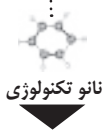
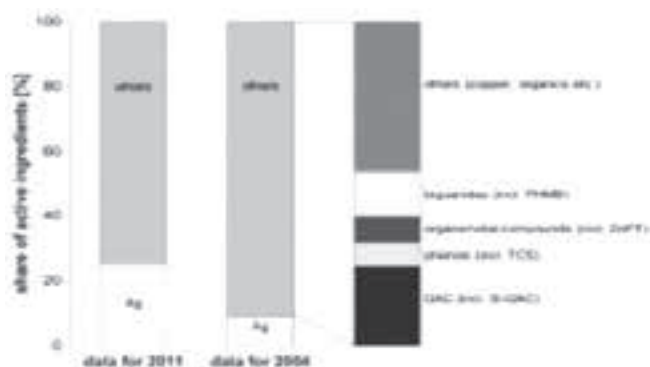


ارزیابی مقایسه‌ای ترکیبات مختلف ضد میکروبی مورد استفاده در منسوجات



منتشر شده توسط ستاد ویژه توسعه فناوری نانو | مترجم: فاطمه مرتضوی مقدم

منابع علمی و اطلاعات تجاری نشان می‌دهد که نقره، TCS، Si-QACs، ZnPT بیشترین حجم بازار را به خود اختصاص می‌دهند، بنابراین، در این مقاله مروری به بررسی و بحث در مورد این چهار گروه مواد شیمیایی پرداخته خواهد شد.



شکل ۱. میزان مصرف مواد ضد میکروبی فعال در پارچه، برای سال‌های ۲۰۱۱ و ۲۰۰۴.

نقره

نقره به علت خواص منحصر به فردی مانند هدایت الکتریکی، هدایت گرمایی، انعکاس نوری و اثرات ضد میکروبی، فلز مهمی در صنعت بشمار رفته، در فرآیندهای مختلف تولید به کار می‌رود. بررسی سالانه مؤسسه نقره میزان تقاضای جهانی نقره در سال ۲۰۱۰ را ۲۷ هزار و ۳۳۳ تن اعلام کرده است. این مؤسسه بر اساس اطلاعاتی که از تهیه‌کنندگان نقره جمع‌آوری کرده، برآورد

تولید مواد ضد میکروبی

امروزه میزان تولید مواد ضد میکروبی برای استفاده در منسوجات، متنوع و شامل ترکیبات با میزان تولید بسیار زیاد تا محصولاتی با میزان تولید بسیار کم و محدود است.

رایج‌ترین ترکیبات ضد میکروبی که در منسوجات استفاده می‌شوند شامل فلزات و نمک‌های فلزی مانند نقره، ترکیبات چهارگانه آمونیوم مانند QAC، فنول‌های هالوژنه مانند تریکلوزان، کمپلکس آلی-فلزی مانند پیریتین روی، پلی بیگوانیدها مانند بیگوانید پلی هگزامتیلن (PHMB) و ترکیبات N هالامین هستند.

از نظر میزان تولید به ترتیب QAC، فنول‌ها، ترکیبات آلی-فلزی، بیگوانیدها و نقره غالب‌ترین ترکیبات موجود در بازار بوده‌اند.

شکل ۱ میزان تیمار منسوجات با نقره در سال ۲۰۰۴ را به اندازه ۹ درصد کل بازار نشان می‌دهد؛ این میزان در سال ۲۰۱۱ به میزان تخمینی ۲۵ درصد افزایش پیدا کرده است. افزایش معنی‌دار کمیت نقره نشان می‌دهد که نقره جایگزین ترکیبات آلی مصنوعی شده است.

