

УДК 620.2: (075.8)

ПЕРЕДРІЙ О.І.

Луцький національний технічний університет

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ БЕЗФОСФАТНИХ ПРАЛЬНИХ ЗАСОБІВ

У статті розглянуто екологічні аспекти використання сучасних безпечних безфосфатних пральних засобів, подано характеристику їх споживних властивостей, визначено основні складові. Подано огляд асортименту безфосфатних засобів для прання основних вітчизняних виробників.

Ключові слова: безфосфатні засоби для прання, безпечність, цеоліти, мінерал трона, споживні властивості.

Передрий О. И. Экологические аспекты использования безфосфатных средств для стирки. В статье рассмотрены экологические аспекты использования современных безопасных безфосфатных средств для стирки, наведена их товароведная характеристика, характеристика потребительских свойств данных товаров, проанализированы основные составляющие. Также рассмотрен ассортимент бесфосфатных средств для стирки отечественных производителей.

Ключевые слова: безфосфатные средства для стирки, безопасность, цеолиты, минерал трона, потребительские свойства.

Peredriy O. Ecological aspects of unphosphatic detergent. The paper considers the environmental aspects of modern safe unphosphatic sredst for washing, hovering over their characteristics, characteristics of the consumer properties of goodsdata, analyzes the main components. Also considered range unphosphatic sredst for washing native manufacturers.

Keywords: unphosphatic detergents, safety, zeolite, a mineral of the throne, and consumer properties.

Постановка проблеми у загальному вигляді і її зв'язок з важливими науковими та практичними завданнями. Більшість пральних засобів є хімікатами, які з потраплянням у воду спричиняють реакцію, наслідки якої можуть бути просто катастрофічними для нашого довкілля та нашого здоров'я. Одним з найнебезпечніших синтетичних продуктів є фосфатні пральні засоби. Потрапляючи у водойми, фосфати стають добривом для інтенсивного росту синьо-зелених водоростей, тобто сприяють процесу цвітіння. Кожен грам фосфатних сполук з пральних порошків викликає ріст 5-10 кілограмів синьо-зелених водоростей. Вони, розкладаючись, виділяють у великих кількостях метан, аміак, сірководень, які знищують усе живе у воді, що спричиняє до грубих порушень екосистем та погіршення кисневого обміну в гідросфері. Крім екологічних проблем фосфатні

мийні та пральні засоби шкідливо діють і безпосередньо на здоров'я споживачів: за рівнем токсичності 3 кг фосфатних СМЗ прирівнюються до дії 1 кг міді чи 100 г кадмію.

Ще наприкінці 20-го століття було виявлено негативну дію цих речовин і вилучено їх зі складу пральних порошків у країнах Європи. Уже більше 30 років великі світові фірми-виробники СМЗ проводять інтенсивні й дорогі дослідження зі створення третього покоління пральних порошків, нових і гігієнічно безпечних. Окрім того в багатьох країнах діє повна або часткова заборона на використання фосфатних пральних засобів. У Японії виведення фосфатів із виробництва розпочалося ще 1980 року. Від небезпечних засобів сьогодні відмовилися Австрія, Німеччина, Італія, Нідерланди та Норвегія. Деякі країни поки що ввели лише обмеження на використання фосфатних СМЗ: на ринку Бельгії, наприклад, безфосфатних порошків сьогодні 80%, Данії — 54%, Фінляндії і Швеції — 40%, Греції і Португалії — 15%. Великобританія, Іспанія і Франція пішли іншим шляхом: обмежили вміст фосфатів у порошках до 12%. Окрім того, у Франції, Данії, Бельгії, Ірландії та Італії діє екологічний податок на продаж фосфатних СМЗ – 0,5-0,6 євро для упаковки до 450 грам або 3% від вартості продукту [1-2].

