

清潔劑

方金祥

國立高雄師範學院化學系

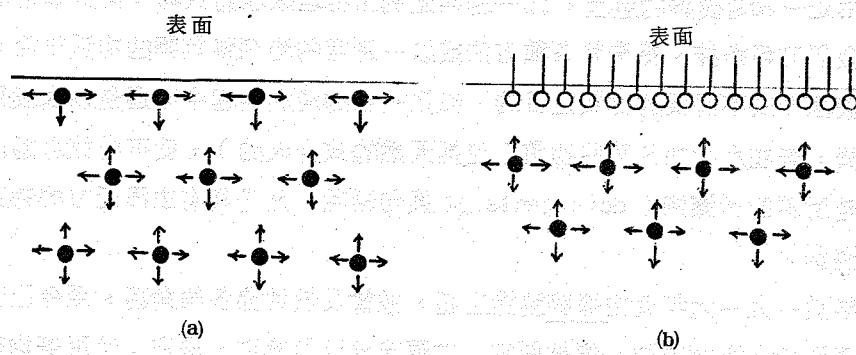
清潔作用是一相當複雜的過程，此一過程是利用物理原理將衣物、器具等之油污、塵埃除去。雖然我們可藉塗抹、擦洗等各種方法或以一適當的溶劑將骯髒的物質去除，以達到從固態物質的表面除去不需要的物質之目的，但在一般的清洗過程中，還是以水最為常用、最普遍和最經濟，若在水中加入某些物質（包括天然的或合成的），就可增強水的清潔效果，這些物質就是所謂的清潔劑（detergents）；換句話說，凡是具有去污能力的物質便可稱為清潔劑或洗滌劑。

清潔劑早於一九一六年就由德國製造生產，並曾及於世界各個角落，至今已使用了好幾十年，由於清潔劑之洗淨力強，價格便宜，供應充分以及攜帶、搬運、使用等均很方便，它的用途非常廣泛，因此早期使用之肥皂（*soap*）如硬脂酸鈉（ $C_{17}H_{35}COO^-Na^+$ ）和軟脂酸鈉（ $C_{15}H_{31}COO^-Na^+$ ）等漸被合成清潔劑所取代。清潔劑一般供作傢俱洗滌，門窗去污，洗滌蔬菜、水果、碗盤以及洗衣、洗車、洗地板等用，常用的清潔劑有ABS, LAS及AS等數種。

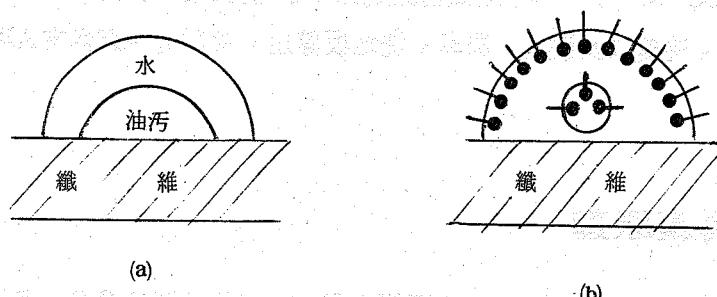
清潔劑之清潔原理

如以水作為清洗溶劑時，因水之表面張力為 72 達因/平方公分，且可能由於水表面之作用力不均衡而導致表面張力之增加如圖一(a, b)所示，在內部之水分子可與其他方向之水分子作用，表面之水分子處於氣液界面間，其分子間之作用力較小，結果使表面之水分子很強的被拉向液相中，而增加水的表面張力。而此表面張力可藉加入表面活化分子（或界面活性劑）而使水或液體之表面張力大幅度降低，並顯示出滲透、濕潤、吸附、乳化、分散及清潔功能如圖二(a, b)。一良好的界面活性劑為其末端具有極性團之長鏈有機化合物，當界面活性劑溶於水中，則其極性端（親水性）與水分子起溶合作用而形成溶液，同時界面活性劑的非極性端（親脂性）被水分子排斥，因此促使水之表面張力降低，如加入 0.2% 之界面活性劑約可使水之表面張力由 72 達因/平方公分降到 30 達因/平方公分。

