

第 1 章 洗涤剂基础

1.1 洗涤剂定义及组成

根据国际表面活性剂会议 (C. I. D.) 用语, 所谓洗涤剂, 是指以去污为目的而设计配合的制品, 由必须的活性成分 (活性组分) 和辅助成分 (辅助组分) 构成。作为活性组分的是表面活性剂, 作为辅助组分的有助剂、抗沉淀剂、酶、填充剂等, 其作用是增强和提高洗涤剂的各种效能。

1.1.1 表面活性剂

作为洗涤剂必要的活性组分的表面活性剂是这样一类物质, 当它的加入量很小时, 就能使溶剂的表面张力或液-液界面张力大大降低, 改变体系的界面状态; 当它达到一定浓度时, 在溶液中缔合成胶团。因而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡、加溶、洗涤等作用, 以达到实际应用的要求。

表面活性剂的种类很多, 作用不同, 应用的方面和范围不同, 但它们的分子结构有一个共同特点, 即: 表面活性剂分子都是双亲化合物。其化合物分子中至少有一个基团明显地对显著极性表面具有亲和性, 大多数情况下能保证在水中的溶解性; 另一个基团对水没有亲和力, 而具有亲油性质。前一个集团称为亲水基, 而后一个集团称为亲油基。表面活性剂分子中同时含有一个或一个以上的亲水基团, 和一个或一个以上的亲油基团, 形成不对称结构。普通的表面活性剂其亲水基是极性基团如羧酸基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、铵盐、季铵盐、氧乙烯等, 亲油基团是非极性的碳氢链。

表面活性剂在性质上及使用上的差异与它的亲水基和亲油基的种类直接相关, 其中亲水基的种类和结构上的改变又远较亲油基的改变对表面活性剂的性质影响要大的多。因此, 通常表面活性剂的分类以

其亲水基的离子性来划分。表面活性剂溶于水时，凡能离解成离子的叫做离子型表面活性剂，凡不能离解成离子的叫做非离子表面活性剂。离子型表面活性剂，按其在水中生成的表面活性离子种类，又可分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂。

对一些特殊的表面活性剂，如氟、硅表面活性剂，则根据其亲油基或其特殊结构来分类命名。图 1.1 为按离子性分类的示意图，图 1.2 则是一些通用的表面活性剂。

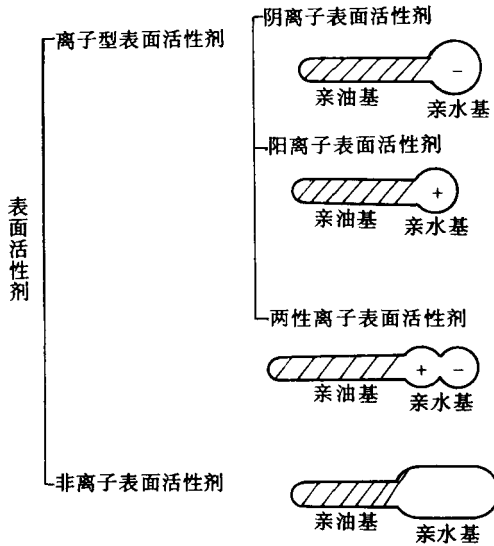


图 1.1 表面活性剂按离子性分类

表面活性剂品种繁多，商品牌号已达 16000 多个，产量达 900 万 t，其用途非常广泛，涉及到工农业生产及人民生活的各个领域，有“工业味精”的美称。其中在洗涤剂中使用的表面活性剂主要有以下品种。

(1) 烷基苯磺酸钠 (LAS, ABS) $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 烷基苯磺酸钠是当今世界各地生产洗涤剂用量最多的表面活性剂。市场上各种品牌的洗衣粉几乎都是用它作主要成分而配制的，其产量占表面活性剂总产量的近三分之一。1995 年全世界烷基苯磺酸钠产量达 280 万 t。在生

