ISSN 1672-2701
CN 11-3366/TS

CHINA CLEANING INDUSTRY

中国洗涤用品工业

中国洗涤用品工业协会
China Cleaning Industry Association

工业与公共设施清洁

ISSN 1672-2701

第7期
2019


Diversey™

卷首语

过去一个月，华为事件引起全球关切。说真的，企业很无辜，全球化时代，产业链上的国际协作非常普遍，所以很多企业都成为了国际产业链上的一环，这也是很自然的事情。如今，美国政府脸一翻，就要把产业链剪断，受重创的绝不仅仅是华为！

中国有句老话，“一根绳上的蚂蚱，跑不了你，也跑不了他”。华为手机已经在全球占有近30%的市场份额，对于那些断供的美国企业来说，失去这样一个优质大客户，无疑是一笔巨大损失。于是，才有了美国众多高科技企业游说美国政府，帮助华为共渡难关的一段佳话。最近，随着大阪G20峰会上，特朗普的一句：“美国公司可以向华为出售他们的设备……”似乎又开始峰回路转。

然而，惶者生存。正因为有了危机意识，有了“备胎”，才让华为化险为夷，保持住了持久而旺盛的战斗力。

在危机发生后，华为创始人任正非的应对态度赢得了舆论的赞许。他传递出层次丰富的信息，既对打赢这场战争富有自信，又不失分寸感，带着“君子绝交，不出恶言”的风度，更给他日双方修复关系留下了余地。

但高超的公关技巧绝不是华为核心的战斗力，这家公司就像一座深矿，蕴藏着巨大的能力。已知的信息是，华为旗下海思半导体总裁何庭波在内部公开信里说，海思将启用“备胎”计划。“所有我们曾经打造的备胎，一夜之间全部‘转正’！”

出于好奇，笔者查了一下海思半导体的历史，这家公司2004年便已经成立，2009年推出了第一款手机芯片，2012年又推出了第一款自用的手机芯片。这是一个什么样的时间段呢？美国经济学家托马斯•弗里德曼所著《世界是平的》，正在那时风靡国际。也就是说，当人们还在热火朝天地讨论全球化时，华为已经做出过极限生存的假设。正如任正非所说：“芯片暂时没有用，也还是要继续做下去……在别人断了我们粮食的时候，备份系统要能用得上。”就像载人航天器永远需要余臃设计一样，一旦主系统失灵，备份系统马上可以投入使用。

这样强烈的危机意识着实让人敬佩，更对国内企业具有强烈的现实意义和参考价值。改革开放四十余年，我国民营经济得到了蓬勃发展，也涌现出了一大批优秀的民营企业家，为我国的经济发展立下了汗马功劳。但不可忽视的是，国内的企业家群体大部分都是从传统行业做起来的，面对日益严峻的环保和生态形势，是否能如任正非一样居安思危，做好战略投资，加快对传统行业的转型升级，千万别等到危机来临时再四处求援。

让我们回到2001年，在这之前的6年里，华为投入了1/3研发力量终于攻克了3G技术，但国内的3G牌照却迟迟不发，没有市场，巨额的投资无法回本，华为曾站在崩溃的边缘。当年，任正非写下《华为的冬天》，袒露了他由来已久的危机感：“10年来我天天思考的都是失败，对成功视而不见，也没有什么荣誉感、自豪感，而是危机感，也许是这样才存活了10年。”

写到这里，我想起近年来一句受到广泛认可的话，“信心比黄金更重要”，其实，对于企业来说，在长期经营过程中，保持危机感十分重要。

如任正非所说，惶者生存。

《中国洗涤用品工业》编辑部

Everywhere It Matters.™

技术 ╋ 人 = 安全的食品

覆盖全球　贯穿整个供应链

抗菌技术　专业咨询　自动加药和监测设备　培训　水资源管理　现场服务　可持续的解决方案

艺康专注于水、卫生、公众健康、能源技术和服务领域

致力于保护与生命息息相关的重要资源——清洁的水、安全的食品、丰富的能源和健康的环境。艺康集团为餐饮服务业、食品加工工业、酒店业、轻重工业、石油天然气的矿物开采加工业等客户提供全方位的解决方案和服务，旨在创造更清洁、更安全、更健康的世界。


WANHUA
万华化学
护理化学业务部
Unicap K45 & Unicap K41M
分散剂，丙烯酸类聚合物
高品质聚合物分散剂和抗再沉积剂，为家庭护理和工业及公共设施清洁
提供更具竞争力的产品及解决方案。
Unicap TU35
增稠剂，聚氨酯微乳液技术
高效的聚氨酯流变改性剂，柔顺剂、酸性清洁剂、护理抛光剂等配方体系，为产品提供突出的流变效果。
家庭护理和工业
及公共设施清洁
个人护理
卫生(SAP)
万华化学集团股份有限公司，全球化工50强，是一家全球化运营的化工新材料公司，依托不断创新的核心技术、产业化装置及高效的
运营模式，为客户提供更具竞争力的产品及解决方案。
万华化学集团股份有限公司 护理化学业务部
地址：中国上海市浦东新区秀浦路2500号6号楼11F 电话：+86-021-22151581
邮箱：bmcl@whchem.com 网址：www.whchem.com

目 次 / Contents

《中国洗涤用品工业》

CHINA CLEANING INDUSTRY

1984年创刊　月刊

2019年第7期　总第221期

中国洗协
微信二维码

中国洗协网站
手机版二维码

28 技术圆桌 I Technology RoundTable

生物质加工副产物作为洗涤剂原料的应用

环境和人口问题及当前社会对能源和化学品日益增长的需求，促进了基于生物质原材料的环境友好型应用技术的研究，尤其是利用生物质加工副产物生产高附加值产品，更加受到广泛的关注。洗涤剂及相关表面活性剂作为应用最广泛的精细化学品，其原料的绿色化和可持续化倍受关注。本文将从近期文献中汲取信息，主要针对工农业废弃资源，尤其是生物质加工副产物作为洗涤剂原料方面的应用进行综述。

行业新闻 I Industry News

P12 首期清洁原理及实务技术提高班在京兴办

P14 第一期清洁原理及实务技术提高班文件调查统计结果报告

庆祝建国70周年新时代科技工作者巡礼系列报道 I

Series Report on Cleaning Product Industry Scientists and Technicians in the New Era, In Celebration of the 70th Anniversary of the Founding of PRC

P16 行业科技逐梦人——赛科之左友霞

P20 行业科技逐梦人——中轻日化之张威

医疗清洗与消杀专栏 I

Hospital Disinfection and Sanitation Column

P22 美国：调查发现医疗机构工作人员手部卫生依从性较低

P22 调查：医院病床成为另外一个细菌感染重灾区

P24 全球橡胶手套市场随卫生和感染控制意识加强而增长

P24 调查：车内细菌滋生将严重影响到消费者健康

P26 研究称：医院水龙头隐藏着黏液和菌膜

P26 专家对酒精洗手液表示支持

主管单位： 中国轻工业联合会

主办单位： 中国洗涤用品工业协会

社　　长： 赵旸宇

副 社 长： 盖东海

主　　编： 盖东海

编　　辑： 潘　华　边　峰　欧阳志　朱同华

记　　者： 赵旸宇　盖东海　潘　华　边　峰

广告经理： 王　皓

封面图片： 山东泰和水处理科技股份有限公司

编辑出版： 《中国洗涤用品工业》杂志社

出版日期： 每月25日

地　　址： 北京市海淀区高梁桥斜街59号
中坤大厦1015室

邮政编码： 100044

电　　话： (010) 65289881，65262961

传　　真： (010) 65121880

广告热线： 13264086824，18611745310

E-mail： gai@ccia-cleaning.org

网　　址： www.ccia-cleaning.org

邮发代号： 80-631

中国标准连续出版物号： ISSN 1672-2701 / CN 11-3366/TS

广告发布登记： 京东工商广登字20170063

发　　行： 北京市报刊发行局

国内订阅： 全国各地邮局或本刊发行部

印　　刷： 北京博海升彩色印刷有限公司

国内定价： 20元/期

国外定价： 15美元/期

中国洗涤用品工业协会会刊
美国《化学文摘》（CA）收录期刊
《中国知网》收录期刊
《维普网》全文收录期刊
《万方数据–数字化期刊群》收录期刊
《中国学术期刊（光盘版）》收录期刊
《超星》“域出版”数字图书馆收录期刊
美国《EBSCO》收录期刊
《中国知识资源总库》收录期刊
中国核心期刊（遴选）数据库全文收录期刊

54 技术圆桌 | Technology RoundTable

家用自动洗碗机洗涤剂成分性能研究

随着人们生活水平的提高，家用自动洗碗机越来越受到人们的关注。本文通过实验讨论洗碗机洗涤剂中不同原料（碱性助剂、螯合剂、氧化剂、聚合物分散剂、表面活性剂、酶制剂等）在家用自动洗碗机中对餐具的去污力、玻璃水垢的影响。

技术圆桌 | Technology RoundTable

P35 几种表面活性剂的洗油性能研究

P40 脂肪醇醚硫酸酯钠盐/a-烯烃磺酸钠二元阴离子液体餐洗剂的配方改进及性能评价

P50 液体淀粉酶在洗洁精产品中的应用

P59 婴幼儿衣物用洗涤剂残留量的定性检测

食品工业清洗专题 | Food Industry Cleaning Topics

P64 蒸汽清洗机对降低案板细菌数量的作用

P69 罐头加工厂加压水箱和供水管路的清洗工艺 化学清洗现场事例7

工业清洗专栏 | Industrial Cleaning Column

P73 工业清洗剂最新技术进展

P80 ICX厌氧反应器启动及处理高浓度工业废水的研究

专利文摘 | Patent

资讯 | Information

把握行业脉动　服务行业发展

中国洗涤用品工业协会简介

中国洗涤用品工业协会成立于1983年9月，是民政部评定的国家4A级协会。协会会员由中国境内从事清洁用品、表面活性剂、专用助剂、油脂化工及相关产业的企事业、科研设计、教育等单位和地方协会组成。

分支机构：肥皂分会；洗涤剂分会；表面活性剂专业委员会；助剂分会；科学技术委员会；油脂化工分会；工业与公共设施清洁分会；技术装备专业委员会；专家委员会。

信息服务平台：中国洗涤用品行业信息网（www.ccia-cleaning.org）；中国洗涤用品工业协会微信号ccia-cleaning；《中国洗涤用品工业》；《中国油脂化工》；《中国洗涤用品工业简讯》；《行业统计信息资料汇编》；《行业年度研究报告》等。

会展活动：中国洗涤用品行业年会；中国油脂化工行业年会（中马油脂化工研讨会）；中国工业与公共设施清洁行业年会；中国国际日化产品原料及设备包装展览会；亚洲大洋洲肥皂和洗涤剂协会会议；国际表面活性剂和洗涤剂研讨会等。

入会热线：010-65271583转8003

China Cleaning Industry

INDEX

2019 No. 7, Serial No. 221

Industry News

12 The 1st Cleaning Theories & Practices Technology Advanced Course Launched

14 The 1st Cleaning Theories & Practices Technology Advanced Course Investigation Report

Series Report on Cleaning Product Industry Scientists and Technicians in the New Era, In Celebration of the 70th Anniversary of the Founding of PRC

16 Dream Chasers, Industry Scientists and Technicians: Zuo Youxia, Jiangsu Secol Chemical Company

20 Dream Chasers, Industry Scientists and Technicians: Zhang Wei, Sinolight Surfactants Technology

Hospital Disinfection and Sanitation Column

22 The US Study Finds low hand hygiene compliance among healthcare staff

22 Investigation: Hospital Beds: a Source of Fungus

24 Rubber Glove Market to Grow Steadily Thanks to Rising Hygiene and Infection Control Nous

24 New Study Finds Consumer Health Affected Badly by Germs in Cars

26 Research Finds Hospital Taps Harbour Slime and Biofilm

26 Experts Support Hand Sanitizer

Technology RoundTable

28 Application of Biomass Processing By–products in Detergent Manufacture as Raw Materials

35 A Comparative Study on the Oil Cleaning Performance of Several Surfactants

40 Performance and Efficiency of Anionic Dishwashing Liquids with Amphoteric and Nonionic Surfactants

50 The Application of Liquid Amylase in Detergent Products

54 A Study on the Performance of Automatic Household Dishwasher Detergent Ingredients

59 Qualitative Detection of Detergent Residues in Infant Clothes

Food Industry Cleaning Topics

64 The Application of Steam Cleaning Machine to Reduce Bacteria Number on Processing Board

69 Field Event Book for Chemical Cleaning (7)
The Cleaning of Pressurized Water Tank and Water Supply Pipeline in Canned Food Processing Plant

Industrial Cleaning Column

73 The Latest Technology of Industrial Cleaning Agent

80 A Research on Anaerobic Reactor Startup and Treatment of High Concentration Industrial Wastewater

Patent

Information

Sponsor:
China Cleaning Industry Association (CCIA)

Edited & Published by:
Editorial Office of CCIA

Address: Suite 1015, Zhongkun Plaza, 59 Gaoliangqiao Xiejie, Beijing, China
Postcode: 100044
Tel: (010) 65289881 65262961
Fax: (010) 65121880
E-mail: bjb@ccia-cleaning.org

ISSN 1672-2701
Price: USD 15

首期清洁原理及实务技术提高班在京举办

2019年6月17日至21日，由中国洗涤用品工业协会工业与公共设施清洁分会（以下简称：中国洗协I&I清洁分会）主办的“清洁原理及实务技术提高班”在京举行。这是针对当前工业与公共设施清洁行业（以下简称I&I清洁行业）企业普遍存在着技术人员匮乏，清洁技术、配方技术滞后等普遍现象而开设的培训项目，课程结束后将授予学员中华人民共和国人事部颁发的《专业技术人才知识更新工程》培训结业证书。这是中国洗协I&I清洁分会针对清洁行业技术特点首次开展的基础理论与实务技术教学提高班。

在提高班开课的第一天，中国洗协汪敏燕理事长先后两次来到会场慰问了学员们并与大家进行了交流。汪理事长对学员们说，由于工业与公共设施清洁行业在我国是一个新兴产业，起步比较晚，产品专业化、功能化和技术水平距国内生产、卫生设施清洁的实际需要还有一定差距。开办清洁原理及实务技术提高班将针对企业生产实际，从行业发展趋势及产品特点、去污原理、使用效果、法律法规依据评价等方面进行讲解。希望大家珍惜这短短的4天学习时间，认真听讲，积极和讲师进行互动，真正取得收获得到提高，相信大家一定不枉此行！

汪理事长还对授课的老师们表示了衷心的感谢，感谢他们在百忙之中认真背课、毫无保留的默默付出。她希望本期提高班的师生们在授课和学习过程中，如有更好、更实用的想法和建议，及时告知协会，协会会认真总结第一期举办提高班的经验，研究改进课程内容，把提高班办的更有成效。汪理事长希望大家能学以致用，把学到的知识应用于生产实践中，把自己良好的学习体验汇报给企业领导，分享给业内同行。她最后说："我们举办工业与公共设施行业生产实务技术提高班，是洗协为推动企业创新发展的一次尝试，这样的提高班我们下一步还将陆续开办第二期或更多，让我们共同为行业高质量发展做出新的贡献！"

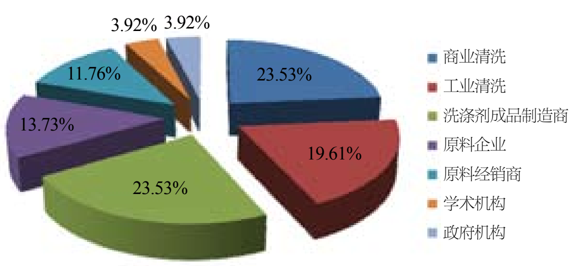
据悉，本次提高班特别邀请了行业资深专家张惠文总工教授"影响清洗的因素、表面活性剂效率的影响因素、合理使用络合剂助剂"等三方面课程；邀请了上海白猫专化顾建栋总经理向学员们讲解"工业I&I清洁行业的产品特点，以及由此产生的千差万别的经营模式"，还介绍了"表面活性剂在清洁领域的技术应用"；邀请了北京日光郭继东所长授课"如何有效提供现场技术服务"，并分析、诊断业务员（销售）反映的问题，进而提出有效的解决方案；邀请了北京工商大学韩富教授授课，从影响洗涤的重要因素出发，并结合不同污渍的去污机理，介绍设计、开发一款洗涤剂所需要考虑的诸多问题；邀请了巴斯夫技术专家张金龙、诺维信技术专家刘洋、陶氏化学技术专家梁冰授课，对原料、产品及使用效果的评价进行介绍；还邀请了巴斯夫法规专家陈轶伦针对当前行业发展中企业集中反映的政策难题进行解读。

提高班的课程设置赢得了学员们的高度认可。学员们纷纷表示，课程内容涉及面广、信息量大、实用性强，对企业如何解决存在的技术问题，进行了针对性的解答和深入浅出的指导。希望中国洗协以后多举办此类培训，争取将技术培训常态化、深入化。

第一期清洁原理及实务技术提高班文件调查统计结果报告

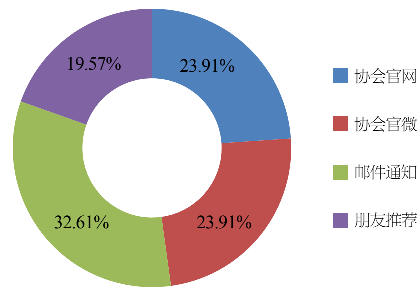
培训班共发出调查问卷40份，回收有效问卷37份。调查结果统计如下：

- 1 -



参会企业类型

- 2 -



会议信息获取渠道

调查小结：

学员评价：

几乎所有学员对培训班的培训内容都表示出极大的认可。大部分学员认为，培训知识量大、内容丰富、实战性强、都是有效信息；也有部分学员认为，与自己所处的领域，有些差距，这是因为工业与公共设施清洁领域涉及面广，短短四天课程无法全部涉猎，只能教授大部分学员都能涉及的课程所致。对于这个问题，将来培训班将通过课程细化、分班授课的方式来进行改进。

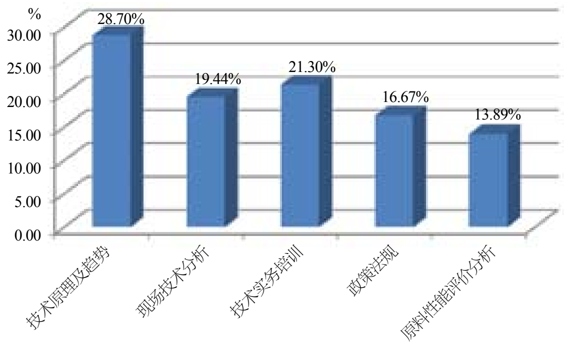
学员意见：

1. 建议预先收集听众的预期内容或比较感兴趣的内容，以便进行针对性教学；

2. 希望听到基础理论知识和前沿咨询、新的评价方法介绍，希望能继续邀请张惠文总工、郭继东、韩富教授这样的学者、实战派专家来授课；希望听到市场领先、技术先进公司的技术专家进行讲座，如艺康、泰华施、3M的讲座；

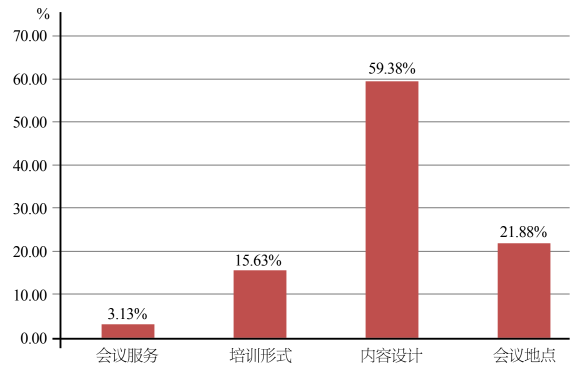
3. 希望增加工业专项清洗方面教学，如食品加工、清洗预处理；

- 3 -



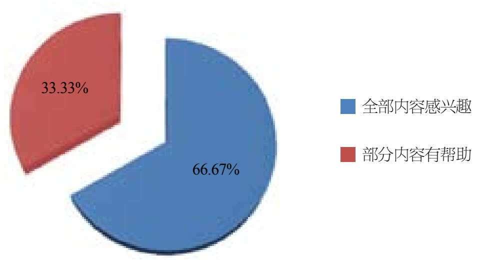
培训代表感兴趣的内容

- 5 -



本次培训有哪些需要改进

- 4 -



本次培训内容对企业是否有帮助

未来改进方向：

1. 下次培训班开课之前，将先征询学员意见，针对学员需求有针对性的增设教学内容。

2. 继续邀请张惠文总工等优秀学者、实战专家授课，尝试邀请更多国际原料公司、先进清洁公司的技术专家授课；

3. 将有针对性的开设不同领域、不同材质清洁技术的教学课程，比如医药领域清洁技术课程、织物清洁技术课程、硬表面清洁技术课程。

4. 将邀请下游用户的技术工程师来为学员讲解他们对清洁环境技术的要求、对生产工艺流程中清洁环节的要求。如，邀请知名医院感控科主任讲解医院对环境、器械清洁消杀的要求和目前的工艺流程；邀请制药厂、食品加工厂之类企业工程技术人员讲解生产流程中对清洁技术的要求和目前的工艺流程。

4. 希望增加政策法规、监督监管实例讲座；

5. 建议课程设置进一步细化，如一天基础理论，一天实际案例；

6. 希望增加美国、欧盟、德国、日本的相关法规、理念、技术的讲座；

7. 希望增加更多国际原料厂商、权威公司的分享；

8. 希望增加现场演示课程。

庆祝建国70周年新时代科技工作者巡礼系列报道

行业科技逐梦人——赛科之左友霞

个人简历：

江苏赛科化学有限公司　左友霞

2005年于湖北工程学院化学专业本科毕业，毕业后入职惠州忠信化工有限公司担任助理工程师职务，参与2.5万吨／年双酚A项目建设、生产筹备及原始开车工作。

2009年3月加入湖北杜克化学科技有限公司担任工艺工程师及分析主管职务，参与3000吨／年乙腈装置工艺包开发，直至生产出合格乙腈产品。在职期间同时还致力于色谱级试剂开发，负责色谱级乙腈、甲醇研发小试及工业化放大生产一系列工作。

2016年3月加入上海五伦化工科技有限公司担任研发工程师，负责正构烷烃氧化合成仲醇工艺研发小试、年产10t/h仲醇连续中试。于2018年3月转入江苏赛科化学有限公司担任副总工程师职务，带领团队进行脂肪仲醇聚氧乙烯醚工艺包开发及工程设计。

攻克技术难题，成为中国仲醇行业创新先驱之一

80后的她，带着一腔热血加入了国内首套脂肪仲醇聚氧乙烯醚工业化的研发团队。吹尽狂沙始见金，在进入研发的日子里，她攻坚克难，迎头而上。2018年，她带领团队攻克了脂肪仲醇聚氧乙烯醚生产工艺的主要技术难关。她就是中国仲醇行业创新发展的先驱者之一，江苏赛科化学有限公司副总工程师“左友霞”。

一副黑框眼镜，乌黑的马尾辫，脸上毫无胭脂修饰淳朴至极，话语干脆利索，给人一种严谨却又随和的感觉。左友霞作为脂肪仲醇的研发开拓领军者之一，用短短一年的时间，披星戴月，带领团队着手搭建脂肪仲醇聚氧乙烯醚中试装置，稳定运行超过2000小时。在一路伴随公司发展的历程中，她又是一位革新者，兼并传统精细化工思维，将自己大化工经验带入精细化工中，使工艺更加清洁化，节能化，一举攻克脂肪仲醇聚氧乙烯醚装置的连续化生产中工艺、安全、环保、能耗上的技术难题。她善于观察总结，用积累的经验，验证、改进、完善实验成果，消除各种不确定性因素，取得可靠的数据，成功带领团队由中试转入工业化生产。江苏赛科化学脂肪仲醇聚氧乙烯醚装置正因为有她的带领和一群有着同样执着的团队伙伴的拼搏，不久后即将进入投产试运行阶段。

志之所向，无坚不入

2015年，左友霞在李迪川总经理的邀请下，毅然加入了挑战重重的国内首套脂肪仲醇聚氧乙烯醚研发团队。仅仅用时一年半，研究成果就具备了转入中试生产的条件，并且成功获得了《液蜡氧化制仲醇的工艺以及系统》的发明专利。

左友霞说起了加入这个团队的原由：“干事业，总要有突破性的追求，自主研发出国内首套的脂肪仲醇聚氧乙烯醚装置就是我作为化工匠人的事业追求。因为这份追求，必须更加耐心、专注。能够实现仲醇表活在国内顺利量产，填补国内高端环保非离子表活空白，打破日本企业的垄断，这件事干好了，我们国家的洗涤剂用品行业就又能往前迈进一步，作为中国人是万分自豪的一件事情，作为江苏赛科人我也可以自豪地拍着胸脯说，‘国内首套脂肪仲醇聚氧乙烯醚是我参与的！’”

认定了对的事情就要付之行动，这是左友霞的做事风格。她宵衣旰食，日夜兼程，每一个参数的设定都要认真的推敲好多遍，原因只有一个：她想仲醇表面活性剂产品质量能做到更好；她很执着，但凡可以节约一点点能耗都会不厌其烦的去验证，因为她想装置能耗尽可能的低，这样能降低成本让更多用户享受仲醇的优势；她又从善如流，安全环保方面总觉得能做到，也应该要做到更好，社会责任感是每一个化工人应该具备的职业素养。

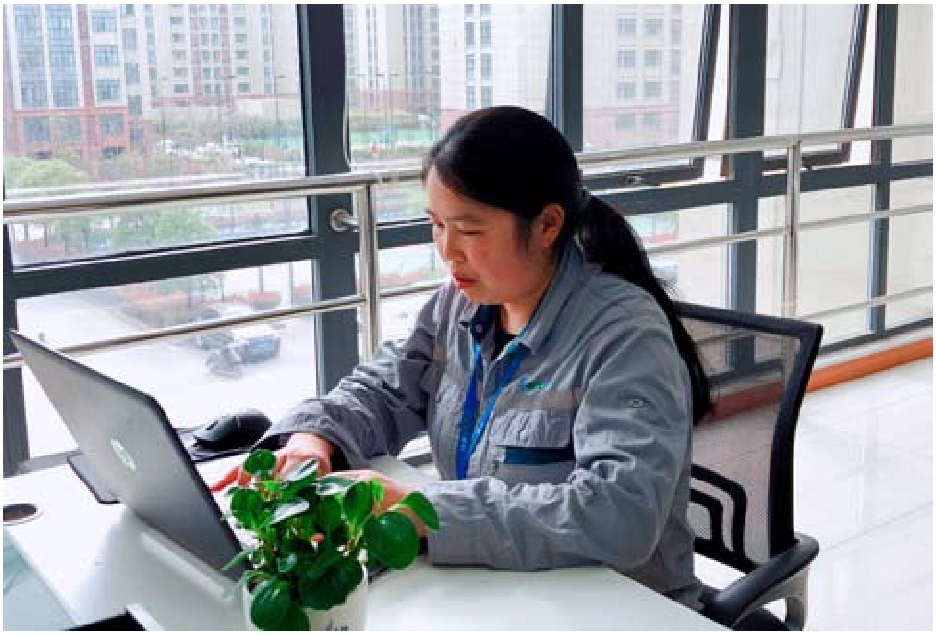
从民国的第一家香皂制造商——上海新一化工，发展到如今的纳爱斯、立白等这些让国人骄傲的众多民族品牌，我国的洗涤用品行业之所以发展迅速，是因为有了这么多“志之所趋”的化工匠人。

穷山距海，不能限也

大道至简，大道亦至难。脂肪仲醇聚氧乙烯醚的辅原料采用的是固体硼酸，硼酸回收问题，是国内硼酸生产厂家一直未攻克的难题，目前的工艺水平相对较低，尚有诸多技术问题没有彻底解决，国内硼酸结晶厂家，基本上都是采用几十个储罐缓慢降温来抑制硼酸沾壁问题，此方法占地面积大，投资成本高。

为此，左友霞亲自去厂家观察每一款硼酸结晶器结晶的过程，一次次去验证不同的想法，大胆假设，细心求证。硼酸结晶器厂家都知道江苏赛科有个“难缠的客户”，但是他们又喜欢这个“难缠的客户”，因为她的很多观点，让这些厂家也受益颇丰，熟悉人的喜欢称呼左友霞为“左大侠”，因为她犹如侠客一般，披荆斩棘，攻坚克难。

