

# 永續化學與生活— 衣物清潔劑 (一)

劉廣定

**現**代人類壽命較以往長很多的主因之一是環境衛生有顯著改善。文明社會的人類很早就知道除去生活居所，衣物與身體的污垢、灰塵，以維持清潔。拂拭、搓揉或拍擊可能清除部分污垢和灰塵，但若欲徹底除盡，則需藉用清潔劑。本文將介紹洗滌衣物用的清潔劑。

## 中國的傳統清潔劑

最古老的清潔劑就是水。中國古代浣洗衣物人身常只用水，婦女在河邊溪旁找一較為平正的石塊，於其上以木棒捶打衣服織品，污物隨水漂流而去，稱為「擣衣」。李白的一首《子夜吳歌》詩句：「長安一片月，萬戶擣衣聲。」就是描述洗衣的情景。洗濯器物則有用「灰」，即「草木灰」（主成分為碳酸鉀），或「蜃」（貝殼燒成的灰）或「石鹼」（濕的草木灰與麵粉凝結而成塊狀物）。約在魏晉時期，已有人發現將豆類磨成粉，再加入香料和豬的胰臟碎塊混合捏成丸狀，用為洗面、手和淨身之用，稱為「澡豆」。後來又有人發現加進草木灰，清潔的效果更好。北方的人用豬胰、豬的油脂以及鹼，搗後曬乾，用來洗東西，稱作「胰子」。

另一方面，中國許多地方都有特產的皂莢樹（*Gleditsia sinensis* Lam），雌雄異株，雌樹所結之果一名皂角，去汙的能力很強，故也可用於洗滌，顆粒肥大的尤其好。約在南宋

時就有人將去汙能力特別好的肥大皂角磨成粉，製成圓團狀，稱為「肥皂團」，這可能就是現代名辭「肥皂」的來源。皂角汁加入香料與豬胰或豬脂調配，即是「香皂」，又稱「香胰」。一直到清光緒年間中國仍然由自然界產生的皂莢、豬脂等製造清潔劑。

## 外國的傳統清潔劑

外國最初也是用水和草木灰為清潔劑，唯在美索不達米亞地區還有用明礬（alum）、漂白土（fuller's earth）等的。公元二世紀左右，羅馬人則知收集人尿，俟腐臭後用以清洗油汙。又據考古學家發現的巴比倫泥板，知公元前約 2300 年，已有由水、肉桂油（cassia oil）與鹼製造肥皂的配方。公元前約 1550 年埃及紙草文書（Eber's papyrus）則有將動物脂肪或植物油與鹼共煮做成了肥皂的記載。羅馬帝國時期，與之後的波斯、阿拉伯人都知如何從鹼和油脂製造肥皂。公元 79 年維蘇威火山爆發龐貝城遭毀，遺址中即有肥皂工廠，會做肥皂的老普林尼（Pliny, The elder）也因此喪生。

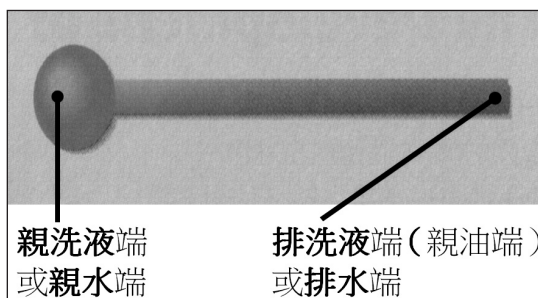
中世紀歐洲已普遍使用由天然鹼與油脂製造的肥皂。法國人路布蘭（Leblanc, 1742-1806）於 1789 發明從食鹽製作碳酸鈉，使 19 世紀歐洲和美國的肥皂工業大為發達。不但銷入中國，英、美、德國還在中國設廠生產〔註一〕。

## 界面活性劑洗滌作用的原理

清潔劑可以洗滌衣物的原理大致有二：一是利用界面活性劑將油污自衣物帶入洗液（如家用洗衣機的水）；另一是不用界面活性劑而直接以洗液為清潔劑將油污除去（如一般「乾洗」用的液態有機物）。現先介紹前者。