Попри це, в Україні фосфатні порошки досі широко представлені на полицях крамниць. Представники відомих компаній заявляють, що їх продукція повинна відповідати нормативним вимогам країни-продажу. Тому такі гіганти, як американський «Проктер енд Гембл» чи німецький «Хенкель», у себе на батьківщині замінили фосфати на цеоліти та сополімери ще на початку 1980-х, а їхні ж підприємства на території України виробляють шкідливі фосфатні засоби.

Аналіз останніх досліджень, у яких започатковано вирішення проблеми. В Україні питаннями, пов'язаними з проблемами вдосконалення складу мийних засобів, синтезу нових поверхнево-активних речовин, технології їх виробництва, екології синтетичних миючих засобів, промислових миючих і чистячих засобів, займаються такі вчені, як С.Г. Грищенко, В.М. Ковальов, Х. Бауер, С. Михайлов та ін. Наукові розробки щодо створення нових безпечних пральних засобів проводяться багатьма виробничими та науковими організаціями [3-5].

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. У 2011 в Україні розроблена загальнодержавна програма щодо зменшення та поступового припинення використання на території України мийних засобів на основі фосфатів. Дана програма має на меті забезпечити узгодженість українського законодавства з Регламентом Європейського Парламенту та Ради 648/2004/ЄС від 31 березня 2004 року про мийні засоби; Рекомендаціями Комісії 98/480/ЄС від 22 липня 1998 року про належну екологічну практику щодо побутових мийних засобів; Директивою Європейського Парламенту та Ради

2004/35/ЄС від 21 квітня 2004 року про екологічне зобов'язання запобіганню та відшкодуванню екологічної шкоди; Директивою Європейського Парламенту та Ради 2006/11/ЄС від 15 лютого 2006 року про забруднення, спричинене деякими небезпечними речовинами, що скидаються у водне середовище Співтовариства [6].

Однак, в даний час учені встановили істотний негативний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людей і нових пральних засобів на основі цеолітів та сополімерів:

- цеоліти, в процесі прання пом'якшують воду як іонообмінні фільтри, вони водонерозчинні, абразивні, біологічно не розкладаються - що призводить до значних проблем при водопідготовці питної води;

- цеоліти у відкритих водоймах піддаються впливу бактерій і водоростей кремінної форми життя і служать джерелом біогенних речовин для фітопланктону (діатоміт, крем'янисті водорості) і сприяють евтрофікації;

- в мікропорах цеолітів крім солей жорсткості, в процесі прання накопичуються хвороботворні мікроорганізми і поверхнево-активні речовини, які безперешкодно проходять очисні каналізаційні споруди і забруднюють водойми;

- при попаданні в природні водойми, цеоліти осідають на дно і викликають загибель риб, особливо мальків;

- в рецептурах цеолітних СМЗ для досягнення миючого ефекту у великих концентраціях містяться небезпечні поверхнево-активні речовини, сульфати, соду, сополімери, які викликають дерматологічні та екологічні проблеми;

- цеолітні порошки не виполіскуються з тканин, підвищують їх інкрустацію і руйнування, прання цеолітними засобами повинно проводитися за підвищених температур, що призводить до поломки пральних машин і виходу з ладу систем очищення каналізаційних стоків.

На превеликий жаль ці дані поширені серед суспільства тільки окремих регіонів – ЄС, Канада, Австралія, Японія, частково в США. В інших же країнах (Росія, Китай, Україна, Індія і цілі регіони Азії, Африки) монополісти ринку цеолітних СМЗ за допомогою агресивної пропаганди позиціонують цеоліти як єдину альтернативу до заміни фосфатів.

У цих умовах уряди країн ЄС поставили завдання розробити нове покоління більш безпечних миючих засобів нового покоління: безфосфатів, цеолітів, сульфатів, бору, полімерів, зі зниженим вмістом поверхнево-активних речовин. Такі вимоги відображені в «Законі про хімічні речовини ЄС (REACH)», Дунайській конвенції, Хельсінська конвенція ХЕЛКОМ.