左友霞说：“不怕失败，要敢于尝试。”正如小米雷军说的：创新的事情90%以上会失败，什么叫创新呢？创新无外乎就是两类事情。一类事情就



是别人干过没干成的事情叫创新，或者是没有人干过的事情你去干叫创新。这两类事情的成功率都是极低的，创新是一个风险非常高的事情。回顾新中国建国七十年来的成就，我们只用短短的时间，就跑完了别人上百年才能跑完的路程。就是因为有这么一群人，敢于创新，敢于面对失败，就算“穷山距海”，也要马不停蹄地朝着目标出发。

志之所趋，无远弗届

左友霞有句口头禅：“困难总是有的，但是总有解决的办法”。

就是这种精神，让我们不可阻挡。问题出现了，绕不过去，那就爬过去，爬不过去，就把路挖通了，走过去。

原料石蜡中的芳烃对氧化抑制作用是工艺难题，左友霞就带着整个团队去探讨，去钻研，借鉴别的装置的做法，结合实际情况取长补短，亲自操作，扑在中试装置里，废寝忘食一待就是一整天，连团队里的男同事都自叹不如。功夫不负有心人，2017年左友霞带领团队，终于解决了这个难题，同时她的《一种脱芳石蜡及其制备方法》获得国家知识产权局颁发的专利证书。她还先后提出并实施了多项节能设计优化工作，使装置平均能耗下降近10个百分点。以女性特有的细心和顽强的毅力，她解决了多项工艺技术难题，这些技术攻关成果已应用到实际装置设计中。在她的眼里，任何困难在这个项目面前，都是不可阻挡。借用一句爱情名言来总结：所爱隔山海，山海不可平，海有舟可渡，山有路可行，此爱翻山海，山海皆可平。

仲醇的制备难不难，说实话，难！很难！但是还是要去做，这就是左友霞的专研精神！公司内部很多人手机上都有一个左友霞反复分享的小视频，视频的内容是习近平总书记在达沃斯论坛上演讲结束时说的一段话：“遇到了困难，不要埋怨自己，不要指责他人，不要放弃信心，不要逃避责任，而是要一起来战胜困难，历史是勇敢者创造的，让我们拿出信心，采取行动，携手，向着未来前进！”

庆祝建国70周年新时代科技工作者巡礼系列报道

行业科技逐梦人——中轻日化之张威

个人简历：

中轻日化科技有限公司技术部副主任/质检中心副主任　张威

张威，博士，教授高级工程师。自1997开始，她在中国日用化学工业研究院、上海发凯化工有限公司从事表面活性剂合成及性能研究方向的研发工作，是2017国家重点研发计划项目课题负责人、2016上海市优秀技术带头人项目负责人，获得上海市高新技术成果转化项目认定一项。

2013年，她担任上海发凯化工有限公司技术部领导职务，多年来帮助公司实现企业主营业务收入与净利润平均每年以20%以上的速度增长。

2015年6月，中国轻工集团公司成立新的“中轻日化科技有限公司”，张威博士出任技术部副主任，她带领研发团队将在不断开发新产品的同时，围绕市场需求，不断扩大品牌知名度，坚持走绿色化、高性能、高附加值的功能性新型绿色表面活性剂发展之路。

提升创新能力　坚守行业匠心

“踏实做事、勇担责任、带领团队、持续创新”是上海发凯化工有限公司高工张威博士的工作理念。作为中轻日化科技有限公司的技术部带头人，她专业性强，研发工作管理水平高，不仅拥用多项专利，还为企业连年带来明显的经济效益。

从丰富的经历中提升自我能力

自1997年7月开始参加工作以来，张威在中国日用化学工业研究院、上海发凯化工有限公司、中轻日化科技有限公司工作，一直从事表面活性剂合成及性能研究工作。

她曾作为科研业务骨干和项目负责人参加了国家“九·五”攻关项目、科技部专项基金项目、国家863项目等多个省部级项目的研发工作。工作期间，她曾于2007年赴台湾成功大学化工系生医界面工程研究群张鑑祥教授实验室学习；于2009年～2010年，受山西省留学人员管理委员会选拔和委派，赴德国在亥姆霍兹研究机构下属的于利希研究中心（Forschungszentrum Jülich）作为访问学者工作和学习。

2013年，张威担任上海发凯化工有限公司技术部负责人。她带领科研团队，从事烷基糖苷、氧化法醇醚羧酸盐等多个系列绿色表面活性剂的研

究开发工作。“对现有产品市场推广的支持，对客户提供持续优质的技术维护服务”是张威研发团队的重要职能。为此，她对公司销售团队进行定期培训，以提高销售团队对产品的理解和认识，并保障在第一时间给予客户疑问的快速反馈，为客户解决问题，帮助企业快速提升销售量。技术团队与市场销售团队的良性互动，帮助企业销售额持续快速提升，近三年增长率平均达到20%。

研究客户需求，开发安全环保新原料

中轻日化科技有限公司主营产品绿色表面活性剂烷基糖苷（APG），是国际公认的新一代“绿色”表面活性剂品种，人体安全性和环境相容性优异。为全部解决客户对新型APG在不同域的特殊性能需求，张威带领研发团队详尽考察全系列APG产品物理化学性质与多种应用性能，重点攻关，开发出不同行业需求的新产品四个大类，即个人护理用品专用APG产品、食品机械清洗专用APG产品、工业清洗用APG新产品、农药化学品专用APG产品，十几个新品种。

为向客户提供更天然、环保和安全的复合型表面活性剂新原料，张威率领研发团队基于对APG与其它表面活性剂复配体系的性能研究，通过大量实验数据的积累和对市场现有复合型表面活性剂原料的系统考察，开发出针对不同行业应用需求的APG系列新型表面活性剂产品6个；开发出复合型新原料产品2个；开发出工业应用配方产品两个系列；已实现规模销售，有超500吨产品出口欧美市场。

张威的研发团队基于APG系列与高泡型阴离子表面活性剂复配后，对发泡及稳泡性能的协同增效作用研究，开发出SK建筑用引气剂产品。应客户需求，她们进行对生态环境无污染的泡沫降尘配方开发，开发出火电厂用泡沫降尘剂产品系列。

专利、论文、研发、管理、质检，全方位发展

张威目前已申报发明专利28项，已获得发明专利授权16项。发表SCI收录研究论文9篇，核心期刊研究论文31篇，会议论文7篇，独立编译文章8篇。多次在国际国内会议中做报告。先后获得上海市政府及上海市科委授予的上海市科技进步三等奖（排名第四）、上海市优秀技术带头人；上海市重点产品质量振兴攻关成果奖“一等奖”；中共上海市金山区委区政府授予的2015金山区青年拔尖人才、2017金山区领军人才等荣誉。

2015年6月，中国轻工集团公司成立新的“中轻日化科技有限公司”，张威出任技术部副主任；2018年8月起，她除主持技术部工作之外，还兼任公司质检中心副主任并主持工作。她带领研发团队将在不断开发新产品的同时，围绕市场需求，不断扩大品牌知名度，坚持走绿色化、高性能、高附加值的功能性新型绿色表面活性剂发展之路。

美国：调查发现医疗机构工作人员手部卫生依从性较低

最近发表在《美国感染控制杂志》上的一项研究调查了世界卫生组织（WHO）“手部卫生5个动作”方法的遵守情况。贝克尔的临床领导力和感染控制报告明确指出，这项研究于2016年7月至8月期间在一家医疗机构进行，发现依从性很低。

除了使用经修改的世卫组织手部卫生观察表外，研究人员还使用了26个问题的调查，以收集医疗工作者对手部卫生的了解和意见。他们发现，工作人员只在35%的时间里进行了恰当的手部卫生动作，只有21%的工作人员能够回忆起这5个动作。

据CleanLink报道，医院环境服务经理认识到洗手合规是需要努力的，因此努力想出新的更好的方法，让医疗工作者参与与医疗感染的斗争。

“这个问题没有得到足够的重视，也没有得到正确的关注。关于如何以及何时洗手可能存在指导方针，但是并没有执行实际且可靠的核查。”伊利诺伊州自由镇洗手领导论坛的吉姆·曼恩说，“人们承认这是一个全国性的问题，但他们不认为自己是这个问题的一部分。工作人员知道病人有感染，但他们不认为是他们造成的 ”

专家们一致认为，手部卫生改善干预措施必须包括对反馈关于遵守情况的统计，而反馈的遵守情况通常是通过直接观察进行的。不幸的是，观察费用昂贵、主观，还需要认真培训。观察也容易产生偏差，这意味着合规率可能不准确。

曼恩说：“有报道可能会说合规率为90%，但如果我们深入观察，我们发现实际只是接近30%。”

（来源：cmmonline ）

调查：医院病床成为另外一个细菌感染重灾区

一项最新的研究揭示了病原体是如何通过病床在患者之间传播的，所以医院保洁人员在清洁和消毒病床时的责任要比以往重要得多。

研究涉及到的真菌念珠菌可能会在医疗机构引起爆发性的感染。这种病原体通常具有多重抗药性，会在血液、伤口、耳朵和身体的其他部位引起严重感染。念珠菌于2019年首次被确认，可以存在于人体皮肤上，而不会出现任何症状。

研究人员注意到了从患者皮肤和他们的病房里所采集到的念珠菌样本的数量。他们发现，皮肤上真菌浓度较高的患者的床上还存在高水平的病原体。研究人员能够从所有对真菌检测呈阳性的患者的病床上培养活的念珠菌，甚至包括目前已被新患者占用的病床。

医疗环境服务专家强调了在病房内的病患更换时如何清洁病床的重要性，并具体建议需要将床垫整个掀起来，正反面都用带有杀菌消毒剂的干布擦拭，同时整个床架需要全面消毒。

（来源：cmmonline）

全球橡胶手套市场随卫生和感染控制意识加强而增长

据外媒预测，由于在几个工业领域中应用的需求不断增加，全球橡胶手套市场将呈指数级复合年增长率增长。

其中，全球经济的不断改善，以及对清洁和卫生的需求日益增长，推动了市场的增长。

自1980年代初艾滋病毒爆发以来，橡胶手套的使用在医疗领域日益突出。全球各地的医疗保健机构专业人员，为了加强安全措施和实施患者护理消毒改革，对于橡胶手套的关注增加，因此助力全球橡胶手套市场的发展。

根据产品类型，市场细分为丁腈手套、天然橡胶手套等。按类型划分，橡胶手套市场已分为家居、食品加工、医疗保健、工业等。丁腈手套具有穿刺和耐化学性、抑制花粉过敏的特点，在手术、实验室检查和洁净室使用广泛应用。由于其安全性和可靠性，丁腈手套在全球橡胶手套市场中占据重要份额。

北美、欧洲、拉丁美洲、中东和非洲以及亚太地区为橡胶手套的重要市场。北美和欧洲目前处于领先地位，因为存在大量制造商，并采用了先进的自动化机械。此外，中东和非洲发展中经济体由于对基本卫生和感染控制的认识日益提高，橡胶手套市场正在稳步增长。

泰国和马来西亚是橡胶手套的顶级制造商之一，因为它们是全球市场领域最大的天然橡胶生产商。日本已注册了重要的合成橡胶生产商，并因其高品质的手套标准而成为主要出口国。

（来源：thecleanzine）

调查：车内细菌滋生将严重影响到消费者健康

根据CloroxPro最近进行的一项消费者调查和汽车化验样本测试，司机们认为，汽车内滋生细菌最多的地方是他们平常触摸最多的部位，但是事实上那些不被关注的部位才是最需要注意的地方。

研究还发现，即使司机会因为汽车进行了清洁和消毒而感觉比较好，但是他们并没有意识到车内滋生细菌其实会影响到他们的健康。

根据消费者调查，司机认为，他们汽车中最容易滋生细菌的地方是方向盘（63%）、驾驶员车门把手（45%）和换档器（39%）。

然而，化验样本测试显示，汽车中最易滋生细菌的地方很让人出乎意料，主要包括前排座椅杯架（1179个细菌）、仪表板通风口（1082个细菌）、驾驶员侧地板垫（1197个细菌）和汽车行李箱（1180个细菌）。

相比之下,方向盘（408种细菌）和车内驾驶员门把手（375个细菌）的细菌浓度没有之前想象的那么高。

CloroxPro营销总监Lynda Lurie表示：“根据我们的研究，几乎所有人都同意，一辆清洁和消毒过的汽车会让你感觉更好，但消费者很少会想到汽车中的细菌及其对健康的影响。”

（来源：thecleanzine）

优质产品 优质服务

东莞市泛亚化工产品有限公司 Pan Pacific (China) Chemical Ltd.
广东省东莞市寮步镇石大路石步段91号
服务热线: 400 880 8040

威士化工有限公司 Whiz Chemical Ltd.
香港沙田源顺围28号都会广场11字楼1108室
www.chinamost.com

研究称：医院水龙头隐藏着黏液和菌膜

一项最新研究称，医护人员在医院水槽洗手时，可能会在患者周围传播细菌。

还有人担心，水龙头内菌膜的积聚可能会污染水。

密歇根大学卫生系统的研究人员研究了四个重症监护病房的八种不同的洗脸盆设计。他们发现,可能受污染的水被溅到较浅的水槽外，并进入病人护理空间。他们还发现，水龙头的内部比他们预期的更脏。

研究作者克里斯汀·范德埃尔森（Kristen VanderElzen）说：“水槽内和周围潜在的有害细菌令感染预防专业人员陷入两难，因为洗手池的设置是感染预防所推崇的整体方案的组成部分。”

研究人员使用三磷酸腺苷（ATP）监测来测量水槽和水龙头的清洁度，在研究期间发现菌膜滋生绿脓杆菌、霉菌和其他微生物。

感染控制专家委员会主席凯伦说：“随着我们更多地了解细菌如何以隐秘的方式在医疗机构内传播，感染预防专业人员在医疗机构设计中扮演着越来越重要的角色，包括如何选择水槽和水龙头装置。”

作为研究的结果，医院正在实施一项全面的水龙头更换方案，并安装水槽防护装置，以限制飞溅。

（来源：ECJ）

专家对酒精洗手液表示支持

据《华盛顿邮报》报道，超级细菌越来越多，专家认为酒精洗手液仍然是预防疾病的一个很好的工具。

哥伦比亚梅尔曼公共卫生学院流行病学教授伊莱恩·拉森（ElaineLarson）说，尽管超级细菌增多，但洗手液的有效性保持不变，因为洗手液与超级细菌病例的增加无关。相反，由于使用抗生素，超级细菌变得越来越常见。

也没有证据支持使用洗手液会削弱免疫系统的理论。《华盛顿邮报》说，这一理论似乎是卫生假说的一个不正确的副产品，该假说提出，如果儿童的免疫系统位于一个过于干净的区域，他或她的免疫系统就会变得虚弱。

近年来，关于习惯性使用洗手液可能产生的影响的问题有所增加。据NPR8月报道，《科学转化医学》发表的研究称，各种菌株现已适应酒精洗手液。虽然该研究称这些细菌尚未对酒精消毒剂产生抗药性，但确实发现它们变得更有忍耐性。

对洗手液安全性的关注已经引起了美国政府的注意。美国食品和药物管理局（FDA）在4月份发布了一项规则，禁止在非处方洗手液中使用某些活性成分。

在FDA的裁决之后，美国清洁协会发布了一份回应，表示它将向FDA提供有关在洗手液中使用乙醇和苯扎氯氨的信息。

（来源：cleanlink）

ANNCORE®

安洁康 -- 更安全 更洁净 更健康

安洁康是中国专业的食品工业消毒清洗综合服务商，为食品工业产业链提供全方位的**消毒清洗整体解决方案**，同时，依托尖端科技开发食品检测技术及相关产品。

公司秉承更安全、更洁净、更健康的理念，以科技驱动，在食品工业消毒清洗和食品检测等领域达到了国际水平，用实力赢得了越来越多客户的信赖。

安洁康愿景：倡导并推动食品工业 绿色 平安 生产线 的建设

地址:北京市丰台区南四环西路186号 汉威国际广场一期7层

010-52665066

www.anncore.com

生物质加工副产物作为洗涤剂原料的应用

周　越　张鑫宇　樊　晔　方　云
（江南大学化学与材料工程学院，教育部合成与生物胶体重点实验室，江苏　无锡，214122）

摘　要：环境和人口问题及当前社会对能源和化学品日益增长的需求，促进了基于生物质原材料的环境友好型应用技术的研究，尤其是利用生物质加工副产物生产高附加值产品，更加受到广泛的关注。洗涤剂及相关表面活性剂作为应用最广泛的精细化学品，其原料的绿色化和可持续化倍受关注。本文将从近期文献中汲取信息，主要针对工农业废弃资源，尤其是生物质加工副产物作为洗涤剂原料方面的应用进行综述。

关键词：洗涤剂；表面活性剂；生物质加工；副产物；循环经济

中图分类号：TQ649，TQ423　**文献标识码**：A　**文章编号**：1672—2701（2019）07—28—07

近年来，可再生资源作为传统化石原料的替代原料受到越来越多的关注，这不仅是应对日渐减少的化石资源和日渐增多的CO_2排放的需要，也是国际社会对于加紧建立基于可持续资源的新的供应链所做出的努力。因此，如能充分利用生物质加工副产物或下脚料等废弃资源作为新的可再生原料，开发基于废弃资源的增值分子和化学品具有真正的循环经济和社会可持续发展的意义。洗涤剂是指以去污为目的而设计复配的制品，通常由主要组分表面活性剂和辅助组分如助洗剂及其他添加剂经配方而成。目前洗涤剂中大规模使用的表面活性剂及有机助洗剂主要从石油基化学原料合成，由于全球石油储量枯竭，因此在洗涤剂领域开发生物质原料被认为是绿色化学的重要研究内容之一并取得了进展，近期开始关注深度利用生物质加工副产物或下脚料等废弃资源作为洗涤剂的新原料。本文从近几年的文献中总结概述了利用工农业废弃资源，尤其是生物质加工副产物作为起始材料生产洗涤剂用表面活性剂和助洗剂的研究，对从海洋废弃资源中提取洗涤剂用蛋白酶进行了展望，还介绍了用二次煤飞灰

生产洗涤剂用4A沸石的进展。

1 从腰果壳油合成烯基苯磺酸盐

由于缺乏可持续的处理模式，从食品加工厂产生极大规模的食物浪费一直备受关注。已有研究报告了使用腰果加工产生的农业废弃物腰果壳（cashew nut shell，CNS）替代化石基石油资源，用于生产精细化学品、材料、聚合物和药物等[1-4]。这种废弃物的衍生物为深红褐色的苛性碱液体(15%～30%)，称为腰果壳油（CNSL），每年产出超过30万吨并大部分被废弃。这是一种引人注目的可生物降解及可再生的天然资源，富含非异戊二烯酚类脂质，主要由如图1所示的漆树酸，腰果酚，强心酚和2-甲基卡多酚组成，由于其含有不饱和侧链，通过复分解反应可产生高附加值化学品[5]。

Peungjitton等[6]利用CNSL中的腰果酚合成了腰果酚磺酸钠表面活性剂（CDS），并与常用阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠（DDBS）进行比较。表1为其在硬水中的溶解度，说明CDS对钙盐的耐受能力与DDBS相仿；表面张力测定结果如图2所示，DDBS的最低表面张力为28mN/m而CDS为32.25mN/m，两者降低表面张力的能力有显著差异；CMC值分别为0.435mol/L和0.372mol/L，差别不大。去污力的测定结果如表2所示，CDS的去污力达到DDBS的94%。因此，CDS与DDBS的性质较为相似，可替代DDBS用作商业洗涤剂的生产原料，而且合成CDS不需要生产DDBS时复杂的烷基化操作，因此，工业化规模生产CDS的生产成本将比DDBS更低。

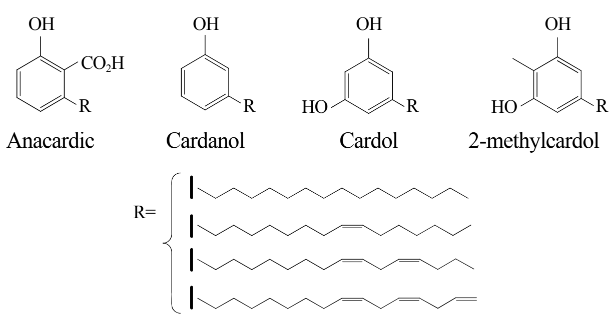


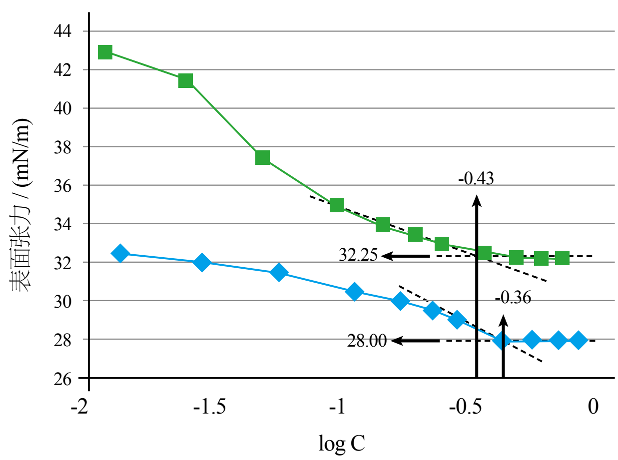
图1 CNSL中主要成分的结构示意图

如图3所示，Julis等[7]使用各种复分解催化剂对CNSL组分进行乙烯醇解反应，合成1-辛烯和3-壬基苯酚等具有工业重要性的化学品。1-辛烯继而可用作聚乙烯树脂生产中的工业中间体，还可通过加氢甲酰化合成直链和支链醛；另一种乙烯醇解产物（E）-3-（8-壬烯基）苯酚经过氢化反应产生3-壬基苯酚，由于其乙氧基化后洗涤性质良好，被认为是4-壬基苯酚的潜在替代品。这是因为4-壬基苯酚具有一定的环境类雌激素效应，在一些欧洲国家已被禁止用于洗涤剂生产。将（E）-3-（8-壬烯基）苯酚磺化及中和产生（E）-2-羟基-6-（8-壬烯基）苯

表1 CDS和DDBS的硬水稳定性评分

Ca^{2+} /mg	DDBS/mL				CDS/mL			
	0.6	1.2	2.5	5.0	0.6	1.2	2.5	5.0
300	4*	4	4	5	4	4	4	5
450	4	4	4	5	4	4	4	5
650	4	4	4	4	4	4	4	4

* 根据国际标准ISO 1063测定：液体外观乳色4分；清晰5分



*根据国际标准ISO 304测定：◆ DDBS，■ CDS

图2 CDS和DDBS的表面张力曲线

表2 CDS与DDBS的去污力百分比

样品编号	DDBS		CDS	
	洗涤前	洗涤后	洗涤前	洗涤后
1	34.095	76.400	34.000	72.775
2	34.225	74.480	33.540	72.850
3	34.260	77.060	33.600	71.740
4	34.280	76.190	33.675	72.260
5	33.960	74.070	33.835	72.690
6	34.390	78.375	34.280	75.120
7	34.165	76.975	34.295	74.820
8	34.580	75.995	34.240	73.775
9	34.015	77.850	34.380	74.835
10	34.320	75.295	34.225	74.405
平均值	34.229	76.269	34.007	73.527

* 根据泰国工业标准ICS 578-2540测定

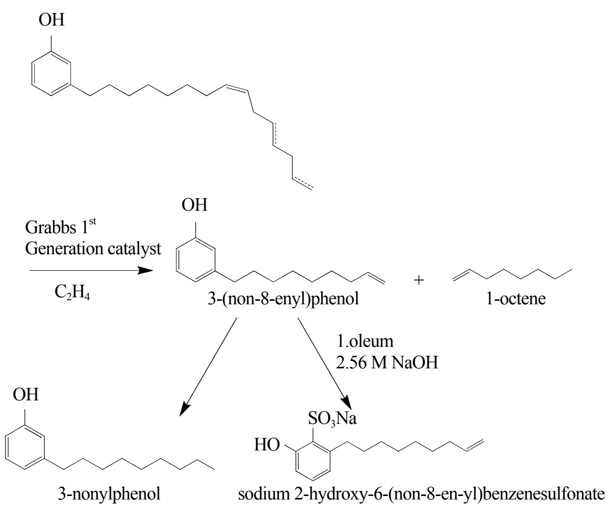


图3 CNSL的复分解反应产物及其表面活性剂合成

磺酸钠，可以用作洗涤剂用的表面活性剂，具有良好的发泡性能。

2 从小麦秸秆和麸皮酶法合成烷基木糖苷

烷基糖苷（Alkyl Polyglycoside, APG）是目前用于液体和粉状洗涤剂以及个人护理产品中的糖基非离子表面活性剂。它主要通过Fischer糖苷化或Koenigs-Knorr反应合成，即用酸催化基于植物的脂肪醇，通常源自棕榈仁油或椰子油与碳水化合物，尤其是从玉米淀粉水解获得的葡萄糖反应[8]。与其他表面活性剂相比，生物质基的APG对环境更友好，在洗涤剂中应用时表现出良好的润湿性、发泡性、去污力以及皮肤安全性，但APG制造过程中产生的工艺废物仍会对环境产生负面影响。APG是基于己糖的表面活性剂，研究还发现戊糖基表面活性剂，特别是烷基木糖苷也表现出良好的表面性质，且木糖可以通过木质纤维素生物质的直接转化获得，例如富含木聚糖的农业副产物（小麦秸秆和麸皮）。Muzard等[9]对麦麸进行水热预处理，从麸皮细胞壁中回收可溶性木聚糖，并利用酶促反应生产辛基低聚木糖苷，如图4所示。由于酶促合成在温和条件下发生，并且该工艺不会产生不可回收的废物，因而，比化学合成途径更优越。他们使用从水热预处理的麦麸获得的上清液(阿拉伯木聚糖含量为222.2 mg/g），与使用商品级桦木木聚糖（阿拉伯木聚糖含量为146.6 mg/g)作为底物相比，其阿拉伯木聚糖的总含量更高，有利于合成得到更多的烷基木糖苷。此外，水热预处理小麦麸的上清液中阿拉伯木聚糖的平均聚合度（Degree of Polymerization, DP）为1.9，比桦木木聚糖的1.7更高，由于较高DP的分子合成得到的烷基木糖苷具有较高的亲水/亲油平衡值（HLB），因此前者得到的烷基低聚木糖苷呈现更好的水溶性。从表3可知，与酸催化过程获得的工业级低聚葡糖苷混合物相比，从水热预处理麦麸通过酶催化得到的低聚木糖苷降低表面张力的能力与之相仿，但cmc更低，表明其在工业上的可用性。

3 从棕榈油副产物合成液体洗涤剂用醇酸树脂

由多元醇、邻苯二甲酸酐和脂肪酸或油脂缩

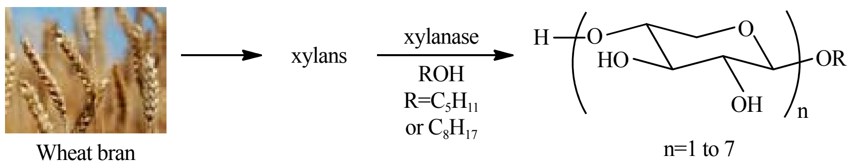


图4 从麦麸生产表面活性剂辛基低聚木糖苷流程图

表3 辛基糖苷表面活性剂的cmc和γ_{cmc}比较

表面活性剂	cmc / (mg/L)	γ_{cmc} / (mN/m)
辛基α/β-D-木糖苷（DP = 1）	953	27
辛基β-D-低聚木糖苷（DP > 2）	4230	27
辛基α-D-葡萄糖苷	3500	26
辛基α/β-D-低聚葡糖苷	7632	26
辛基β-D-吡喃葡萄糖苷	10600	26
辛基β-D-麦芽糖苷	10628	26

聚而成的油改性聚酯树脂可以作为聚合物表面活性剂，与十二烷基硫酸钠（SLS）和月桂基醚硫酸钠（SLES）一起用于液体洗涤剂配方中，其最重要的作用就是吸附在织物表面，防止$CaCO_3$沉积造成织物板结。已有将植物油精炼副产物用于生产润滑剂、印刷油墨和生物燃料的研究报道，Chiplunkar等[10]利用棕榈毛油精炼过程的副产物棕榈酸馏分，通过醇解-聚酯化方法合成与之类似的醇酸树脂（Palm fatty acid distillate based alkyd resin，PFAD-AR）聚合物表面活性剂，并与其他洗涤剂原料进行复配（配方见表4）后研究其性能。从表5的性能可以看出：当水中洗涤剂总浓度为0.5%时，含PFAD-AR的液体洗涤剂降低表面张力的能力更强，发泡性能随着醇酸树脂浓度的增加而降低，润湿性随浓度升高而增强，其中LD4和LD5显示出比商品液体洗涤剂（CLD）更低的表面张力和更好的润湿性。表6中研究了不同洗涤剂总浓度（0.1wt%，0.25wt%和0.5wt%）对去污力的影响，可见PFAD-AR含量越高，洗涤剂的去污性能越好，其中LD4和LD5显示出比CLD更高的去污能力。