含界面活性劑的清潔劑以界面活性劑為去汙的主要成分，其分子結構分「親洗液端」（或「親水端」）和「排洗液端」（或「排水端」）又稱「親油端」兩部分，其示意圖如圖一。

若洗液為水時，界面活性劑之排水端為長鏈烴基或環烴基，親水端則有：（A）負離子型，（B）正離子型，（C）非離子型，及（D）兩性離子型四種。



圖一。

（A）例如脂肪酸鈉  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$ （硬脂酸鈉）

排水端 親水端

脂烷硫酸酯鈉  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$ ,  $n = 11-13$

排水端 親水端

對 - 烷基苯磺酸鈉  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ （LAS 類）

排水端 親水端

一般用的肥皂（主成分脂肪酸鈉）和合成清潔劑多屬此類。

（B）例如脂烷胺四級銨鹽  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ ,  $n = 10-16$

排水端 親水端

去汙能力較差但具除黴菌之能力，可用於洗滌嬰兒尿布和清潔家庭用物。

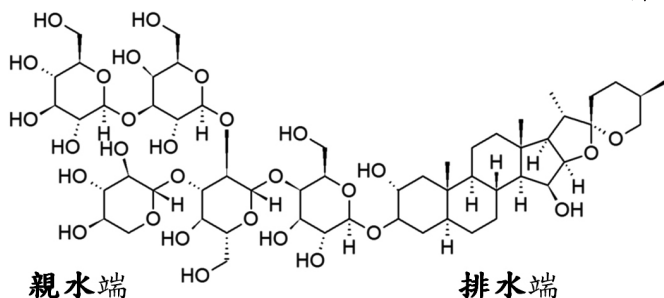
（C）例如脂烷醇之聚乙氧醚  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ,  $n = 6-13$ ,  $m = 7-13$

排水端 親水端

因係中性液體，不傷皮膚，常用於「洗碗精」及洗碗機（dishwasher）。皂莢類之主成分皂苷（Saponin）為三萜類或甾烷類化合物與多個單糖形成的化合物（亦稱配糖體，例如圖二）〔註二〕。

（D）例如甜菜鹼（betaine）之烷基衍生物  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ,  $n = 10-16$