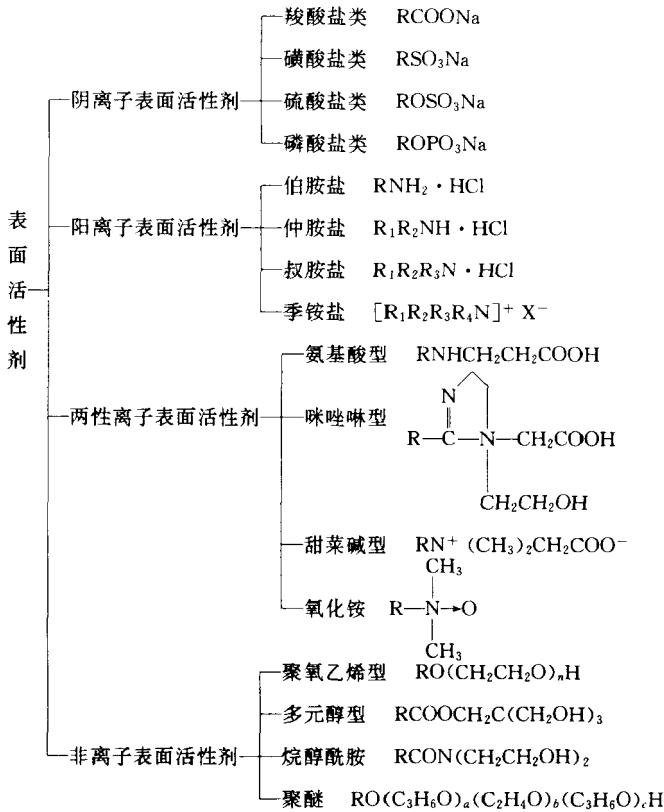


图 1.2 常用表面活性剂

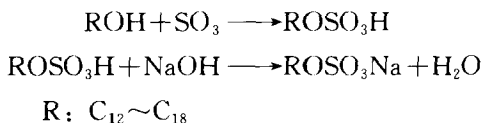
产家用洗涤剂产品所用的表面活性剂中，烷基苯磺酸钠在日本占 37%，在美国占 33%，在西欧占 37%。

60 年代以前用于洗涤剂的烷基苯磺酸钠来自四聚丙烯苯，为支链的烷基苯磺酸钠，称为硬性烷基苯磺酸钠（ABS）。由于它的生物降解性差，当前世界普遍采用的是直链 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{13}$ 烷的线性烷基苯磺酸钠（LAS），称为软性烷基苯磺酸钠。其生物降解性显著好于支链产品。

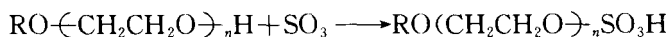
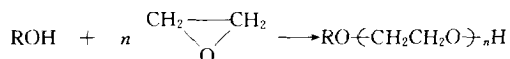
(2) 烷基硫酸盐（AS） ROSO_3Na ，19 世纪 30 年代初期，德国实现了 AS 的工业化，并作为合成洗涤剂的活性物使用至今。烷基硫酸

钠又称脂肪醇硫酸钠，也是商品洗涤剂的主要成分之一，更是阴离子表面活性剂的一个重要品种。它的分散力、乳化力和去污力都很好，可用作重垢织物洗涤剂、轻垢液体洗涤剂，用于洗涤毛、丝织物，也可配制餐具洗涤剂、香波、地毯清洗剂、牙膏等。

烷基硫酸钠通常由脂肪醇以三氧化硫、发烟硫酸或氯磺酸为硫酸化试剂硫酸化后，再经中和而制得。

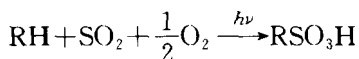


(3) 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐 (AES) $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{SO}_3\text{Na}$, AS 的缺点之一是溶解度小，不充分稀释则得不到透明液体。因此，在高级醇加成上环氧乙烷而得到烷基聚氧乙烯醚，然后再进行硫酸化，经中和得到 AES。



AES 易溶解于水，在较高浓度下也显示低浊点。而且去污力及发泡性都好。被广泛用作香波、浴液、餐具洗涤剂 etc 液洗配方，当它与 LAS 复配时，有去污增效效果。

(4) 仲烷基磺酸钠 SAS RSO_3Na ，仲烷基磺酸钠是以平均碳数为 C_{15} 的烷烃，经磺氧化工艺制得的产品。



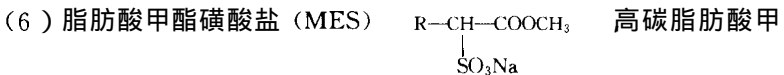
链烷基磺酸钠是很早就已发展的阴离子表面活性剂，早在第二次世界大战期间，德国曾大量生产，用作洗涤剂的主要成分及纺织印染工业等方面。

烷基磺酸盐是重要的阴离子表面活性剂，具有良好的润湿性，去污力强，泡沫适中，溶解性好，皮肤刺激小，生物降解性优良。同时

与其他表面活性剂的配伍性好，可广泛用作配制各种液体洗涤剂，也可用于配制洗衣粉等洗涤用品。

(5) α -烯基磺酸盐 (AOS) 烯基磺酸盐是近 20 年来广为开发的阴离子型表面活性剂。它的去污性能好，可完全生物降解，耐硬水性好，皮肤刺激性小，原料供应充足，因此，受到洗涤剂行业的普遍重视，AOS 的世界产量 1986 年共计 3.8 万 t，1995 年的消费量即增至 7.8 万 t。AOS 可广泛用于各类液体、粉状洗涤剂配方，尤其适宜于重垢洗涤剂的配制。