當水與油質之棉花纖維接觸，則形成水及油滴之兩層界面，此時若加入界面活性劑，則親脂性之一端溶於油層留下親水性之一端伸入水層。因許多纖維帶有極性團（如棉花纖維之一 $-OH$ ，耐倫纖維之一 $-NH$ 及 $-CO$ ），且由於陰電性酸根之存在，每一油滴皆被離子性環境所包圍，在同電荷間之相斥作用下，使油滴不能聚集而離開纖維表面，生成穩定乳液，促使水分子分散及潤濕纖維的作用，以達清潔效果，清潔劑的洗滌作用乃此表面作用和乳化作用的混合效應。



圖一 a. 純液體之表面張力
b. 加入界面活性劑後改變表面張力



圖二 a. 水與纖維上之油污接觸
b. 界面活性劑在油污與水之間之作用

清潔劑之成分與種類

一般清潔劑之主要成分包括下列四種：一為起泡、潤濕、降低表面張力之洗淨成分，即界面活性劑，這部分又分為陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、兩性界面活性劑和非離子界面活性劑等四種，在一般的清潔劑中約佔 10%~30%。二為改善性能之成分，如磷酸

鹽、碳酸鹽、矽酸鹽及 EDTA 等輔助劑，通常在清潔劑中約佔 35 ~ 50 %，以增強其清潔效果。三為有機溶劑，如乙醇、丙烯及甘油等；四為其他添加物，如漂白劑、螢光劑、污染防治劑（Carboxymethyl-Cellulose, CMC），香料及着色劑等。一些典型的合成清潔劑之型態如表一所列：

表一 典型的清潔劑

陰離子型 Anionic	烷基磺酸鹽 (Alkylsulfonates) 烷基硫酸鹽 (Alkylsulfates)	$\text{RCH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ $\text{RCH}_2\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$
陽離子型 Cationic	四烷基銨鹽 (Tetraalkylammonium)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4^+\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
非離子型 Nonionic	酯類 (Esters) 醚類 (Ethers)	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_{18}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OC}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$

目前最常用之清潔劑以陰離子型之界面活性劑最多，一般可分為下列數種：一為 ABS (Alkyl Benzene Sulfonate)，二為 LAS (Linear Alkyl Sulfonate)，三為 AS (Alkyl Sulfate)，四為 AES (Alkyl Ether Sulfonate)，五為 AOS (Alpha Olefin Sulfate)，六為 PAE (Polyoxyethylene Alkyl Ester)，七為 PFAE (Polyoxyethylene Fatty Acid Ester)，八為 SAS (Sodium Alkane Sulfonate)。其中以 ABS, LAS 和 AS 等三種最為常用。

清潔劑之毒性與其安全性

自從清潔劑問世以來，由於使用量日益增多，使用範圍廣泛，這些化學合成品幾乎天天都與人們接觸，它是否會影響人體健康，使用後污水排放是否會引起周圍生態環境及地下水源之變化與污染，已成為人們極關心的問題；因此我們對所使用之清潔劑之毒性與其安全性須先有所了解。清潔劑的毒性可分為慢性毒性及急性毒性兩種，其中急性毒性之試驗是以鼠、兔、狗、猴子等動物為實驗對象。其毒性是以動物半數死亡之投與量，即半致死劑量 LD_{50} (Lethal Dose 50%) 來表示，常用清潔劑之毒性如表二所列：

表二 常用清潔劑之毒性與致死量

動 物	LD_{50} (mg / kg)							
	ABS	LAS	AOS	PAE	AS	AES	PFAE	肥 皂
小 白 鼠	1400~4600	2800~4600	2000~3000	1000~7000	—	—	—	—
老 鼠	520~2800	650~3200	2700~4000	2000~2500	1000~4000	1820~2820	53000~64000	7000~20000