حجم نسبی بازار مصرف مواد ضد میکروبی در منسوجات با توجه به اطلاعات تجاری به شرح زیر است (به ترتیب از بالاترین مقدار به پایین‌ترین مقدار):

QAC>phenolics>TCS>ZnPT>PHMB>OIT>tolysulfone>TCM
TB>DCOIT>sodium pyrithione>silver



سه‌م بازار از تمام کاربردهای نقره را شامل ۳۸/۲ درصد در کاربردهای صنعتی، ۳۲/۵ درصد در جواهرات نقره، ۲۳/۸ درصد برای عکاسی، ۳/۱ درصد در ساخت سکه‌ها و مدال و معادل ۱/۹ درصد به عنوان سرمایه‌گذاری گزارش کرده است. سه‌م بازار کاربردهای صنعتی (مانند سیستم‌های الکتریکی، پانل‌های فتولتاییک و دستگاه‌های دستی) در حال افزایش و سه‌م بازار کاربردهای عکاسی رو به کاهش است.

سه‌م بازار نقره برای کاربرد بیوسایید کمتر از ۰/۵ درصد محاسبه شده است که معادل ۱۴۰ تن در کل برآورد می‌شود. در مطالعه‌ای که به وسیله‌ی Hund-Rinke و همکارانش انجام شده سه‌م بازار کاربرد بیوسایید با سه‌م بازار دیگر کاربردهای نقره مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. در سال ۲۰۱۱، Bur-khardt و همکارانش از گزارش Hund-Rinke مطالبی را اقتباس نموده و سه‌م بازار کاربرد بیوسایید نقره را بین ۰/۲ تا ۰/۵ درصد (معادل ۵۶ تا ۱۴۰ تن) تخمین زده‌اند و براساس برآورد دیگری که مؤسسه نقره برای کاربرد نوظهور بیوسایید نقره و نانونقره انجام داده است، سه‌م بازار این کاربرد معادل ۱۲۹ تن محاسبه شده است. (جدول شماره ۳)

از داده‌هایی که از کاربرد شکل‌های مختلف نقره بر روی منسوجات در اروپا و کاربرد آن به عنوان بیوسایید در آمریکا به دست آمده، دو تخمین دیگر برای محاسبه مصرف جهانی نقره نیز به دست آمده است. این تخمین بر اساس میزان مصرف نقره به عنوان بیوسایید در کشورهای OECD و تعمیم آن بر اساس جمعیت به دست آمده است. نتایج این تعمیم، میزان مصرف نقره با کاربرد بیوسایید را ۲۹ و ۸۵ تن محاسبه کرده است.

این ۲۹ تا ۱۴۰ تن نقره که به عنوان بیوسایید مطرح می‌شوند در موارد مختلفی مانند تیمار آب، دترجنت‌ها و نرم‌کننده‌ها، رنگ‌ها، پلاستیک، کاربردهای پزشکی، تجهیزات بهداشتی و همچنین فیبرها و منسوجات مورد استفاده قرار می‌گیرند.

دو دهه پیش ۹۰ درصد کاربرد بیوسایید نقره در فیلترهای آب و ۳ درصد آن به عنوان جلبک‌کش مورد استفاده قرار می‌گرفت. اما اخیراً تخمین زده شده که متوسط جهانی مصرف نقره به عنوان بیوسایید معادل ۶۸ درصد در تیمارهای آب

جدول ۳. مصرف جهانی نقره بیوسایید و مقدار مصرف جهانی نقره بیوسایید در منسوجات

شرح نوع تخمین ^a	مصرف جهانی نقره بیوسایید (تن)	سه‌م نقره بیوسایید از میزان تقاضای جهانی نقره ^b	حداکثر مصرف جهانی نقره در منسوجات ^c
بالا-پائین	۱۴۰	۰/۵	۴۵
بالا-پائین	۱۲۹	۰/۵	۴۲
پائین-بالا ^d	۸۵	۰/۳	۲۷
بالا-پائین	۵۶	۰/۲	۱۸
پائین-بالا ^e	۲۹	۰/۱	۹

a: منظور از رویکرد محاسبه بالا به پایین، مقدار مصرف نقره بیوسایید در سطح جهان و میزان تخمینی مصرف نقره بیوسایید در منسوجات است. منظور از رویکرد پائین به بالا، تخمین میزان مصرف بیوسایید در جهان بر اساس داده‌های مربوط به مصرف منطقه‌ای است.

b: بر اساس تمام مصرف جهانی نقره معادل ۲۷۳۳۳ تن در سال ۲۰۱۰.