AOS 为 α -烯烃经三氧化硫磺化后制得的产品，为烯基磺酸盐、羟基磺酸盐、多磺酸盐等组成的混合物。



酯磺酸盐是利用天然油脂制得的一种磺酸盐表面活性剂，它用途广泛，性能优良，具有良好的钙皂分散能力和较好的去污力，生物降解性好，毒性低。可以用作肥皂粉、块状皂、液体洗涤剂等的配制。在配方中加入 MES 特别适宜于低温及在高硬度水中的洗涤。

(7) 脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO) $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 脂肪醇聚氧乙烯醚是非离子表面活性剂系列产品中最典型的代表。它是以高碳醇与环氧乙烷进行聚氧乙烯化反应制得的产品，它与 LAS 一样是当今合成洗涤剂的最主要活性物之一。在美国、欧洲、日本等发达地区，AEO 的消费量都在 20 万 t 以上。为满足我国合成洗涤剂工业及其他工业的需要，我国在“八·五”及“九·五”期间，大力建设 AEO 生产线，到“九·五”末，生产能力可达到 45 万 t。

(8) 烷基酚聚氧乙烯醚 (APE) $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 烷基酚聚氧乙烯醚也是洗涤剂中常用的非离子表面活性剂。它是由烷基酚与环氧乙烷加成聚合而得。常用的烷基酚有辛烷基酚、壬烷基酚等。环氧乙烷的加成数为 9~10mol 的产品是洗涤剂中最常用的。目前 APE 全世界的消费量在 50 万 t 以上。主要是用于各类液状、粉状洗涤剂配方，但由于生物降解性的原因，有些国家和地区已开始限制 APE 的用量。

(9) 脂肪酸烷醇酰胺 (Ninol) $RCON(CH_2CH_2OH)_2$, 烷醇酰胺是一类特殊的非离子表面活性剂。是洗涤剂常用的活性组分之一, 与其他表面活性剂复配, 可以提高产品的去污力, 增加泡沫稳定性和粘度。因此可用于配制香波、餐具洗涤剂液体洗涤剂。

(10) 烷基糖苷 (APG) APG 是国际上 90 年代开发出的一种新型表面活性剂, 由于具有高表面活性, 泡沫丰富, 去污和配伍性好, 而且无毒, 无刺激, 生物降解迅速且彻底, 受到了各国的普遍重视, 目前 APG 的生产能力已达到 10 万。被认为是继醇系表面活性剂之后, 最有希望的一代新的洗涤用表面活性剂。

是由天然的脂肪醇及天然碳水化合物制得, 无论在生态、毒理等方面, 还是在皮肤病学方面都是安全的, 因此, APG 又称“绿色”产品。在洗涤剂行业, APG 可广泛用于配制洗衣粉、餐具洗涤剂、香波及浴液、硬表面清洗剂、液体洗涤剂等。

1.1.2 助剂

合成洗涤剂中除表面活性剂外还要有各种助剂, 才能发挥良好的洗涤能力。助剂本身有的有去污能力, 但很多本身没有去污能力, 但加入洗涤剂后, 可使洗涤剂的性能得到明显的改善, 或可使表面活性剂的配合量降低, 因此, 可以称为洗涤强化剂或去污增强剂, 是洗涤剂中必不可少的重要组分。

一般认为, 助剂有如下几种功能: ① 对金属离子有螯合作用或有离子交换作用以使硬水软化; ② 起碱性缓冲作用, 使洗涤液维持一定的碱性, 保证去污效果; 具有润湿、乳化、悬浮、分散等作用, 在洗涤过程中, 使污垢能在溶液中悬浮而分散, 能防止污垢向衣物再附着的抗再沉积作用, 使衣物显得更加洁白。

洗涤剂助剂可分为无机助剂和有机助剂两大类, 其主要品种简述如下。

(1) 三聚磷酸钠 (STPP) 三聚磷酸钠又称五钠, 是洗涤剂中用量最大的无机助剂。它与 LAS 复配可发挥协同效应, 大大提高 LAS 的洗涤性能, 因此可认为两者是“黄金搭档”。

三聚磷酸钠在洗涤剂中作用很多, 如对金属离子有螯合作用, 软

化硬水；与肥皂或表面活性剂的协同效应；对油脂有乳化去污性能；对无机固体粒子有胶溶作用；对洗涤液提供碱性缓冲作用；使粉状洗涤剂产品具有良好的流动性，不吸潮，不结块等。

除五钠外 焦磷酸钠、焦磷酸钾、三偏磷酸钠、六偏磷酸钠、磷酸三钠等磷酸盐都是洗涤剂中重要而且常用的助剂，其作用也大体相同。

近年来，由于水域污染，造成藻类大量繁殖，因此磷的用量受到限制，许多地区已在逐步寻求磷的代用品，但目前为止，尚未找到从价格、性能等方面可以完全取代磷酸盐的洗涤剂助剂。