На початку 90-х років ХХ століття на ринках цивілізованих країн з'явилися перші пральні порошки, які не містять фосфатів і цеолітів (США, Канада, ЄС, Австралія. Японія та ін.). Незважаючи на високу ціну і деякі особливості

використання, завдяки високій екологічній самодисципліні споживачів в цих країнах відбувається позитивні зміни щодо охорони довкілля, покращуються показники здоров'я населення. Проте, нове покоління порошків має суттєві недоліки за споживчими властивостями і безпеки. У цілому вони ще не задовольняють нові вимоги суспільства з безпеки і якості, тому споживачі чекають дійсно безпечну продукцію. В цілому вільна ніша на ринку пральних порошків за рівнем безпеки складає в США – 10 млрд. \$, ЄС – 12 млрд. євро, інших країн понад 100 млрд. \$.

Оскільки цеолітні СМЗ повільно витісняються з ринків країн Європи та США, західні фірми роблять все можливе для того щоб закріпитися на ринках інших країн. Для цього провідні виробники за неофіційної підтримки Всесвітньої асоціації виробників мила і миючих засобів AISE витрачають сотні мільйонів доларів США на масову пропаганду безальтернативності цеолітних СМЗ для окремих країн, в т.ч. України. При цьому дискредитуються ноу-хау розробки дійсно безпечної продукції і бездоказово декларуються уявні переваги фосфатів або цеолітів, виходячи з особливостей країни, повністю спростовується інформація про їх небезпеку, а обґрунтування вимог екологів підносяться як підступи конкурентів.

Основною складовою частиною синтетичних мийних засобів є органічні поверхнево-активні речовини, які мають замочувальну, емульгуючу, пептизуючу і піноутворювальну дію. Сукупність цих властивостей обумовлює їх мийну здатність. Мийна здатність прального засобу залежить від жорсткості води. Для пом'якшення води використовують спеціальні добавки: на заміну фосфатним сполукам сучасні безфосфатні засоби містять альтернативні хімічні речовини, вміст яких і визначає приналежність порошку до групи безпечних безфосфатних засобів.

Основним альтернативними компонентами заміни фосфатів в синтетичних пральних засобах є :

- цеоліти;
- цитрат натрію;
- нітрілотриоцтова кислота Trilon A;
- сесквікарбонат натрію (мінарал трони).

Цеоліти – велика група близьких за складом і властивостями мінералів. За хімічним складом – водні алюмосилікати із каркасною структурою, в якій є порожнини, зайняті великими іонами і молекулами води, причому і ті й інші характеризуються значною рухливістю, що забезпечує можливість іонного обміну. Цеоліти існують в природі, на сьогоднішній день відомо більше 30 видів. Проте цеоліти виробляються і шляхом дегідратації (реакція з відщепленням молекул води) в лабораторних умовах (синтетичні цеоліти). Синтетичних цеолітів налічується більше 100 видів. Цеоліти здатні віддавати і знову поглинати воду залежно від температури і вологості; цеоліти здатні до іонного обміну (селективно виділяти і

знову вбирати різні речовини). Застосування природних цеолітів в промисловості обмежено через їх малу абсорбційну спроможність. Синтетичні цеоліти мають покращені властивості. На сьогоднішній день прийнято розділяти цеоліти за розмірами пор в їх структурі: NaA - 4 (4 Å); CaA - 5 (5 Å); NaX - 8 (10 Å); CaX - 9-10 (13 Å). Перша частина позначення - це метал-основа цеоліту, друга – тип решітки (A чи X). Цеоліти застосовуються в складі прального порошку для пом'якшення води, вони вступають в реакцію з розташованими у воді іонами кальцію і магнію, зв'язують їх на час прання так що вони не можуть осідати ні на білизну, ні на деталях пральної машини. В миючих засобах використовується в основному цеоліт - NaA - 4 (4 Å), він має постійну структуру (стабільний розмір пор). При проведенні досліджень було доведено, що при використанні NaA у виробництві СМЗ спостерігалось збільшення миючої здатності на 8,5%.