上述实验结果表明，PFAD-AR聚合物表面活性剂不仅提高了液体洗涤剂的去污力，还使其具有良好的润湿性能和低泡性能，特别适合配制低泡型液体洗涤剂。因此，利用棕榈毛油精炼副产物合成PFAD-AR的及其在液体洗涤剂中的应用既能从源头上解决生物质加工下脚料的无废弃和高值化利用，还能在洗涤过程中起到节能减排作用：减少漂洗用水量，降低洗衣废水排放量。这种应用新技术的可生物降解和环保特性符合建设资源友好型、环境节约型社会的趋势，将会成为今后的发展方向。

4 从水产加工副产物提取洗涤剂用蛋白酶

在织物洗涤中，助洗剂蛋白酶通过分解蛋白质污垢而对表面活性剂去污起协同增效作用。与产自微生物或恒温动物的酶相比，从养殖和野生鱼虾类中能提取多种酶，且在低温下具有更高的酶活性。如能将其用于配制洗涤剂，该廉价蛋白酶的生产不仅解决了水产加工的环境问题，而且促进了水产废弃资源的经济价值的提高和综合利用，能够降低各自

的生产成本。例如伊朗每年生产超过14万吨的虹鳟鱼（Oncorhynchus mykiss），产生大约4.5万吨的鱼类加工副产品，通常被丢弃或作为肥料堆肥，而虹鳟内脏富含蛋白酶。Talita等[11]从虹鳟内脏中回收粗碱性蛋白酶，发现其在较宽的温度（30～55℃）和pH4～12具有良好的酶活性和热稳定性，并且在金属离子，氧化剂，以及离子或非离子表面活性剂存在下均具有稳定性，因此，来自虹鳟的碱性蛋白酶在洗涤剂工业中将具有潜在的应用前景。Zahra等[12]从废弃的南美白对虾加工副产物中提取纯化出新的热稳定性蛋白酶，它在pH7～9表现出良好的稳定性，且在pH7.5下具有100%的稳定性，即使pH高达10其残余活性也达到50%。该蛋白酶在宽pH范围内的显著活性和稳定性显示了其具有耐碱性，因而，可能适用于碱性的洗涤剂环境。

表6　含PFAD-AR的液体洗涤剂对污布的去污力

样品	去污力/%		
	0.1 wt%	0.25 wt%	0.5 wt%
LD0	57.89	63.86	69.76
LD1	68.71	75.41	82.68
LD2	69.27	78.80	83.79
LD3	71.42	79.88	85.59
LD4	73.74	81.42	87.79
LD5	75.97	83.12	88.82
LD6	66.20	72.38	79.47
CLD	70.69	77.89	85.82

表4　含PFAD-AR的液体洗涤剂配方组成

配方组成/wt %	LD0	LD1	LD2	LD3	LD4	LD5	LD6
十二烷基硫酸钠	8	7	6	5	4	3	0
十二烷基醚硫酸钠	5.5696	5.5696	5.5696	5.5696	5.5696	5.5696	0
PEAD-AR	0	1	2	3	4	5	5
山梨糖醇	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
尿素	3	3	3	3	3	3	3
EDTA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
聚乙烯醇	1	1	1	1	1	1	1
NaOH	0.0599	0.1198	0.2396	0.3594	0.4999	0.0599	0.0599
Na_2CO_3	0.0599	0.1198	0.2396	0.3594	0.4999	0.0599	0.0599
水	至100	至100	至100	至100	至100	至100	至100

表5　含PFAD-AR液体洗涤剂水溶液的表面活性，发泡性能和润湿性能

性能	LD0	LD1	LD2	LD3	LD4	LD5	LD6	CLD
表面张力/（mN/m）	33.5±0.9	22.1±0.3	21.8±0.5	21.3±0.8	20.6±0.7	20.2±0.2	28.3±0.5	21.6±0.4
润湿性/s	98±0.4	11±0.7	10±0.4	9.5±0.5	9±0.2	8±0.4	18±0. 5	9±0.2
发泡性/cm								
0 min	27	12.5	12	11.5	11	10.5	8.5	19.5
5 min	26	12.5	12	11	11	10	8	19.5
10 min	26	12	11.5	10.5	10.5	9.5	7.5	19.25
15 min	25.5	11.5	11	10.5	10.5	9.5	7	18.5
20 min		11.5	11	10.5	10	9.5	7	18.5

5 从工业废弃物二次煤飞灰合成4A沸石

4A沸石是由硅氧和铝氧四面体组成的三维骨架状结构化合物，能有效交换水中的钙离子，从而使水得以软化；而释放出的钠离子留在洗涤溶液中而不致沉淀附着在织物上，因此，4A沸石是替代三聚磷酸钠的高效无磷助洗剂，但需要耗费铝资源生产。火力发电厂产生的固体废弃物煤飞灰（CFA）主要由无定形物质如α-石英（SiO_2）和莫来石($2SiO_2·3Al_2O_3$)组成，已被作为次要矿物资源加以回收利用，例如分选铁磁玻璃珠用于再生铁，利用木炭颗粒生产绝缘耐火材料，以及提取氧化铝用于生产铝合金等[13-15]。二次煤飞灰(SCFA)是氧化铝工业提取铝粉煤灰产生的副产物，其堆积会对人类健康和环境造成危害。而氧化铝提取工艺将富含Al的CFA转化为富含Si的SCFA，使其具有适于生产4A沸石的Si/Al比。

如图5所示，Zhou等[16]将SCFA作为$SiO_2·3Al_2O_3$源，首先通过碱浸提取，然后在较低温度下进行水热处理，制备了纯相NaA沸石。在碱熔融过程中，Si-Al自由基离子被解聚形成沸石颗粒，通过场发射扫描电子显微镜观察样品的形态，确定了SCFA合成NaA沸石的最佳碱度为2.0mol/L的NaOH，最佳SiO_2/Al_2O_3摩尔比为1.8，而通过改变摩尔比和碱度就可以获得不同的沸石形态。如表7所示，在最佳条件下合成的NaA沸石的钙离子交换容量为309mg($CaCO_3$)/g，高于中国轻工业标准QB/T1768-2003（4A沸石洗涤剂）中要求的标准（≥295mg($CaCO_3$)/g），其白度也大于标准参数95%。这表明：SCFA制备的NaA沸石样品符合用作洗涤剂的标准，具有在洗涤剂中用作绿色助洗剂的潜力。同时，1g SCFA可以产生1.54g NaA沸石，因此，可以认为SCFA的沸石化提供了一种利用工业废弃资源无三废生产洗涤剂助洗剂的范例，突出表现了绿色、无污染和零排放生产的特征。

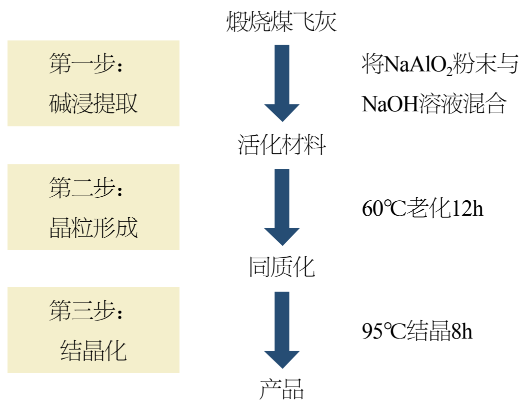


图5 从SCFA合成NaA沸石的流程示意图

6 结语

工农业及各种养殖类生物质资源加工过程产生的废弃资源一直是全世界关注的问题，尤其关注其能进一步处理和应用的机制和思路。将工农业废弃资源，尤其是生物质加工副产物再利用是为人类现实生存问题提供解决方案的突破口。本文概述将其作为新的可持续生物质资源并作为化石基表面活性剂和助洗剂的替代品，用于配制和生产洗涤剂的思路，这不仅能降低成本、环境友好，而且其性能也

表7 SCFA合成NaA沸石的钙离子交换容量

Sample	m	m_1	m_2	W	V_E	E	$\bar{E}$
1	0.5002	49.7154	49.3070	18.35	12.5	306	309
2	0.5001	53.5108	53.1046	18.78	12.3	312	

注：表中m是NaA沸石样品的质量；W是根据mL和m^2计算得到的吸湿水量（wt%）；V_E是滴定m消耗的EDTA标准滴定溶液的体积（mL）；E是NaA沸石吸附的钙离子量（mg($CaCO_3$)/g）。

能满足洗涤剂生产的需要，这对绿色化和可持续化利用废弃资源，以及洗涤剂及其相关表面活性剂工业的绿色化和可持续发展都具有启迪意义。

参考文献

[1] KiLin C S, Pfaltzgra L A, Mubofu E B, et al. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective[J]. Energy Environmental Science, 2014, 6, 426-464.
[2] Makame Y M, Mubofu E B, Kombo M A, et al. Synthesis and characterization of polyesters from renewable cardol[J]. Chemical Society of Ethiopia, 2016, 30, 273-282.
[3] Mubofu E B, Mgaya J E. Chemical Valorization of Cashew Nut Shell Waste[J]. Topics in Current Chemistry, 2018, 376, 8-23.
[4] Shi Y P, Kamer P C J, Cole-Hamilton D J. Synthesis of pharmaceutical drugs from cardanol derived from cashew nut shell liquid[J]. Green Chemistry, 2019, 21,1043-1053.
[5] Mgaya J, Shombe G B, Masikane S C, et al. Cashew nut shell: a potential bio-resource for the production of bio-sourced chemicals, materials and fuels[J]. Green Chemistry, 2019, 21, 1186-1201.
[6] Peungjitton P, Sangvanich P, Pornpakakul P, et al. Sodium Cardanol Sulfonate Surfactant from Cashew Nut Shell Liquid[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2009, 12, 85-89.
[7] Julis J, Bartlett S A, Baader S, et al. Selective ethenolysis and oestrogenicity of compounds from cashew nut shell liquid[J]. Green Chemistry, 2014, 16, 2846-2856.
[8] Brière R, Loubet P, Glogic E, et al. Life cycle assessment of the production of surface-active alkyl polyglycosides from acidassisted ball-milled wheat straw compared to the conventional production based on corn-starch[J]. Green Chemistry, 2018, 20, 2135-2141.
[9] Ochs M, Muzard M, Remond C, et al. Enzymatic synthesis of alkyl b-D-xylosides and oligoxylosides from xylans and from hydrothermally pretreated wheat bran[J]. Green Chemistry, 2011, 13, 2380-2388.
[10] Chiplunkar P P, Shinde V V, Pratap A P. Synthesis and application of palm fatty acid distillate based alkyd resin in liquid detergent[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2017, 20, 137-149.
[11] Espósito T S, Amaral I G, Buarque D S, et al. Fish processing waste as a source of alkaline proteases for laundry detergent[J]. Food Chemistry, 2019, 500, 458-463.
[12] Dadshahi Z, Homaei A, Zeinali F, et al. Extraction and purification of a highly thermostable alkaline caseinolytic protease from wastes Penaeus vannamei suitable for food and detergent industries[J]. Food Chemistry, 2016, 202, 110-115.
[13] Li Y, Wang Y, Gao Y, et al. Study on properties of hollow glass bead from fly ash[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30, 664-667.
[14] Matjie R, Bunt J, Van Heerden J. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal[J]. Minerals Engineering, 2005, 18, 299–310.
[15] Li L S, Zhai Y C, Wu Y S, et al. Extracting alumina from fly ash by sulfuric acid[J]. Light Met. 2006, 12, 9-12.
[16] Zhou C Y, Yan C J, Zhou Q, et al. Producing a synthetic zeolite from secondary coal fly ash[J]. Environmental technology, 2016, 37: 2916-2923.

Application of Biomass Processing By−products in Detergent Manufacture as Raw Materials

Zhou Yue, Zhang Xinyu, Fan Ye, Fang Yun
(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education;
School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Currently, environmental and population issues, as well as the growing demand for energy, chemicals and materials in the society are driving the development of research on the synthesis of environmentally friendly technologies based on renewable biomass raw materials, especially the use of industrial and agricultural by−products for the production of high value products. Detergents are the most widely used fine chemicals, and the greenization and sustainability of their synthetic materials have received much attention. This paper summarizes the application of biomass by−products in detergent raw materials.

Keywords: detergent; surfactant; biomass processing; by−product; circular economy

几种表面活性剂的洗油性能研究

霍月青　刘晓臣　张和平　张玉林　冀创新　牛金平
（中国日用化学研究院有限公司，山西 太原，030001）

摘　要：考察了几种常规阴离子、非离子表面活性剂与三种新型表面活性剂对玻璃表面上孤东原油的清洗效果，结果发现：LN-1、UST-102、C_{1214}APG对孤东原油有良好的乳化能力，可有效清洗玻璃表面的原油。研究了几种表面活性剂的泡沫性能，发现LAS、C_{0810}APG泡沫量最高，且不易消泡；LN-1泡沫最低，是一种性能优良的低泡乳化型油污清洗剂。测定了几种表面活性剂与煤油间的界面张力，发现UST-102、LN-1、LN-2、C_{1214}APG与煤油间界面张力较低，低界面张力与乳化能力存在一定的相关性。

关键词：表面活性剂；清洗；泡沫；界面张力

中图分类号：TQ423　**文献标识码**：A　**文章编号**：1672—2701（2019）07—35—05

前言

工业生产的设备、储罐在与生产原料、机械油的接触过程中，其表面残留的油污会对后续生产、使用过程产生不利影响，因此，需要及时清除。在工业清洗过程中，由于清洗对象、清洗要求、清洗剂种类不同，可分为物理清洗、化学清洗、电子清洗、静电清洗等。其中化学清洗是最常用的清洗手段，水基清洗是工业清洗的主要发展方向[1-4]。水基清洗是利用表面活性剂对污垢的渗透、乳化、润湿、分散等作用，将污垢从基质表面清除的过程。常用到的清洗方法包括浸泡清洗、喷淋清洗、超声波清洗等。

按照清洗机理的不同，水基清洗剂可分为乳化型和剥油型。乳化型清洗剂主要靠表面活性剂的乳化作用将油分散在水中，清洗速度快，但洗后污水处理困难，清洗剂消耗量大，目前常用的

水基清洗剂一般均为乳化型。剥油型表面活性剂靠表面活性剂对基质表面的润湿反转、对油污的渗透、分散等作用清洗油污，清洗剂用量低、洗后油水易分离，但清洗速度较乳化型慢，且不适用于喷淋清洗。

在清洗的过程中，由于外力作用，表面活性剂往往会产生大量泡沫，从而影响清洗效果，过量泡沫升起会导致工业液溢出，造成物料浪费、清洗成本提高。且泡沫过多会造成漂洗困难，油水难分离，加重环境污染[5-7]。因此，在保证清洗效果的前提下，应尽量降低清洗剂在工作条件下的泡沫。

为便于观察实验现象，本文以亲水基质玻璃表面为清洗对象，研究了几种常用阴离子及非离子表面活性剂和几种新型表面活性剂对孤东原油的清洗效果，并对其界面张力和泡沫性能进行了研究。

1 实验

1.1 试剂与仪器

LN-1、LN-2，含量20%，UST-102，含量50%，自制；直链烷基苯磺酸钠（LAS，由磺酸中和制得），含量大于96%，自制；CY-2，含量为75%，自制；SNS-80，含量70%，脂肪酸甲酯乙氧基化物（FMEE-24-09），脂肪醇聚氧乙烯醚（AEO_7、AEO_9），异构十三醇聚氧乙烯醚（1307、1309），中轻日化科技有限公司；异十醇聚氧乙烯醚（1007、1009），浙江凯德化工有限公司；烷基糖苷（C_{0810}APG、C_{1214}APG），含量50%，上海发凯化工有限公司。

孤东原油，采自胜利油田孤东采油厂，密度为0.8136g/cm^3；石油醚为分析纯；实验用水为去离子水。

高温振荡油浴，金坛市国旺试验仪器厂；TX-500C界面张力仪，测量范围：10^{-5}～1mN/m；ES-120J电子分析天平，沈阳龙腾电子有限公司，精度：0.1mg。

1.2 实验方法

1.2.1 振荡清洗实验

（1）油样准备

称取50g孤东原油于100mL烧杯中，加入20mL石油醚稀释，搅拌均匀，作为待清洗油样备用。

（2）洗油实验

取10mL配制好的表面活性剂溶液，用玻璃棒引流至各玻璃瓶中，盖紧瓶盖，拍照记录溶液与油样的初始状态；将样品置于振荡水浴中，调整振荡速度200次/min，同时开始计时；观察样品瓶表面油膜的变化情况并取出拍照记录。

1.2.2 泡沫性能的测定

用去离子水配制活性物浓度为1g/L的表面活性剂溶液，取50mL去离子水配制的待测表面活性剂水溶液倒入250mL具塞量筒中，上下剧烈振荡50次（振荡时间约18～20s），记录泡沫体积随时间的变化。25.0±1.0℃下测定，每个样品重复测试3次，取算数平均值。

1.2.3 界面张力的测定

表面活性剂水溶液/煤油间界面张力用旋转滴法测定，油水未经预平衡。

测定条件：旋转速度：3000r/min，温度：30±0.1℃，表面活性剂浓度：1g/L。

2 结果与讨论

2.1 不同表面活性剂对玻璃表面油污的清洗效果

为了考察不同表面活性剂对油污的清洗效果，

选取了12种不同结构的阴离子和非离子表面活性剂进行洗油实验。各表面活性剂溶液的活性物质量浓度均为10g/L。 实验结果如图1所示。

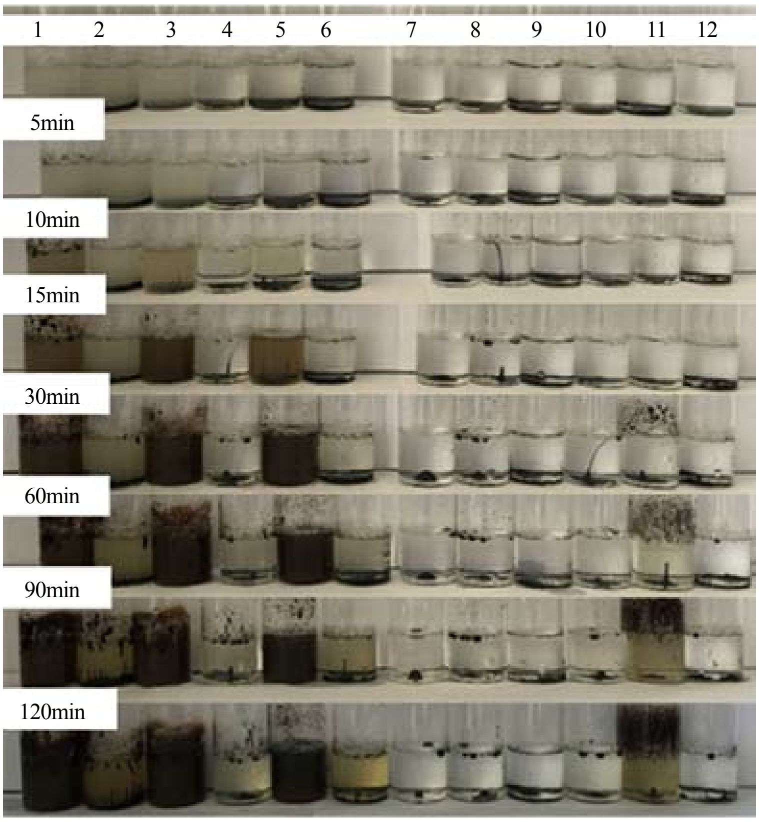
由图1可以看出：LN-1、UST-102、C_{1214}APG对孤东原油的乳化能力最强，洗油速度最快；LN-2次之；1307和AEO9对孤东原油也具有一定的乳化能力。其余样品基本无乳化现象，但可剥离瓶底大部分原油，清洗速度较乳化型慢。

为了研究乳化能力与表面活性剂结构间的关系，选取了6种不同碳链长度、不同EO数的非离子表面活性剂进行洗油实验，每种表面活性剂水溶液的活性物质量浓度均为10g/L。 实验结果如图2所示。

由图2可以看出：直链醇醚AEO9的乳化能力优于AEO7；支链醇醚1007的乳化能力强于1009，1307的乳化能力强于1309；6种醇醚中1307乳化能力最强。这可能与1307的HLB值较低有关。

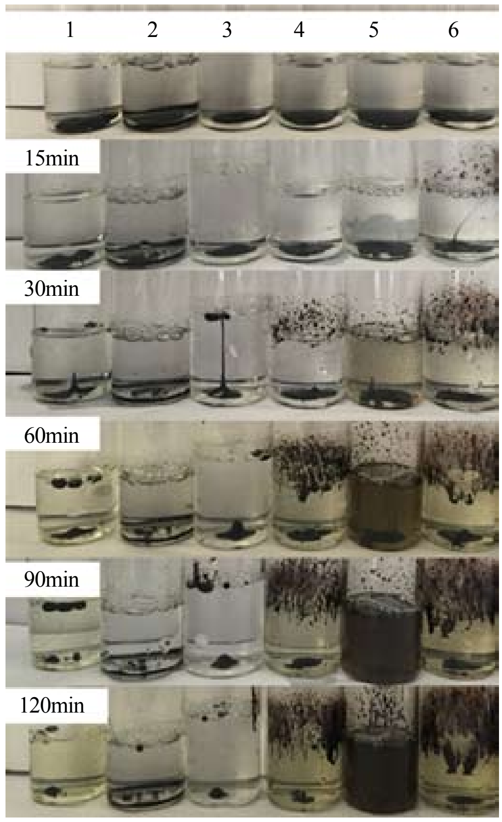
2.2 泡沫

图3是上述几种表面活性剂的泡沫体积随时间的变化。从图中可以看出：LN-1的泡沫量远低于其余表面活性剂，且5min内泡沫量可降至30mL左右，是一种优良的低泡产品。1009、1307、FMEE-24-09次之，泡沫量为LN-1的2~3倍；LN-2、UST-102、



1#：LN-1， 2#：LN-2，3#：UST-102，4#：C_{0810}APG，
5#：C_{1214}APG，6#：1307，7#：CY-2， 8#：LAS，
9#：SNS-80，10#：FMEE-24-09，11#：AEO9，12#：1009

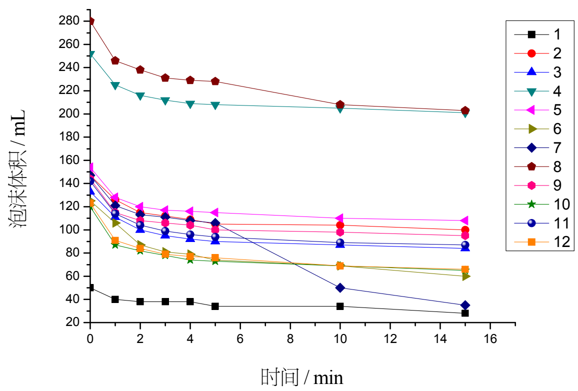
图1 不同表面活性剂对孤东原油的清洗效果



1#：1007， 2#：1009，3#：AEO7，
4#：AEO9，5#：1307，6#：1309

图2 不同非离子表面活性剂对孤东原油的清洗效果

C_{1214}APG、SNS-80和AEO_9的泡沫量为LN-1的3~4倍；CY-2泡沫量与常规非离子表面活性剂相近，但其泡沫质地疏松，易消泡；LAS和C_{0810}APG泡沫量最高，且消泡速度慢。



1#：LN-1， 2#：LN-2，3#：UST-102，4#：C_{0810}APG，
5#：C_{1214}APG，6#：1307， 7#：CY-2， 8#：LAS，
9#：SNS-80，10#：FMEE-24-09，11#：AEO9，12#：1009

图3　不同表面活性剂对孤东原油的清洗效果

2.3 界面张力

为了研究表面活性剂的乳化能力与界面张力的关系，测定了几种非离子表面活性剂和三种新型表面活性剂与煤油间的界面张力。结果如图4、图5所示。

图4为几种非离子表面活性剂与煤油间的界面张力。由图可以看出：1007、1009、AEO_7、

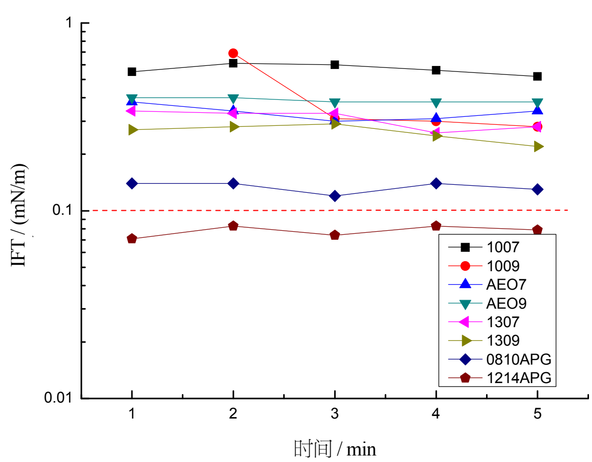


图4　几种非离子表面活性剂与煤油间的界面张力

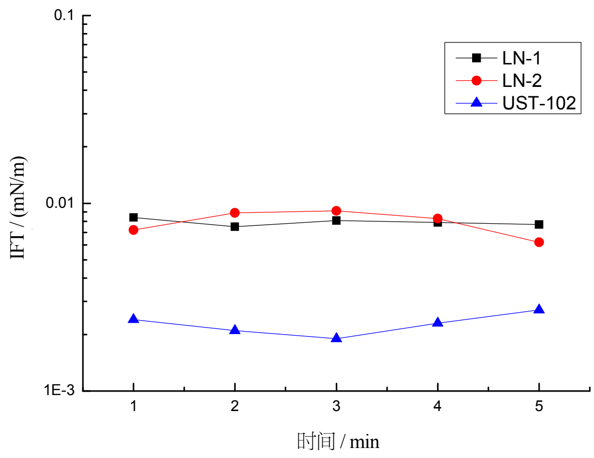


图5　三种新型表面活性剂与煤油间的界面张力

AEO_9、1307和1309与煤油间界面张力无显著差异，均在10^{-1}数量级。C_{1214}APG与煤油间界面张力最低，为10^{-2}数量级。且C_{1214}APG的乳化能力明显强于其他几种非离子表面活性剂，由此推测：低界面张力与乳化能力具有一定的相关性。

为了验证上述说法，测定了三种自制表面活性剂与煤油间的界面张力。结果发现：三种产品与煤油间界面张力均可达10^{-3}数量级。其中UST-102界面张力最低，LN-1与LN-2界面张力相近，但LN-1与UST-102的乳化能力明显强于LN-2，说明低界面张力与乳化能力非正相关，但对乳化剂的筛选具有一定的指导作用。

3 结论

（1）LN-1、UST-102、C_{1214}APG对孤东原油有良好的乳化能力，可有效清洗剥离玻璃表面的孤东原油；

（2）LN-1、LN-2、UST-102与煤油间界面张力可达10^{-3}数量级，C_{1214}APG与煤油间界面张力可达10^{-2}数量级，低界面张力与强乳化能力存在一定的相关性；

（3）LN-1泡沫低、对原油乳化能力强、与原油间界面张力可达到10^{-3}数量级，是一种性能优良的低泡乳化型油污清洗剂，可用于工业清洗、驱油剂等领域。

参考文献

[1] 杨亚莉．水基型油污清洗剂的配方设计[J]．大众科技,2009(08):114-116.
[2] 李茂生．金属加工行业清洗技术现状与发展[J]．润滑与密封,2009,34(03):105-109.
[3] 李茂生. 金属清洗技术进展[J]. 清洗世界, 2009,25(02):34-39.
[4] 徐冬霞, 雷永平, 夏志东, 等. 无VOCs水基免清洗助焊剂的研究[J]. 电子元件与材料, 2005(12):26-28.
[5] 李高峰．低泡表面活性剂及其在工业清洗中的应用[J]．清洗世界,2015,31(07):28-32+55.
[6] 阎青山, 陈国红, 张焕斌, 等. 水基低泡金属清洗剂的研制[J]. 河北化工, 2001(04):38-39.
[7] 吴廷禄. 金属表面油污水剂清洗技术及发展[J]. 表面技术, 1991(03):8-13.