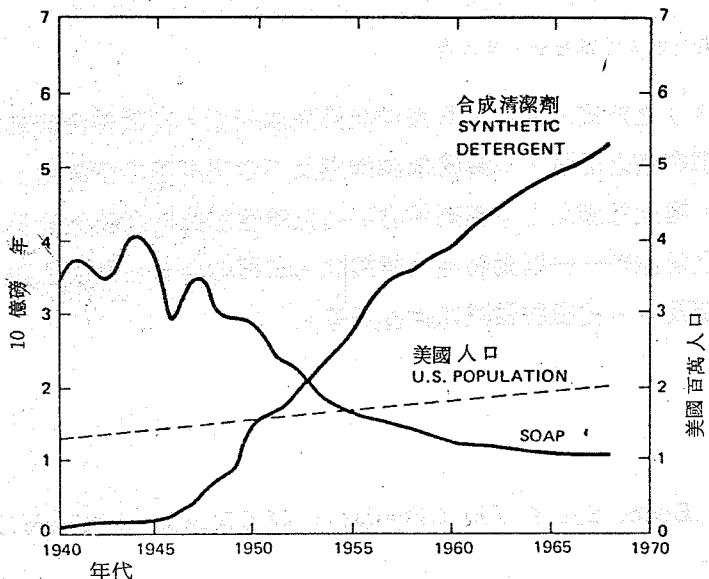
表二中指出 ABS 對小白鼠之毒性為每 1 公斤重之小白鼠只需飼以 1400 ~ 4600 mg 之清潔劑，即可置半數小白鼠於死地，然而小白鼠之體重通常為 20 ~ 200 公克左右，很少有超過一公斤者，因此如以 20 ~ 200 公克之體重為標準來計算其毒性時，則只需飼以 28 ~ 184 或 140 ~ 920 mg，即可能置小白鼠於死地。又從表二知硬性清潔劑 ABS 之毒性最高，軟性清潔劑 LAS 次之，肥皂及其他之合成清潔劑之毒性較低。

清潔劑對人體健康之影響

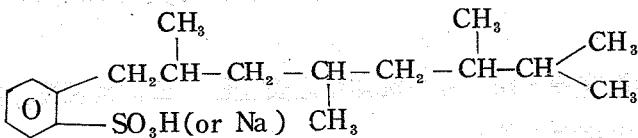
清潔劑（包括洗衣粉、洗滌劑…等）都含有界面活性劑，這些去除油脂及污垢的化學物質，對人體健康都有損害。其中家庭主婦因經常使用、接觸，受到傷害之情形更為普遍，使得家庭婦女一雙細緻的玉手變得粗糙、乾燥並產生皮膚過敏、發汗機能亢進，皮膚表皮保水性低下及皮膚脫脂等現象。根據國外 Kirk 氏之研究報告指出，用清潔劑洗手一分鐘，皮膚之脫脂率為百分之一七八・四；洗碗十五分鐘為百分之二一二，其脫脂率之高相當於肥皂的四倍以上，該比率相當驚人，難怪許多家庭主婦每當洗完衣服或其他傢俱、器皿時，常感覺到手指乾燥而無潤滑感了。據 Polano 氏之研究報告指出 ABS, LAS, AS 及 AES 等清潔劑經長時間使用後，手指角質中之可溶性氨基酸（Amino acid）有流出的跡象，這些氨基酸在手指角質內有維持其保水性的功能。另據 Suskind 氏之研究報告指出家庭主婦如果每天使用 0.5% 之鹼性清潔劑，一天兩次，每次三十分鐘，就會造成手指皮膚呈紅斑、小水庖、濕潤、落皮、龜裂、結繭等現象；若以清潔劑清洗衣物，沒有清洗乾淨，經曬乾後尚有微量清潔劑殘留在衣服上，會刺激皮膚發癢。因此家庭主婦在作家事時最好戴雙手套以減少手指受到清潔劑之傷害。

