.Б. [и др.]. Использование поверхностно-активных веществ в биodeградации гидрофобных соединений: обзор // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2022. Т. 12. N 4. С. 521–537. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-521-537. EDN: GCGFRC.
6. Hanafiah S.A., Mohamed M.A., Caradec S., Fatin-Rouge N. Treatment of heavy petroleum hydrocarbons polluted soil leachates by ultrafiltration and oxidation for surfactant recovery // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6, no. 2. P. 2568–2576. DOI: 10.1016/j.jece.2018.03.055.
7. Arai M., Suzuki T., Kaneko Y., Miyake M., Nishikawa N. Properties of aggregates of amide guanidine type cationic surfactant with 1-hexadecanol adsorbed on hair // *Studies in Surface Science and Catalysis* / eds Y. Iwasawa, N. Oyama, H. Kunieda. Elsevier, 2001. Vol. 132. P. 1005–1008. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)82254-0.
8. Kharazi M., Saien J., Miller R. The surface activity of surfactants at liquid interfaces: the role of CMC, decrease in surface tension, HLB, thermodynamic adsorption models // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2026. Vol. 29, no. 1. P. 65–90. DOI: 10.1002/jsde.12902.
9. Bergfreund J., Siegenthaler S., Lutz-Bueno V., Bertsch P., Fischer P. Surfactant adsorption to different fluid interfaces // *Langmuir*. 2021. Vol. 37, no. 22. P. 6722–6727. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c00668.
10. Kim S.-Y., Panagiotopoulos A.Z., Floriano M.A. Ternary oil–water–amphiphile systems: self-assembly and phase equilibria // *Molecular Physics*. 2002. Vol. 100, no. 14. P. 2213–2220. DOI: 10.1080/00268970210125331.
11. Deodhar S., Rohilla P., Manivannan M., Thampi S.P., Basavaraj M.G. Robust method to determine critical micelle concentration via spreading oil drops on surfactant solutions // *Langmuir*. 2020. Vol. 36, no. 28. P. 8100–8110. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00908.
12. Chang C.Y., Wang S.J., Liu I.J., Chiu Y.C. A simple method for determining the critical micellar concentration of a surfactant // *Journal of the Chinese Chemical Society*. 1987. Vol. 34, no. 3. P. 243–246. DOI: 10.1002/jccs.198700037.
13. Paternina C.A., Londoño A.K., Rondon M., Mercado R., Muñoz S. Influence of salinity and hardness on the micellization of an extended surfactant studied by turbidimetry // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019. Vol. 182. P. 106300. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106300.
14. Peterson B., Marzzacco Ch. The effect of hydrocarbon chain length on the critical micelle concentration of cationic surfactants: an undergraduate physical chemistry experiment // *The Chemical Educator*. 2007. Vol. 12. P. 80–84. DOI: 10.1333/s00897072009a.
15. Surfactants and colloids in the environment / eds M.J. Schwuger, F.H. Haegel Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 182 p. DOI: 10.1007/BFb0115697.
16. Schreier Sh., Malheiros S.V.P., de Paula E. Surface active drugs: self-association and interaction with membranes and surfactants // *Physicochemical and biological aspects, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 2000. Vol. 1508, no. 1-2. P. 210–234. DOI: 10.1016/S0304-4157(00)00012-5.
17. Heerklotz H., Seelig J. Titration calorimetry of surfactant–membrane partitioning and membrane solubilization // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 2000. Vol. 1508, no. 1-2. P. 69–85. DOI: 10.1016/S0304-4157(00)00009-5.
18. Rigaud J.-L., Chami M., Lambert O., Levy D., Ranck J.-L. Use of detergents in two-dimensional crystallization of membrane proteins // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 2000. Vol. 1508, no. 1-2. P. 112–128. DOI: 10.1016/S0005-2736(00)00307-2.
19. Katritzky A.R., Pacureanu L.M., Slavov S.H., Dobchev D.A., Shah D.O., Karelson M. QSPR study of the first and second critical micelle concentrations of cationic surfactants // *Computers & Chemical Engineering*. 2009. Vol. 33, no. 1. P. 321–332. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2008.09.011.
20. Karimi M.A., Mozaheb M.A., Hatefi-Mehrjardi A., Tavallali H., Attaran A.M., Shamsi R. A new simple method for determining the critical micelle concentration of surfactants using surface plasmon resonance of silver nanoparticles // *Journal of Analytical Science and Technology*. 2015. Vol. 6. P. 35. DOI: 10.1186/s40543-015-0077-y.