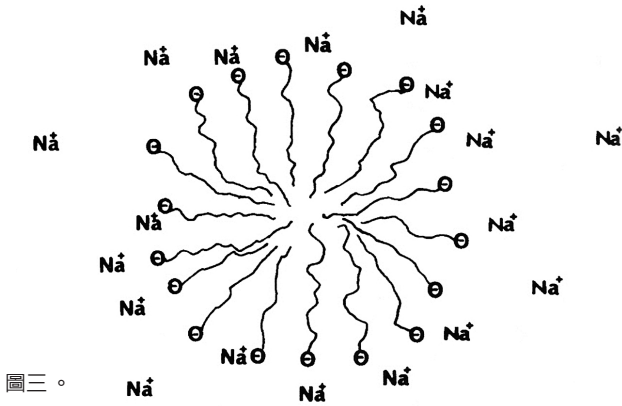
排水端 親水端



圖二。

此類界面活性劑也是中性，但在不同 pH 值情況下能呈酸性或鹼性，故有其特殊之用途。

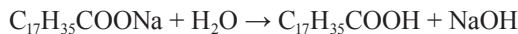
界面活性劑難溶於洗液的部分（排洗液端或親油端）到達某一濃度



圖三。

時，會因分子間凡得瓦力產生微胞 (micelle)。圖三為負離子型微胞之示意圖。

以油脂 (三酸甘油酯) 加鹼共煮所製之肥皂為例，其中硬脂酸鈉鹽或鉀鹽在水中發生水解反應，產生硬脂酸與氫氧化鈉：



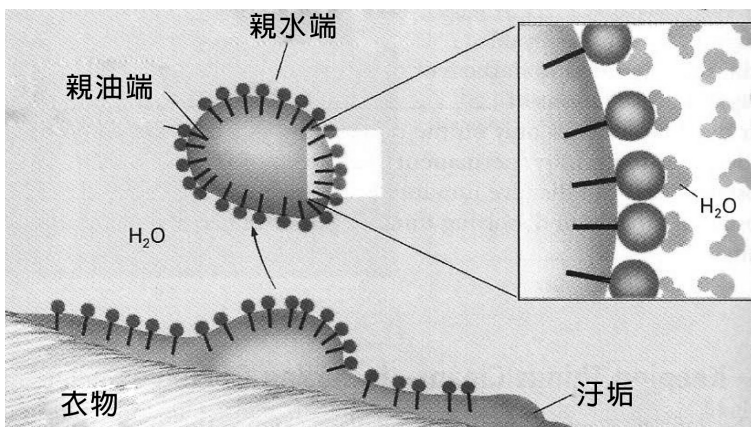
硬脂酸也是一種界面活性劑，水的表面張力因硬脂酸等而降低，較易滲入衣物中，使衣物上的污垢，因乃排水性 (親油性)，故易包在界面活性劑形成的微胞中而脫離。圖四為含界面活性劑的清潔劑除垢作用之示意圖。

### 界面活性劑類清潔劑中的輔助劑

為增進衣物清潔劑之洗滌效果，必須添加一些輔助劑，主要的有以下幾種：

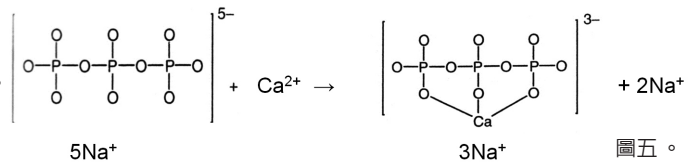
#### (一) 增強劑 (builder)

水中若有鈣、鎂、亞鐵離子 (稱為硬水)



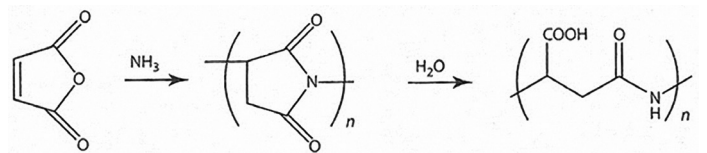
圖四。

則會與負離子型界面活性劑如肥皂，發生反應生成不溶於水的硬脂酸鹽，漂浮在水面上形成皂垢，且使一部分肥皂喪失去汙的效果。以往多在肥皂及洗衣粉中加入三聚磷酸鈉除去鈣、鎂、亞鐵離子，使水「軟化」，增加界面活性劑之效果。反應式如圖五。



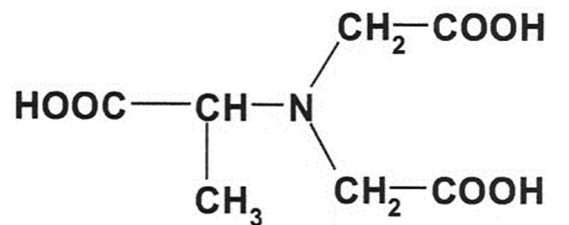
圖五。

但磷酸鹽隨廢水排放將使河川湖泊中藻類過度繁殖，破壞生態平衡，降低水中溶氧量，故已限制使用，而以矽酸鈉、矽酸鋁鈉類人造沸石 (zeolite)、聚丙烯酸等代之。由於這些增強劑不能被微生物分解，也須研發代用品以改進。1990 年代發明由順 - 丁烯二酸酐與氨製成的「聚天冬胺酸」(圖六) 即是一種能被微生物分解的增強劑 [註三]。



圖六。

近年來在有增強劑作用，又具生物分解性的螯合劑方面有許多新發展，例如商品名 Trilon M 的甲基甘胺酸 - N, N- 二乙酸 (圖七) 之三鈉鹽 [註四]。



圖七。

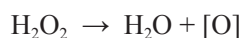
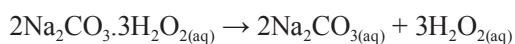
#### (二) 填料 (filler)