清潔劑之污染問題

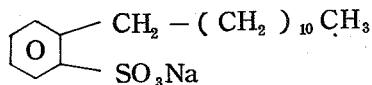
自從德國於一九三三年製造出第一個商業用之合成清潔劑（Syndet）以來，清潔劑的用量不斷的增加，單以美國為例，清潔劑用量驟增而肥皂用量遞減如圖三所示。當清潔劑使用後隨著廢水的排放，而自然排入水系中，慢慢就被發現清潔劑殘留在自然環境裏，其泡沫排放到水溝；看起來不雅，使人感到不愉快，也對水中生物之生長造成嚴重的影響，此一泡沫都是由於清潔劑中的界面活性劑所產生的，如早期使用之清潔劑烷基苯磺酸鈉 A B S，為一具有支鏈的碳氫化合物（又稱硬性清潔劑），其構造如下：



圖三 清潔劑和肥皂的銷售史



此一硬性清潔劑依生態學的觀點而言，有一嚴重的缺點，不像肥皂可以很快地被水中的細菌分解，其生物分解性低，當其排放三～五日後，祇能被細菌分解百分之十五左右，由於難被分解，排放後在水的下游便聚集大量泡沫，而使水發生缺氧現象，使水中魚、貝…等動物無法生存，水中植物也會逐漸減少。幸虧化學家已能改進A B S之支鏈結構成為一種能被需氧細菌分解之直鏈烷基磺酸鈉L A S（又稱軟性清潔劑），其構造如下：



由於L A S之生物分解性高，排放三～五日後可以被細菌分解到百分之八十五左右，故污染性較低。目前雖然已將A B S改為L A S而解決了泡沫問題，但商用清潔劑產品中的其他組成也能造成嚴重的污染，在若干牌子中之清潔劑中除了界面活性劑外，還加入約35～50%之輔助劑，其主要作用為包圍與阻止可妨礙界面活性劑的水中金屬離子；如硬水中之鈣、鎂等離子，另一作用是提高水之鹼度以維持適當的pH範圍。最常用的輔助劑是當作安定劑的磷酸鹽中之三聚磷酸鈉($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)。此一磷酸鹽在污水處理過程中並未被去除掉，三聚磷酸離子($\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$)在水中慢慢水解成完全無毒的正磷酸鹽，其反應為： $\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ，三聚磷酸鹽和其水解後之生成物都含有磷，皆具藻類生長之營養劑，可刺激河川、湖泊中之藻類大量繁殖，不但影響水中其他生物的生長，也可導致

生化需氧量 (BOD) 之升高，使魚、貝類缺氧致病或死亡，為改善清潔劑之污染問題，最佳解決途徑為控制磷酸鹽之用量，以製成低磷酸鹽及不含磷酸鹽之清潔劑，即以碳酸鹽或矽酸鹽來取代磷酸鹽，唯此等產品之清潔劑效力不高且鹼性相對提高較不適用於家庭用；另一方法為使用無公害之清潔劑——以動物性油脂製成，去污力強，且易被生物分解，如牛脂醇碳酸鹽，醚醇碳酸鹽及 α -硫脂肪酸羥基脂鹽類等。

參考資料

1. J. Chem. Educ. Staff. *The Chemistry of Cleaning*. J. Chem. Educ., 56, 610 (1979).
2. B.T.H. Bureau of Tokyo Hygiene Science, May, (1973), *Report of detergent Research*.
3. 蘇國雄、許美芳、方靜文等，論家庭用洗潔劑之安全性。公害與環境 第一卷第二期，92-103 頁，七十年十二月。
4. 陳逸南，無公害清潔劑，化工技術第三卷第三期 (1978)。
5. 方金祥，清潔劑的化學與清潔劑的污染。師院化學第七期，13-15 頁。
6. 宋鴻樟，環境衛生化學 (六十六年版)，第 137-145 頁。