A Comparative Study on the Oil Cleaning Performance of Several Surfactants

Huo Yueqing, Liu Xiaochen, Zhang Heping, Zhang Yulin, Ji Chuangxin, Niu Jinping
(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The oil cleaning performance between several general anionic, nonionic surfactants and three kinds of new surfactants were compared. The results showed that LN−1、UST−102、C_{1214}APG could efficiently emulsify and remove the Gudong crude oil from the glass surface. The foaming ability of several surfactants were studied. It was found that LAS and C_{0810}APG had the highest foam volume, and LN−1 has the lowest foam volume. The interfacial tension between several surfactants and kerosene was measured. The results showed that the interfacial tension between UST−102, LN−1, LN−2, C_{1214}APG and kerosene were relatively low, and there was a correlation between low interfacial tension and emulsifying ability.

Keywords: surfactants; cleaning; foam; interfacial tension

脂肪醇醚硫酸酯钠盐/α–烯烃磺酸钠二元阴离子液体餐洗剂的配方改进及性能评价

张家骆（译）
（江南大学化学与材料工程学院，江苏 无锡，214122）

摘　要：本文以脂肪醇醚硫酸酯钠盐（SLES）和α–烯烃磺酸钠（AOS）两种阴离子表面活性剂所组成的二元餐洗剂配方为基础，通过引入两性离子[椰油酰胺丙基甜菜碱（CAB）]、非离子表面活性剂[椰油二乙醇酰胺（DEA）、脂肪醇聚氧乙烯醚($C_{12}-C_{15}-7EO$，$C_{10}-7EO$和 $C_9-C_{11}-7EO$）、月桂基氧化胺（AO））对其进行配方改进。对比研究了6个餐洗剂配方（SLES/AOS、SLES/AOS/CAB/AO、SLES/AOS/DEA/AO，SLES/AOS/$C_{12}-C_{15}-7EO$/AO，SLES/AOS/$C_{10}7EO$/AO 和SLES/AOS/$C_9-C_{11}-7EO$/AO）的表面张力、临界胶束浓度（CMC）、清洗能力、发泡性、生物降解性和刺激性，以及温度的影响（17.0，23.0和42.0℃）。结果发现：相对于起始的二元配方，各种非离子表面活性剂的引入可以降低cmc和表面张力，提高餐洗剂配方的清洗能力和发泡性能，而对生物降解性和刺激性影响较小；相对于其他配方，配方6（SLES/AOS/$C_9-C_{11}-7EO$/AO）展现了最小的cmc和表面张力值，以及最佳的清洗效果；无论低温清洗（17℃）还是正常清洗（42℃），阴离子–非离子表面活性剂的餐洗剂配方（SLES/AOS/ethoxylated alcohols/AO）均具有明显的协同效应，展现出更好的应用性能。

关键词：表面活性剂；液体餐洗剂；洗涤性能；发泡；刺激性；生物降解性

前言

硬表面清洗包含了许多界面现象，比如界面张力、界面黏度、卷起过程、界面电荷、乳化、渗透等。清洗对象或所使用的清洗剂组成不同，清洗过程中出现的界面现象也不同。比如，最主要的清洗方式（水溶液清洗），污垢从表面的分离是一种物理过程，主要取决于离子和表面活性剂在表面的吸附。

表面活性剂是一种由亲水头基和疏水尾链构成的两亲分子。根据亲水头基的不同，将表面活性剂分为阴离子、阳离子、非离子和两性离子表面活性剂四大类。由于分子的两亲性，表面活性剂在不同的溶剂中总是自发在相界面处富集，降低溶液表面张力，并在溶液中聚集形成胶束。因此，当溶液中表面活性剂的浓度达到某一临界值后，溶液的体相性质将发生显著改变：表面张力不再降低、对烷烃的增溶能力突增等。这一临界值称之为临界胶束浓度（cmc）。当浓度小于cmc时，表面活性剂主要以单体的形式存在于溶液中；大于cmc，它们就会聚集形成直径大约5nm的胶束结构。为了估算洗衣粉或洗涤剂的使用量，测定表面活性剂在特定清洗产品中的cmc和表面张力就显得尤为重要了。

在欧盟，根据表面活性剂的含量可以将液体手工餐洗剂分成经济型（10%）、普通型（15%～18%）和浓缩型（20%）。虽然液体餐洗剂主要是用来清洗盘子、碗等餐具的表面，但是在清洗过程中消费者的手会一直浸泡在餐洗剂的水溶液中，皮肤完全暴露于高浓度的清洗剂中。因此，餐洗配方的温和性在设计家庭清洗剂产品时不得不考虑。餐洗配方通常是各种表面活性剂的复合体系，而不是某一种单一的表面活性剂。表面活性剂之间的协同增效作用是其性能优劣的关键。在餐洗配方中最常用的表面活性剂有烷基醇聚氧乙烯醚硫酸钠（$R(OCH_2CH_2)_n–OSO_3$-Na）、烷基硫酸酯钠盐（$R–OSO_3$-Na）、烷基苯磺酸盐（$R–Ar–SO_3$-Na）、α-烯烃磺酸钠（$R–CH_2–CH=CH–CH_2–OSO_3$-Na）、烷基二甲基氧化胺（$R–(CH_3)_2NO$）、脂肪醇聚氧乙烯醚($R(OCH_2CH_2)_nOH$)、烷基二乙醇酰胺（$CH_3(CH_2)_nC(=O)N(CH_2CH_2OH)_2$)）和烷基甜菜碱（$R–N–(CH_3)_2CH_2–COO^-$）。其中，阴离子表面活性剂廉价易得，且具有较好的清洁能力和优异的泡沫性能。尽管如此，这些阴离子表面活性剂通常或多或少也存在一些缺点，比如与阳离子的不相容性、不耐硬水、刺激性强等。非离子表面活性剂的发泡性较差，价格高，但是由于极性基团不带电，展现出了非常好的协同效应。因此，将阴离子与非离子复配，可以使配方在比如温和性、润湿性、发泡性、稳泡性等方面得到显著改善。比如，餐洗剂中的氧化胺表面活性剂在中性条件下与阴离子表面活性剂相互作用较强，可以提高餐洗剂对油脂的乳化、降低阴离子表面活性剂的刺激性、增强泡沫的稳定性。在餐洗剂中甜菜碱具有与氧化胺相似的功效。这些非离子和两性离子表面活性剂可以与其他表面活性剂均具有好的相容性，并且耐酸耐碱、抗硬水。

餐洗剂通常被直接应用于餐具或者海绵、刷子上，或者在温水（40～50℃）中稀释后使用。但是在一些情况下，水温可能比较低（20℃左右）。根据餐洗剂中表面活性剂浓度的不同，餐洗剂的使用浓度一般在0.04%～0.4%。对于烘焙、油炸和烧烤等产生的较难清洗的污垢，通常需要将餐具浸泡在0.2%～0.7%的餐洗剂溶液中10～20min，以便污垢的去除。餐具的材质不同，表面能就不同，进而也会影响污垢的去除。由于污垢在高温烘焙或烹饪过程中可能转变成更加顽固的污渍，好的餐洗剂应该能够去除它们及它们的衍生污渍。

虽然清洗能力是餐洗剂最主要的指标，但是发泡、生物降解性、刺激性也是影响餐洗剂质量和消费者认可度的重要因素。除了客观的科学评价指标之外，餐洗剂也必须接受消费者的主观评价。目前，已有一整套评价体系和标准用来衡量餐洗剂的清洗效果。洗涤剂去除污垢或污渍的质量或能力通常称之为清洗效能。通常以一定浓度餐洗剂溶液可

以清洗的盘子数量来评价配方的清洗能力。盘子上涂的污垢分为普通和低脂肪污垢，由牛油、棕榈油、人造奶油、黄油、猪油、葵花籽油、橄榄油、脱脂牛奶、面粉和水混合而成。以干物质计，低脂肪污垢含有20%脂肪，60%碳水化合物和20%蛋白质；而普通污垢含有60%脂肪，30%碳水化合物和10%蛋白质。除了洗盘子法之外，清洗能力还可以通过Baumgartner法或者宝洁公司的方法进行。

泡沫是一种将气体分散于液体之中的分散体系。泡沫性能虽然与餐洗剂的清洗能力并无太大关系，但是依然是重要的。因为消费者通常认为泡沫低，清洗能力就差。所以，几乎所有的餐洗剂生产商都会努力使自己的产品泡沫丰富而稳定。评价泡沫性能可以通过Ross–Miles法进行，也可以通过量筒震荡法或鼓泡法。

生物降解性是洗涤剂配方设计不得不考虑的问题。表面活性剂及其配方的生物降解主要通过微生物的新陈代谢完成。将表面活性剂降解，转变为没有表面活性的物质是第一步，称之为初级降解。将表面活性剂分解成二氧化碳、水、甲烷、矿物盐和生物质等小分子则是完全降解。生物降解度主要根据有机物在有氧环境下降解28天后的生物耗氧量进行评价。

手工洗涤往往使皮肤暴露于潜在的刺激之中。玉米蛋白实验是用来评价表面活性剂或洗涤剂对皮肤刺激性的九个推荐方法之一。餐洗剂对皮肤的刺激性与其增溶的玉米蛋白数是相关的。通过实验测得表面活性剂增溶的玉米蛋白数。对于液体洗涤剂，玉米蛋白数应小于200；对于香波、沐浴露等个人护理用品，玉米蛋白数应小于165。

为了筛选合适的表面活性剂配制餐洗剂配方，本文通过对表面张力、cmc、清洗餐盘测试、生物降解、刺激评价等手段着重研究了一下两性离子表面活性剂（CAB）和非离子表面活性剂[DEA, AO和脂肪醇聚氧乙烯醚(C_{12}–C_{15}–7EO, C_{10}–7EO和C_9–C_{11}–7EO)] 对二元阴离子餐洗配方的影响。

1 实验材料

液体餐洗剂配方中的所有原料均来源于工业产品，未进行任何后期处理，完全模拟了液体餐洗剂的生产。阴离子表面活性剂：C_{12}-C_{14}醇聚氧乙烯醚、硫酸酯钠盐（SLES，活性物含量70%，意大利沙索化学公司，商品号Cosmacol AES-70-2-24）、C_{14}–C_{16} α-烯烃磺酸钠（AOS，活性物含量90%，瑞士克莱恩公司，商品号Hostapur OSB）。两性离子表面活性剂：椰油酰胺丙基甜菜碱（CAB，活性物含量30%，Huntsman, USA，商品号Empigen BS/FA）。非离子表面活性剂：椰油二乙醇酰胺（DEA，活性物含量85%，Huntsman，USA，商品号Empilan 2502）、月桂基氧化胺（AO，活性物含量30%，Huntsman, USA，商品号Empilan OB）、C_{12}-C_{15}聚氧乙烯醚（C_{12}–C_{15}–7EO，活性物含量100%，意大利沙索化学公司，商品号Slovasol 257）、C10吉尔伯特醇聚氧乙烯醚（C_{10}–7EO，活性物含量100%，德国巴斯夫公司，商品号Lutensol XP 70）、C_9–C_{11}醇聚氧乙烯醚（C_9–C_{11}–7EO，活性物含量100%，德国巴斯夫公司，商品号Lutensol ON 70）。氯化铵（NH_4Cl）、磷酸氢钾（K_2HPO_4）、硫酸镁（$MgSO_4$）、氯化钾（KCl）和硫酸亚铁（$FeSO_4$）均购自Sigma-Aldrich，分析纯级。玉米蛋白来自于美国Sigma公司，商品号Z3625。

将不同的表面活性剂按照表1中配方1～6所示的比例称量于100mL的容量瓶中，然后加入去离子水稀释到特定浓度。所有配方中表面活性剂的总含量为10%。

2 实验方法

2.1 电导率测量

利用数字电导率仪SensION 5（Hach，USA，精度±0.5%，51975电极）分别测定表面活性剂混合体系的电导率。每一个浓度平行测量三次，取平均值。通过电导率对浓度作图获得体系的临界胶束浓度（cmc）。

2.2 表面张力的测量

利用滴重计（Traube stalagmometer，Neubert-Glass，BN-0330-10-208）分别测定各个配方在23℃和洗盘子实验的温度（17℃和42℃）下的表面张力。每一个浓度平行测量三次，取平均值。

2.3 泡沫性能评价

通过泡沫的体积大小评价配方的泡沫性能。配置0.4%餐洗剂的水溶液5L，转入一容器内。将盛有餐洗剂溶液的容器置于一高处，使下端的出液口正对水池中央，距离保持在1m，然后使0.4餐洗剂溶液自由流出，测量所产生的泡沫体积大小。

2.4 清洗性能评价（洗盘子实验）

将各个配方分别在17℃（低温清洗）和42℃（高温清洗）用硬水(16±1°dH)配制成4g/L的稀释液，用于洗盘子实验。实验用的盘子在涂污垢之前先在洗碗机中以低碱的普通模式（60℃）清洗干净。涂有低脂肪污垢的盘子的污垢含量是7g/盘，涂有普通污垢的盘子的污垢含量是5g/盘。整个清洗过程由两个训练有素的熟练操作工完成。采用塑料清洗刷在盘子上进行圆周运动的方式清洗盘子：正面清洗10s，20个圆周运动；背面3s，6个圆周运动；去除泡沫15s。当清洗池中的泡沫永久消失即可停止，统计所清洗的盘子数目。每一个配方重复洗盘子实验5次，洗盘数为5次实验的平均值。

2.5 生物降解性评价（Closed Bottle Test）

采用SRPS EN ISO 10707:2009标准方法对液体餐洗剂的最终生物降解度进行评价。微生物样本取自塞尔维亚贝尔格莱德的萨瓦河。用于制备培养基液的水介质为中性pH（7.2），并且含有一些矿物质（2.75g/L NH_4Cl，1.0g/L K_2HPO_4，0.252g/L $MgSO_4$，0.32g/L KCl和0.0018g/L $FeSO_4$）和微量营养物以供养细菌。

将配方1-6分别加入到微生物培养基中，控制浓度为100m/L。然后，每一个样品中加入1mL 15g/L的有氧微生物悬浮液。将盛放样品的深色样品瓶放置于25℃的恒温水浴槽（Velp Scientifica FOC 120E，Italy）中。每5天利用Sensor System 6（Velp Scientifica，Italy）测量样品的生物耗氧量一次，总的生物降解时间为28天。

2.6 刺激性评价（玉米蛋白测试）

在玉米蛋白测试中，将1g蛋白溶于10g/L的液体

表1　测试配方组成

配方序号	表面活性剂混合体系	比例 (w/w)
Anionic		
1 Anionic/amphoteric/nonionic	SLES/AOS	80：20
2 Anionic/nonionic (cocamide DEA/AO)	SLES/AOS/CAB/AO	75：15：7：3
3 Anionic/nonionic (ethoxylated alcohols/AO)	SLES/AOS/DEA/AO	75：15：7：3
4	SLES/AOS/C_{12}－C_{15}－7EO/AO	75：15：7：3
5	SLES/AOS/C_{10}－7EO/AO	75：15：7：3
6	SLES/AOS/C_9－C_{11}－7EO/AO	75：15：7：3

餐洗剂配方样品中，然后通过Kjejdal分析法测量被溶解的蛋白数量。实验结果以每100mL样品中溶解玉米蛋白毫克数计。

3 结果与讨论

通过对不同浓度表面活性剂溶液电导率的测量，可以发现：溶液电导率—浓度的关系曲线由两部分组成：在表面活性剂浓度较低时，溶液的电导率随着浓度的增加以线性形式快速增大；当浓度达到某一临界值后，电导率随浓度的增长趋势明显放缓。每一个样品的电导率—浓度的关系都只有一个转折点。通常将转折点前后的数据点分别进行线性拟合，两条拟合直线的交点所对应的浓度即为该配方表面活性剂的临界胶束浓度cmc。

除了上述这种传统的处理方法（William's method）之外，为了提升cmc的精确度，也采用了Carpena等人的处理方法。利用OriginPro 9.0（OriginLab Corporation，US）将所获得的原始实验数据拟合成一个简单的Boltzmann型非线性方程，从而获得其cmc。通过这种方法获得的cmc数值和1%水溶液的表面张力数值见表2。

从表2的结果可以看出：两性离子和非离子表面活性剂的加入对于降低SLES/AOS阴离子表面活性剂配方1的cmc是比较有利的。相对于两性离子或其它类型的非离子表面活性剂（配方2、3），脂肪醇聚氧乙烯醚类的非离子表面活性剂可以更加显著降低配方的cmc（配方4～6）。

SLES/AOS配方的表面张力在23℃时高达35.3mN/m，明显高于其他表面活性剂混合物配方的表面张力，这可能与后者较低的极性电荷有关。相较于SLES/AOS配方，两性离子和非离子表面活性剂的加入可以进一步降低配方的表面张力，表明阴离子和非离子表面活性剂之间可能形成了混合胶束。

图1展现了各个配方体系在不同测试温度下的表面张力。由于所有配方即使在17℃也是完全水溶的，并且所使用的浓度也远大于它们的cmc。因此，可以发现：同一个配方在不同温度下的表面张力值相差较小，均小于5%。然而，不同配方在同一温度下的表面张力值相差较大。通常，含有脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂的配方的表面张力值较小，而不含脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂的配方的表面张力值较大。相对于配方1（SLES/AOS），配方6（SLES/AOS/C_9–C_{11}–7EO/AO）在低温清洗（17℃）和正常清洗（42℃）条件下的表面张力分别低55%和57%。在所有阴离子-非离子配方中，配方3（SLES/AOS/DEA/AO）在低温清洗（17℃）条件下的表面张力最高，配方6（SLES/AOS/C_9–C_{11}–7EO/AO）则要比其低大约26.6%，而

表2 23.0℃下，不同表面活性剂配方的临界胶束浓度和表面张力

配方序号	表面活性剂混合物	cmc / (g·L^{-1})	γ / (mN·m^{-1})
1	SLES/AOS	0.321	35.3
2	SLES/AOS/CAB/AO	0.293	29.2
3	SLES/AOS/DEA/AO	0.257	29.0
4	SLES/AOS/C_{12}－C_{15}－7EO/AO	0.108	23.2
5	SLES/AOS/C_{10}－7EO/AO	0.105	23.0
6	SLES/AOS/C_9－C_{11}－7EO/AO	0.101	22.8

在23℃和正常清洗（42℃）条件下，配方6的表面张力比配方3分别低27.2%和28.9%。显而易见，脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂的引入在表面活性剂配方中产生了非常明显的协同效应。

3.1 清洗效果评价

不同液体餐洗剂配方在低温和正常温度下的清洗效果评价结果见表3和图2。

待测污垢（普通污垢和低脂肪污垢）从盘子表面的物理去除主要取决于表面活性剂在界面的非特性吸附和在极性固体污垢颗粒表面的特性吸附。吸附导致污垢表面电荷增多，呈现出更多的电负性，同时也导致了吸附层中扩张压力的增大。随之，分离压开始显现，最终污垢颗粒被从盘子表面去除。对于洗碗过程中最主要的清洗问题，油性污垢，通过表面活性剂的吸附降低界面张力可以将油性污垢卷起，使其脱离盘子，达到清洗的目的。在42℃下，配方6（SLES/AOS/C_9-C_{11}-7E/AO）表现出了最好的清洗效果。这可能主要归因于其较低的表面张力（22.8mN/m）和最小的cmc。

表面活性剂配方对污垢的清洗效果主要取决于亲水基与疏水基的相互作用。对于单一的表面活性剂而言，它的主要性能：胶束的形成和界面吸附主

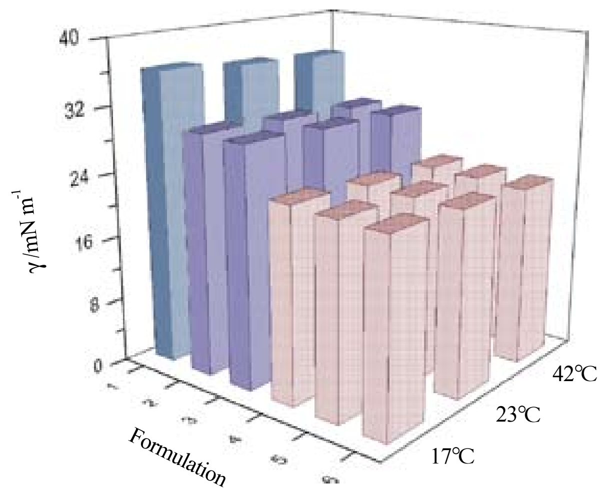


图1 测试温度下，不同配方下标的表面张力

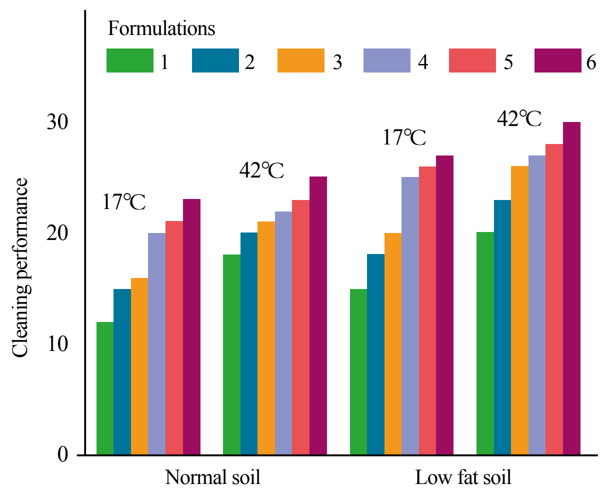


图2 17℃和42℃下，不同配方对普通污垢和低脂肪污垢的清洁性能

表3 42℃，不同配方的清洁性能

配方序号	表面活性剂混合	清洁性能 (洗盘数量)[a]	
		正常	低脂
1	SLES/AOS	18	20
2	SLES/AOS/CAB/AO	20	23
3	SLES/AOS/DEA/AO	21	26
4	SLES/AOS/C_{12}－C_{15}－7EO/AO	22	27
5	SLES/AOS/C_{10}－7EO/AO	23	28
6	SLES/AOS/C_9－C_{11}－7EO/AO	25	30

要取决于疏水链的长短。然而，对于餐洗剂的实际应用，单一表面活性剂很难达到要求，故混合表面活性剂的性能就变得更加重要。通常，当表面活性剂之间产生协同效应后往往能产生更好的清洗效果，远远优于相同浓度下的单一表面活性剂。从前面的实验结果可以看出：阴离子与非离子表面活性剂复配后显著降低了混合体系的cmc。这是因为在混合胶束中，离子表面活性剂的极性头基之间的距离远大于单一胶束中极性头基之间的距离，因此，离子型表面活性剂头基之间的静电排斥大大降低。除了降低cmc外，这种协同效应也体现在界面吸附性能上，从而导致了最佳的润湿行为、油污的卷起、乳化以及总的清洗效果。润湿是将油污从盘子表面分离的主要驱动力。因为当液体在固体表面的润湿达到最佳时，它将趋向于在盘子表面铺展。从表3中的数据可知：相同表面活性剂浓度下，无论是普通污垢还是低脂肪污垢，阴离子-非离子混合配方比二元阴离子配方所清洗的盘子数量要多50%左右。这充分说明阴离子与非离子表面活性剂之间具有较好的协同效应。

图2综合比较了每一种配方在低温清洗（17℃）和正常清洗（42℃）条件下分别对普通污垢和低脂肪污垢的清洗效果。

在低温清洗（17℃）条件下，配方6（SLES/AOS/C_9-C_{11}-7E/AO）对普通污垢和低脂肪污垢的清洗效果是所有配方中最好的。配方6（SLES/AOS/C_9-C_{11}-7E/AO）清洗的普通污垢的盘子数为23个，而配方1（SLES/AOS）仅为12个，刚刚达到前者的一半。在不含脂肪醇聚氧乙烯醚的配方中，配方3（SLES/AOS/DEA/AO）表现出了最好的清洗效果。但是相对于配方6，所能清洗的盘子数要少40%以上。对比不同温度下的清洗效果，可以发现：含脂肪醇聚氧乙烯醚的配方与不含脂肪醇聚氧乙烯醚的配方同样差异显著。含脂肪醇聚氧乙烯醚的配方在正常清洗（42℃）条件下清洗的盘子数量与在低温清洗（17℃）条件下清洗的数量基本相近，不论是普通污垢还是低脂肪污垢。配方6在17℃和42℃下所清洗的盘子数相差不足10%，而配方1在42℃下所清洗的盘子数较17℃下所清洗的盘子数则增加了50%。这说明：含脂肪醇聚氧乙烯醚的配方即使在低温下也是非常有效的。换言之，配方4～6适用于低温清洗。另一方面，相对于低温清洗，所有配方在较高的温度（42℃）下均表现出了更好的清洗效果。这主要是因为在42℃时，污垢中油性组分是半液体状的，而在17℃时为固体。半液体状使它更容易从盘子表面卷起、增溶或乳化。

3.2 泡沫性能

图3是各个配方在42℃下的发泡高度。从中可以看出：两种具有优良发泡性能的阴离子表面活性剂复配形成的二元配方1却展现出了最小的泡沫高度。当将两性离子表面活性剂CAB和非离子表面活性剂引入后，配方的发泡性能有了明显改善。配方6的泡沫高度比配方1高13%，比配方2高8%，比配方3高5%，而配方4～6（均含有脂肪醇聚氧乙烯醚）的泡沫高度相差无几（<4%）。显然，将甜菜碱和非离子表面活性剂作为第二种表面活性剂与阴离子表面活性剂一起使用，可以通过协同效应改善配方的发泡性能。此外，在配方2～6中均含有氧化胺，这是一种泡沫稳定剂。不仅可以发泡而且可以通过减少排液稳定泡沫。虽然甜菜碱CAB、椰油二乙醇酰胺和脂肪醇聚氧乙烯醚的添加量是相等的，且浓度较低的，但是他们并没有影响配方的泡沫高度。脂肪醇聚氧乙烯醚的加入甚至极大地改善了泡沫的稳定性。图3中泡沫高度的数据与表2中cmc数据是密切相关的，CMC越小，发泡性能越好。

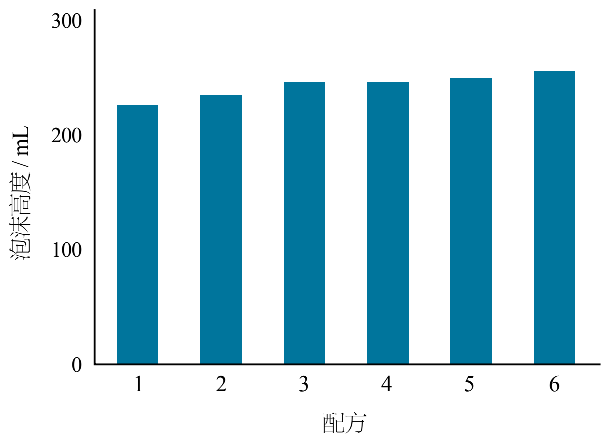


图3 各配方泡沫高度

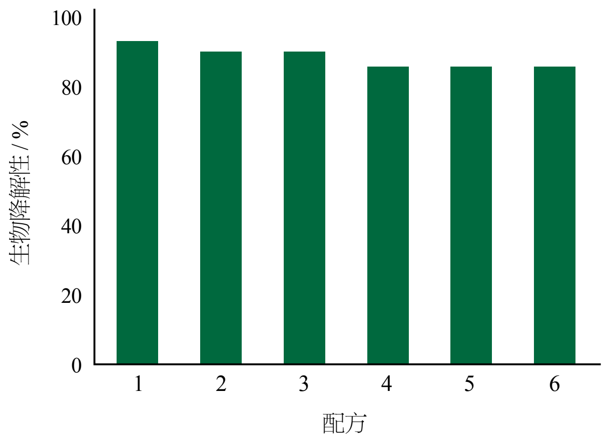


图4 清洗配方的生物降解性

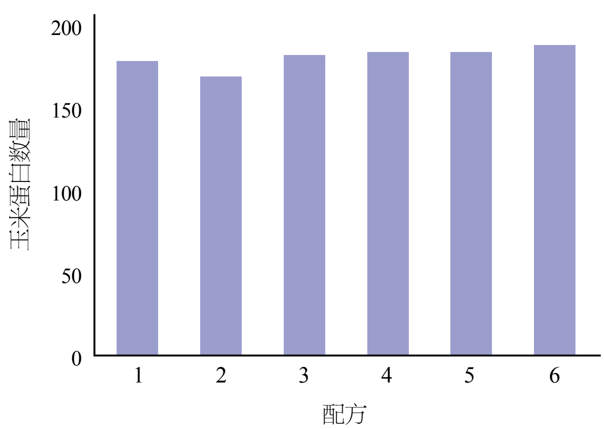


图5 各配方的玉米蛋白数量

3.3 生物降解性能

图4是餐洗剂配方在28天后的生物降解度。从中可以看出，配方1是极易生物降解的，28天后的生物降解度达到了95%。考虑到配方1中所用的两种阴离子表面活性剂SLES和AOS，这一结果也是预料之中的。相较而言，含有两性离子和非离子表面活性剂的配方2～6在28天后的生物降解度均达到了86%之上。此外，含有脂肪醇聚氧乙烯醚的配方4～6具有几乎相同的生物降解度，与配方2和3也是非常接近的。

根据欧盟的相关法规以及塞尔维亚法规，通过28天的有氧生物降解，餐洗剂中的表面活性剂必须60%以上可以转化成二氧化碳、矿物盐和水。由此看来，本文所设计的6个配方都是可生物降解的，完全符合法规要求的，可以认为是环境安全的，不会对地表水和土壤产生污染。因此，表现出较好清洗效果的含脂肪醇聚氧乙烯醚配方是完全可以进行实际应用的。

3.4 刺激性

在餐洗剂配方设计中，两性离子和非离子表面活性剂（比如甜菜碱、椰油二乙醇酰胺）以及芦荟、甘菊、薰衣草和其他药草提取物通常会被用来降低配方的刺激性。由图5可知，所有配方的玉米蛋白数均低于200，其中配方2（SLES/AOS/CAB/AO）的玉米蛋白数最小。这可能是由于配方中所使用的两性离子表面活性剂CAB相较于其他表面活性剂具有较低的刺激所致。正如非离子表面活性剂氧化胺一样，虽然CAB的浓度很低，但却可以减缓阴离子表面活性剂的刺激性。严格来讲，配方2（SLES/AOS/CAB/AO）和3（SLES/AOS/DEA/AO）以及配方4～6（含脂肪醇聚氧乙烯醚）的玉米蛋白数并没有特别显著的差异。这是因为配方中浓度较大的SLES的玉米蛋白数较高，而所添加的CAB的浓度较小，无法有效降低配方2的玉米蛋白数。对于配方4～6（含脂肪醇聚氧乙烯醚），刺激性主要

表4 Investigated liquid surfactant mixtures for cleaning of hard surfaces

表面活性剂			参考文摘
阴离子	非离子	两性	
SLES	Lauryldimethylamine oxide	–	[27]
LAS	AE–7EO	–	
α–SMEPS	NPEO	–	[28]
SDS	$C_{12}E_6$	–	[29]
	–	DDAO	
	$C_{12}E_6$	DDAO	
SLES	–	LPB	[30]
	LDE	LPB	
	LDE, $C_{12}E_n$	LPB	
SDS	$C_{12}E_5$	LPB	[30]
	$C_{12}E_9$	LPB	
	$C_{12}E_{15}$	LPB	
LAS, SLES	–	–	[31]
LAS, SLES	C_{12} – C_{14} alkylpolyglucoside	Fatty acid amide derivative with a betaine structure	
SLES, AOS	–	–	Present paper
SLES, AOS	AO	CAB	
SLES, AOS	DEA, AO	–	
SLES, AOS	C_{12} – C_{15} – 7EO, AO	–	
SLES, AOS	C_{10} – 7EO, AO	–	
SLES, AOS	C_9 – C_{11} – 7EO, AO	–	

LAS Sodium linear alkylbenzene sulfonate, AE-7EO linear alcohol ethoxylate (C12–C14–7EO), a-SMEPS sodium salts of a-sulfonated methyl esters derived from palm stearin, NPEO nonylphenol ethoxylate alcohol, SDS sodium dodecyl sulfate, C12E6 hexa(ethyleneglycol) mono-n-dodecyl ether, DDAO dodecyldimethylamine oxide, LDE lauroyldiethanolamide, C12En polyoxyethylene dodecyl ethers (n = 5, 9 or 15), LPB lauroylamidopropyl betaine.

