

洗涤剂绿色化学进展

徐宝财, 马立萌

(北京工商大学 化学与环境工程学院, 北京 100037)

摘要: 简要介绍了绿色化学的概念, 叙述了洗涤剂领域的绿色化学进展, 对发展我国洗涤剂的绿色化原料及绿色产品进行了探讨, 指出应进一步加强洗涤剂及其原料的毒理学效应研究及对人体的安全性评价, 加强对表面活性剂的生物降解性研究及环境安全性的全面评价。

关键词: 洗涤剂; 表面活性剂; 绿色化学

中图分类号: TQ649

文献标识码: A

文章编号: 1006-7264(2005)06-0019-04

洗涤剂是人们日常生活中密不可分的日用化学品, 洗涤剂的应用提高了人们的生活质量, 在发达国家, 洗涤剂的使用已成为反映人们精神面貌和物质文明生活水平的重要组成部分。我国洗涤剂行业近年来发展较快, 2004 年我国洗涤用品总产量达到 502 万 t, 比 2003 年增长 4.8%。洗涤剂的生产要使用大量的化学品, 在使用中又直接与人体接触, 用后多数随水排放。如何使洗涤剂行业可持续发展而不给人体健康和环境带来危害, 正越来越多地引起各界人士的关注。

1 绿色化学与清洁生产

清洁生产最早由联合国环境署工业与环境规划活动中心提出, 用以表征从产品生产到使用全过程的广泛的污染防治途径。清洁生产涉及了两个全过程控制: 生产全过程控制和产品整个生命周期控制, 是通过产品设计、原料选择、工艺改革、生产管理和生产过程、产物内部循环利用等环节的科学化和合理化, 使工业生产最终产生的污染物达到最少的工业生产方法和管理思路, 它体现了工业的可持续发展与环境保护的协调一致。

《中华人民共和国清洁生产促进法》于 2003 年 1 月 1 日起实施, 以促进清洁生产、提高资源的利用效率、减少和避免污染物的产生, 以保护和改善环境, 保障人体健康, 促进经济和社会的可持续发展。

为了解决化学工业对环境造成的严重污染, 在推行清洁生产的基础上, 人们又提出绿色化学的概念。绿色化学是指用化学的原理、技术和方法去消除对人

体健康、安全和生态环境有毒有害的化学品。

绿色化学是清洁生产围绕化工行业提出的, 它是一种行为准则: 要求化学家在研究化学转化的同时, 研究这种转化对环境、人体健康和安全的影 响。对人及动物的生命体而言, 绿色化学要求经济发展不损害健康, 不危及安全; 对大自然和生态环境而言, 绿色化学要求社会和经济发 展与之协调。从根本上治理化学工业造成的环境污染的必由之路就是大力发展绿色化学。绿色化学已从化学学科中脱颖而出, 成为当前化学学科研究的热点和前沿。

2 洗涤剂的绿色化学

洗涤剂对人体皮肤的刺激作用, 以及对环境的影响, 早已引起人们的广泛重视。洗涤剂的绿色化学要求用绿色的原料, 绿色的生产过程, 即通过“绿色设计”、“绿色技术”来生产对人体无害、环境友好的绿色洗涤剂。

2.1 洗涤剂的毒理学效应

不论是作为洗涤剂组分的表面活性剂、助剂, 还是作为最终产品的洗涤剂, 对人体和动物都可能存在着直接的或潜在的毒效应。洗涤剂种类繁多, 添加剂及原料含量各不相同, 洗涤剂使用时主要是溶于水, 在污水中洗涤剂的生物学效应更为复杂, 除组成洗涤剂各种化学物质本身固有的毒性外, 还有经过生物降解或代谢后的产物对生物的毒害效应。此外, 各化学物质之间还有增强作用、协同作用和拮抗作用。因此, 研究洗涤剂对人体健康的影响具有实际意义, 对于洗涤剂的毒理学研究更具有重要性。

收稿日期: 2005-04-29

作者简介: 徐宝财(1963-), 男, 黑龙江人, 教授, 博士。联系电话: (010) 68985332。

近年来欧美国家的一些生产企业已投入巨资,用于减少 1, 4- 二恶烷副产品的研究工作。20 世纪 70 年代用氮川三乙酸钠(NTA)作为磷酸钠的代用品,但发现它有引起皮肤过敏及潜在的致畸、致突变作用。因此,20 世纪 80 年代欧美等国已开始禁止使用 NTA 类产品。近年来,欧美国家一些研究机构还发现,洗涤剂类化学品或其分解产物烷基酚可使一些鸟类及哺乳动物的个体出现生殖器官变小,或使成熟个体的雄性动物出现卵巢等雌性化的现象,某些洗涤助剂对人体有潜在的致畸、致癌等遗传毒理学效应。