REFERENCES

1. Morin-Crini N., Lichtfouse E., Liu G., Balaram V., Ribeiro A.R.L., Lu Z., et al. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2022;20(4):2311-2338. DOI: 10.1007/s10311-022-01447-4.
2. Perinelli D.R., Cespi M., Lorusso N., Palmieri G.F. Bonacucina G., Blasi P. Surfactant self-assembling and critical micelle concentration: one approach fits all? *Langmuir*. 2020;36(21):5745-5753. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00420.
3. Dong B., Xu Q., Liu J., Du S., Luo W., Wu W., et al. Research of CO₂-responsive surfactants for enhanced oil recovery: review and outlook. *Energies*. 2025;18(3):574. DOI: 10.3390/en18030574.
4. Goñi F.M., Alonso A. Spectroscopic techniques in the study of membrane solubilization, reconstitution and permeabilization by detergents. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 2000;1508(1-2):51-68. DOI: 10.1016/S0304-4157(00)00011-3.

5. Topchiy I.A., Stom D.I., Donina K.Yu., Alferov S.V., Nechaeva I.A., Kupchinsky A.B., et al. Use of surfactants in biodegradation of hydrophobic compounds: A review. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(4):521-537. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-521-537. EDN: GCGFRC.
6. Hanafiah S.A., Mohamed M.A., Caradec S., Fatin-Rouge N. Treatment of heavy petroleum hydrocarbons polluted soil leachates by ultrafiltration and oxidation for surfactant recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(2):2568-2576. DOI: 10.1016/j.jece.2018.03.055.
7. Arai M., Suzuki T., Kaneko Y., Miyake M., Nishikawa N. Properties of aggregates of amide guanidine type cationic surfactant with 1-hexadecanol adsorbed on hair. In: Iwasawa Y., Oyama N., Kunieda H. (eds). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier; 2001, vol. 132, p. 1005-1008. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)82254-0.
8. Kharazi M., Saïen J., Miller R. The surface activity of surfactants at liquid interfaces: the role of CMC, decrease in surface tension, HLB, thermodynamic adsorption models. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2026;29(1):65-90. DOI: 10.1002/jsde.12902.
9. Bergfreund J., Siegenthaler S., Lutz-Bueno V., Bertsch P., Fischer P. Surfactant adsorption to different fluid interfaces. *Langmuir*. 2021;37(22):6722-6727. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c00668.
10. Kim S.-Y., Panagiotopoulos A.Z., Floriano M.A. Ternary oil–water–amphiphile systems: self-assembly and phase equilibria. *Molecular Physics*. 2002;100(14):2213-2220. DOI: 10.1080/00268970210125331.
11. Deodhar S., Rohilla P., Manivannan M., Thampi S.P., Basavaraj M.G. Robust method to determine critical micelle concentration via spreading oil drops on surfactant solutions. *Langmuir*. 2020;36(28):8100-8110. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00908.
12. Chang C.Y., Wang S.J., Liu I.J., Chiu Y.C. A simple method for determining the critical micellar concentration of a surfactant. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 1987;34(3):243-246. DOI: 10.1002/jccs.198700037.
13. Paternina C.A., Londoño A.K., Rondon M., Mercado R., Muñoz S. Influence of salinity and hardness on the micellization of an extended surfactant studied by turbidimetry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019;182:106300. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106300.
14. Peterson B., Marzocco Ch. The effect of hydrocarbon chain length on the critical micelle concentration of cationic surfactants: an undergraduate physical chemistry experiment. *The Chemical Educator*. 2007;12:80-84. DOI: 10.1333/s00897072009a.
15. Schwuger M.J., Haegel F.H. Surfactants and colloids in the environment. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag; 1994, 182 p. DOI: 10.1007/BFb0115697.
16. Schreier Sh., Malheiros S.V.P., de Paula E. Surface active drugs: self-association and interaction with membranes and surfactants. *Physicochemical and biological aspects, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 2000;1508(1-2): 210-234. DOI: 10.1016/S0304-4157(00)00012-5.
17. Heerklotz H., Seelig J. Titration calorimetry of surfactant–membrane partitioning and membrane solubilization. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 2000;1508(1-2):69-85. DOI: 10.1016/S0304-4157(00)00009-5.
18. Rigaud J.-L., Chami M., Lambert O., Levy D., Ranck J.-L. Use of detergents in two-dimensional crystallization of membrane proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 2000;1508(1-2):112-128. DOI: 10.1016/S0005-2736(00)00307-2.
19. Katritzky A.R., Pacureanu L.M., Slavov S.H., Dobchev D.A., Shah D.O., Karelson M. QSPR study of the first and second critical micelle concentrations of cationic surfactants. *Computers & Chemical Engineering*. 2009;33(1):321-332. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2008.09.011.
20. Karimi M.A., Mozaheb M.A., Hatefi-Mehrjardi A., Tavallali H., Attaran A.M., Shamsi R. A new simple method for determining the critical micelle concentration of surfactants using surface plasmon resonance of silver nanoparticles. *Journal of Analytical Science and Technology*. 2015;6:35. DOI: 10.1186/s40543-015-0077-y.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Донина Кристина Юрьевна,
аспирант,
Байкальский музей Сибирского отделения
Российской академии наук,
664520, п. Листвянка, ул. Академическая, 1,
Российская Федерация,
kristina.d95@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9795-6794>