来源于配方中高浓度的SLES。将各个配方的玉米蛋白数与液体餐洗剂的推荐指标对比，对消费者的手部皮肤而言，所有配方均是无刺激的，可以认为是非常安全的。尽管如此，当前的配方较高的玉米蛋白数使得其依然不够温和。

4 结论

本文通过向二元阴离子表面活性剂复配体系中引入两性离子和非离子表面活性剂或非离子表面活性剂设计了液体餐洗剂配方，并系统评价了这些配方的性能（包括cmc，表面张力、清洗效果、发泡、生物降解和刺激性）。结果发现：两性离子和非离子表面活性剂对二元阴离子表面活性剂配方的性能具有非常显著的影响。通过添加其他类型表面活性剂改善表面活性剂复配体系的性能在硬表面餐洗剂配方设计也有发现（表4）。

本文所设计的6个表面活性剂配方在清洗效果和发泡性能上均明显优于其中任意一种单一表面活

性剂。不同表面活性剂之间的协同效应虽然取决于配方的组成和各个组成的浓度，但其根本上是由于混合胶束的形成，从而导致了表面活性剂复合配方的表面张力和cmc的降低。

非离子表面活性剂对二元阴离子表面活性剂配方（SLES/AOS）的性能影响是最为显著的。从表4所列的硬表面餐洗剂配方中表面活性剂的协同效应同样也存在于本文所研究的阴离子-两性离子-非离子表面活性剂（SLES/AOS/CAB/AO）和阴离子-非离子表面活性剂（SLES/AOS/DEA/AO，SLES/AOS/C_{12}–C_{15}–7EO/AO，SLES/AOS/C_{10}–7EO/AO和SLES/AOS/C_9–C_{11}–7EO/AO）的液体餐洗剂配方中。在这些四组分的餐洗剂配方中，CMC和表面张力以及清洗效果之间存在着非常明显的关联，特别是SLES/AOS/ethoxylated alcohols/AO（配方4～6）。cmc越小，所表现出的清洗效果越好。即使所添加的脂肪醇聚氧乙烯醚非常少，效果也是一样的。这对于实际应用是非常重要的。较低的餐洗剂使用浓度意味着较低的成本和价格，也意味着较少的环境问题。虽然脂肪醇聚氧乙烯醚的加入明显改善了二元阴离子表面活性剂餐洗剂配方（SLES/AOS）的泡沫、去污和清洗应用，但是，对于起始配方的生物降解性和刺激性却影响较小。综合比较可以确认配方6 (SLES/AOS/C_9–C_{11}–7EO/AO)是最佳的，无刺激，清洗能力强，发泡性好。从实际应用的角度分析，无论低温清洗（17℃）还是正常清洗（42℃），阴离子-非离子表面活性剂的餐洗剂配方（SLES/AOS/ethoxylated alcohols/AO）都是更好的。

Performance and Efficiency of Anionic Dishwashing Liquids with Amphoteric and Nonionic Surfactants

Stevan N. Blagojević[1], Slavica M. Blagojevicć[2], Nataša D. Pejicć[2]

(1.Institute of General and Physical Chemistry, Studentski trg 12/V, POB 45, Belgrade 118 11158, Serbia;
2. Department of Physical Chemistry and Instrumental Methods, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, Vojvode Stepe 450, Belgrade, Serbia)

Abstract: Performance and efficiency of anionic [sodium lauryl ether sulfate (SLES) and sodium a−olefin sulfonate (AOS)] and amphoteric [cocamidopropyl betaine (CAB)] as well as nonionic [cocodiethanol amide (DEA), various ethoxylated alcohols (C_{12} - C_{15} - 7EO, C_{10} - 7EO and C_9 - C_{11} - 7EO) and lauramine oxide (AO)] surfactants in various dishwashing liquid mixed micelle systems have been studied at different temperatures (17.0, 23.0 and 42.0℃). The investigated parameters were critical micelle concentration (CMC), surface tension (c), cleaning performance and, foaming, biodegradability and irritability of anionic (SLES/AOS) and anionic/amphoteric/nonionic (SLES/ AOS/ CAB/AO) as well as anionic/nonionic (SLES/AOS/ DEA/AO, SLES/AOS/C_{12}−C_{15}−7EO/AO, SLES/AOS/C_{10} - 7EO/AO and SLES/ AOS/C_9 - C_{11} - 7EO/AO) dishwashing surfactant mixtures. In comparison to the starting binary SLES/AOS surfactant mixture, addition of various nonionic surfactants promoted CMC and c lowering, enhanced cleaning performance and foaming, but did not significantly affect biodegradability and irritability of dishwashing formulations. The anionic/nonionic formulation SLES/ AOS/C_9 - C_{11} - 7EO/AO shows both the lowest CMC and c as well as the best cleaning performance, compared to the other examined dishwashing formulations. However, the results in this study reveal that synergistic behavior of anionic/nonionic SLES/AOS/ethoxylated alcohols/AO formulations significantly improves dishwashing performance and efficiency at both low and regular dishwashing temperatures (17.0 and 42.0℃) and lead to better application properties.

Keywords: surfactants; dishwashing liquid detergent; cleaning performance; foaming; irritability; biodegradability

液体淀粉酶在洗洁精产品中的应用

叶飞燕
（山西焦煤运城盐化日化研发部，山西 运城，044000）

摘　要：研究了洗洁精产品中常用的表面活性剂（LAS、AOS、AES、AEO_9）和螯合剂GLDA对液体淀粉酶稳定性的影响，以及稳定剂氯化钙在复配后的洗洁精溶液中对酶稳定性的贡献，为业内研发人员对淀粉酶在液体洗涤产品中的应用提供参考。结果表明：表面活性剂对酶稳定性的负影响依次为：LAS>AOS>AES>AEO_9；将LAS和AEO_9以不同比例进行复配可有效改善酶的稳定性，随着AEO_9含量的增加，酶的稳定性更好；当洗洁精中LAS与AEO_9质量比为7∶3时，淀粉酶稳定性良好；螯合剂GLDA对酶稳定性影响不大，氯化钙的加入会有效改善酶稳定性，但GLDA会削弱氯化钙对酶的稳定作用。

关键词：表面活性剂；液体淀粉酶；酶稳定性；洗洁精
中图分类号：TQ423；TQ925　**文献标识码**：A　**文章编号**：1672—2701（2019）07—50—04

引言

进入21世纪以来，生物技术的发展、基因工程的采用，提高了酶的产出率，在洗涤产品中加入少量的酶制剂，可使表面活性剂的用量显著下降，得到明显的经济效益[1]。又由于酶在自然环境中的降解速率比任何表面活性剂都快，符合当代绿色、环保、可持续发展的要求[2]。因而在最近十几年里，酶在合成洗涤剂中的地位从开始作为一种次要的添加剂变成了一种关键成分[3]。加酶洗涤剂不仅在发达国家，而且在拉丁美洲、东南亚等发展中国家均已普及，各种加酶洗涤剂在国外被称为新一代的“生物洗涤剂”而受到青睐[4]。但是，由于酶在液体洗涤剂中难以保持稳定性的原因导致目前中国市场上含有生物酶的液体洗涤剂产品所占比例还比较小[5]，因此，研究酶制剂在洗涤产品中的应用具有重要意义。

洗涤剂中除了常用的蛋白酶外，脂肪酶、纤维素酶和淀粉酶等的应用研究也很活跃，其中淀粉酶可以使糊化的淀粉迅速被分解成可溶解的糊精和低聚糖，因此将其应用于洗洁精中，可有效去除含有淀粉基的污渍，如盘子上的米糊，炒锅勾芡的淀粉汁、糊状的马铃薯、燕麦片、面条等[6]。

本实验通过分析液体淀粉酶与洗洁精中常用表面活性剂十二烷基苯磺酸钠（LAS）、α-烯基磺酸钠（AOS）、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠（AES）、脂肪醇聚氧乙烯醚（AEO_9）之间的相互作用筛选出所需的表面活性剂并对其进行复配，在此基础上进一步研究了螯合剂GLDA和稳定剂氯化钙对酶稳定性的影响。该研究旨在为业内研发人员对淀粉酶在液体洗涤产品中的应用提供参考，为洗洁精产品的开发提供一个新思路。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

十二烷基苯磺酸钠（LAS）、α-烯基磺酸钠（AOS），南风化工集团股份有限公司；脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠（AES）、脂肪醇聚氧乙烯醚（AEO_9）为市售工业用品；液体淀粉酶PZS-210，杜邦中国有限公司；氯化钙、氯化钠，西陇化工股份有限公司；甘油，博润化工有限公司； 螯合剂GLDA，阿克苏诺贝尔公司；淀粉板CFT DM78、分光色度仪ColorQuest XE，产地美国；恒温干燥箱，上海跃进医疗器械厂；电子分析天平，沈阳龙腾电子有限公司。

1.2 实验方法

本实验是通过考察含淀粉酶洗洁精样品对淀粉板的去污力来反映酶的活性，即样品对淀粉板的去污力越强，酶稳定性越好，酶的活性也就越高。将洗洁精中常用的表面活性剂分别与甘油和淀粉酶配制为同等浓度的溶液样品，恒温放置四周后，通过测定同浓度下各溶液样品对淀粉板的去污力，分析表面活性剂对酶储存稳定性的影响。在对表面活性剂进行复配定制出洗洁精基本配方后用上述方法进一步考察螯合剂GLDA和酶稳定剂氯化钙在基方中的配伍性。

淀粉污渍相对去除率测定方法：（1）用分光色度仪ColorQuest XE对市售染色淀粉板CFT DM78进行色度测定（反射率）；（2）称量2g含有淀粉酶PZS-210的样品，溶于200mL的250ppm（Ca：Mg=3：2）硬水中，制得1%浓度的样品溶液；（3）常温下，将淀粉板在上述配制溶液中浸泡30min，取出，晾干；（4）对浸泡后的淀粉板进行色度测定（反射率）；（5）通过对染色淀粉板浸泡前、后测得的色度总差值△E换算出对淀粉污渍的相对去除率。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对液体淀粉酶稳定性的影响

将表面活性剂LAS、AES、AOS和AEO_9分别配制为含有质量分数为20%表面活性剂、2%甘油和0.3%淀粉酶PZS-210的溶液样品1、样品2、样品3和样品4，样品置于恒温干燥箱37℃条件下密封存放28天后分别进行淀粉污渍去除力的测定。测定结果如表1所示，去污效果见下图1。

结果表明：在热存储28天后，溶液样品对淀粉污渍的去除力依次为：样品4>样品2>样品3>样品1，即表面活性剂对淀粉酶PZS-210的稳定性依次为：AEO_9>AES>AOS>LAS。可见洗洁精中最常用的阴离子表面活性剂LAS对酶稳定性有很大影响，AEO_9对酶稳定性影响最小。

表1 单一表面活性剂的含酶样品对淀粉污渍的去除对比

	样品1	样品2	样品3	样品4
淀粉板CFT DM78浸泡前/后总色差△E	1.65	6.28	3.26	8.74
对淀粉污渍相对去除率（%）	12.7	48.3	25.1	67.3

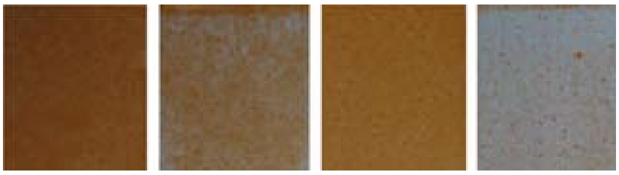


图1 单一表面活性剂的含酶样品对淀粉污渍的去除效果

研究表明[7]：将非离子表面活性剂AEO_9与LAS复配使用，有协同增效作用，不但对动植物混合油脂的去污力有所提高，还可有效发挥酶的作用。故本实验以洗洁精基础配方为依据，进一步将LAS与AEO_9按表2比例进行复配，保持总活性物质量分数为20%，甘油2%和淀粉酶PZS-210为0.3%的浓度，对各样品进行淀粉污渍去除力的测定。

由表2可见：将LAS与AEO_9复配可有效改善酶的稳定性，当AEO_9含量增加，酶的稳定性更好。而洗洁精主要成分为阴离子表面活性剂，非离子表面活性剂含量过高会影响洗洁精的去污力及配方稳定性，综合考虑选取样品7的比例进行复配。

表2 LAS与AEO_9复配的含酶样品对淀粉污渍的去除对比

	LAS含量	AEO_9含量	对淀粉污渍相对去除率（%）
样品5	18%	2%	19.8
样品6	16%	4%	26.5
样品7	14%	6%	47.1
样品8	12%	8%	52.9

2.2 螯合剂、稳定剂对酶稳定性的影响

本实验测试结果及文献[8]显示：表面活性剂AES的分子结构中含有环氧乙烷链，对酶活性的影响很小，现将LAS、AES和AEO_9在保持总活性物含量为20%的条件下按表3进行复配，并引入一种新型螯合剂GLDA，辅以酶稳定剂氯化钙进行洗洁精的配制，考察螯合剂GLDA和稳定剂氯化钙对酶稳定性的影响。具体配方如表3所示。

在以上配方高、低温稳定性均过关且对动植物混合油脂的去污力均达GB/T 9985-2000要求的情况下，对各样品进行淀粉污渍去除力的测定，结果如图2所示。

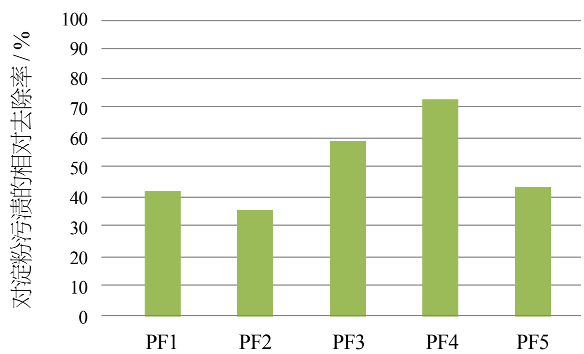


图2 含淀粉酶洗洁精样品对淀粉污渍的去除对比

由图2可知：螯合剂GLDA的加入对酶稳定性基本不造成影响；氯化钙的加入会有效改善酶稳定性，同时可以看出氯化钙含量增加，酶稳定性更好；而GLDA与氯化钙的相互作用会削弱氯化钙对酶的稳定作用。

表3 含酶洗洁精配方实验

	PF1	PF2	PF3	PF4	PF5
LAS（96%）	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
AES（70%）	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2
AEO_9	3	3	3	3	3
甘油	2	2	2	2	2
氯化钙	–	–	0.04	0.06	0.06
GLDA	–	0.1	–	–	0.06
淀粉酶PZS-210	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
氯化钠	1	1	1	1	1
去离子水	72.2	72.1	72.16	72.14	72.08

3 结论

表面活性剂对淀粉酶PZS-210的稳定性依次为：AEO_9>AES>AOS>LAS。将LAS与AEO_9复配可有效改善淀粉酶的稳定性，随着AEO_9含量的增加，淀粉酶的稳定性更好；当LAS与AEO_9按7：3的比例进行复配时，洗洁精配方稳定且液体淀粉酶保持活力。

螯合剂GLDA对淀粉酶稳定性影响不大，氯化钙的加入可有效改善洗洁精中液体淀粉酶的稳定性，但GLDA的加入会削弱氯化钙对淀粉酶的稳定作用，配方有待进一步优化改进。

参考文献

[1] 王岩. 酶制剂与洗涤剂配方的优化[J]. 日化化学品科学, 2000,23(6):266-270.
[2] 张桂菊, 徐宝财. 酶在表面活性剂水溶液中的稳定性研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2011(2):37-39.
[3] 陈乐任, 王岩. 酶与中国洗涤剂工业的发展[J]. 日用化学品科学, 1999(8):169-172.
[4] 蒋惠亮, 殷福珊, 任远. 洗涤剂用酶的复合效应研究[J]. 日用化学工业, 2004,34(3):151-153.
[5] 张玲, 贺春良, 于文. 洗涤剂用生物酶制剂的研究和应用概况[J]. 中国洗涤用品工业, 2009(2):74-76.
[6] 玛丽, 蒂勒利, 张明慧, 等. 酶在餐具洗涤剂中的应用[J]. 日用化学品科学, 2002,25(5):5-6.
[7] 王吉星, 王燕. 影响酶洗涤效果因素的探讨[J]. 日用化学品科学, 2007,30(5):27-31.
[8] 闫长伟, 陈宜顶, 王联结, 等. 液体洗涤剂中复合酶稳定性的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2003, 21(2):19-22.

The Application of Liquid Amylase in Detergent Products

Ye Feiyan
(Yuncheng Salt Chemical R&D Department, Shanxi Coaking Coal Group, Yuncheng 044000, Shanxi)

Abstract: The paper studied how surfactants (LAS, AOS, AES, AEO_9) and chelating agent GLDA commonly used in detergent products influenced the stability of liquid amylase and how stabilizer calcium chloride contributed to the enzyme stability in compounded detergent solvent, which could provide reference for the application of amylase in liquid detergents. The results showed that the influential negativity of surfactants on enzyme stability ranked as LAS>AOS>AES>AEO_9; the compound of LAS and AEO_9 in different proportion could effectively improve the stability of enzyme; the more the content of AEO_9, the more stable the enzyme; the amylase showed good stability when the mass ratio of LAS and AEO_9 was 7:3. the chelating agent GLDA had little impact on enzyme stability and even weakened the stabilizing function of calcium chloride, which could be added for effectively improving enzyme stability.
Keywords: surfactant; amylase; enzyme stability; detergent

家用自动洗碗机洗涤剂成分性能研究

郭晓丹[1]　刘　保[2]

（1. 广州市日用化学工业研究所有限公司，广东　广州，510660；
2. 广州市浪奇实业股份有限公司，广东　广州，510660）

摘　要：随着人们生活水平的提高，家用自动洗碗机越来越受到人们的关注。本文通过实验讨论洗碗机洗涤剂中不同原料（碱性助剂、螯合剂、氧化剂、聚合物分散剂、表面活性剂、酶制剂等）在家用自动洗碗机中对餐具的去污力、玻璃水垢的影响。

关键词：家用自动洗碗机；去污力；水垢

中图分类号：TQ649　**文献标识码**：A　**文章编号**：1672—2701（2019）07—54—05

家用自动洗碗机发明于1929年，经过近一个世纪的发展，作为日常家电在欧美家庭普及率已超过60%，而在国内市场接受度一直较低，美国洗碗机的普及率近80%，而中国仅为1%，国内洗碗机业务未来发展空间较大。随着技术进步、人们消费观念的改变，未来洗碗机业务在国内将迎来较大增长。随着人们收入水平提升以及消费升级趋势催化，洗碗机已经成为中国家电行业增速最快的品类。

洗碗机清洗去除餐具上的污垢主要凭借强劲的水流在三维立体空间产生的喷射作用、加温水的热能作用、洗涤剂的除油去污作用，这三种作用相互协同完成。由于洗碗机洗涤方式的特殊性（低泡、高温），洗碗机必须使用专用的洗涤剂，普通的手洗餐具用洗涤剂并不可以用于洗碗机。因此，机洗用餐具洗涤剂需要另外设计。

根据洗碗机洗涤剂配方中成分含量的多寡顺序排列，它的主要成分有助洗剂、非离子表面活性剂、酶制剂、高分子聚合物分散剂、氧化剂等[1]。

助洗剂：在洗碗机专用洗涤剂中助洗剂含量可高达30%～60%，主要有4种作用：螯合作用（使水中含有的钙、镁离子被螯合处于溶解状态，防止形成钙、镁难溶盐沉淀而对餐具造成污染）、碱性介质作用（在碱性介质中有利于油脂皂化反应的发生、油脂污垢的乳化、分散去除）、协同作用（与表面活性剂发生协同作用，可减少表面活性剂用量和提高清洁剂的清洗去污能力）、分散作用（助洗剂对污垢粒子悬浮分散在水中有稳定作用）[2]。

非离子表面活性剂：在洗碗机洗涤剂中表面活性剂含量很低，主要作用是润湿和帮助污垢分散并防止其再沉积到餐具表面，使用的表活必须是低泡沫和耐氧化的非离子表面活性剂，因为如果在洗碗机的喷射水流中含有泡沫的话，就会极大地降低喷射压力而使清洗效率降低[3-4]。

氧化剂：主要作用是分解有色污垢使之被去除和杀菌消毒的效果，使用的氧化剂有次氯酸钠、过硼酸钠、过碳酸钠等。

高分子聚合物分散剂：使水中含有的钙、镁离子被螯合处于溶解状态，防止形成钙、镁难溶盐沉淀而对餐具造成污染，减少螯合剂的添加量。

酶制剂：可提高去污效果，选用的酶必须是在碱性液体环境下和较高的清洗温度下能保持活性稳定的酶种。

本文主要讨论家用自动洗碗机洗涤剂中常用的洗涤剂成分在去污力和对玻璃水垢形成的影响。

1 实验部分

1.1 原料与设备

碳酸钠（广东南方碱业股份有限公司）、碳酸氢钠（湖北双环科技股份有限公司）、五水偏硅酸钠（上海跃达实业有限公司）、乙二胺四乙酸四钠（巴斯夫）、三聚磷酸钠（湖北兴发化工集团股份有限公司）、柠檬酸钠（潍坊英轩实业有限公司）、谷氨酸二乙酸四钠（诺力昂）、甲基甘氨酸二乙酸钠盐（甲基甘氨酸二乙酸钠盐、巴斯夫）、蛋白酶（Novozymes）、淀粉酶（Novozymes）、脂肪醇聚氧烷基醚（巴斯夫）、脂肪醇BO-PO嵌段聚醚（陶氏化学）、445NG（丙烯酸均聚物、沈阳新奇日化）、马来酸-丙烯酸共聚合物钠盐（巴斯夫）。

ME204型分析天平（梅特勒-托利多（上海）有限公司）；DHG-90701A型电热恒温古风干燥箱（上海一恒技仪器工业研究所）；M1洗碗机（Midea）。

1.2 性能测试

1.2.1 去污力性能测试

根据“GB/T 20290-2016《家用洗碗机洗涤性能测试》”对原料在家用洗碗机洗涤剂原料做去污力。

测试条件：75ppm水和250ppm硬水条件分别测试。

评价方法：测试结果通过“清洁指数”评价，清洁指数越高，则说明样品在洗碗机中清洁力越好，满分为5分，接近5分则去污力越好。

测试用量：单原料均按100%活性物6g换算测试。

1.2.2 对玻璃杯洁净力和水垢测试

通过以上去污力测试后，取出玻璃杯观察玻璃杯表面洁净情况。

2 结果与讨论

2.1 去污性能评价

通过清洁指数评价各原料在洗碗机中对测试污垢的去污效果，满分为5分，越接近5分则去污力

越好。在餐具上涂抹的污垢主要有黄油、烘干的鸡蛋黄、混合肉（按比例混合的猪肉、牛肉、蛋黄、水）、烘干的牛奶、烘干的菠菜、烘干的麦片粥、烘干的茶渍，处理后的餐具举例如图1。

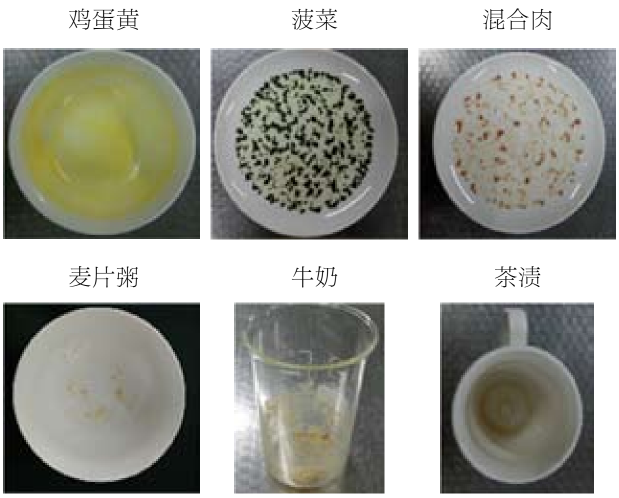


图1

以下测试在不同水硬度条件下，分别对比碱性助剂、螯合剂、酶制剂、高分子聚合物分散剂、非离子表面活性剂的去污力。

（1）碱性助剂、氧化剂测试结果如图2。

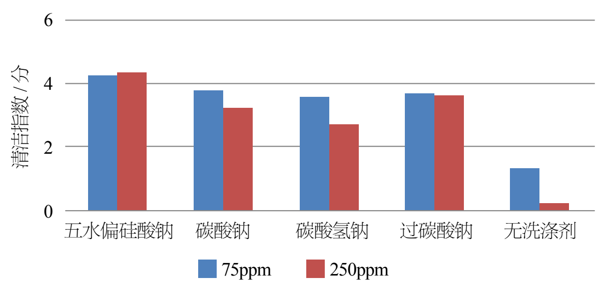


图2 碱性助剂、氧化剂去污力对比

从图2可知，在无任何洗涤剂剂情况下，单纯借助洗碗机高温70～80℃和高压喷淋，是无法洗干净餐具上面的食物污垢的。在高温水清洗下，黄油在该洗涤温度下容易溶化在水中，多次冲洗后较易完全去除。高温和多次冲洗能清洗50%左右烘干的鸡蛋污垢，而对于其他顽固污垢如烘干的菠菜、混合肉、麦片粥、牛奶、茶渍则较难去除，特别是250ppm硬水下，水中钙、镁离子的存在明显降低洗涤性能，借助洗碗机的高温和长时间冲洗已经无法去除污垢。所以，在无任何洗涤剂情况下，清洁指数最低，去污力非常差，只能去除少量的烘干的鸡蛋黄污垢和黄油。因此，需要加入洗涤剂辅助洗涤。