c: جداسازی بین نقره بیوسایید برای تصفیه آب و دیگر کاربردها، از اطلاعات مؤسسه نقره در سال ۲۰۰۵ استخراج شده است.

d: میزان مصرف نقره بیوسایید در منسوجات، بر اساس مصرف نقره به عنوان نگهدارنده در ایالات متحده و تعمیم آن به جمعیت کشورهای عضو OECD به دست آمده است.

e: میزان مصرف نقره بیوسایید در منسوجات، از اطلاعات مربوط به شکل‌های مختلف نقره تولیدی در اروپا برای منسوجات و تعمیم به جمعیت کشورهای عضو OECD به دست آمده است.

و ۳۳ درصد برای دیگر کاربردهاست.

اگر به صورت خوشبینانه فرض کنیم ۳۲ درصد که برای کاربردهای دیگر ذکر شده است تماماً جهت کاربرد بیوسایید نقره در منسوجات بوده، می‌توان در نظر گرفت که مصرف جهانی نقره به این منظور معادل ۹ تا ۴۵ تن بوده است.

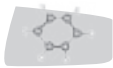
(جدول ۲)

در سال ۲۰۰۴ مطالعات کمی بازار نشان داد که کمتر از ۳/۵ تن نقره در منسوجات استفاده شده است، که اگر به کار بردن نقره به منظور بیوسایید را جدا از این مقدار در نظر بگیریم، علی‌رغم افزایش محبوبیت استفاده از نقره جهت تولید منسوجات ضد میکروبی در دهه گذشته، باز هم به عدد و میزان کمتری از مصرف جهانی نقره بدین منظور خواهیم رسید. نقره بیوسایید به شکل‌های مختلفی وجود دارد که منابع یون نقره (Ag^+) به‌شمار می‌آیند.

نقره به صورت یون بیشترین تأثیر ضد میکروبی را دارد. سه گروه اصلی نقره برای کاربرد ضد میکروبی به صورت تجاری موجود است که شامل مبدل یون نقره، نمک‌های نقره و فلز نقره است.

مبادله‌کنندگان یون نقره شامل فسفات زیرکونیوم نقره، زئولیت نقره و شیشه‌های نقره است. نمک‌های نقره عبارتند از؛ کلرید نقره ($AgCl$)، کلرید نانونقره و میکروکامپوزیت کلرید نقره که حاوی نانوذرات کلرید نقره متصل به دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان ماده حامل است. مواد فلزی نقره شامل رشته‌های فلز نقره، الیاف پوشش داده شده با روش الکترولیز، نانونقره فلزی و میکروکامپوزیت فلزی نقره است.

اطلاعات بازار مربوط به تولیدکنندگان در اروپا نشان داد که نمک‌های نقره (از جمله کلرید نقره) به طور گسترده در پارچه و در منسوجات ۷۹ درصد از نمک‌های نقره استفاده می‌شود. در حالی که نقره فلزی و مبدل یون نقره ۱۳ درصد و ۸ درصد استفاده می‌شود. در گزارش این داده‌ها تمایزی بین نانوذرات نقره و نقره به صورت توده در نظر گرفته نشده است.



ضد عفونی کننده، صابون، خمیر دندان، منسوجات و محصولات بهداشتی شخصی از قبیل شامپو و دئودورانت استفاده می شود. بر اساس گزارش Dye و همکاران در سال ۲۰۱۱ تولید جهانی تریکلوزان معادل ۱۵۰۰ تن است؛ ۳۵۰ تن در اروپا و ۴۵۰ تن در ایالات متحده آمریکا. در این گزارش حجم سالانه تولید و واردات تریکلوزان به ترتیب ۱۰ تا ۱۰۰۰ تن در اتحادیه اروپا گزارش شده است. کمیته علمی ایمنی مصرف کننده (SCCS) در سال ۲۰۱۰ مصرف سالانه تریکلوزان را ۴۵۰ تن در اتحادیه اروپا برآورد کرده است. تریکلوزان در وهله اول در بخش بهداشت شخصی کاربرد ویژه ای دارد به طوری که در استرالیا تا ۴۹ درصد میزان مصرف تریکلوزان در بخش محصولات بهداشتی شخصی و لوازم آرایشی است.