2.2 洗涤剂的人体安全性

许多洗涤产品都直接与人体接触,如手用餐具洗涤剂、衣用洗涤剂及其他个人清洁用品。另外,有些产品虽然一般情况下不与人体直接接触,但若不小心被溅上,则可能对人体造成伤害,如强酸性的厕所清洁剂、除垢剂及强碱性炉灶清洁剂、下水道疏通剂等。对人体的刺激性与安全性,就成了这些产品的重要指标,这就要求每个新产品必须通过毒性和皮肤刺激性试验。为取得温和效果,各生产厂商努力采用低刺激、对体温和的表面活性剂来降低洗涤剂对皮肤的刺激性,降低配方的酸碱性也可提高产品的安全性。天然组分、中草药成分由于满足了营养、安全的产品绿色化要求,因此得到了快速发展。

2.3 洗涤剂工业与环境保护

多年来,洗涤剂类化学品是最易引起社会公众注意的一大类生活必需品。在世界范围内,由欧洲、北美和日本等地区和国家为主导,要求改善环境质量的呼声日益高涨,“绿色运动”要求各种产品对人体无毒,对环境无害,公众同时也期望各种洗涤类化学品在生产和使用过程中节省资源和能源,减少“三废”的排放,要减少对人类生态环境的负影响。因此,洗涤剂工业不仅要考虑产品的性能、经济效益,还更需要有良好的环境质量保证。

从 20 世纪 60 年代至今 40 余年的发展历程来看,洗涤剂工业在环境安全性保护方面做了大量的工作。20 世纪 90 年代以来,随着高科技和检测技术的发展,国际科学界对于洗涤剂等化工产品的环境评价提出了“生命周期分析(life cycle analysis LCA)”,其意义就是要对每种产品从其“摇篮”到“坟墓”的整个过程中对环境的影响作全面分析。目前欧洲、美国和日本等工业发达国家在洗涤剂主要组分的选择方面,

十分注意环境安全性,如日本等发达国家的洗涤剂配方中基本不使用三聚磷酸钠(STPP)、支链烷基苯(ABS)等产品。但在发展中国家,STPP、ABS 等化合物还在洗涤剂及工业领域中继续使用。

2.4 洗涤剂的低磷和无磷化

STPP 被认为是合成洗涤剂最理想的助剂,但由于磷可使江河湖水体富营养化,从 20 世纪 60 年代开始,世界各国都在寻求磷酸盐的替代品,有的国家以法律规定,有的是以行业自发动,纷纷生产低磷和无磷洗涤剂,并掀起了世界性的限磷禁磷浪潮。如美国洗衣粉均为无磷产品,西欧含磷粉仅为 1/4 左右。日本已基本实现洗涤剂无磷化。在欧洲全面禁磷的国家有挪威和瑞士,最近荷兰、德国、奥地利和意大利 4 国亦基本无磷化。采用限磷措施的有法国,实现自动禁磷的有瑞典、芬兰和比利时等。

我国从 1998 年开始,逐步在太湖流域、西湖、巢湖、北京密云水库、滇池、深圳、辽宁、山东、河北、天津市、重庆市和宁波市等地实施了限、禁磷措施。据中国洗涤用品工业协会的统计,目前我国无磷洗衣粉主要生产厂家有 50 多家,低(无)磷洗衣粉的生产量在 100 万 t 左右。由于对产品配方研制不够深入,一些用 4A 沸石配制的低(无)磷洗衣粉的质量不能达到标准,影响了低(无)磷洗衣粉的发展。预计随着我国环保要求的严格,低(无)磷洗衣粉的需求量在未来将有一定增长,其增长速度将与国家环保相关法规的制定有直接的关系。

禁、限磷已成为一个大的趋势,但伴随着洗衣粉的无磷化,随之而来的也有洗衣粉性能的下降,无磷助剂自身的缺陷使其还不能完全取代含磷助剂。目前,世界上销售的洗衣粉约有 60% 仍是含磷洗衣粉。总的来说,在发达国家含磷助剂的使用呈下降趋势,在发展中国家由于含磷助剂功能好、价格低,其使用则呈上升趋势。为了保证与提高产品的性能,国外一些大公司加强了功能性添加剂的研究开发,新品种不断涌现,如酶制剂、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂及各种新型的荧光增白剂、光漂剂和抗污垢再沉积剂等。