由图可知，在碱性助剂中，五水偏硅酸钠清洁指数最高，碳酸钠和碳酸氢钠相对弱。在此同时对比了氧化剂过碳酸钠做对比测试，过碳酸钠兼具了碱性助剂和氧化剂的功能，具有与碳酸钠相同的去污力外还对茶渍有明显去污作用，即时在硬水条件下仍然对茶渍有较好的去污力，过碳酸钠对其他污垢也有去污效果，与碳酸钠相当。餐具中含有的茶渍、咖啡、果汁等有色污渍的去污，可以借助氧化剂进行有效去除。

（2）螯合剂去污力测试结果如图3。

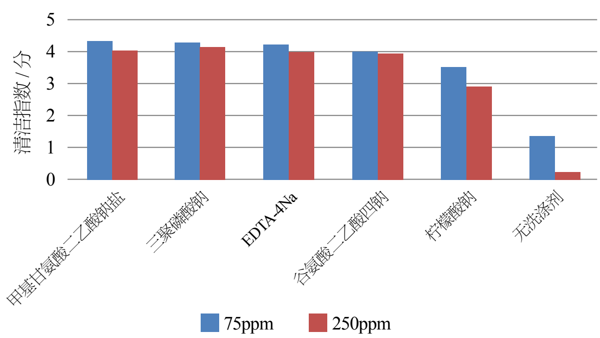


图3 不同螯合剂去污力对比

加入螯合剂成分后去污力明显提高，大部分螯合剂清洁指数高于4分，柠檬酸钠则相对较差。螯合剂能去除大部分污垢，除了烘干的菠菜。通过前面的清洁指数看，螯合剂清洁指数比碱性助剂高主要表现在螯合剂对茶渍、牛奶和肉污垢有更强的清洁效果。

同比之下，螯合剂甲基甘氨酸二乙酸钠盐、三

聚磷酸钠、EDTA-4Na、谷氨酸二乙酸四钠相对来说去污力较好，因此清洁指数较高，而柠檬酸钠则去污力相对较弱。

（3）酶制剂去污力测试结果如图4。

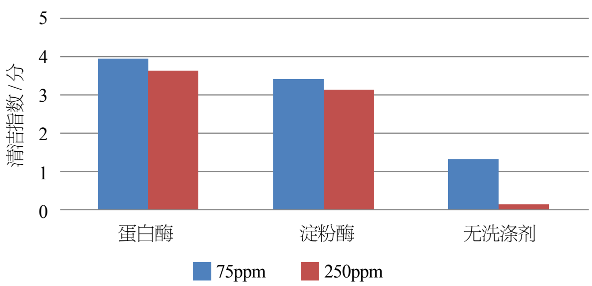


图4　酶制剂去污力对比

蛋白酶、淀粉酶对特定污垢有清洁作用，清洁指数中等，蛋白酶对鸡蛋污渍、肉污渍、牛奶污渍等蛋白污渍有较强的去污作用，对小部分的麦片有去污效果，对烘干的茶、菜无去污作用。淀粉酶对于麦片、米饭等淀粉污垢有明显针对性去污效果，对茶、菜、肉类无去污作用。因此，为更有效去除餐具表面的蛋白污垢和淀粉污垢，在洗涤剂中建议将蛋白酶和淀粉酶复配使用。

（4）高分子聚合物分散剂去污力测试结果如图5。

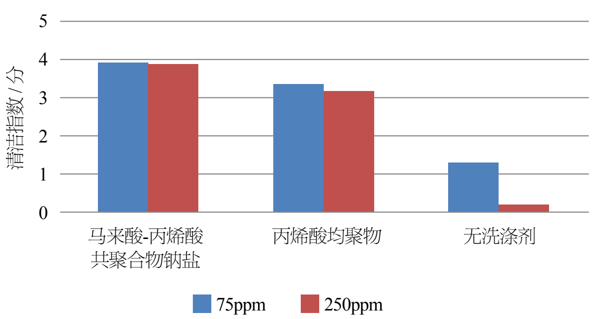


图5　高分子聚合物分散剂去污力对比

所选择的两款高分子聚合物清洁指数分数看，马来酸-丙烯酸共聚物较丙烯酸均聚物清洁指数略高。分散剂对污垢粒子悬浮分散在水中有稳定作用，对污垢有很强的分散能力，对钙、镁离子有很好的螯合能力，分散剂的添加可以减少碱性助剂和螯合剂的添加量。

（5）非离子表面活性剂去污力对比如图6。

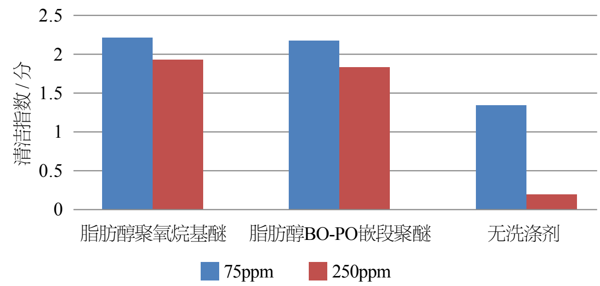


图6　不同非离子表面活性剂去污力对比

选择两种专用于家用自动洗碗机洗涤剂的低泡耐碱性非离子表面活性剂对比去污力，结果如图6。

由图可见，所选择的两款非离子表面活性剂脂肪醇聚氧烷基醚和脂肪醇BO-PO嵌段聚醚清洁指数都比较低，在2分左右，仅能清洗少部分鸡蛋和麦片（黄油在洗碗机高温洗涤下能去除），对于肉、牛奶、菠菜、茶渍污垢几乎没有去污效果，相对于前面的洗涤成分是去污力最弱的。非离子表面活性剂在洗碗机过程中，对去污力不是主导作用，一般来说非离子表面活性剂在机洗餐具洗涤剂中含量很低，它的主要作用是润湿餐具和帮助污垢分散并防止其再沉淀到餐具表面。使用的表活必须是低泡、耐氧化、耐碱性的。

在250ppm硬水洗涤条件下，去污力均略有下降，碱性助剂清洁指数降低较为明显，螯合剂下降较小，高分子聚合物分散剂、氧化剂、酶制剂和非离子表活的清洁指数则变化不大。

2.2 单原料对玻璃杯清洁力及水垢影响

对比几个碱性助剂和螯合剂单原料在250ppm洗涤情况下，对玻璃杯表面污垢清洁效果及水垢影响，测试结果如图7。

图7

在250ppm硬水洗涤条件下，若在无洗涤剂情况下单纯使用水洗涤，玻璃杯表面很不光亮，污垢仍然残留在表面。使用碱性助剂（五水偏硅酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠）的洗涤后表面容易出现一层“白雾”状水垢（可能有碳酸盐垢、硅酸盐垢），碳酸钠洗涤后碳酸垢尤为明显。而使用螯合剂EDTA-4Na、谷氨酸二乙酸四钠、三聚磷酸钠、柠檬酸钠洗涤，由于能够螯合水中钙镁离子，在250ppm条件下洗涤，相对光亮，没有呈现雾状。

3 结论

通过以上对单原料在家用自动洗碗机中的去污性能和玻璃杯水垢影响情况测试可知，综合考虑去污效果、水垢、泡沫等性能以及成本，可以碱性助剂为主导搭配螯合剂和少量的酶制剂（蛋白酶、淀粉酶）、少量高分子聚合物分散剂以及氧化剂配制专用于家用自动洗碗机的餐具洗涤剂。

参考文献

[1] 白剑芸.新型高分子助剂在自动洗碗机清洁剂的应用[J].日用化学品科学,2017,07:68-75.
[2] 张洋.洗碗机专用清洁剂的综合解决方案[J].中国洗涤用品行业年会,2017,91-94.
[3] 岳霄;大矢胜.家用洗涤剂及各种洗净剂、处理剂的正确选择及表示方法的解读[J].中国洗涤用品工业,2017,04:69-78.
[4] 梁治齐.实用清洗技术手册[M].北京:化学工业出版社,2005:216-223

A Study on the Performance of Automatic Household Dishwasher Detergent Ingredients

Guo Xiaodan, Liu Bao
(1. Guangzhou City Daily Chemical Industry Research Institute Co., Ltd.; 2. Guangzhou Lonkey Industry Co., Ltd.)

Abstract: Automatic household dishwasher gains more attention with the growth in the living standards of people. The paper discussed how different raw materials (alkaline additive, chelating agent, oxidizing agent, polymer dispersing agent, surfactant, enzymes, etc.) of dishwashing detergent contributed to the detergency and affected the limescale of tableware when used in automatic household dishwasher detergent.

婴幼儿衣物用洗涤剂残留量的定性检测

卢 燕 于 文
（西安开米股份有限公司，陕西 西安，710075）

摘 要：以一定浓度的婴幼儿衣物洗涤剂洗涤棉织物，其最终漂洗水作为洗涤剂的残留载体。通过对漂洗水中阴离子表面活性剂含量的检测，选取合适的漂洗水次数。在酸性指示剂存在下，用三氯甲烷进行萃取后，通过与标准溶液对比，以判断漂洗水中洗涤剂的残留量。

关键词：洗涤剂；残留量；三氯甲烷

中图分类号：TQ649 **文献标识码**：A **文章编号**：1672—2701（2019）07—59—04

近年来，我国洗衣液市场份额迅速增长，年均增长率高达27%[1]。尽管外观、功能、性质各不相同，但配方构架基本大同小异，主要由表面活性剂、螯合剂、功能助剂（消泡剂、柔顺剂、抗再沉积剂、酶等）、香精等成分组成。其中对洗涤剂性能影响最大的是表面活性剂的组成与配比[2]。洗衣液中最常用的表面活性剂是阴离子表面活性剂（如LAS、AES、AOS、MES）和非离子表面活性剂（AEO、APG等）[3,4]。

婴幼儿洗衣液是从洗衣液中细分出来的一个专业性织物护理产品。婴儿抵御外界刺激的能力要大大小于成年人[5]。所以，在选择产品时考虑的是产品中不能含有对皮肤有刺激性的成分，尽量减少荧光增白剂的使用[6]。因此，对产品性能要求更加严格。

但是洗衣液残留是多少？如何测定？至今没有很好的办法。虽然GB/T15815-1995规定了测定灰分残留的方法，但只对不挥发物、不燃烧物有效，

而对有机物、会分解的无机物无效。而这种以重量变化测定为基础的分析方法，对微量残留几乎测不出。用气相或者高效液相色谱分析方法在理论上可行，但洗涤剂配方千差万别，很难通过标准图谱读出，尤其是定量分析更难[7]。

洗衣液的配方组成一般以阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂占主导，还可能添加两性离子表面活性剂等。由表面活性剂的性能分析，阴离子比其他表面活性剂的刺激性大且不易漂洗，因此，选择阴离子表面活性剂作为被检出残留物具有代表性。非离子、两性离子、烷基糖苷等表面活性剂的经典检测方法，均需使用大量的有机溶剂反复萃取，操作程序繁琐，分析误差大，检出限高，分析成本高，分析实验污染大。因此，选择阴离子表面活性剂作为被检出残留物较适宜。

1 实验部分

1.1 试剂及材料

月桂基硫酸钠标准品：SIGMA公司；三氯甲烷：分析纯；溴化底米鎓：基准试剂；酸性蓝：指示剂；硫酸（GB 625），245g/L；JB00白棉布；JB01、JB02、JB03污布；硬水：250mg/kg。

1.2 溶液的配制

1.2.1 月桂基硫酸钠标准溶液

称取月桂基硫酸钠（含量以100%计）0.1g（精确至0.001g），用水溶解并定容至1000mL的容量瓶中，用移液管分别移取上述溶液2.0mL、3.0mL、4.0mL至100mL容量瓶中，用水溶解并定容，混匀备用。此时，标准溶液的浓度分别为2.0mg/L、3.0mg/L、4.0mg/L。

1.2.2 酸性混合指示剂

贮存液的配制：称取（0.5±0.005）g溴化底米鎓于50mL烧杯中，再称（0.25±0.005）g酸性蓝于另一个50mL烧杯中。向每一烧杯中加入20～30mL 10%（v/v）热乙醇，搅拌使其溶解。将两种溶液转移至同一个250mL容量瓶内，用10%乙醇冲洗烧杯，洗液并入容量瓶，再稀释至刻度。

酸性混合指示剂配制：吸取20mL贮存液于500mL容量瓶中，加入200mL水，再加入20mL，245g/L硫酸，用水稀释至刻度并混合。避光保存。

2 实验过程

2.1 实验步骤

1）将JB00白棉布、JB01、JB02、JB03污布裁剪成6×6cm大小，备用。

2）将标准洗衣液及待测婴儿衣物洗衣液，用250mg/kg的硬水配制成浓度为0.2%的测试溶液（浓缩型产品配制成0.1%）。

3）将配置好的溶液分别量取1L倒入相应的去污缸内，装好搅拌叶轮，立式去污机的洗涤温度保持在（30±1）℃。

4）每缸分别放入JB00白棉布12片，立式去污机洗涤20min。

5）洗涤后的试片分别倒入漂洗器的内桶中，转动内桶5s，弃去甩出的水分，倒入（600±10）mL的自来水进行漂洗（旋转内桶30s，正转一圈反转一圈为一次，大约15次左右），将漂洗水收集，备用。相同方法再进行两次漂洗，分别收集漂洗水，备用。

6）将JB00白棉布换成JB01、JB02、JB03污布（每缸分别放入三种污布各四片），重复进行2到5的步骤。

2.2 漂洗水的检测

1）分别移取浓度为1.0mg/L、2.0mg/L、3.0mg/L、4.0mg/L的月桂基硫酸钠标准溶液20.0mL

于具塞比色管中，加入三氯甲烷15.0mL，酸性混合指示剂10.0mL，充分振荡，静置分层，备用。

2分别移取各试样的三次漂洗水20.0mL于具塞比色管中，加入三氯甲烷15.0mL，酸性混合指示剂10.0mL，充分振荡，静置分层，备用。

2.3 结果判定

对静置分层后的试样溶液的氯仿层与月桂基硫酸钠标准溶液的氯仿层进行目视比色。根据两者颜色的深、浅或者相当，判定漂洗水中阴离子表面活性剂的残留大小。

2.4 实验数据

实验数据见表1和表2。

3 结果与讨论

1）表1中，实验过程分别用了JB00白棉布和JB01、JB02、JB03污布进行对比，对几种婴幼儿洗衣液进行重复实验，结果略有差异。考虑到JB01、JB02、JB03污布印染过程中存在差异，为了排除污布带来的干扰，此方法中选用JB00白棉布。

2）根据表2的试验数据分析并结合本方法的检

表1　JB00白棉布与JB01、JB02、JB03污布的对比

样品名称	实验平行次数及对应的污布选择		样品浓度（%）	漂洗水次数对应的残留量*（mg/L）第一次	漂洗水次数对应的残留量*（mg/L）第二次
标准洗衣液	1	JB00	0.2	>4	<2
		JB01、JB02、JB03			3 ~4
	2	JB00			<2
		JB01、JB02、JB03			3~4
	3	JB00			<2
		JB01、JB02、JB03			3~4
xx婴儿洗衣液（浓缩型）	1	JB00	0.1	<2	<2
		JB01、JB02、JB03		2 ~3	
	2	JB00		<2	
		JB01、JB02、JB03			
	3	JB00		2~3	
		JB01、JB02、JB03			
xx婴幼儿衣物洗衣液	1	JB00	0.2	2~3	<2
		JB01、JB02、JB03		3~4	
	2	JB00		2~3	
		JB01、JB02、JB03		>4	
	3	JB00		2~3	
		JB01、JB02、JB03		>4	
xx婴幼儿植物皂粉	1	JB00	0.2	>4	<2
		JB01、JB02、JB03			
	2	JB00			3~4
		JB01、JB02、JB03			
	3	JB00			<2
		JB01、JB02、JB03			3~4

备注：*1.0 mg/L的月桂基硫酸钠标准溶液在该方法下显色现象不明显，故该方法的检测限为2.0mg/L。

表2 不同婴幼儿洗衣液残留检测结果

样品名称	实验平行次数（JB00）	样品浓度（%）	漂洗水次数对应的残留量*（mg/L）第一次	第二次
标准洗衣液	1 2 3	0.2	＞4	2～3 ＜2
xx婴儿洗衣液（浓缩型）	1 2 3	0.1	2～3	＜2
xx婴幼儿衣物洗衣液	1 2 3	0.2	2～3	＜2
xx婴幼儿植物皂粉	1 2 3	0.2	＞4	2～3
xx洗衣凝露（婴童型）	1 2 3	0.2	＜2	＜2

备注：*1.0 mg/L的月桂基硫酸钠标准溶液在该方法下显色现象不明显，故该方法的检测限为2.0mg/L。

测限。取第二次漂洗水，以该漂洗水中所含阴离子表面活性剂作为残留代表物。判定结果为每升漂洗水中残留洗涤剂小于2.0mg/L。

参考文献

[1] 邱振明, 张利萍. 洗衣液配方技术的现状和发展趋势[J]. 日用化学品科学, 2010,33(5):15-19.
[2] 孙莲莲, 刘英. 洗衣液中阴离子表面活性剂的分析[J]. 中国洗涤用品工业, 2013(12):50-53.
[3] 杨庆利, 杨秀全. 表面活性剂对液体洗涤剂用蛋白酶储存稳定性的影响[J]. 日用化学工业, 2005,35(5):296-298.
[4] 卢志敏. 婴儿洗衣液的研究与开发[J]. 中国洗涤用品工业, 2014(4): 36-40.
[5] 范伟超, 李鹏飞, 黎辉, 等. 婴幼儿服装洗涤剂开发需求调研及分析[J], 中国洗涤用品工业, 2017(2):52-58.
[6] 许丹萍、盛赛虹. 中国洗衣液市场分析及发展前景[J]. 日用化学品科学, 2010, 33(5).
[7] 张辉, 崔丽平, 赵新宇. 节水型洗衣液的研制和评价[C]. 第26届中国洗涤用品行业年会.

Qualitative Detection of Detergent Residues in Infant Clothes

Lu Yan, Yu Wen
(Xi'an Kaimi Co., Ltd., Xi'an 710075, Shaanxi China)

Abstract: The cotton fabric was washed with a certain concentration of baby laundry detergent, using final rinse water as a residual carrier for the detergent. By detecting the content of anionic surfactant in the rinse water, the appropriate rinsing times were selected. In the presence of an acidic indicator, after extraction with chloroform, the residual amount of detergent in the rinse water was determined by comparison with a standard solution.
Keywords: detergent; residual; trichloromethane


www.klkoleo.com
KLK OLEO
Excellence in Oleochemicals
油化领域的佼佼者
保美丽
分馏甲酯
保美禄
脂肪醇
保美極
生物柴油
保美德
脂肪酯
保富乐
脂肪酸甲酯磺酸盐
保摩威
乙烯基双硬脂酰胺
保摩可
烷醇酰胺
保美乐
脂肪酸
甘油
保美舒
皂基
保乐康
消泡/除气
遠东
酯
五嶺
苄基季铵盐
双鲸
阴离子表面活性剂
阳离子表面活性剂
非离子表面活性剂
两性离子表面活性剂
叔胺
二甲基乙酰胺

蒸汽清洗机对降低案板细菌数量的作用

大友信一　佐藤和后　佐藤秀仁
（日本米泽佐藤畜产肉食加工公司，日本，999001）

摘　要：本文探讨了肉食加工中卫生管理课题，指出泡沫清洗对保持制造工程卫生水平的重要性，并说明了导入蒸汽清洗机后的降低菌落数效果，以及保持肉食加工卫生水平的有效手段。

关键词：泡沫清洗；肉食加工；蒸汽清洗机；自主检查；擦拭检查

1 米泽佐藤畜产株式会社肉食加工HACCP体系中心

从养殖到加工销售的一系列过程，日本米泽佐藤畜产株式会社通过线上为日本全国的消费者提供安全美味的米泽牛肉，并获得了消费者的极高评价。在2015年取得FSSC 22000认证的肉食加工HACCP体系中心，一直采用3年前引入的泡沫清洗，今年则开始采用蒸汽清洗，以实现降低案板细菌数量的目标。

为了不给严格挑选的幼牛造成压力，米泽佐藤畜产公司并不局限于为幼牛喂食质量上乘的饲料和清澈的饮用水，而是为幼牛提供更广泛的卫生环境范围。养殖、销售安全的高品质米泽牛，是米泽佐藤畜产的特色。米泽佐藤畜产公司董事会副社长大友信一自信地说：“米泽佐藤畜产的最大优势，是从生产、养殖到加工销售实行一系列严格的科学管理，保证米泽牛质量稳定”。

以全公司为例，彻底采取品质、卫生管理。2002年，米泽佐藤畜产株式会社成为HACCP*手法支援法认定的高度标准化工厂，并建成了肉食加工

HACCP体系中心。该体系中心建成后，米泽佐藤畜产株式会社的员工每月接受加藤光夫（食品设计株式会社）的1次专业指导，使全公司员工加深对一般卫生管理和HACCP的理解。

2015年4月，坐落于JR米泽站前的“米泽佐藤畜产 站前店”。在2层的“就餐处 牛的回馈 鹰山公“可品尝价格合理的5个等级的米泽牛料理。

为了进一步提高食品安全性，米泽佐藤畜产株式会社接受了取得FSSC22000认证权的挑战。2014年4月开始立项，次年2月就通过了该项认证，取得了FSSC22000认证资格。

之所以能够比较顺利地取得FSSC22000认证资格，除了围绕改善PDCA循环（Plan Do Check Adjust： PDCA循环又叫质量环，是管理学中的一个通用模型。）扎扎实实展开每项工作外，米泽佐藤畜产株式会社还通过教育培训大大提高了员工的质量意识。当初，米泽佐藤畜产株式会社从公司领导中选出3～4人作为食品安全团队的成员，管理食品安全项目，并提供机会让他们参加标准解释和内部检查等研讨会。大友副社长说：“虽然只有一部分人参与此项活动，但让大家都有共同的质量意识才是最重要的”。除了这3～4名成员，公司也扩大了其他员工参加研习会的机会，接受过教育培训的员工也加入了该团队。现在，该团队已经增加为7名成员，在继续努力改善产品质量的工作中担负起重要的作用。

*HACCP体系是Hazard Analysis Critical Control Point的英文缩写，表示危害分析的临界控制点。HACCP体系是国际上共同认可和接受的食品安全保证体系，主要是对食品中微生物、化学和物理危害进行安全控制。

2 制造过程

2.1 通过泡沫清洗案板、地面、墙壁，抑制发霉现象

随着食品安全意识的提高，现场操作人员向上级反映“用原先的方法清洗无论如何也洗不掉油脂污垢，有没有更好的清洗方法”，这些意见直接导致了清扫、清洗方法的修改。

大约3年前，米泽佐藤畜产株式会社开始采用泡沫清洗方法。在这之前曾经试着引进高压清洗机清洗，虽然肉片被高压气流吹掉，但油脂污垢却没有脱落，还造成了清洗场所周围污垢飞散的烦恼。泡沫清洗是将发泡性清洗液稀释，然后在清洗液中混入空气使其发泡，喷射的清洗成分与污垢充分接触，从而提高了清洗效果。肉食加工HACCP体系中心的负责人佐藤和俊说：“不仅是案板、地面和墙壁也能用泡沫清洗，即使在垂直面上，泡沫也不会流下来”。如此清洗后，由油脂污垢导致的发霉现象得到了有效抑制，真正感受到了泡沫清洗的效果。

自今年开始，米泽佐藤畜产株式会社又引进了蒸汽清洗机。原先的卫生管理是在生产结束后用泡沫清洗案板，上午与下午生产间隙该如何清洗就成为一项课题。原来生产期间的清洗措施是涂上清洗

报道1：制造过程

1.预处理室。将在总公司已脱骨的牛前后腿放置在案板上，用刀具去除筋和脂肪。经过约2小时的修剪送至相邻的切片室进行切片。

2.牛肉用切片机或手工切片后，通过X射线异物检测装置和金属检测装置。该工序设定为CCP。

3.检测有无异物后，在速冷机中冷冻牛肉。该工序设定为DPRP，开始工作时和13小时后，检测温度，1日2次。

4.被冷冻的牛排。解冻时由于没有牛脂滴出，因此牛肉的品质格外上乘。

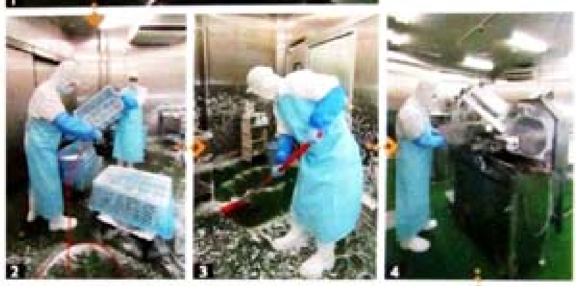
液后用刷子刷洗，但油脂污垢极难脱落，细菌数量也不稳定。为此，大友副社长怀着“难道就没有什么有效方法”的想法在互联网上搜查，最后找到了蒸汽清洗机。蒸汽清洗机采用100℃的蒸汽和清洗剂同时喷射清洗，是一种不需要附带真空功能排水设备的清洗机类型。大友副社长立即请蒸汽清洗机厂家前来实际进行清洗演示，证实确实有效后，决定采用蒸汽清洗机清洗案板。

据常务董事佐藤和俊介绍，“用中性清洗剂刷洗案板后，再用蒸汽清洗机清洗，取代了原先喷射酒精消毒液的清洗方法，结果案板的细菌数量从103降低至101”。除案板外，切肉的切片机部件和墙壁、地面、天井等也可以采用蒸汽清洗机进行清洗。特别是在没有安装排水设备的走廊下和放置材料的场所、冷库等，也能采用蒸汽清洗机进行清洗，使清扫、清洗更加高效，提升了生产现场的卫生管理水平。

报道2：清扫、洗净、杀菌

1,2,3　在预处理室中，用泡沫清洗案板、容器、地板及墙壁，放置5-10分钟后用刷子刷干净。

4,5　在切片室中拆开切片机部件，用热水刷洗后，再用蒸汽清洗。



6,7　在上午与下午作业间隙，将热水浇在案板上，用专用海绵蘸中性洗涤剂清洗，经热水下冲洗后，再进行蒸汽清洗，最后喷洒酒精消毒液。

8,9 在水箱中放入亚氯酸钠与稀硫酸混合的杀菌消臭水，对案板和切片机的橡胶部件等进行消毒。

10 消扫工具要符合屋内清洁度，并按颜色分开管理。照片是清洁区的清扫工具。

11 清扫手册。随着蒸汽清洗机的引入，清扫手册重新进行了修订。

12 放置材料的地板每日要用拖把拖地，每周要进行1次蒸汽清洗。没有排水设施的屋子也要有效清扫。

13 由于擦拭检查时冰箱门把手的细菌数量呈增高趋势，因此如果接触门把手就必须用酒精进行消毒。

2.2 清扫、洗净、杀菌

其实，在引进蒸汽清洗机前，米泽佐藤畜产株式会社曾经更换为用清洗力更强的清洗剂清洗案板，想要除去案板上的油脂污垢。“但是，如果不经常用水冲洗，清洗剂成分就会残留在案板上，可能会发生化学危害。飞溅的清洗剂有时会溅到眼睛里，对人体造成伤害”大友副社长如是说。因此，米泽佐藤畜产株式会社不久便停止使用强力清洗剂。蒸汽清洗机的引进，不仅削减了强力清洗剂的使用成本，也减少了清洗的用水量。

在使用蒸汽清洗机清洗时，米泽佐藤畜产株式会社的清扫手册也做了相应的修订。蒸汽清洗机厂家在现场进行实际的清洗演示时，一边调整蒸汽喷射速度，一边擦拭检查进行验证。佐藤常务董事说：“我们也请现场的员工集合在一起，在倾听他们对于如何操作才轻松献计献策的同时，完成清扫手册的制作”。

在自主检查中，米泽佐藤畜产株式会社每月进行1次擦拭检查。请外部专业机构进行的擦拭检查，包括沉降细菌在内的检查则是 2个月进行1次，同时对清扫不彻底的地方实施检查。通过自主检查与外部机构检查相结合的方法，确保米泽牛肉的安全性。