تریکلوزان در اتحادیه اروپا، ۸۵ درصد در محصولات بهداشتی شخصی، ۱۰ درصد برای مواد در تماس با غذا و تنها ۵ درصد در منسوجات مورد استفاده قرار می گیرد. با فرض اینکه ۵ درصد از مصرف جهانی تریکلوزان معادل ۱۵۰۰ تن در بخش تولید منسوجات مورد استفاده قرار می گیرد، می توان برآورد کرد که ۷۵ تن در سراسر جهان برای تیمار در نساجی استفاده می شود. با توجه به اطلاعات تجاری در سال ۲۰۰۴ مصرف تریکلوزان در نساجی ۲۱۰ تن بوده است که معادل ۱۵ درصد کل حجم تولید سالانه جهانی این ماده است. میزان مصرف جهانی تریکلوزان در صنعت نساجی ۵ تا ۱۵ درصد است که این سهم در مقایسه با سهم دیگر صنایع، سهم کوچکی از مصرف جهانی تریکلوزان محسوب می شود. میزان تولید جهانی تریکلوزان (۱۵۰۰ تن) چندین برابر بیشتر از تولید جهانی نقره بیوساید (۲۹ تا ۴۰ تن) بوده و مصرف تریکلوزان در صنعت نساجی (۷۵ تا ۲۱۰ تن) حداقل دو برابر مصرف نقره بیوساید در صنعت نساجی (۹ تا ۴۵ تن) است.

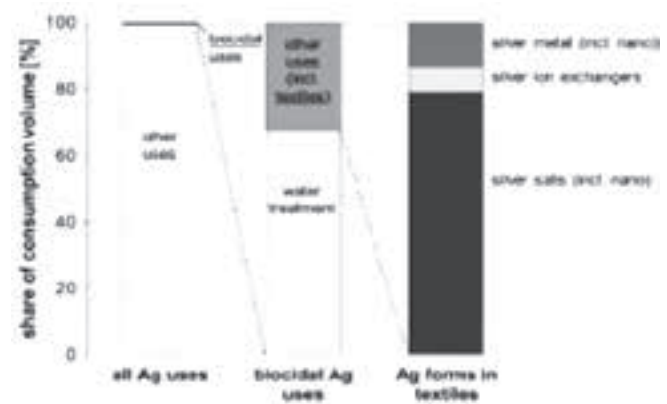
ترکیبات چهارگانه آمونیوم سیلان

ترکیبات چهارگانه آمونیوم (QAC)، یک گونه شیمیایی از عوامل فعال سطحی کاتیونی هستند. از آنها به عنوان بیوساید در صنعت نساجی و به عنوان ماده کمکی در برخی مراحل فرآیند تولید منسوجات استفاده می شود. به طور مثال به عنوان پیش تیمار پارچه قبل از مرحله رنگ آمیزی و برای بهبود کیفیت و بعد از اتمام این مرحله، به عنوان آنتی استاتیک، نرم کننده و دترجنت نیز استفاده می شود. به علت خاصیت ضد میکروبی این ترکیبات، به عنوان محلول ضد عفونی کننده در بخش مواد غذایی و همچنین در زمینه پزشکی و در محصولات گیاهپزشکی و دارویی نیز استفاده می شود.

QAC نشان دهنده یک گروه متنوع و پرتعداد از ترکیبات است که ۱۹۱ ترکیب این گروه در بانک اطلاعاتی آفت کش ها (PAN) ذکر شده است. به صورت متداول اصطلاح ترکیبات چهارگانه آمونیوم