Основні переваги цеолітів у складі пральних порошоків:

- дозволяють використовувати меншу кількість ПАР за рахунок зниження жорсткості води (основна функція цеоліту – це знизити жорсткість води), за таких умов основний діючий компонент (ПАР) легко справляється із забрудненнями;
- синтетичний цеоліт має структуру кульки і не осідає ні на білизну, ні на деталях пральної машини (кулька просто скачується, на відміну від кристала, який осідає на тканині) ;
- при використанні синтетичного цеоліту збільшується миюча здатність на 8,5%;
- цеоліт NaA абсолютно нейтральний для компонентів порошку і відповідно для людини і навколишнього середовища.

Проте цеолітам властиві і недоліки: вони характеризуються низьким виполіскуванням порошку з тканини; високим вмістом силікатів, сполук алюмінію та аніонних поверхнево-активних речовин. Окрім того цеоліти підвищують пильність прального засобу та негативно впливають на колір тканин.

Натрієва сіль лимонної кислоти – $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – використовується для виготовлення пральних засобів, оскільки мають підвищену здатність до виведення плям і розчинення вапнякового осаду, протидіють спонтанному утворенню мильної піни в жорсткій воді. Цитрат натрію замінюють фосфати і посилюють активність і властивості поверхнево-активних речовин (ПАР). Цитрати допомагають ПАР краще і глибше проникати в тканину і вимивати бруд.

Нітрілотриоцтова кислота Trilon A (НТА - $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_6\text{Na}_3$) – агенти, основним призначенням яких є пом'якшення води і видалення відкладень, що містять солі Ca^{2+} і Mg^{2+} . Відповідно до вимог стандартних тестів OECD, Trilon A володіє високою здатністю до біорозкладу. НТА демонструє найкраще співвідношення ціна / якість серед хелатуючих агентів на основі амінокарбоксилатів, що й зумовило її

широку популярність на ринку. Продукти серії Trilon A, а особливо легкоципкий порошок Trilon A 92 R, є ідеальними складовими системи комплексоутворювачів в пральних порошках. Продукти серії Trilon A є гарною заміною фосфатів, що входять до складу засобів для прання. Практика показує, що такі амінокарбоксилати, як Trilon A, є ефективнішими, ніж цитрати, завдяки їх вищій стійкості і здатності ефективно видаляти вапняний наліт і сильні забруднення. У Європейському Союзі протягом багатьох років проводилися дослідження, метою яких була оцінка ступеня ризику, пов'язаного з використанням НТА. За результатами цих досліджень був зроблений висновок про те, що НТА не представляє для навколишнього середовища абсолютно ніякої загрози.

Сесквікарбонат натрію (мінерал трони) – природний мінерал trona (єгипетська сіль), хімічна назва – сексвікарбонат натрію – молекула бікарбонату натрію й молекула карбонату натрію, з'єднані в єдиному кристалі із двома молекулами води – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

У природі поклади трони є на території США, Лівії, Китаю, Монголії. Однак, вони містять більше 50% домішок, які не дозволяють одержати мінерал для промислових потреб у чистому вигляді. При зовнішній простоті кристалів сучасна наука класифікує мінерал як маловивчений, що не піддається моделюванню. Вперше штучно синтезувати цей мінерал вдалося українському вченому Олександру Качуру – інженеру фірми «Дакос». Створені ним іонні кристалогідрати мінералу trona вирощені у виробничих умовах запатентовані під торговельною маркою «Дакотрон».

При розчиненні порошоків на основі трони у воді відбувається гідроліз із кислотнo-основною взаємодією, в результаті якого утворюється самоіонізуючий буферний розчин. Він містить суміш іонів слабкої кислоти й сильного лугу, у тому числі: H_3O^+ - основний донор іонів для самоіонізуючих розчинів; OH^- - обезжирювач; H^- і H^+ - сприяють знезаражуванню; O_2^- - каталізатор-окислювач, що руйнує бруд.