据佐藤常务董事介绍，“米泽佐藤畜产株式会社每月会选择5个地方作为自主检查点，进行擦拭检查。检查点要在食品安全项目会议上商议，请大家列举需要注意的地方，达成一致后决定要检查的部位。对于有污垢附着的地方，要一边进行科学检

查，一边要对污垢进行彻底的清扫、洗净，清扫手册也要不断做出调整”。

未经加热的肉食加工，才是真正与细菌斗争之处。掌握与温度管理并行的清扫、清洗、杀菌是控制细菌繁殖的重中之重。“幸运的是，至今基本没有接到顾客关于产品品质方面的投诉，订单量也比原先增加了很多。尤其是企业通过FSSC22000认证以来，与大型百货商店的业务往来多了起来”，大友副社长自豪地说。今后，时机成熟的话希望能够将产品推广到海外。

The Application of Steam Cleaning Machine to Reduce Bacteria Number on Processing Board

Shinichi Otomo, etc.
(Japan Yonezawa Sato Carnivorous Processing Company, Japan, 999001)

Abstract: This paper discusses the health management issues in the carnivorous processing, points out the importance of foam cleaning for maintaining the health level of manufacturing engineering, and illustrates the introduction of steam cleaning machine to reduce the number of bacteria, as well as effective means to maintain the health level of the carnivorous processing.
Keywords: foam cleaning; carnivorous processing; steam cleaning machine; self check; wipe check

罐头加工厂加压水箱和供水管路的清洗工艺

化学清洗现场事例7

伊藤日出生
（日本，999001）

摘　要：本文介绍了罐头加工厂的加压水箱和供水管路的清洗事件。由于准确认定了造成罐头食品污染的元凶，因而，采取过氧化氢清洗剂缓慢清洗的方法，有效去除了给水系统内的污染物，为食品加工提供了一个良好的生产环境。

关键词：加压水箱；供水管路；淤泥；过氧化氢清洗剂

1 供水管细菌污染

日本生产软罐头（retort pouch）食品与罐头的一家食品加工厂的供水管发生异常，委托伊藤日出生所在的化学清洗公司解决问题。

原来，这家罐头食品加工厂的盘管式热交换器和处理机的罐体上析出了水垢和固化的淤泥，在加热杀菌处理的运行中发生了故障。固化的黑色颗粒状淤泥掉落后，附着在软罐头表面，有损于软罐头食品的商品价值。

这次发生事故的设备不是罐头杀菌机，而是供水管出现了异常，食品加工过程中的用水变成了黑色混浊状。

这次的供水管化学清洗与往常的罐头杀菌机清洗略有不同。伊藤日出生要在实验室尽快完成对已经接受的罐头加工厂的水质分析，并花时间准备次日检查事件现场所需要的简易水质检测仪等检测工具。那一天，伊藤日出生为了将水质分析检测结果尽快寄到客户手中，必须加紧工作。在随后寄出的Email中，除了水质检测结果，还附有化学清洗报价单。

2 现场状况调查

初次见面，事务所的工厂厂长边向伊藤日出示已经拆下的长约30cm、直径13cm的聚氧乙烯树脂供水管（聚氧乙烯管 · VPΦ13）。伊藤日出生看到的情况比预想的要严重，黑色污泥状粘稠物几乎堵满了供水管。他用手取了点黏稠物，在手里慢慢地揉搓了一会，觉察到黏稠物中有很多手感粗糙的细小固体物质。图1是 聚乙烯管中堵塞的淤泥。

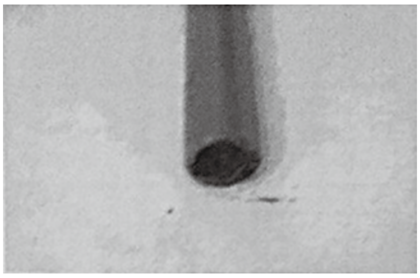


图1　聚乙烯管中堵塞的淤泥

3 直觉推测障碍物

虽说不经过详细调查就不能断定障碍物是具体什么物质，但伊藤日出生推测，黏稠物是由细菌形成的淤泥，而手感粗糙的细小物质则有可能是沙尘状的无机物。从状态来看，供水管中的水很可能是井水，大概根本没有经过深层次的水处理。

4 供水现场与取水调查

在听取工厂厂长说明情况的同时，伊藤日出生首先调查工厂的供水配管。从天井露出的是悬吊着的配管，供水管道一目了然。上面安装了许多供水栓，看起来使用非常方便。伊藤日出生试着打开好几个地方的供水栓，流出的水偶尔是黑色的淤泥。不用检测供水水质就知道，目前水中的细菌数量超过规定值，水质明显不正常。

接下来，伊藤日出生着手调查供水的取水源。在工厂厂长的带领下，伊藤日出生来到工厂内部，看到取水源是从井中伸出2英寸钢管的井，井周围似乎飞舞着许多沙尘。这里安装了旋风沙尘分离器（图2），旁边堆着一大堆分离出的白色沙子。工厂取水后没有进行水处理，就将次氯酸钠药液注入加压水箱后，经加压泵输送至生产车间，供生产加工使用。看样子该地区的地下水质非常优良，水量丰富，用水也很方便。罐头加工厂常年使用的水井设备，仅仅是通过2英寸的钢管通入地下水井，即使没有安装沙尘过滤设备，加工机器上面也没有出现大的铁锈和锰障碍物。但是，井水经常不经过旋风式沙尘分离器过滤，水中的细小沙尘自然就会进入供水管中。图3是井水加压泵的照片。

图2 旋风式沙尘分离器

图3 井水加压泵

5 加工用水的水质

如果如此频繁地从供水管流出污水，就不必再去检测一直在使用的加工用水水质。伊藤日出生认为，工厂相关人员应该是对《自来水法》中规定的一般细菌数量和大肠杆菌数量标准并不清楚，而且

估计他们也不明确细菌对水的臭气、味道、色度、浊度的影响。

幸运的是，使用这种污染的井水生产的罐头食品经过了高温高压完全灭菌，因此没有出现食品质量事故。至此，罐头加工厂一直放任供水水质污染。终于，事态持续恶化到严重影响产品质量的状态，工厂负责人才来寻求食品污染解决的方案。

6 黑水原因的判断

从供水设备的状态来看，伊藤日出生基本推断淤泥是导致水污染成黑色的元凶。水中的细菌以沙尘状细小的无机物为核，在无机物周围形成生物膜。供水管内壁附着的生物膜不断增殖繁衍，最终变成了淤泥。供水装置内部的状况，与供水管促进淤泥产生及增殖的条件完全一致。伊藤日出生根据这种搜查结果确定了引起事故的主犯。

7 水质污染成因物及去除方法的说明

伊藤日出生向罐头加工厂厂长说明了淤泥是水质污染的主要原因，并介绍了去除淤泥的方法。由于水中的沙尘与淤泥的产生和增殖有关，工厂虽然安装了过滤器，但是以后要提高旋风分离器的实际使用率。伊藤日出生告诉加工厂厂长，用供水管清洗剂对供水管进行化学清洗，能够完全去除淤泥。伊藤日出生提出的供水管清洗剂说明书和MSDS（产品安全数据表，现在全世界统一为SDS），得到了工厂厂长的认可。

8 清洗加压水箱的注意事项

对安装了加压水箱的井水供水设备实施化学清洗，清洗人员必须格外注意。因为清洗剂的主成分是过氧化氢，它与混杂着铁锈的淤泥一接触，立刻就会发生剧烈的化学反应，持续不断地产生氧气，急剧增加的压力有可能破坏供水设备。为了避免供水设备出现破坏的现象，清洗开始时必须先将清洗剂稀释，并要边控制反应产生的氧气，边缓慢而慎重地实施清洗。

清洗前，先取下加压水箱上部的塞子，从这里向加压水箱投放清洗剂，然后通入高压清洗水进行搅拌。反复操作3次后，加压水箱内的反应逐渐停止。这项清洗操作的细节，已经记载在2012年5月的《食品与科学》上。图4是水箱加压方式的模式图。

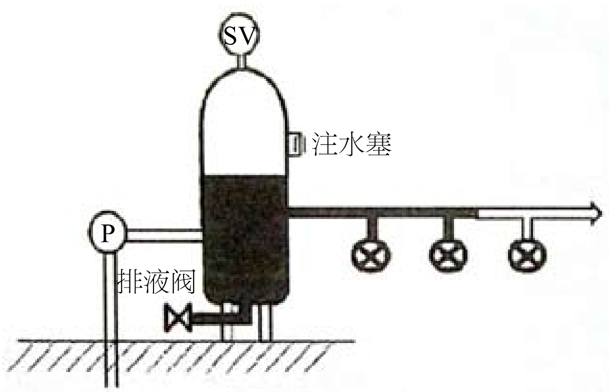


图4 水箱加压方式的模式图

9 清洗供水管

铁制加压水箱的清洗结束后，接着清洗供水管。因为供水管也被很多淤泥堵塞，因此，一次加入大量清洗剂的话，供水管就会被产生的气体所破坏。供水管清洗也要缓慢地微调运行。在排出淤泥和气体的同时，向供水管道内不断地输送清洗剂。由于供水管是聚乙烯管，悬挂的配管裸露在外面，进行清洗时能把配管管路看得一清二楚，淤泥剥离的进展也非常顺利。亲眼目睹了供水管排出的大量黑色清洗废液，罐头加工厂厂长被惊得目瞪口呆，这才感觉到了事态的严重性。简直令人无法想象，直到昨天还在使用的井水中，怎么就潜伏着如此可怕的罪犯，实在太令人震惊了。图5是从供水管排出

的淤泥照片。图6是清洗中的供水管照片。

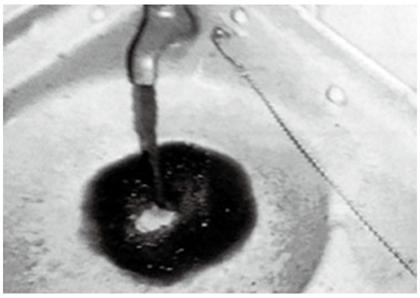


图5 从供水管排出的淤泥

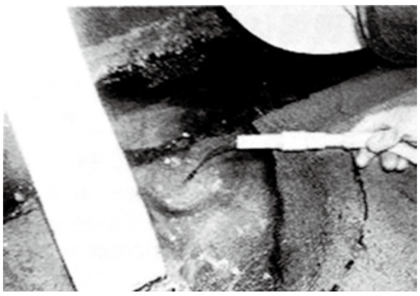


图6 清洗中的供水管

10 清洗结果评价

清洗、水洗结束后，伊藤日出生调查了供水管内部的情况。他发现：聚乙烯管经水湿润后，露出了原来光亮的表面。加工厂厂长对这次的化学清洗结果非常满意。水质检测结果确认没有发现残留有过氧化氢，残留氯的浓度也好于供水规定的标准。至此，井水中的淤泥障碍物事件圆满地得到了解决。图7是清洗加压水箱的供水方式示意图。

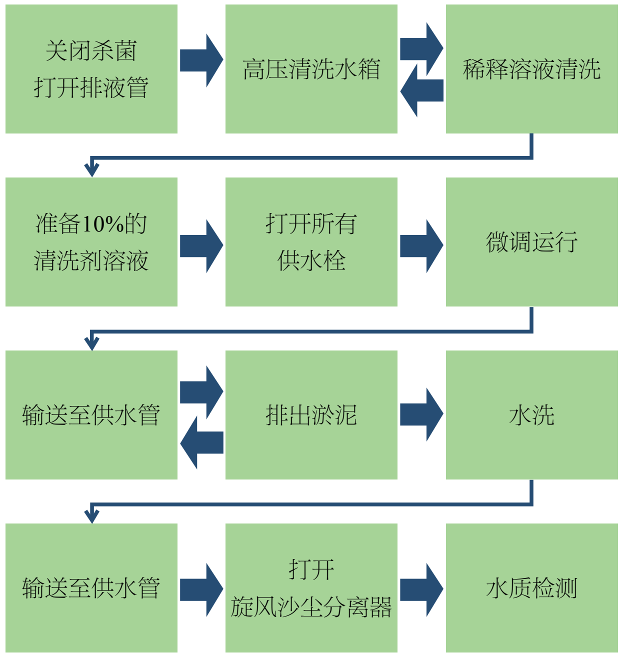


图7 清洗加压水箱的供水方式示意图

11 制作现场事件薄

关于清洗时要格外引起注意的钢铁制加压水箱，主要记录了清洗剂的稀释比例和分次清洗的次数。工厂内的供水管清洗则记录了清洗方法和清洗时间。这些都详细记录在井水供水管故障事件薄文件夹中。

本文译自2016.6《食品与科学》

Field Event Book for Chemical Cleaning (7) The Cleaning of Pressurized Water Tank and Water Supply Pipeline in Canned Food Processing Plant

Itoh Hideo
(Japan 999001)

Abstract: In this paper, the cleaning of pressurized water tank and water supply pipeline in canned food processing plant is introduced. The culprit causing contamination of canned food is accurately identified so that the slow cleaning method of using hydrogen peroxide cleaning agent can effectively remove pollutants in the water supply system to provide good environment for food processing.

Keywords: pressurized water tank; water supply pipeline; sludge; hydrogen peroxide cleaning agent

工业清洗剂最新技术进展

（日本花王公司、日本第一工业制药株式会社、日本出光兴产株式会社，日本，999001）

摘　要：本文介绍了三种工业清洗剂的性能与用途，“CLEANTHROUGH A-06”是专为重视高剥离性能的最尖端领域开发设计的产品；“DK BECLEAR系列”和“PS系列”适合作为电机电子等领域的清洗剂；“DAPHNE清洁剂”有各种适合不同金属清洗场合的产品。最后，对金属清洗剂的发展做了总结。

关键词：工业清洗剂；CLEANTHROUGH A-06；DK BECLEAR系列； PS系列；DAPHNE清洗剂

1 花王株式会社

花王株式会社活用油脂化学/表面化学的知识，展开了高性能、低环境负荷的、电子零部件专业精密清洗剂的开发。花王株式会社的“CLEANTHROUGH”系列清洁剂虽然被设计成水系清洁体系，其洗净/清洁性却堪比溶剂系的清洁剂。

在洗净对象是可溶解性的场合，清洗剂的溶解性能是非常重要的。另一方面，对不溶性洗净对象，则要求清洗剂必须能从洗净对象的基剂表面剥离污垢，并使其分散到媒质中，这是两项不同的必要机能。在日益高密度化的电子零部件业界，因为洗净对象本身微细化，特别是不溶性成分的去除难度加大，市场对洗净剥离剂的需求逐年增加。在数种难以剥离的对象中，花王株式会社针对广泛使用的一种光致抗蚀剂，开发了以光致抗蚀剂形成的干膜为去除对象的剥离剂 “CLEANTHROUGH A系列”产品。以下将对“CLEANTHROUGH A系列”的技术及产品做一介绍。

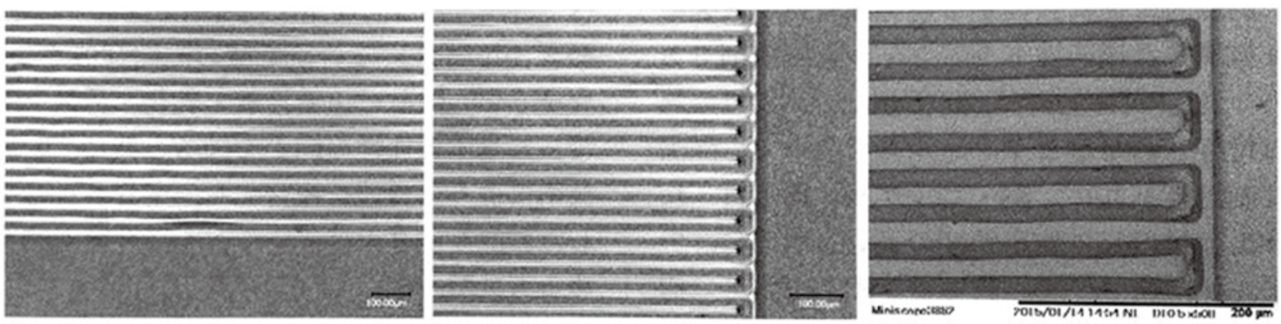
1.1 技术/产品介绍

CLEANTHROUGH A-06是专为重视高剥离性能的最尖端领域开发设计的产品，因此，CLEANTHROUGH A-06被用于半导体封装基板的

微细铜配线形成中，在精细图形用干膜等用途中具有优异的除去性（图1）。现在，在该领域使用的水系剥离剂，必须是适合使用量非常多且适用于微细图形的技术，同时该领域还是对环境负荷降低需求大的领域。花王株式会社通过控制剥离剂对干膜的浸透膨胀性，对树脂成分的结合解离性及对剥离片的分散性，成功开发出了干膜微细化性、剥离性优于市售品的CLEANTHROUGH A-06。因其剥离时间缩短，从而，实现了降低工程负荷的目的。此外，由于CLEANTHROUGH A-06的剥离性能与耐劣化性能优异，因此，有可能降低剥离剂的使用量。

CLEANTHROUGH A-06由A剂/CLEANTHROUGH A-06A和B剂/ CLEANTHROUGH A-06B两种液体构成（表1）。根据剥离对象的剥离难易程度，通过调整混合液的配合比例，能够达到最佳剥离效果。随着常用的电子最终制品更加精细化，当PC和游戏机MPU用的封装基板采用FC-BGA基板时，即使线宽/线距在8/8μm以下，CLEANTHROUGH A-06也能完全去除FC-BGA基板上的干膜。近年来，CLEANTHROUGH A-06适用范围增加的一个例子，是在制作铜柱时对厚度大于100μm厚干膜的剥离。与市售品相比，CLEANTHROUGH A-06可大幅缩短剥离时间。

CLEANTHROUGH A-07是高剥离性的机能性干膜剥离剂，能够减少对剥离对象附着的各种零部件材料的损伤（表2）。具体来说，其特征是：即使对在200℃以上的高温下贴敷的干膜也能除去，同时，对半导体零部件材料使用频率高的铜镍锡金属成分，尤其是对半导体使用的聚酰亚胺膜等树脂成分的影响很小。因此，CLEANTHROUGH A-07是适用于像焊锡隆起物和铜柱那样易受损部件材料的干膜剥离剂（图2）。在实际剥离干膜的过程中，CLEANTHROUGH A-07适用于各种物理工艺，从重视低受损性的浸渍剥离，到有效剥离微细图案的喷淋剥离，其使用范围相当广泛。



剥离条件：浸渍，50℃，3min，微细图形线宽/线距=15/15（μm）

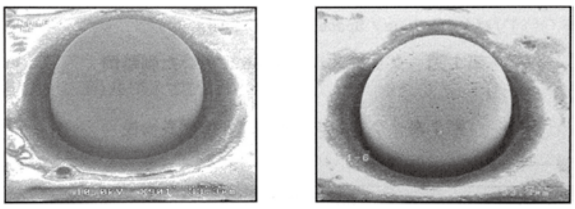
图1　CLEANTHROUGH A-06的剥离事例

表1　CLEANTHROUGH A-06的代表物性

项目	CLEANTHROUGH A-06A	CLEANTHROUGH A-06B	推荐配合时
外观（常温）	无色～褐色透明	无色透明	无色～淡黄色透明
pH（25℃）	11.4	14.0	13.3
燃点	无	无	无

表2 CLEANTHROUGH A-07的代表物性

项目	CLEANTHROUGH A-07
外观（常温）	无色~淡黄色透明
pH（25℃）	11.5
燃点	无



（左）CLEANTHROUGH A-07　　（右）市售品

图2 CLEANTHROUGH A-07与市售品对焊锡的损害性比较

花王公司正大力推进为达到超低损伤性的技术开发、产品开发，对金属等低损伤性的剥离剂也在开发中。

在电子零部件业界，随着最终产品小型化、低背化、轻型化，技术方法的变化和材料的变化非常显著，电子业界的需求呈现多样化态势。花王株式会社拥有表面纳米构造控制核心技术。该项技术有助于微细化、多样化电子产业的发展，再加上花王提供的高性能的剥离剂，同时实现了顾客使用时的环境负荷降低的目标。利用材料设计提高溶解、乳化、分散浸透基本功能性，同时，利用产品设计技术使各种功能复合化，创造满足业界需求的产品，这是今后花王的产品开发方针。

2 日本第一工业制药株式会社

工业清洗剂广泛应用于汽车、电机、电子、精密机械、玻璃、陶瓷、树脂等的洗净。从入库前、中间工序、最终完成等阶段，会进行各种各样的洗净工程，这是提高素材表面清洁度和信赖性不可或缺的一个环节。

日本第一工业制药株式会社有许多关于工业清洗剂的实绩，很早就致力于取代氟利昂和乙烷清洗剂的研究开发。1996年，第一工业制药株式会社的研究员获得了美国EPA（环境保护厅）颁发的臭氧层保护奖。

日本第一工业制药株式会社的“Metel Clear SERIES”在机械、金属和汽车领域有许多实绩。此外，该公司还开发了代替氟利昂、乙烷及其他氯系溶剂的清洗剂“DK BECLEAR SERIES ”和“PS SERIES”，作为电机电子等领域的清洗剂博得了广大用户的一致好评，在这些产品的市场开发方面，日本第一工业制药株式会社倾注了大量的心血。

工业清洗剂主要分为水系、准水系和溶剂系三大类，水系清洗剂和溶剂系清洗剂的分类，进一步促进了与烷烃系清洗剂的两极分化。在水系清洗剂中，以中性体系和碱性体系为中心，在烷烃系清洗剂中则以n-石蜡体系等为中心。

由于零部件要求的加工精度高，从用各种加工油进行切削等的加工到使用研磨剂的研磨加工都有所增加。此外，素材的进一步微细化、狭窄化，对清洗剂的性能要求逐年增高。

作为除去对象的污染物，包括有机系污染物的加工油、无机系污染物的切削金属粉末等物质及微粒子系污染物质等。与10年前比较，洗净除去对象的污染物虽然很多依然是各种加工油，但是表面带电的微粒子系污染物质有增加的趋势。

根据对象污染物的种类选定清洗剂的种类时，对切削加工和冲压加工等制造的金属零部件的洗净，应该利用溶剂系清洗剂和水系清洗剂两方面的效果。

对于微粒子污染物，由于利用“水”可能会调整微粒子的ζ电位，因而，选定以水系清洗剂和机

能水洗净为主的方案。

另一方面，由于溶剂系清洗剂对微粒子污染物表面电荷的作用小，对这类污染物的去除性较差，因而，适用的事例也少。

日本第一工业制药株式会社正在研制水系清洗剂与溶剂系清洗剂兼具的清洗剂。表3是各种水系清洗剂。表4是原液使用型清洗剂的一览表。原液型清洗剂分为可燃性与非燃性两类，以乙二醇酯等的高沸点溶剂为主剂的“DK BECLEAR SERIES”和与溶剂同样可回收利用的“PS

表3 水系清洗剂产品一览表

区分		产品名称	对象素材	污染物	实例
中性	一般	DK BECLEAR CW-6340E	SUS*系素材 非铁系素材 树脂	水性加工油、灰尘、其它	HDD零部件 精密金属零部件
		DK BECLEAR CW-6530E		粒子、各种加工油	HDD零部件、透镜、触摸屏
		DK BECLEAR CW-6760		水性加工油 轻质油性加工油	表的零部件、导线对接口
		DK BECLEAR CW-6830E	硅晶片	水性冷却剂	铸锭切断后的粗洗净
碱性	无机系	DK BECLEAR CW-5524	铁系 非铁系金属	各种加工油、粒子	精密金属产品、导线对接口
		DK BECLEAR CW-7425	铁系 非铁系金属	各种加工油	多面反射镜、汽车零部件
		DK BECLEAR CL-5503	铁系金属		汽车染料喷射装置
		DK BECLEAR CL-5513	铁系金属	蜡、树脂、重质加工油	树脂聚合设备维护保养
		DK BECLEAR CP-3200	铁系金属	压延加工油、碳	汽车零部件、不锈钢水槽
	有机系	DK BECLEAR CW-3330	铁系金属	各种加工油	汽车零部件
		DK BECLEAR CW-3390			汽车零部件

*是日本不锈钢的代名词。

表4 原液型的清洗剂一览表

区分		产品名称	对象素材	污染物	实例
原液型	非燃性	DK BECLEAR CW-5794 DK BECLEAR CW-5795	基板、精密零部件	焊剂	安装基板
	可燃性	DK BECLEAR CS-9004	涂料器 环氧树脂低聚物	聚氨酯低聚物	涂料器的维护保养
		DK BECLEAR CS-9107	基板、精密零部件 各种加工油	焊剂 丝网印刷版	精密电机零部件
原液型	可燃性	PS-2	基板 精密零部件	各种加工油 焊剂	安装基板 电机电子零部件
		PS-3		焊剂、蜡 硅油	水晶封装 安装基板

“PS SERIES”（经蒸馏再生后可回收利用型）

SERIES”已上市销售。

今后，清洗剂及洗净系统的选定，既要考虑对环境和人体的安全性，又必须考虑不要引发对“土壤、大气、水质污染”、“工业废弃物”等新的环境问题，并控制此类问题的发生。

在水系清洗剂的开发中，日本第一工业制药株式会社有效利用已有知识，以“DK BECLEAR SERIES”和“PS SERIES”为中心，进一步推进重视环境影响的清洗剂开发研究。

3 日本出光兴产株式会社

日本出光兴产株式会社的基本方针是“在实行通过事业对环境问题采取先进措施的同时，为建设与地球环境协调发展的富裕社会做出贡献，成为受到社会信赖的企业”。

3.1 日本出光兴产株式会社的烷烃系清洗剂

（1）石蜡系清洗剂

DAPHNE ALPHA CLEANER SERIES是高纯度的合成烷烃系清洗剂，近乎无臭，毒性低，经蒸馏再生后可回收利用。由于对树脂、橡胶等影响小，因而不仅可用于金属洗净，也适用于树脂、橡胶等的洗净。特别是DAPHNE ALPHA CLEANER MX的回收效率高且无臭味，因而与成本降低和环境改善紧密相关。

（2）环烷系清洗剂

DAPHNE CLEANER N SERIES是配合了洗净改良剂的、洗净性与干燥性优异的环烷系清洗剂。适用于切削加工、冲压加工、热处理等过程中的油性加工油剂的脱脂清洗剂。

DAPHNE CLEANER SD3烷烃系清洗剂，属于第3类石油类危险物。因为经特殊的蒸馏处理，沸点范围变窄，是具有卓越干燥性的环烷系清洗剂，尤其适用于必须使用第3石油类进行的热处理零部件洗净，以及应用在其他大型洗净装置中。DAPHNE CLEANER SD3的毒性及皮肤刺激性小、操作性优异。

（3）水置换环烷系清洗剂

DAPHNE CLEANER AR SERIES是配合水置换性添加剂的环烷烃系清洗剂，适用于去除零部件表面的水分及水溶性成分。作为脱脂清洗剂使用时，还适用于水溶性加工油剂的洗净。通过水置换，抑制了水溶性加工油导致的金属生锈现象发生，有效防止工程中的金属生锈。用一台洗净装置，可同时完成脱脂洗净、水溶性油剂的洗净作业。

（4）芳香族系清洗剂

DAPHNE CLEANER AM是适用于油性切削加工件和冲压加工件等工艺的清洗剂。不仅具有优异的溶解力，洗净性及干燥性也非常优异。由于不含硫磺等不纯物，对非铁金属亦具有很高的清洗性能。

（5）烷烃系清洗剂的洗净性能

日本出光兴产株式会社采用浸渍、摇动、超声波洗净方法，对烷烃系清洗剂与乙烷的洗净性进行了评价（图3-1）。在比较各种清洗剂的洗净性能后发现：无论采用哪种洗净方法，DAPHNE ALPHA CLEANER L、DAPHNE ALPHA CLEANER MX、DAPHNE CLEANER AM和乙烷具有同等的洗净性能。另一方面，DAPHNE ALPHA CLEANER H在浸渍、摇动洗净时，洗净性能略逊于乙烷，但用超声波洗净时，二者的洗净性能大致相同。

3.2 出光株式会社的水溶性清洗剂

（1）DAPHNE W CLEANER PT清洗剂

表5　DAPHNE ALPHA CLEANER SERIES（烷烃系清洗剂）

产品名称	危险物	有机物法规	组成	特点
DAPHNE ALPHA CLEANER L	第4类第1石油类	不符合	合成烷烃（异构烷烃系）	微臭、毒性小
DAPHNE ALPHA CLEANER MX	第4类第2石油类	不符合		
DAPHNE ALPHA CLEANER H	第4类第3石油类	不符合		
DAPHNE CLEANER SD3	第4类第3石油类	不符合	环烷烃系	干燥性、再生性
DAPHNE CLEANER NM	第4类第2石油类	第3种	环烷烃系	干燥性
DAPHNE CLEANER NH	第4类第3石油类	不符合	环烷烃系	
DAPHNE CLEANER AR2	第4类第2石油类	第3种	环烷烃系	干燥性、水置换性
DAPHNE CLEANER AR3	第4类第3石油类	不符合	环烷烃系	
DAPHNE CLEANER AM	第4类第2石油类	第3种	合成烷烃（芳香族系）	洗净性