(2) 碳酸盐 碳酸盐在洗涤剂行业中应用的有碳酸钠、碳酸氢钠、倍半碳酸钠和碳酸钾等。在浓缩洗衣粉中，碳酸钠是最重要的助剂之一。

(3) 硅酸盐 合成洗涤剂工业中应用最多的硅酸盐是偏硅酸钠和水玻璃。它的作用是：缓冲作用，即维持一定的碱度；保护作用，可以使纤维织物强度不受损伤；软化硬水作用；抗腐蚀作用，防止配方制品对金属、餐具、洗衣机或其他硬表面的腐蚀作用；具有良好的悬浮力、乳化力、润湿力和泡沫稳定作用；使粉状洗涤剂松散，易流动，防结块。

硅酸盐和碳酸盐配伍，是无磷洗涤剂的主要助剂。

(4) 4A分子筛 4A 分子筛是由人工合成的沸石，由于钠离子与铝硅酸离子结合比较松弛，可与钙离子、镁离子交换，因此可以软化硬水。4A 沸石与羧酸盐等复配，是重要的无磷洗涤剂助剂，有很大发展前途。

(5) 过硼酸钠或过碳酸钠 过硼酸钠或过碳酸钠都是含氯漂白剂，加在洗涤剂配方中使洗涤剂有漂白作用。如可制成彩漂洗衣粉等。过硼酸钠在欧洲和美洲各地区应用于洗衣粉中，应用量很大，起漂白、消毒和去污作用。但它的漂白作用只有在高温下（70~80℃）才完全起作用，低温时需加入活化剂才可使用。

(6) 荧光增白剂 白色物体，如纺织品或纸张等，为了获得更加令人满意的白度，或者某些浅色印染织物需要增加鲜艳度时，通常加入一些能发射出荧光的化合物来达到目的，这种能发射出荧光的化合

物被称为荧光增白剂。

洗涤剂中所用的荧光增白剂的结构大致有以下几种：① 二苯乙烯类荧光增白剂； 香豆素类荧光增白剂； 萘酰亚胺类荧光增白剂； 芳唑类荧光增白剂； 吡唑类荧光增白剂等。

(7) 络合剂 络合剂可以和硬水中的钙、镁离子等螯合，形成溶解性的络合物而被消除。有干扰的重金属离子也可使用多价螯合剂使之变成无害。因此，通过选择合适的、有效的多价螯合剂，可使重金属离子钝化。消除这些金属离子对表面活性剂、过氧化物漂白剂、荧光增白剂等的不良影响，提高洗涤剂的去污性能。

洗涤剂中常用的络合剂除磷酸盐外，还有乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、次氨基三乙酸(NTA)、柠檬酸钠等。

(8) 水溶助长剂 水溶助长剂是在轻垢和重垢洗涤剂配方中起到增溶、粘度改性、降低浊点和作为偶合剂等作用。也具有在喷雾干燥前降低料浆的粘度，防止成品粉结块，增加粉体的流动性等作用。

所用的助剂有对甲苯磺酸钠、二甲苯磺酸钠、尿素等。

(9) 抗污垢再沉积剂 洗涤过程的主要作用是从织物上将污垢全部除去。只有当除去的污垢完全分散在洗涤液中，并不再沉积到织物上时，才能获得最佳洗涤效果，所以洗涤剂配方中一般要添加抗污垢再沉积剂。抗污垢再沉积剂的作用主要由于它们对污垢的亲合力较强，把污垢粒子包围起来，使之分散于水中，防止污垢与纤维吸附。一般最常用的抗污垢再沉积剂为羧甲基纤维素钠，此外还有聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等。

(10) 溶剂 在洗涤剂中，甚至在粉状洗涤剂中，现在还使用许多溶剂。如果污垢是脂肪性或油溶性的，溶剂则有助于将污垢从被洗物上清除。洗涤剂中常用的溶剂有：乙醇、异丙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚、松油、四氯化碳、三氯乙烯、二氯乙烷、煤油等。

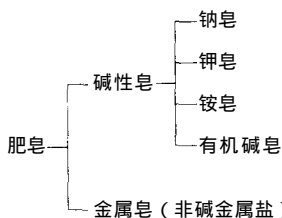
(11) 防腐剂 微生物的作用，会使洗涤制品等引起霉变、腐败、腐蚀和破坏等。为防止此类破坏，需加入杀菌剂或防腐剂，另外，在制造和使用中一定要注意清洁卫生，防止产品受微生物侵害。洗涤剂