اصطلاح نانوقره به صورت متداول به نقره فلزی نسبت داده می شود، همچنین بخشی از نمک های نقره که بر اساس تعریف در سه بُعد در مقیاس ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد نیز نانوقره محسوب می شوند. بر اساس تعریف سازمان بین المللی استاندارد، یک نانوذره به ذره ای گفته می شود که در سه بعد مقیاس ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. با این جزییات، بین ۱۳ تا ۷۹ درصد از تمام نقره مصرفی در منسوجات (معادل ۹ تا ۴۵ تن)، ممکن است به فرم نانوقره مورد استفاده قرار گرفته شده باشد (معادل ۱/۲ تا ۳۶ تن در سطح جهان). برای تأیید این امر و تخمین میزان استفاده از نانوقره در منسوجات، از اطلاعات اضافی منتج شده از یک برآورد مستقل بهره گرفته ایم. این اطلاعات در خصوص میزان مصرف نانوقره، متناسب با جمعیت کشورهای عضو OECD برآورد شده است. این محاسبه نشان می دهد که مصرف جهانی نانوقره بر اساس داده های مربوط به تولید نانوقره در ایالات متحده آمریکا، ژاپن و اروپا برابر ۵۳ تن است و بر اساس داده های ایالات متحده برابر ۱۱ تا ۸۰ تن و بر اساس داده های تولید در اروپا، چیزی بین ۱۳ تا ۵۵ تن بوده است. مطابق مطالعه Piccinno و همکاران در سال ۲۰۱۲ سهم کل نانوقره مورد استفاده در منسوجات در محدوده ۳۰ تا ۵۰ درصد است؛ این یعنی کل نانوقره مورد استفاده در منسوجات بین ۳/۴ تا ۴۰ تن در سال است.

این داده ها محدوده تولید نانوقره را بین ۱/۲ تا ۳۶ تن نشان می دهند. اما باید این احتمال در نظر گرفته شود که حجم واقعی استفاده، چیزی نزدیک به حد پایین این محدوده باشد.



شکل ۲. مصرف نقره برای تمام کاربردها (ستون چپ)، مصرف به عنوان بیوساید (ستون وسط) و شکل های نقره مورد استفاده در منسوجات (ستون راست).

تریکلوزان

تریکلوزان (2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether) متعلق به خانواده ترکیبات فنول کلره است. این ترکیب به عنوان ماده ضد میکروبی و ماده نگهدارنده، به صورت گسترده در مواد



پرتیتون روی (ZnPT)

پرتیتون روی، ترکیبی فلزی آلی است که به عنوان ماده ضد میکروبی در مورد طیف وسیعی از میکروارگانیسم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب از رشد باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و کپک‌ها جلوگیری می‌کند. پرتیتون روی به علت خاصیت ضد میکروبی در بسیاری از محصولات مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب برای چندین دهه در شامپوهای ضدشوره به عنوان قارچ‌کش استفاده می‌شده است. پرتیتون روی همچنین به عنوان ماده ضد رسوب به جای ترکیبات قلع در کشتی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاربردهای معمول آن عبارتند از کاربرد در صنعت نساجی، چسب، رنگ، سیم یا کابل عایق و پوشش کف. سهم اصلی مصرف ZnPT مربوط به استفاده غیرنساجی و عمدتاً برای درمان شوره سر، شوره درماتیت و پسوریازیس است.

Lamore و همکاران در سال ۲۰۱۰ میزان مصرف پرتیتون روی در ایالات متحده آمریکا جهت کاربرد در کرم‌ها، اسپری‌ها و شامپو را بیشتر از ۴۵۰ تن گزارش کرده‌اند. جهت محاسبه میزان سرانه جهانی مصرف پرتیتون روی، میزان مصرف در کشورهای OECD برآورد شده و به کل تعمیم داده شده است. بر اساس داده‌های حاصل، میزان مصرف جهانی پرتیتون روی بیش از ۱۸۰۰ تن در بخش بهداشت شخصی بوده است. بر اساس اطلاعات تجاری میزان مصرف پرتیتون روی در بخش نساجی در سال ۲۰۰۴ معادل ۱۰۰ تن بوده که در مقایسه با دیگر ترکیبات ضد میکروبی منسوجات پرتیتون روی کمتر از تریکلوزان و Si-QAC مورد استفاده قرار گرفته است. اما، نسبت به نقره در این مقایسه در مقام سوم قرار می‌گیرد. اطلاعات مربوط به میزان تولید این مواد و میزان مصرف در بخش نساجی در جدول شماره ۴ نشان داده شده است.