2.5 表面活性剂的绿色化

表面活性剂对人体的温和性、安全性及环境相容性一直为人们所关注。通过研究结构性能关系进行分子设计,开发和使用的性能优越、对体温和、生态友

好的新型"绿色"表面活性剂已成为表面活性剂和洗涤剂生产商的生态责任。

不易降解的支链烷基苯磺酸盐已基本完成了历史使命, 烷基酚聚氧乙烯醚的使用受到了限制, 在西欧, 双十八烷基二甲基氯化铵也受到了限制。温和型表面活性剂, 如烷基多苷(APG)、醇醚羧酸盐(AEC)、脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)、脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)和葡糖酰胺(AGA)等的用量将增大。随着颗粒状MES的生产工艺在1998年被Chemithon公司开发成功, 采用颗粒状MES通过后配料技术以避免干燥过程, 从而在解决洗涤剂配方中的稳定性问题后, MES市场前景看好。

3 对洗涤剂发展的几点建议

3.1 加强洗涤剂毒理学效应研究及对人体的安全性评价

1999年中华人民共和国卫生部发布《化妆品卫生规范》, 规定了化妆品及其原料应检项目及检验方法, 包括安全性评价方法、卫生检验方法和微生物检验方法等。

(1) 安全性评价程序和方法

包括急性经口毒性试验, 急性皮肤毒性试验, 皮肤刺激性/腐蚀性试验, 急性眼刺激性/腐蚀性试验, 皮肤变态反应试验, 皮肤光毒性试验, 人体斑贴试验和人体试用试验, 鼠伤寒沙门氏菌回复突变试验, 体外哺乳动物细胞染色体畸变试验, 体外哺乳动物细胞基因突变试验, 哺乳动物骨髓细胞染色体畸变试验, 微核试验, 精子畸形试验, 亚慢性经口毒性试验, 亚慢性皮肤毒性试验, 致畸试验, 慢性毒性试验, 致癌试验等。

(2) 卫生化学检验

包括汞、砷、铅、甲醇、镉、甲醛、巯基乙酸、苯酚、氢醌、性激素、防腐剂以及紫外线吸收剂等的检验。

(3) 微生物检验

包括细菌总数、粪大肠菌群、绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌、霉菌和酵母菌等的检验。

洗涤剂原料及产品, 目前虽有一些毒理学研究, 但还没有系统的安全性评价方法。同为日用化学品, 新开发的洗涤剂原料及产品, 其安全性评价可以部分借鉴这些方法。

3.2 加强表面活性剂生物降解性的研究

表面活性剂是洗涤剂中最重要的组分, 其生物降解性及降解产物的安全性, 直接关系到洗涤剂的生态环境, 不易降解的表面活性剂受到了严格限制。如欧盟新出台的清洁剂管理办法中有严格的规定。在新的条款中, 有关表面活性剂生物降解性的规定被扩展到包括所有种类和类型的清洁用表面活性剂。而此前在欧盟的管理规定中, 织物柔软剂和餐具洗涤剂是不受制约的。新规定要求初级生物降解能力必须达到至少80%的水平, 而极限生物降解能力最小为60%。

关于生物降解性的测量, 欧洲经济合作与发展组织(OECD)、美国试验和材料协会(ASTM)、瑞士联邦材料和试验所(EMPA)、日本国际贸易工业部(MITI)等都建立了自己的标准方法。国外早在20世纪60年代开始起就对表面活性剂的生物降解性进行了系统的研究, 现在已经实现从分子水平考察表面活性剂的降解过程。

中国国标GB/T 15818-1995中, 规定了阴离子和非离子表面活性剂生物降解度试验方法, 该标准是在原轻工业部标准的基础上, 参照日本工业标准JISK3363-1990编辑而成。但我国对这方面的研究才刚刚起步, 这方面的研究工作还仅停留在照搬国外理论阶段, 国家标准的制订也只是做了些文字工作。我国应加强研究各类表面活性剂生物降解的实际测定, 为表面活性剂的正确选用提供依据。