Іони кисню й водню, лужні й кислотні з'єднання забезпечують високий дезінфікуючий ефект прання. Іонна структура води прискорює дію поверхнево-активних речовин, посилює миючий ефект і дозволяє максимально знизити дозу небезпечних для людини й природи компонентів. Відбувається зм'якшення води.

Максимальний ефект прання досягається за економічних температур від $+25^\circ\text{C}$ до $+40^\circ\text{C}$. Розчин, збагачений воднем і киснем, прекрасно відпирає навіть у ледь теплій воді. Він досить ефективний на стадії замочування, гарантує швидке і якісне виполіскування, знищує сторонні запахи. У порошоків на основі дакотрону повна сумісність із ензимами, оптичними відбілювачами та іншими екологічно безпечними компонентами СМЗ.

Нанопорошки на основі трони призначені для прання виробів із всіх видів тканин, натуральних і штучних, для всіх типів пральних машин та для ручного прання. При тривалому зберіганні властивості прального засобу зберігаються необмежено довгий час. В Україні наявна вся необхідна наукова й технічна база для виготовлення безфосфатних мийних засобів. Основними виробниками безпечних СМЗ є ВАТ «Дакос» (м.Сімферополь), компанія «Агарті» (м.Київ) та ВАТ «Де Ла Марк» (м.Київ).

Кримськими вченими фірми «Дакос» розроблені й впроваджені у виробництво (заявка № ЕРО 5460002, Мюнхен, Німеччина; патент на винахід WO 02/077141 AL, Женева, Швейцарія) бесфосфатні пральні порошки третього покоління. На початку 2000-го була розроблена унікальна рецептура безфосфатних пральних порошоків на основі мінералу трони, які за своєю якістю значно кращі від європейських та світових аналогів. Випробування порошоків фірми «Дакос», проведені в спеціалізованих установах Польщі за міжнародними методиками і стандартами Європейського співтовариства, встановили їх унікальні споживчі. Це визнання було підтверджено присвоєнням продукту в 2003 році міжнародної нагороди «ЄКО - ЗНАК», як найбільше екологічно безпечному пральному порошку із всіх марок порошоків, представлених на відкритому ринку Польщі (Польський Центр випробувань і сертифікації, сертифікат № Е /13/01/03/138/В).

За даними Інституту промислової хімії (Варшава) порошки «Дакос» повністю відповідають, а за окремими показниками споживчих властивостей – ступінь очищення тканин, виполіскування, температура прання, ушкодження тканин і фарбування, вміст пилу – перевершують європейські аналоги.

При розробці рецептури порошоків «Дакос» використані нові світові вимоги щодо гігієнічної та екологічної безпеки: повна відсутність небезпечних для людини й природи хімічних сполук, таких як фосфати, силікати, сульфати, цеоліти, магній, бор, азот, речовини, що мають низькі показники біорозкладу.

«Дакос» співпрацює з провідними виробниками побутової хімії та науковими організаціями: Реахімпром (Росія), BASF (Німеччина), RAMIS (Австралія), відділення Академії Наук та МОЗ України.

Фірма «Дакос» пропонує вітчизняним споживачам цілу серію безпечних СМЗ: «Дакос», «НАШ», серія «Ореол» – пральні засоби для прання кольорових та білих тканин, не містить іоногенних ПАВ, основна діюча речовина: дакотрон, ензими;

- серія «Ладушки» – для прання білизни для немовлят;
- серія «Озон» – відбілюючі засоби без фосфатів та хлору;
- серія «Дакотрон» та «Ода» – мийні засоби для кухні та ванни.

Безфосфатні порошки фірми «Дакос» не викликають алергії, не подразнюють шкіру рук, не пошкоджують нігті, не подразнюють слизові оболонки органів

дихання, містять запатентовану саморегулюючу систему захисту шкіри рук. Якість продукції підтверджено гігієнічними висновками України, Польщі, Росії, Австралії, Канади. Рецептúra і технологія фірми «Дакос» запатентована у 85 країнах світу.