(QAC) به زیرگروه ترکیبات خطی آلکیل آمونیوم که از گروه هیدروفوب زنجیره آلکیل و بخش هیدروفیل تشکیل شده است، اطلاق می‌شود. برای تیمار ضد میکروبی منسوجات به طور عمده از ترکیبات حاوی زنجیره آلکیل طولانی (۱۲ تا ۱۸ اتم کربن) استفاده می‌شود. ترکیب غالب که در این بررسی در نظر گرفته شده، یک آلکیل آمونیوم خطی QAC بر اساس ترکیبات چهارگانه آمونیوم است.

اطلاعات موجود در متون علمی راجع به QAC و مصرف Si-QAC در منسوجات محدود است. Uhl و همکاران در سال ۲۰۰۵ مصرف جهانی سورفاکتانت‌های کاتیونی و آمفوتریک را یک میلیون و ۱۶۰ هزار تن گزارش کرده‌اند و اظهار داشتند که بزرگترین سهم مصرف این مواد به عنوان نرم‌کننده پارچه، لوازم آرایش و ترکیبات کمکی و بهبود دهنده در نساجی بوده است. براساس گزارش Wah-le و Falkowski تنها ۴ درصد سورفاکتانت‌های کاتیونی به منظور بیوساید استفاده شده است.

در ایالات متحده آمریکا ۳۴۴ هزار تن QAC برای فروش به مشتری تولید شده است. بر اساس داده‌های حاصل از اطلاعات بازار در سال ۲۰۰۴ میزان مصرف جهانی QAC بیوساید در منسوجات معادل ۱۱۲۸ تن بوده که بیشترین میزان مصرف در بین مشتقات QAC مربوط به تری متوکسی سیلیل (3-Si-QAC) و پروپیل دی متیل کلرید آمونیوم بوده است.

در مقایسه با کل میزان مصرف QAC در تمام فرم‌ها در جهان، این مقدار مصرف، عدد کوچکی به‌شمار می‌آید. به هرصورت به نظر می‌آید که میزان مصرف QAC جهت تولید منسوجات ضد میکروبی، نسبت به نقره و تریکلوزان بیشترین میزان استفاده را به خود اختصاص داده است.

جدول ۴. کل محصولات ضد میکروبی مصرفی در منسوجات و میزان نرخ استفاده

میزان نرخ مصرف توصیه شده در منسوجات با چارک ۲۵/۷۵ درصد بر حسب mg/kg ^a	مصرف جهانی ترکیبات ضد میکروبی بر حسب تن	تولیدات جهانی ترکیبات ضد میکروبی بر حسب تن	نوع ماده	میزان مصرف جهانی ترکیبات ضد میکروبی بر حسب تن
-	۴۰-۱/۲	-	نانونقره	-
۳۳/۷۷	۹-۴۵	ادامه دارد.....	نانونقره فلزی و میکرو کامپوزیت نقره فلزی	۲۹-۱۴۰
۷۵/۷۵۳ ۳۷۶/۱۰۵۸	۲۷	۰/۳	کلرید نقره، زئولیت نقره	۰/۳
۶۴۶۱/۲۱۴۹۳	۱۸	۰/۲	نقره به فرم توده	۰/۲
۳۰۵۷/۹۸۶۰	۷۵-۲۱۰	۱۵۰۰	تریکلوزان	۱۵۰۰
۲۰۷۰/۳۹۸۴	۱۰۰	>۱۸۰۰ ^c	ZnPT	>۱۸۰۰ ^c

a: بر اساس داده‌های سازمان (NPIRS, 2012) National Pesticide Information Retrieval System

b: مقدار در محصولات حاوی QAC در سطح جهان که شامل Si-QAC نیز هست.

c: مقدار مصرف جهانی ZnPT در محصولات مختلف مانند کرم‌ها، اسپری‌ها و شامپوها (عمده ZnPT در این محصولات به کار برده می‌شود)