3.3 加强表面活性剂对于环境安全性的全面评价

表面活性剂与环境的相容性是表面活性剂绿色化学的重点。对表面活性剂和其他洗涤剂成分进行环境方面的评价在欧洲已有很长的历史。对于表面活性剂的环境安全性, 参照欧洲的办法, 通常要在下列3个方面进行核查。生物降解性; 对水生动物的毒性; 在生物体内的积聚。对水生生物的毒性评估要使用下列3类生物进行测试: 微藻类; 淡水无脊椎动物(例如水蚤); 脊椎动物(鱼类)。同时, 对大量使用的表面活性剂要进行危害评估, 如以预测环境浓度(PEC)和预测无影响浓度(PNEC)来界定和评估对环境的危险性。

4 结束语

洗涤剂工业在人体和环境安全性方面作了大量工作, 已有大量的有关日用化学品生 (下转第36页)

应从进入配料罐的管道口处定期取样测定,以考察各原料储罐及输送管道的情况。若有发现微生物超标,应及时检查原因并进行相关的分析改进。

4 结论

(1) 水处理系统应定期测定并控制,特别是离子交换柱,极容易大量繁殖微生物,在生产中应定期处理,使微生物减少到最低线,以保证臭氧或加热的杀菌效果。

(2) 生产中使用的灭菌水不能长期储存,储存过夜的水要重新进行杀菌处理。

(3) 评价液体洗涤剂中不同防腐剂的效果时,用微生物挑战性测试来进行评价也是一个好的评价方

法。

(4) 在评价防腐剂的效果时,应同时考察不同 pH 值对防腐效果的影响。

参考文献:

- [1] 王艳萍,赵虎山.化妆品微生物学[M].北京:中国轻工业出版社,2002.50-104.
- [2] 陈仪本,等.化妆品防腐体系的效能评价与实际效果的相关性[J].日用化学工业,2001,31(2):52-54.
- [3] Muscatiello MJ CFA's preservation guidelines: a historical perspective and review[J].Cosmetics & Toiletries,1993 (108): 53-59.
- [4] 林惠芬,等.用微生物挑战性试验评价化妆品防腐剂效果[J].日用化学工业,1999,29(8):43-45.

Control of microbial and evaluation of preservative in producing liquid detergent

XIANG Bao - jun, ZHANG Li - yang, LU Guo - feng
(Hangzhou Kao - Transfar Co.Ltd., Hangzhou 311215, China)

Abstract: We find it is important to control water system and reserve of soft-water in microbial control of product through our long-term study in producing of liquid detergent. The microbial challenge test is a good method of evaluating preservation effect of liquid detergent preservative. pH is great effect to preservative, so we should consider pH value in evaluation and confirm the pH range of product.

Key words: liquid detergent; water; microbe; preservative; pH value

(上接第 21 页) 产用绿色原料、绿色工艺及绿色产品的研究与报道,但洗涤剂工业总体水平与洗涤剂绿色化学的工艺及产品的要求还有很大距离。随着人们认识水平不断提高,科研力量不断加强,研究手段不断革新,在实际应用过程中会不断出现新情况,以前我们曾认为是安全的某些洗涤剂,今天可能会有新的问题。为了使洗涤剂更加安全,应加强对洗涤剂的环境毒理学、人体安全性和环境相容性研究,选用无公害原料,采用无污染工艺,开发出更多更好的产品,以适应洗涤剂绿色化的要求。

参考文献:

- [1] 张高勇,王军.表面活性剂的绿色化学进展[J].化学通

报,2002(2):73-77.

- [2] 李奠础,赵奇志,李瑞丰.洗涤剂、化妆品、表面活性剂与绿色化学[J].日用化学品科学,2003,26(6):14-16.
- [3] 宋福,沈英娃,卢玲.洗涤剂、化妆品与人体健康和环境保护[J].日用化学品科学,2001,24(2):21-25.
- [4] 李干佐,翟利民,陈文君,等.绿色化学与日用化工[J].日用化学品科学,2001,24(5):27-29.
- [5] 郭彤梅.法规-化学品发展的瓶颈与机遇[J].日用化学品科学,2004,27(2):40-41.
- [6] 计石祥.在 2004 年中国洗涤用品行业上的发言[J].中国洗涤用品工业,2005(1):11-17.
- [7] 约翰索尔伯,武小玲译.对洗涤剂组分进行的环境评价(英)[J].日用化学品科学,1999,22(1):30-33.

Detergent and green chemistry

XU Bao - cai, MA Li - meng

(School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

Abstract: The concept of green chemistry was introduced briefly. The progress of green chemistry in the field of detergent industry was reviewed. Also the developmental trends of green detergents were mentioned.

Key words: detergent; surfactant; green chemistry