為使粉末清潔劑成型，需要加入填料，

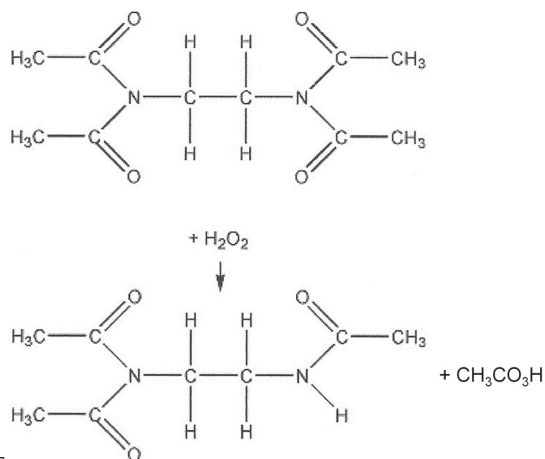
常用硫酸鈉。硫酸鈉是烷基苯磺酸鈉生產過程中的廢棄物，也是副產物，雖然可以使洗衣液中的離子強度增加而稍降低表面活性劑的微粒濃度，但對洗滌效果影響不大。液態清潔劑不需要用。

### (三) 漂白劑 (bleach)

洗衣粉中加入適量過氧酸鹽，如過氧碳酸鈉 ( $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ) 在熱水中釋出過氧化氫再分解而得初生態氧，具有漂白、消毒的作用。



若加入 N,N'-四乙醯伸乙二胺 (TAED, 圖八)，能與過氧化氫迅速形成過氧乙酸，促進初生態氧之形成。但在 40°C 以下的效果仍較差。

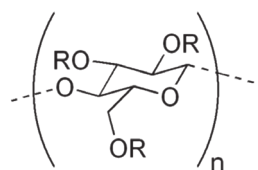


圖八。

另可利用空氣中的氧氣經電弧製成臭氧，直接通入洗衣機以漂白及消毒之 OTEX 裝備，2004 年由英國 JLA 公司完成，已有數以千計的醫院和旅館採用。

### (四) 懸浮劑 (suspension agents)

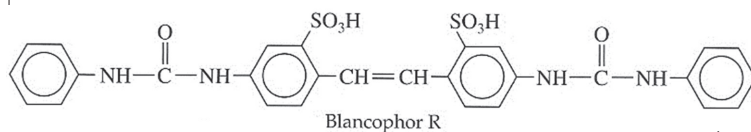
使汙物懸浮水中而不再沉積附於衣物表面。例如加入約 1% 羧甲基纖維素 (Carboxymethyl cellulose, 簡稱 CMC, 圖九)，即有很好的抗再沉積作用。



圖九。

### (五) 光亮劑 (brighteners)

一般為苯之衍生物，附著織品上，吸收紫外線 (約 340-370 nm) 後發射藍色 (約 420-470 nm) 螢光，使織品看起來較為光鮮白淨。例如圖十。



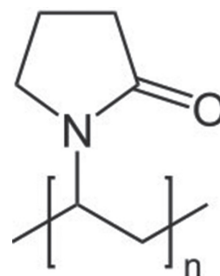
圖十。

### (六) 柔軟劑 (softener)

上文已介紹過正離子型界面活性劑，一般少用於去汙。但若四級銨鹽含兩個長鏈 (12-18 個碳) 脂烷基，如 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>，則銨基部分吸附於織品上形成一層薄膜，長鏈脂烷基部分有潤滑的作用，使織品較為柔軟。

### (七) 防轉色劑 (dye transfer inhibitor)

洗滌時某衣物上的少許染料總有可能溶於水中，也有可能附著於其他衣物上，發生了轉色現象而影響到衣物的色澤。因此須以防轉色劑防止「轉色」。常用的防轉色劑如聚乙烯吡咯烷酮 (圖十一, Polyvinylpyrrolidone, 簡稱 PVP)，是水溶性聚合物，許多有機染料易溶於其中，故在清潔劑中添加 PVP 會有很好的防轉色效果。然而，染料會造成水汙染。另外發展的一種防轉色的方法是迅速將溶於水中之有機染料分解成無害之分子。前在〈可再生性原料之利用〉(本刊 43 卷 10 期 794-797 頁) 拙文中介紹的鐵離子與四胺大環配位基形成之某錯合物，即具此功能。