У процесі проведення експериментів на предмет хімічної безпеки й екологічності порошків «Дакос» були зафіксовані унікальні спостереження. Групі добровольців-алергіків, що приймали участь в акції-експерименті, запропонували користуватися безфосфатними порошками на основі мінералу трона за умови, що лікарі підтвердять відсутність яких-небудь негативних реакцій на організм після застосування цих порошків. Результат перевершив всі очікування: жоден з 300 учасників експерименту не поскаржився на алергію, у багатьох зникли хронічні прояви, зажили виразки на шкірі рук, покращився загальний стан здоров'я.

Розробки фірми «Дакос» ідеально вписуються в сферу очищення стічних вод, особливо для знищення хвороботворних мікроорганізмів і зв'язування фосфатів. Є практичні дані про високий ефект первинного очищення води в системі централізованої водопідготовки на стадії заміни токсичних хлорних з'єднань.

Оскільки замічено, що водяні розчини мінералу трона володіють антисептичним, антибактеріальним, протигрибковим, ранозаживляючим і дезінфікуючим ефектами, особливо перспективним є медичний напрямок розробок фірми «Дакос» – створення препаратів для лікування ран, екзем, опіків і інших ушкоджень шкіри. Продукція «Дакос» продається через мережу магазинів екологічно чистої побутової хімії, власну торговельну мережу та у великих оптових та роздрібних магазинах. Зокрема, у м.Луцьк продукція «Дакос» представлена в асортименту гіпермаркетів «Там-Там» та «Пакко», магазину «Побутова не хімія».

Компанія ПТК «Агарті» на ринку України пропонує безфосфатні засоби під торговою маркою Ланар. Пральні засоби ТМ Ланар характеризуються хорошими антистатичними властивостями, легко усувають сторонні запахи, видаляють сірий наліт з тканин. Для виробництва порошків ТМ Ланар використовують природні компоненти: мильний корінь (експортується з Ірану); мінерали; рослинні активні речовини; екстракти рослин; ефірні масла; ензими.

Висновки. Враховуючи тенденції розвитку хімічної науки та необхідність повного переходу на використання безфосфатних пральних засобів можна стверджувати, що кількість підприємств по виробництву безпечних порошків щороку буде збільшуватись і вітчизняні виробники зможуть повністю забезпечити попит на дану групу товарів побутової хімії. Нові безфосфатні засоби потребують детального вивчення як хіміками-виробниками, так і товарознавцями, з метою визначення їх основних споживних властивостей, їх переваг та недоліків порівняно з фосфатним засобами.

Література:

1. Вакуліч А.М. Основні тенденції та прогнози розвитку ринку миючих засобів в Україні / Вакуліч А.М., Курінна І.Г., Харкута О.В. // Академічний огляд. – 2010. – № 2(33). – С. 147-151.
2. Шубин А.А. Маркетинг синтетических моющих средств [Текст] : монография / А.А. Шубин, Д.П. Лойко, Т.П. Писаренко. – Донецк: ДонГУЭТ, 2006. – 243 с.
3. Семенова И.В. Современные средства для стирки / Семенова И.В., Филиппенков В.М. // Бытовая & профессиональная химия. – 2007. – №1(37). – С 13-15.
4. Ковалев В.М. Технология производства синтетических моющих средств / Ковалев В.М., Петренко Д.С. – М., 2002.
5. Михайлов С. Оцінка безпечності синтетичних мийних засобів для дитячого одягу. / Михайлов С., Михайлов В. // Товари і ринк. – 2010. – № 2. – С. 180-186.
6. Regulation (EC) 648/2004 of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 on detergents// EU Official Journal L 104.08/04/2004. P.1-35.
7. Передрій О.І. Ефективність використання безфосфатних та фосфатних засобів для прання / О.Передрій, О.Рудчик // Товарознавчий вісник. – 2011. – Випуск 4. – С. 87-94.