中常用尼泊金酯类、甲醛、苯甲酸钠、凯松、布罗波尔、三溴水杨酰苯胺、二溴水杨酰苯胺等防腐剂。

1.2 洗涤剂分类

严格地讲，洗涤剂包括肥皂和合成洗涤剂两大类。

所谓肥皂是指至少含有 8 个碳原子的脂肪酸或混合脂肪酸的碱性盐类（无机的或有机的）的总称。根据肥皂阳离子不同，可进行如下分类：



另外，根据肥皂的用途可分为家用和工业用两类，家用皂又分为洗衣皂、香皂、特种皂等；工业用皂则主要指纤维用皂。

此外，也可按照肥皂的制皂方法、油脂原料、脂肪酸原料、产品形状等分类。

合成洗涤剂则是近代文明的产物，起源于表面活性剂的开发。是指以（合成）表面活性剂为活性组分的洗涤剂。

合成洗涤剂通常按用途分类，分为家庭日用和工业用两大类（见图 1.3）。

按合成洗涤剂产品配方组成及洗涤对象不同，又可分为重役型洗涤剂和轻役型洗涤剂两种。重役型（又称重垢型）洗涤剂是指产品配方中活性物含量高，或含有大量多种助剂，用以除去较难洗涤的污垢的洗涤剂，如棉质或纤维质地污染较重的衣料。轻役型（又称轻垢型）洗涤剂含较少助剂或不加助剂，用以去除易洗涤的污垢的洗涤剂。

按产品状态，合成洗涤剂又分为粉状洗涤剂、液体洗涤剂、块状洗涤剂、粒状洗涤剂、膏状洗涤剂等。中国市场上以粉状洗涤剂和液体洗涤剂为主，前者占 75% 后者占 25%。欧美和日本等发达国家粉

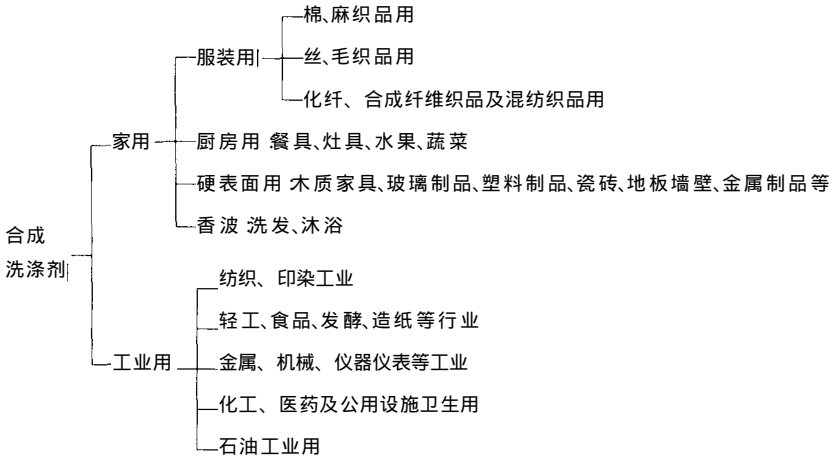


图 1.3 合成洗涤剂的分类

状洗涤剂约占 60%，液体洗涤剂约占 40%。

1.3 洗涤剂发展现状及趋势

肥皂是历史极其悠久而至今仍被广泛使用的一种洗涤用品。它的起源可追溯到公元前 2800 多年。据说在公元前 2500 年，在美索不达米亚、斯美利亚开始用肥皂洗涤衣物。英国居尔特人以动物脂肪和草木灰制成了原始的皂类洗涤用品，并命名为沙婆（Saipo）后来将肥皂的英文名称定作 Soap。到了公元 900 年，肥皂生产扩展到意大利、西班牙、法国等地中海国家。其规模逐渐变大，意大利的萨沃纳、法国的马赛是当时的肥皂制造中心。进入 19 世纪，路布兰制碱法的出现，碳酸钠在市场上能廉价而稳定地供应，所以肥皂价格也在下降，从而使肥皂迅速普及。

19 世纪 20 年代到 30 年代初期，硅酸钠、碳酸钠、硼酸钠作为助剂配入了皂粉。

日本战国时期，肥皂传入日本，在江户时代已开始了肥皂的试生产，到了明治时代，才开始正式生产肥皂。

1840 年，英帝国主义入侵中国，肥皂产品逐渐输入中国市场，从

此洋皂代替了中国的皂荚。在上海最早出售的肥皂有英商“祥茂”，“日光”；“绍昌”等。1908年，德商创办固本皂厂，1909年，日商创办瑞宝洋行，1923年，英商开设了中国的肥皂有限公司。

中国的肥皂业始于1906年由宋则久创建的天津皂胰公司（天津香皂厂前身）；1911年董甫卿在上海闸北设立怡茂皂厂。1924年，固本皂厂为五洲药房收买，创立五洲固本皂药厂。1925年五洲固本皂药厂又收买了中华兴记香皂厂，增加了透明皂等多种产品。