圖十一。

### (八) 其他

清潔劑中的輔助劑還有多種，如添加酵素 (enzymes) 以助分解含蛋白質的汙物，添加殺菌劑以除黴菌，及添加一些香料等。茲不贅述。

## 衣物清洗與永續發展

以水為洗液清洗油污，常稱為「濕洗」(wet cleaning)。若不利用界面活性劑，就如前述我國古代之「擣衣」一般，需要消耗大量的水，對「永續發展」而言，是不宜之舉，因為「水資源」是不可浪費的。所以節省用水與增加清洗效果乃兩個重要的研發方向。改進洗衣機的設計可以顯著減少用水量一半到三分之二。臺大環工所駱尚廉教授曾於兩年前本刊 42 卷 3 期 172-173 頁的文章裡說：

台灣逐漸面臨水資源匱乏之困境，因此省水也極為重要。一般家用 14 公斤的洗衣機，每次用水量約為 260 公升，但同樣大小的環保洗衣機用水量僅需 130 公升，因此可以節省約一半的洗衣用水。若以全台灣地區 793 萬戶的洗衣機及三天使用一次計算，每年可省水 1 億 2542 萬公噸，同時每年可省 2 億 7000 萬度電，但目前環保洗衣機的市場占有率也不到一成！

可見很多國民欠缺對永續發展正確的認識，亟需從各級教育以匡正。

近年來，改善洗滌方法和清潔劑都有許多進展。例如 2010 年底《時代》雜誌選出 50 種「最佳發明」(best invention) 中就有一件是用很少水洗滌的洗衣機。2008 年，英國里茲大學 (University of Leeds) 設計學院 (School of Design) 技術織品中心 (Centre for Technical Textiles) 的織品化學教授 Stephen Burkinshaw 研發出一種極省水的洗衣方法。以約 300 毫升加了清潔劑的熱水及 20 公斤左右特製的聚醯胺小粒在特別設計的洗衣機中，洗衣機先將水加熱，而被熱水和清潔劑除去衣物上的污垢與灰塵，吸著在聚醯胺小粒上，與衣物分開，完成清洗。因洗淨的衣物幾乎不濕，所以不需要烘乾，而可節省電力。聚醯胺小粒可回收再用約一百次〔註五〕。據此原理製作之洗衣機，已

於 2010 年上市。

改良清潔劑，就永續化學的觀點而言，除增進洗滌效率與節能，節水外，研發之原則要點為：

- 減少汙染環境
- 減少傷害織品
- 減用或不用非必需之添加物
- 發展合乎永續化學原則之新製程
- 盡可能使用生物分解性物質
- 盡可能由可再生性原料製造，但須不妨礙糧食生產
- 盡可能考慮利用廢棄物，例如將回收的食用油純化後製造肥皂。

……

據今年 1 月 25 日美國化學會《化學與工程新聞》週刊報導：美國有一「環保工作群」(簡稱 EWG) 2012 年 9 月發表了〈健康的清潔指引〉(Guide to Healthy Cleaning, <http://www.ewg.org/guides/cleaners>)，顯示清潔劑對使用者是否健康應予重視。

有關不用界面活性劑，及不用水為洗液的清潔方法和清潔劑，將於以後介紹。☺

註一：民國成立後浙江人方液仙 (1893-1940) 才開始試製西式「肥皂」，1930 年代生產的「箭刀牌」肥皂，品質媲美洋貨。

註二：此式為皂苷 digitonin 之結構式，中國產的皂莢中不含此物。

註三：聚天冬胺酸鈉乃生物分解性丟棄式尿布的吸濕成分，參閱本刊 43 卷 12 期 950-955 頁拙文。

註四：Chemical & Engineering News, Vol. 89, No. 4, pp. 12-17 (2011)。

註五：參考 <http://phys.org/news136555635.html#jCp>。

劉廣定

台灣大學化學系名譽教授