Туров Юрий Прокопьевич,
к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник,
Сургутский государственный университет,
628412, г. Сургут, ул. Энергетиков, 22,
Российская Федерация,
yuri_tom@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2381-6104>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Kristina Yu. Donina,
Postgraduate Student,
Baikal Museum of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
1, Akademicheskaya St., Listvyanka, 664520,
Russian Federation,
kristina.d95@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9795-6794>

Yuri P. Turov,
Cand. Sci. (Physical & Mathematical Sciences),
Senior Researcher,
Surgut State University,
22, Energetikov St., Surgut, 628412,
Russian Federation,
yuri_tom@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2381-6104>

Лазарев Денис Анатольевич,

эксперт II категории
Центра коллективного пользования,
Сургутский государственный университет,
628412, г. Сургут, ул. Энергетиков, 22,
Российская Федерация,
lazarev_da@surgu.ru
<https://orcid.org/0009-0000-9402-5855>

Кью Тхи Куинь Хоа,

д.н. (микробиология окружающей среды),
заведующий отделом нефтяной микробиологии,
Институт биологии
Вьетнамской академии наук и технологий,
10000, г. Ханой, Хоанг Куок Вьет-стрит, 18,
Вьетнам,
kieuthiquynhhoa@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0004-3875-9933>

Жданова Галина Олеговна,

научный сотрудник,
Байкальский музей Сибирского отделения
Российской академии наук,
664520, п. Листвянка, ул. Академическая, 1,
Российская Федерация,
научный сотрудник,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
zhdanova86@ya.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8355-9517>

Петрова Юлия Юрьевна,

к.х.н., доцент,
директор Института естественных
и технических наук,
Сургутский государственный университет,
628412, г. Сургут, ул. Энергетиков, 22,
Российская Федерация,
petrova_juju@surgu.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3702-2249>

Стом Дэвард Иосифович,

д.б.н., профессор,
главный научный сотрудник,
Байкальский музей Сибирского отделения
Российской академии наук,
664520, п. Листвянка, ул. Академическая, 1,
Российская Федерация,
старший научный сотрудник,
Сургутский государственный университет,
628412, г. Сургут, ул. Энергетиков, 22,
Российская Федерация,
профессор, главный научный сотрудник,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
✉ stomd@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9496-2961>

Denis A. Lazarev,

Expert of the 2nd Category
of the Shared Use Center,
Surgut State University,
22, Energetikov St., Surgut, 628412,
Russian Federation,
lazarev_da@surgu.ru
<https://orcid.org/0009-0000-9402-5855>

Thi Quynh Hoa Kieu,

Ph.D. (Environmental Microbiology),
Head of the Department of Petroleum Microbiology,
Institute of Biology,
Vietnam Academy of Science and Technology,
18, Hoang Quoc Viet St., Hanoi, 10000,
Vietnam,
kieuthiquynhhoa@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0004-3875-9933>

Galina O. Zhdanova,

Researcher,
Baikal Museum of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
1, Akademicheskaya St., Listvyanka, 664520,
Russian Federation,
Researcher,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
zhdanova86@ya.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8355-9517>

Yulia Yu. Petrova,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Director of the Institute of Natural
and Technical Sciences,
Surgut State University,
22, Energetikov St., Surgut, 628412,
Russian Federation,
petrova_juju@surgu.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3702-2249>

Devard I. Stom,

Dr. Sci. (Biology), Professor,
Chief Researcher,
Baikal Museum of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
1, Akademicheskaya St., Listvyanka, 664520,
Russian Federation,
Chief Researcher,
Surgut State University,
22, Energetikov St., Surgut, 628412,
Russian Federation,
Professor, Chief Researcher,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
✉ stomd@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9496-2961>

Вклад авторов

К.Ю. Дони́на – проведение исследования, написание черновика рукописи.
Ю.П. Ту́ров – получение финансирования, административное руководство исследовательским проектом.
Д.А. Лаза́рев – проведение исследования.
Т.К.Х. Кы́ю – формальный анализ, предоставление ресурсов.
Г.О. Жда́нова – редактирование рукописи.
Ю.Ю. Петро́ва – валидация результатов, редактирование рукописи.
Д.И. Сто́м – научное руководство, разработка концепции исследования, разработка методологии, редактирование рукописи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 11.10.2025.
Одобрена после рецензирования 21.11.2025.
Принята к публикации 04.06.2026.

Contribution of the authors

K.Yu. Donina – investigation, writing – original draft.
Yu.P. Turov – funding acquisition, project administration.
D.A. Lazarev – investigation.
T.Q.H. Kieu – formal analysis, resources.
G.O. Zhdanova – editing.
Yu.Yu. Petrova – validation, editing.
D.I. Stom – supervision, conceptualization, methodology, editing.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 11.10.2025.
Approved after reviewing 21.11.2025.
Accepted for publication 04.06.2026.