建国后，制皂工业得到了较大发展，制皂厂通过自身的技术改造和技术引进，使技术水平、生产装备得到进一步提高，现有生产能力达160余万t。

合成洗涤剂则起源于近代的20世纪初。1917年德国巴斯夫公司开发了烷基萘磺酸盐，商品名“NEKAL”，让人们洗涤衣物，目的是代替肥皂，但去污效果不够理想，却因润湿性好而用作工业润湿剂并使用至今。

从19世纪20年代后期到30年代初期，由德国汉高公司及美国宝洁公司等开发了烷基硫酸钠，以后又由德国及美国开发了烷基苯磺酸钠，并供应了市场，但并未被广泛用作普通的洗涤剂。第二次世界大战后，利用四聚丙烯为原料的十二烷基苯开发后，其需求量急速增加，再由于羧甲基纤维素、三聚磷酸钠的配合使用，去污效果得到了改善，巩固了合成洗涤剂的地位。1953年，美国在织物洗涤剂方面，合成洗涤剂的需求率先超过了洗衣皂的需求量。接着，在西欧各国也开始排斥洗衣皂市场，直到现在。

1963年，日本的合成洗涤剂用量也超过了洗衣皂的用量。

中国研制合成洗涤剂始于1957年。1961年春政府决定利用其他老厂作基地，分别在京、津、沪建合成洗涤剂厂。上海永星制皂厂改为上海永星合成洗涤剂厂，天津在原又新肥皂厂基础上正式成立合成洗涤剂厂，北京利用通县糠醛厂改建为北京合成洗涤剂厂。上海投资200万元建成年产7000t烷基苯车间，1962年又建成全国第一座4m×28m的喷粉塔。1962年在上海、天津两地正式分别生产扇牌、白猫牌、海河牌、天津牌洗衣粉。以后在广州、张家口、潍坊、西安、徐州、成

都、洛阳、济宁等地纷纷建厂投产。1985年中国的合成洗涤剂产量超过肥皂产量。目前，合成洗涤剂已成为国内的主要洗涤用品，已有生产企业650余家，洗衣粉等的生产能力达250余万吨。

1995年世界洗涤剂总产量达4300万吨，其中肥皂为900万吨。进入90年代以来，发达国家的洗涤剂产量趋于平缓，而发展中国家，如亚太地区经济发展较快，洗涤剂产量迅猛增长。在1996年第四次世界表面活性剂会议上，Petresa公司发表的论文预测，至2050年世界人口增一倍的情况下，世界洗涤剂需求量将增长1.4倍。这说明在21世纪内，洗涤剂的发展前景很好。洗涤剂年人均消费量各国差别很大，主要与经济状况密切相关，发达国家人均消费远远高于发展中国家。例如美国人均消费为30kg/a，英国25kg/a，法国25kg/a，德国26kg/a，日本10kg/a，中国2.5kg/a，低于世界平均水平（7.9kg/a），还有很大的市场潜力。

各国洗涤剂总量中，发达国家合成洗涤剂占90%以上，天然油脂的肥皂少于10%，如英国合成洗涤剂占94.6%，香肥皂占5.4%，法国合成洗涤剂占95.8%，香肥皂占4.2%，日本合成洗涤剂占90%，香肥皂占10%，中国合成洗涤剂与香肥皂产量之比为7/3。

在合成洗涤剂产品结构上，在发达国家中粉状产品约占60%，液体产品约40%。中国1995年液体洗涤剂占该年合成洗涤剂总量的25%。在洗衣粉产品中，自1987年日本出现了浓缩粉以来，10多年来很多国家把比重小的高塔喷雾洗衣粉生产转向用无塔成型技术生产浓缩、超浓缩洗衣粉，以利于节约能源，降低原材料消耗和提高产能。发达国家由于洗发、沐浴、餐具、洁肤用品等需求的增长，液体洗涤剂的发展速度远大于粉状产品，年递增率约4%~5%。中国浓缩粉当前仅占产品总量的7%，由于法规、技术、设备、价格因素等原因，中国的浓缩洗衣粉有待进一步的开发。近年来由于环境问题的日益重视，低磷、无磷洗衣粉得到了较快发展，日本97%以上的洗衣粉是无磷产品。中国的低磷、无磷粉产量仅处于初级阶段，主要受高质量无磷助剂制约，目前低磷、无磷粉仅占5.4%。在众多牌号的洗衣粉中，加酶洗衣粉在中国市场上普遍受欢迎，加酶粉产量持续发展，目前加酶粉已占

总量的近 37%。而 1987 年西欧含酶粉已占 70%。

表 1.1 显示了最近几年世界上洗涤用品的数量，发现肥皂虽然在增长，而合成洗涤剂增长是惊人的。

表 1.1 世界家用洗涤剂产量变化

年份	总产量/万 t	合成洗涤剂产量/万 t	香肥皂产量/万 t	合成洗涤剂比例/%
1950	1011	121	890	12
1960	1100	410	690	37
1968	1545	895	650	58
1970	1646	1036	610	63
1975	1730	1160	570	67
1985	1810	1304	506	72
1990	2080	1560	520	75
1995	4300	3500	900	81

表 1.2 为中国洗涤用品的产量。

表 1.2 中国洗涤用品产量

年份	总产量/万 t	合成洗涤剂/万 t	香肥皂/万 t	洗涤剂比例/%
1959	42.15	0.57	41.58	1.4
1965	34.50	3.00	31.50	8.7
1970	56.95	9.26	47.69	16.3
1975	83.48	22.34	61.14	26.8
1980	124.5	39.3	85.2	31.6
1985	199.02	100.45	98.57	50.4
1990	258.12	151.42	106.7	58.6
1991	231.0	142.7	88.30	61.8
1992	235.05	154.4	80.65	65.7
1993	248.0	169.0	79.0	68.1
1995	291.2	221.8	69.4	76.2

表 1.3 为 1990 年世界发达国家人均洗涤剂消耗量。

表 1.3 一些发达国家人均年消费量 (1990 年) /kg

国家	香肥皂	合成洗涤剂	香波	合计年人均
比利时	1.957	27.504	0.628	30.089
丹麦	3.021	17.404	1.885	22.310

续表

国家	香肥皂	合成洗涤剂	香波	合计年人均
西德	1.401	20.020	1.205	22.626
法国	1.500	24.845	0.799	27.144
意大利	1.433	19.494	0.683	21.610
瑞士	1.273	21.497		22.770
美国	1.728	24.323	0.766	20.817
日本	1.482	7.639	0.934	10.055

1.4 洗涤剂的安全性

肥皂、合成洗涤剂的安全性可以从对人体和对环境的安全性 2 个方面考虑。

1.4.1 对人体的安全性

表 1.4 列出了肥皂、合成洗涤剂及其原料必须进行的人体安全性试验项目。

表 1.4 洗涤剂安全试验项目

序号	试验项目	序号	试验项目
1	急性毒性试验	8	粘膜刺激性试验
2	亚急性毒性试验	9	致癌性试验
3	慢性毒性试验	10	对头发、发根的毒性试验
4	胚胎毒性试验	11	皮肤粗糙性试验
5	皮肤一次刺激试验	12	吸收、分布、代谢、排泄试验
6	皮肤毒性试验	13	使用试验
7	过敏性、光过敏性试验		

1.4.1.1 急性、亚急性及慢性毒性

肥皂及洗涤剂中常用的表面活性剂经各国学者对大白鼠、小白鼠之类小动物的 LD_{50} 测试，没有显示出对人体的危害，表面活性剂对啮齿类动物急性口服 LD_{50} ，一般从 650mg/kg 到 3000mg/kg 相当于成人摄入大约 0.25kg 的量。在大白鼠喂食中掺入 $0.1\% \sim 1.4\%$ 的表面活性剂，或在其饮水中加入 0.01% 的表面活性剂，没有发现大白鼠有中毒现象。

在大白鼠喂食中掺入高至 0.5% LAS，并进行长期观察测试没有显示出任何有害的影响。用 1.8% LAS 对大白鼠进行亚慢性的规定食量（估计超过人消耗的 1000 倍以上）6 个月后，发现大白鼠血管有萎缩、尿道受破坏、肝组织和盲肠受损、体重减轻。按每天 2~3mg 剂量给大白鼠喂食 LAS，2 年后仍无影响。

表 1.5 列出了肥皂及作为合成洗涤剂活性物使用的表面活性剂对老鼠的口服毒性。由表可知，一般，阴离子表面活性剂的毒性高于肥皂 5~10 倍。在阴离子表面活性剂中，AOS 的毒性较小，LAS 则较大。另外，非离子表面活性剂的毒性和阴离子表面活性剂的毒性大体相同。非离子表面活性剂对老鼠的口服急性毒性与环氧乙烷加成物质的量有关，APE、AE 都是在加成 10mol 环氧乙烷时才显示最大的毒性，当加成物质的量数大于或小于 10mol 时，其毒性都减小。

表 1.5 肥皂及表面活性剂的急性口服毒性（老鼠）

试 样	LD ₅₀ /(g/kg)	试 样	LD ₅₀ /(g/kg)
肥皂	>10	仲烷基磺酸盐(SAS)	1~3
烷基硫酸盐(As)	5~15	线性烷基苯磺酸盐(LAS)	0.65~2
醇醚硫酸盐(AES)	1.7~75	烷基酚聚氧乙烯醚(APE)	1~3
烯基磺酸盐(AOS)	2.5~74	脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)	1.6~25

综上所述，表面活性剂的毒性极低，LAS、AS 等即使被误食也能迅速而完全地排出体外。另外，APE、AE 对胃炎可以作为粘膜镇痛剂，即使使用数月也未产生副作用。

并且通常合成洗涤剂的急性口服毒性要比所用的表面活性剂单体毒性低很多。例如以 AS 为主成分的合成洗涤剂口服 LD₅₀ 为 5~15g/kg。

另外，根据 20~30d 的动物亚急性和 0.5~3a 的喂养动物慢性毒性试验结果（表 1.6）看，也是合格的，从合成洗涤剂使用范围看不构成对人体的危害。

表 1.6 表面活性剂的亚急性、慢性毒性试验结果

表面活性剂	试验动物	投给量	投给方式	时间	结果
LAS	大白鼠	2~3mg/d		2a	无影响
LAS	大白鼠	250mg/d		12周	无影响
LAS	大白鼠	0.1%, 0.5%	饲料	3个月	无影响
LAS	大白鼠	0.01%	饮料水	2a	无影响
AS	小白鼠	1000mg/kg	饲料	3个月	无影响
AS	大白鼠	10000mg/kg	饲料	2a	无影响
AS	大白鼠	0.1%~1.0%	饮料水	160d	无影响
AES	大白鼠	1000~5000mg/kg	饲料	13周	无影响
AES	大白鼠	1000~5000mg/kg	饲料	2a	无影响
AES	大白鼠	150mg/L		1a	无影响
AOS	大白鼠	1/10LD ₅₀ /d		45d	无影响
SAS	大白鼠	300mg/d	饲料	45d	无影响

1.4.1.2 表面活性剂的胚胎毒性试验

妊娠期间,由于母体服用有毒有害物质,会引起胎儿畸形、死亡、流产等。因此,对于妇女接触机会多的洗涤剂,需用动物试验研究洗涤剂对胎儿的影响。部分表面活性剂对胎儿毒性的试验结果列于表 1.7,可以看出,洗涤剂主要活性物中,除 APE 外均无害。

表 1.7 表面活性剂对胎儿毒性试验结果

表面活性剂	试验动物	投给量	时间	试验结果
LAS	大白鼠	0.5%	3代	无影响
AS	大白鼠	300mg/kg	2代	无影响
AS	小白鼠	300mg/kg	2代	无影响
AES	大白鼠	0.1%	2代	无影响
AEO	大白鼠	0.5%	2代	无影响

1.4.1.3 皮肤刺激性

大部分洗涤剂,虽不直接用于清洁身体,但不可避免会与皮肤接触,因此,希望洗涤剂基本上不刺激皮肤为好。对皮肤的刺激分为一次性皮肤刺激和过敏反应。一次性刺激是与皮肤接触时不引起皮肤的损伤。在此,所谓损伤是指肉眼能看到的皮肤伤痕或不可逆的变质,可通过试验判别对皮肤刺激性情况,分动物刺激试验和人的皮肤贴敷试验。皮肤刺激反应很大程度上取决于不同的试验对象及试验环境,即

不同试验对象的个体差异对结果影响很大。此外，外界温度和³度也对试验结果有影响，因此，这些试验结果不是绝对的，只不过是表示大致的变化情况。

表 1.8 为肥皂和烷基硫酸盐 (AS) 的贴敷试验结果。表中可以看出肥皂和 AS 的刺激性受碳原子数、浓度及阳离子种类的影响。在非离子表面活性剂和两性表面活性剂中，由于种类和纯度的不同，其刺激性的差别也很大，因此在实际使用时必须充分加以考虑。另外，皮肤刺激性也可用表面活性剂对皮肤的相容性试验来表达。通过这些试验发现，浓度低于 1% 时，即相当于日常洗涤时的用量，仅观察到极小的刺激性。非离子表面活性剂在常用浓度下与皮肤的相容性很好。阳离子表面活性剂在高浓度下会严重损伤皮肤，但在常用的浓度范围可安全使用。

表 1.8 皮肤贴敷试验结果

表面活性剂	碳原子数	贴敷浓度/(mol/L)	阳性率/%
钠皂	8	0.0225	2
钠皂	10	0.0225	19
钠皂	12	0.0225	70
钠皂	14	0.0225	41
钠皂	16	0.0225	4
钠皂	18	0.0225	0
AS	8	0.0225	5
AS	10	0.0225	5
AS	12	0.0225	43
AS	14	0.0225	24
AS	16	0.0225	5
AS	18	0.0225	0
AS	12	0.25%	10
AS	12	0.50%	30
AS	12	0.75%	60
AS	12	1.00%	70
AS	12	1.25%	80
AS	12	1.50%	100