有机物法规：有机溶剂中毒预防规则等的一部。

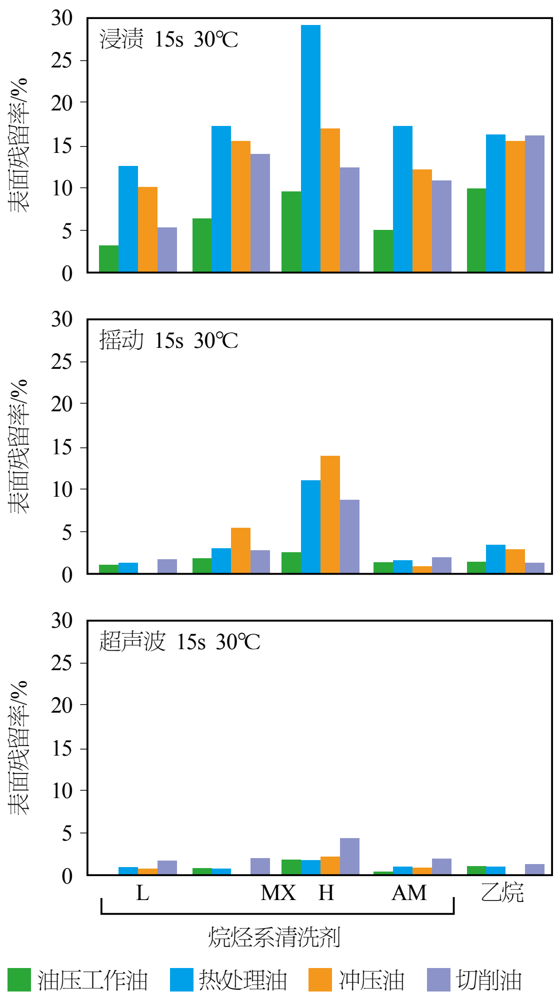


图3　不同烷烃系清洗剂的洗净性能比较

DAPHNE W CLEANER PT清洗剂适用于非铁金属，对铝的耐腐蚀性尤其优异，适用于加工后的脱脂洗净。即使在液体温度60℃下使用也具有优异的消泡性，对作业环境有改善效果。

（2）DAPHNE W CLEANER NP清洗剂

DAPHNE W CLEANER NP是铁专用的水溶性洗净油，在水溶性洗净油中具有最佳的防锈性能，却可发挥强力洗净力。

（3）DAPHNE W CLEANER PD清洗剂

DAPHNE W CLEANER PD是中性水溶性清洗剂，适用于铁、非铁金属等许多材料的机械加工零部件的洗净。特别是日本出光株式会社的水溶性切削油DAPHNE ALPHA COOL SERIES、ALPHA SOLUBLE SERIES，具有优异的洗净性能。

（4）DAPHNE W CLEANER CM清洗剂

DAPHNE W CLEANER CM具有与DAPHNE SOLUBLE SERIES、ALPHA SOLUBLE SERIES同等的优异性能，防锈性、消泡性、非金属耐腐蚀性优异。值得一提的是，在冷却剂

表6 DAPHNE W CLEANER SERIES（水溶性清洗剂）

产品名称	用途	特征
DAPHNE W CLEANER PT	弱碱性	对非铁金属具有优异的耐腐蚀性
	用于非铁金属加工零部件的洗净	不符合PRTR法
DAPHNE W CLEANER NP	弱碱性	铁系零部件的防锈性优异
	用于铁加工零部件的洗净	不符合PRTR法
DAPHNE W CLEANER PD	弱碱性	使用范围广
	用于铁、非铁金属零部件的洗净	
DAPHNE W CLEANER CM	弱碱性	二次特性优异
	用于铁、非铁金属零部件的洗净	不符合PRTR法

混入时的混合稳定性优异，即使混入冷却剂，DAPHNE W CLEANER CM仍能维持优异的二次特性。

4 总结

金属清洗剂是工业清洗剂非常重要的一个品种，日本的金属工业、电气/电子行业极其发达，因而，每年需要消耗大量的金属清洗剂。日本的清洗剂制造商很重视金属清洗剂的开发，催生了许多性能优异的金属清洗剂，客户的强大需求成为清洗剂制造商不断加大开发力度的动力，开发突出环保需求的金属清洗剂将是日本清洗剂制造商今后重要的研究课题。

本文译自2015.No13《*JETI*》。

The Latest Technology of Industrial Cleaning Agent

(Japan Kao Company, Japan Daiichi Pharmaceutical Co., Ltd., Idemitsu Kosan, Japan, 999001)

Abstract: This paper introduces the properties and application of three kinds of industrial cleaning agents. "CLEANTHROUGH A-06" is designed to focus on the development and design of products with the most cutting-edge areas of high peeling performance. "DK BECLEAR SERIES" and "PS SERIES" are suitable for the field of the electric motor and the like. "DAPHNE CLEANER" includes a variety of products suitable for different metal cleaning applications. Finally, the development of metal cleaning agent is summarized.

Keywords: industrial cleaning agent; CLEANTHROUGH A-06; DK BECLEAR SERIES; PS SERIES; DAPHNE CLEANER

ICX厌氧反应器启动及处理高浓度工业废水的研究

樊惠娜
（玖龙环球（中国）投资集团有限公司，广东 东莞，523147）

摘　要：随着废水排放标准的不断提高，高浓度工业废水(比如化工、啤酒、造纸等的处理要求越来越高，一般高浓度工业废水进入废水处理系统的COD浓度量已经超过10000mg/L，同时钙离子、铁离子浓度和硫酸根浓度也很高，传统的IC易形成污泥钙化，去除效率不稳定等问题。新的ICX改良了内部布水结构和泥水气三相分离器的构造，容积负荷提高，气密性高，无废气产生，更加适用于新形式下的高浓度工业废水处理。本次研究了ICX反应器的启动过程和ICX反应器在高浓度工业废水中的容积负荷、钙离子截留情况。。

关键词：ICX厌氧反应器；高浓度；工业废水；COD
中图分类号：X792　**文献标识码**：A　**文章编号**：1672—2701（2019）07—80—05

一、前言

目前高浓度工业废水处理一般采用：预处理+IC厌氧+活性污泥法好氧+芬顿深度处理”的工艺，IC厌氧工艺在工艺流程中占据绝对核心的地位，关乎整个系统的运行稳定和废水处理的成本。IC反应器进水通过倒伞形配水系统，由反应器底部泵入反应器，与反应器内的厌氧颗粒污泥混合，在反应器下部主处理区绝大部分有机物质被转化为甲烷和二氧化碳，沼气由下部的三相分离器收集，这样产生的“气提”作用驱动水流通过上升管进入反应器顶部的气液分离器。沼气从这个分离器中分离，水流经过下降管回到反应器的底部。在第二

级，即上部区域，废水进行精处理。这里生成的沼气被上部的三相分离器收集，干净的出水从反应器顶部排出，详见图1。IC厌氧反应器普遍采用的倒伞型布水结构，较高的SS和钙离子浓度易引起布水系统堵塞，较重的泥砂和钙化污泥堆积在底部，进而引起IC底部板结、短流，最终引起污泥钙化，处理效率下降，整个废水系统出现问题[1]。

图1　IC结构示意图

为此，IC反应器的升级产品得到研发和应用，ICX反应器是基于 IC反应器技术的更灵活地厌氧处理系统，在保留了BIOPAQ®IC反应器各项优异性能的前提下，整合了高度灵活的罐体设计，详见图2[2]。它设计紧凑，取消了IC反应器原有的二级三相分离器，改为类似与斜板沉淀的泥水分离系统，能够提高污泥量，从而获得更高的容积负荷，底部布水采用管道循环供水和强制（泵送）内循环系统，能够解决重质污泥沉积的问题。沼气收集系统取消了脱气罐，采用锥形顶密封结构，气密性更好，也避免了上升管和下降管堵塞的问题。因为可以保有高浓度的颗粒污泥，ICX系统可以获得更高的VLR。ICX两段式的污泥保留单元可以防止污泥流失[3]。

图2　ICX结构示意图

二、实验研究内容与方法

ICX的启动较IC更加复杂，气密性要求更高，单机测试和联动调试需要更加全面。本次启动直径13.66m，高20m的ICX厌氧反应器，主要分为单机测试、联动调试、系统检查与启动、数据检测与分析四部分，将实验期间ICX的启动数据与传统的IC做分析对比，验证ICX在高浓度工业中的应用情况。

1. 单机测试

单机试车范围包括：1）厌氧处理单元：所有电气设备，自控仪表/阀门；2）沼气处理单元：所有电气设备，自控仪表/阀门；通过试车确认接线、保护参数、电机转动方向正确无误，在不损害电机与转动轴的情况下，对设备工作电流进行确认、电机发热测温，超载保护测试。现场指定一人发启闭指令，MCC室指定一人操作，OCC室指定一人操作，调试人员记录试车过程与结果。

2. 联动调试

单机调试完成后，所有相关管道安装、试压、吹扫完毕、场地干净，电气接线和仪表接线完成并完成检查和模拟测试，用清水联动调试。 联动调试范围包括：1）厌氧处理单元：所有电气设备，自控

仪表/阀门的相应联锁控制。2）沼气处理单元：所有电气设备，自控仪表/阀门的相应联锁控制。联动调试主要核定设施能否协调稳定连续运行，试验设施过水能力能否达到设计要求。对所有相关的设备进行送电、送水运行，实现远程及自动控制。对设备性能状态进行测试。现场指定一人发启闭指令，MCC室指定一人操作，OCC室指定一人操作。调试人员记录试车过程与结果。

3 系统检查和启动

3.1 装入厌氧颗粒污泥

厌氧污泥接种之前，外部设备与厌氧反应器相连的各管口阀门、人孔、法兰口必须确保关闭且无泄漏，厌氧污泥接种之后，由于存在沼气的产生，不允许动火，厌氧反应器顶部也严禁动火。在厌氧污泥加入反应器之前，检查存留在ICX反应器内水质的pH值，确保在 6.5～7.5。厌氧颗粒污泥性能要求：1）TSS ： 100±10g/L；2）VSS/TSS：0.7±0.1；3）沉降速率：50～150m/h；4）颗粒直径：0.5～2mm；5）颗粒度：≥60%；6）污泥产甲烷活性：≥0.30kg CODremoved / kgVSS.d处理的 COD量及出水的水质状况与接种厌氧污泥量及污泥性能密切相关，满负荷启动的接种厌氧污泥量需要约2000m^3（TSS=100g/L，VSS/TSS=0.7）性能良好的厌氧污泥。本次实际接种性能良好的厌氧颗粒污泥2000m^3，按照污泥浓度为10%，VSS/TSS为0.7计算，有效VSS约为140t，可处理SCOD的最大负荷为56t，按照进水SCOD为3500mg/L计算，可处理的最大水量为16000m^3/d，667m^3/h。

3.2 人员准备及主要职责

ICX启动是涉及到设备保障、工艺参数、运行指标及各项资源联动协调，在启动前确定好各相关岗位人员和主要职责，以保证安全、顺利的启动。详见表1。

3.3 系统检查

厌氧污泥加入反应器后向反应器进水，在进水前进行如下检查：1）供水，供电，供气，及所需化学品；2）ICX 反应器顶部水封罐装入适量清水；3）ICX 反应器进出水管道上的手动阀门全部开启；4）反应器除进水支管阀门、循环泵的进口阀门外，其他所有取样管阀门及罐体上的其他阀门全部关闭；5）检查厌氧系统的参数设置（pH值、温度、流量、营养盐等）是否恰当。

在以上检查落实后，在预酸化池中废水达到约30%的预酸化度以后，在合适的pH和温度下，按得到的两周内的水质数据情况和污泥量及选定的负荷率向 ICX反应器进水。

表1 ICX启动人员准备及主要职责

岗位	主要职责
技术管理人员	在生物启动前，一名专门负责污水处理厂日常运行的技术管理人员到位，具备废水处理的基本知识，熟练掌握操作手册内容，作为ICX反应器启动总协调。
操作人员	启动阶段，操作工熟练掌握操作手册内容，熟悉P&ID 图和现场所有设施，并在启动阶段的培训中学会和掌握 VFA、COD 等基本分析方法。
分析人员	在启动过程中对水样VFA、ALK、COD、BOD、硫酸盐、硫化物、TSS、VSS、SV30、Ca^{2+}、N和P进行测试工作以便于分析判断和调整工艺。
机修、电器、仪表工	技术管理人员可以在需要的时候随时调动以上人员及时来到现场为启动保驾护航。

3.4 沼气管路吹扫

由于启动初期沼气管路、沼气处理系统中存有大量的空气，空气与沼气混合后其爆炸极限为4.4%~16%体积比，故不能输送至电厂利用。必须在反应器进废水之前先用惰性气体如N_2吹扫沼气管路系统三次后，在安全地点排放置换后的气体，在排放口检查LEL，氧气含量必须<5%方可向ICX废水，待沼气产生，将其导入系统置换出氮气后（可利用可燃气体测试仪测定）方可接入现有沼气系统正常工作。

4. 数据检测与分析

ICX启动实验的前15天，对比同一预酸化池供水的直径12.5m的IC反应器数据，ICX反应器COD去除效率较IC高5.9%，钙离子截留较IC低72mg/L，容积负荷较IC高3.48kg COD/m³·d，VSS污泥生长量较IC高5.6t。

对比ICX和IC的构造，ICX反应器较IC反应器少一层三相分离器，即IC反应器虽然高度为24m，ICX高度为20m，但IC受限于第一层三相分离器，颗粒污泥装填高度只能到14m，而ICX反应器则没有此限制，罐体泥位可装填到17m，空间利用率更高，从而容积负荷更高。

同时，ICX反应器采用低剪切力的离心泵对颗粒污泥进行强制循环，采用底层和中层联合进水的方式，可以避免污泥回流管路堵塞及SS沉积堆积，以免产生短流和负荷不均，有利于减少钙截留，提高内循环效果。

综上数据及结构分析，ICX反应器在高浓度工业中的应用效果可以达到预期，稳定性及COD去除性能能够较IC反应器有明显提升。ICX15天启动期间实验期间的平均数据详见表2。

三、结论

对比以上数据，ICX较ICSCOD去除效率高5.87%，钙离子截留低72mg/L，污泥负荷高0.34kg COD/kgVSS·d，容积负荷高3.48kg COD/m³·d，污泥（VSS）生长量高5.6t。ICX反应器系统的各项关键数据高于IC反应器，其容积负荷高，去除效率高，钙离子截留少等优点更加适合负荷越来越高的高浓度工业废水的厌氧处理。

表2　ICX与IC运行数据对比

预酸化池指标	pH	SCOD (mg/L)	VFA (meq/L)	Ca^{2+} (mg/L)	预酸化度/%	温度/℃	TSS (mg/L)	NH_3−N (mg/L)	PO_4^{3-}−P (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
	6.61	3560	20.52	618	39.7	38.5	510	11.03	2.53	258.5
ICX出水指标	pH	SCOD (mg/L)	VFA (meq/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Ca^{2+}截留量 (mg/l)	SCOD去除率/%	水量 (m^3/d)	污泥负荷 (kgCOD/kgVSS·d)	容积负荷 (kgCOD/m^3·d)	VSS生长量 (T)
	7.35	512	0.11	573	45	83.9	16000	0.4	19.44	14.2
IC出水指标	pH	SCOD (mg/L)	VFA (meq/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Ca^{2+}截留量 (mg/L)	SCOD去除率/%	水量 (m^3/d)	污泥负荷 (kgCOD/kgVSS·d)	容积负荷 (kgCOD/m^3·d)	VSS生长量 (T)
	7.21	782	1.03	501	117	78.03	13200	0.36	15.96	8.6

但13.66m直径的ICX运行功率为176kw，12.5m直径的IC运行功率为132kw。对比期间，ICX的吨水电耗为0.264度，IC的吨水电耗为0.24度，ICX运行电耗较IC高10%。

参考文献

[1] 侯玉洁，曾科. 生产性内循环(IC)厌氧反应器的启动过程试验[J]. 污废水处理及回用，2013, 32(4).
[2] 刘一山. IC厌氧反应器及其在处理制浆造纸废水中的应用[J]. 环保与综合利用，2018, 37(6).
[3] 罗干, 李燕, 李俊, 等. IC反应器的启动研究进展[J]. 环境综合整治，2016, 42(2).

A Research on Anaerobic Reactor Startup and Treatment of High Concentration Industrial Wastewater

Fan Huina
(Jiulong Global (China) Investment Group Co., Ltd., Dongguan 523147, Guangdong)

Abstract: More requirements are increasingly proposed on the treatment of high concentration industrial wastewater (such as from chemical, beer and paper making industry) in response to the continuously upgrading boundaries set by wastewater discharge standards. Generally, the high concentration industrial wastewater entering into wastewater treatment system already has a high COD concentration level over 10000mg/L with calcium ion, ferric ion and sulfate radical concentration equally high. Vulnerable to sludge calcification, traditional IC has some disadvantages such as unstable removal efficiency. The new ICX reactor is more applicable for high concentration industrial wastewater treatment in the new era with improved interior water distribution structure and sludge−water−gas separator structure, increased volumetric loading and zero exhaust gas emission. The paper investigated into the startup process of ICS reactor, and the volumetric loading and calcium ion rejection degree displayed by ICS reactor when treating high concentration industrial wastewater.

Keywords: ICX anaerobic reactor; high concentration; industrial wastewater; COD

专利文摘

Patent 张红梅 整理

一种太阳能硅片用高效清洗剂

申请专利号：CN201810497881.0
公开号：CN108330025A
申请日：2018.05.23
公开日：2018.07.27
申请人：苏州浩顺光伏材料有限公司

本发明公开了一种太阳能硅片用高效清洗剂，按重量份，包括以下组分：氢氧化钠15～40份；防腐剂10～34份；无水硅酸钠5～28份；二丙二醇甲醚6～25份；异构醇聚氧乙烯醚7～20份；阴离子表面活性剂3～10份；柠檬酸1.5～5.5份；脂肪醇聚氧乙烯醚3.5～12.5份；橄榄油脂肪酸1.6～4.8份；助剂0.8～1.5份；十二烷基苯磺酸钠10～30份；三乙醇胺5～25份；去离子水50～90份；所述太阳能硅片用高效清洗剂成分组成简单，制作成本低廉，制作工艺简单，而且有效提高硅片的清洗效果，另外，还无危害、不伤手，实用性和经济效果高。

一种水基型金属清洗剂

申请专利号：CN201810548322.8
公开号：CN108486588A
申请日：2018.05.31
公开日：2018.09.04
申请人：江苏恒加机械工程有限公司

本发明涉及一种水基型金属清洗剂，包括以下重量份的组分：30～40份硅酸钠；35～45份三聚磷酸钠；15份～20份脂肪醇聚氧乙烯醚；5～10份乙酰基酒石酸；5～8份月桂酸二乙醇酰胺；5～8份苯甲酸钠；2～5份三乙醇胺；2份苯甲酸钠；3～6份三乙醇胺油酸皂；1～3份硼砂；2～8份消泡剂和2～6份泡沫稳定剂，其余为水。本发明中的清洗剂在室温下即可达到98%以上的清洗率。

一种发动机润滑系统免拆清洗剂

申请专利号：CN201810570824.0
公开号：CN108546583A
申请日：2018.06.05
公开日：2018.09.18
申请人：深圳市龙威科技发展有限公司

本发明公开了一种发动机润滑系统免拆清洗剂，包括以下组分：聚异丁烯基丁二酰亚胺，曼尼希碱类分散剂，烷基水杨酸钙，磺酸钙，环烷酸钙，长链伯烷基二硫代磷酸锌，辛基丁基二苯胺，二甲基亚砜，油溶性聚醚，重烷基苯，150N基础油，T901甲基硅油。本发明的清洗剂产品对低温油泥具有极强的清洗性能，并对生成的积炭和漆膜有很强的吸附性能，可较好地将已经吸附在部件表面上的漆膜和积炭洗涤下来，并分散和悬浮在油中。

一种不锈钢工件用增光除蜡清洗剂及其制备方法

申请专利号：CN201810570377.9
公开号：CN108486582A
申请日：2018.06.05
公开日：2018.09.04
申请人：阳江市伟艺抛磨材料有限公司

本发明公开了一种不锈钢工件用增光除蜡清洗剂及其制备方法。所述不锈钢工件用增光除蜡清洗剂包括以下重量百分数的原料：直链脂肪酸酰胺17%～35%，有机酸10%～25%，软化剂2%～21%，助洗剂0.5%～3%，余量为水。本发明的不锈钢工件用增光除蜡清洗剂，以利用酸性离子反应的原理和相似相容原理为依据，对除蜡的活性剂进行复配优选，并采用有机酸对不锈钢表面进行增光处理，从而实现了除蜡和光亮双功能效果；制备方法简单，有利于实现工业化生产。

一种拉伸油清洗剂及其配制方法

申请专利号：CN201810670072.5
公开号：CN108486580A
申请日：2018.06.26
公开日：2018.09.04
申请人：苏州鸿宇工业清洗技术有限公司

本发明涉及一种拉伸油清洗剂及其配制方法，它包括以下重量份数的组分：异构脂肪醇聚氧乙烯醚8～15份；1-烷基-3-甲基咪唑卤素盐10～20份；缓冲剂0.5～0.8份；羟基乙叉二磷酸5～10份；草酸5～10份；缓蚀剂3～5份；防锈剂0.5～1份；水30～50份。这样能够有效实现对酸性组分的缓冲而避免其强酸性对产品的腐蚀；而且能够有效实现对异构脂肪醇聚氧乙烯醚等成分的乳化分散，提高清洗效果。

一种环保型硅片清洗剂及制备方法

申请专利号： CN201810613316.6
公开号：CN108531297A
申请日：2018.06.14
公开日：2018.09.14
申请人：富地润滑科技股份有限公司

本发明公开了一种环保型硅片清洗剂及制备方法，它由下述浓度的组分配制而成：水0～99.9份、碱0.1～100份、表面活性剂0～10份、防锈剂0～10份、螯合剂0～10份、分散剂

0～10份、杀菌剂0～5份和消泡剂0～5份，所述份数为重量份数。环保型硅片清洗剂的制备方法是①将水和碱加入混合釜中，搅拌30～60分钟，得到均匀透明溶液；②将防锈剂加入混合釜中，搅拌30～60分钟，得到均匀透明溶液；③将表面活性剂、分散剂、杀菌剂和消泡剂加入混合釜中，混合搅拌30～60分钟，得到均匀透明溶液。整体清洗性能优异，使用成本低，不含磷，不含氮，不含苯酚类，不含亚硝酸盐，重金属等有毒有害原料，保证工人身体不受损害，保证环境免受破坏。

一种连续油相油墨清洗剂及其制备方法

申请专利号：CN201810664431.6
公开号：CN108504166A
申请日：2018.06.25
公开日：2018.09.07
申请人：安徽唯宝印刷科技有限公司

本发明公开了一种连续油相油墨清洗剂，包括如下组分及重量比：石油馏分混合物40～80份、去氧胆酸盐1～10份、助表面活性剂2～10份、有机酸0.5～5份、缓蚀剂0.1～1.5份、水10～30份。本发明还公开了该印刷油墨清洗剂的制备方法。本发明的优点在于：本发明的连续油相油墨清洗剂对油墨污垢去除速度快、清洗效果好、缓蚀性能高、干燥速度快、存储稳定性能好，在长时间存储过程中不发生分层或者析出不容物等现象；另外，本发明的油墨清洗剂具有闪点高、不可燃、无污染的特点，安全性能良好，成本较低，可广泛应用于印刷机、墨辊及橡皮布的清洗。

一种适用于含活性染料废水处理的膜清洗剂

申请专利号：CN201810975924
公开号：CN108993163A
申请日：2018.08.24
公开日：2018.12.14
申请人：中海油天津化工研究设计院有限公司；天津海化环境工程有限公司；中海油能源发展股份有限公司

本发明公开了一种适用于清洗含活性染料废水处理的膜清洗剂，属于膜表面污染处理技术领域。本发明膜清洗剂的组成组分及组分的质量百分含量如下：氢氧化钠10～20%，甲基丙烯酸磺酸钠10～20%，对甲苯磺酰氯胺钠10～15%，十六烷基溴化吡啶5～10%，十二烷基苯磺酸钠3～5%，硫酸铵1～5%，其余为去离子水，其总重量满足100%。本发明适用于清洗含活性染料废水处理的膜清洗剂提供的在处理受含活性染料废水污染的膜系统中，能有效清洗膜污染物，恢复膜通量，提高产水率，恢复膜的脱盐率，降低膜系统压差，保证膜系统稳定运行。

一种钢网水基清洗剂及其制备方法

申请专利号：CN201810687997.0
公开号：CN108570683A
申请日：2018.06.28
公开日：2018.09.25
申请人：广东剑鑫科技股份有限公司

本发明公开了一种钢网水基清洗剂，它是由如下以重量份计的组分制备而成：剥离剂0.05～0.1份、支链仲醇聚氧乙烯醚表面活性剂0.5～1份、低泡表面活性剂1～2份、醇醚类溶剂30～40份、多元酸酯10～20份、去离子水50～60份。本发明还提供一种钢网水基清洗剂的制备方法。本发明的清洗剂清洗效果好，喷涂清洗剂后不用漂洗用无尘布擦拭即可去除残留的大量锡膏，而且清洗剂没有易燃的危险，价格便宜，降低了生产成本。

水基反应型铝材专用金属清洗剂及其制备方法

申请专利号：CN201810615566.3
公开号：CN108411318A
申请日：2018.06.14
公开日：2018.08.17
申请人：如皋市华阳铝制品有限公司

本发明涉及一种水基反应型铝材专用金属清洗剂，其组成配方为表面活性剂、溶剂、植物油酸、三乙醇胺、有机硅氧烷、缓蚀剂、烷基磷酸酯、消泡剂575、防腐剂1227、去离子水等。本金属清洗剂无毒，无害，无污染，对人体无伤害，对铝材表面无腐蚀，长时间使用无异味，不变质，具有极优异的清洗、防锈功能，特别对厚硬积碳、顽固污渍清洗彻底，对各种型号的铝制品不腐蚀，适合超声波机器清洗、喷淋机器清洗和手工浸泡刷洗等，清洗后工件的自然防锈时间达到60天以上。

一种动车组环保清洗剂及其制备方法

申请专利号：CN201810970950
公开号：CN108949392A
申请日：2018.08.24
公开日：2018.12.07
申请人：青岛丰特化工科技有限公司

本发明公开了一种动车组环保清洗剂及其制备方法，动车组环保清洗剂，所用原料及质量百分比如下：棕榈油2～3%、烷基酚聚氧乙烯醚8～12%、3 甲氧基 3 甲基 1 丁醇3～6%、二丙二醇甲醚4～6%，海藻酸钠2～5%，渗透剂2～5%，余量为去离子水，添加棕榈油和渗透剂，对清洗虫胶、油脂油污、黄斑等具有很好的效果；不含有亚硝酸盐和重金属等有害物质，表活剂可生物降解，健康环保；配制方法简单，成本低廉。

酒店每年丢弃香皂超40万吨

某在线订票平台的调查数据显示，2017年，中国有酒店44万家，接待旅客48亿人次，调查发现，70%以上的香皂在仅使用过一次之后就会被丢弃。

如果按重量统计,平均每家酒店每天约有5斤一次性香皂被丢弃，44万家酒店每年丢弃的香皂就超过40万吨。中国洗涤用品工业协会专家委员会成员赵建利认为，按照每吨香皂两万块钱来算，就是80亿元的花销。

“而且，这还没有算上牙刷、拖鞋、梳子等一次性用品。可以想象，酒店业‘六小件’的消耗情况是个不小的数字。

2015年12月1日施行的《杭州市生活垃圾管理条例》规定，住宿、旅游、餐饮经营者不得在经营活动中免费提供一次性用品。

为了从源头减量，将于7月1日起施行的《上海市生活垃圾管理条例》要求，党政机关、事业单位内部办公场所不得使用一次性杯具，旅馆不得主动提供客房一次性日用品，餐饮服务提供者和餐饮配送服务提供者不得主动提供免费的一次性筷子、调羹等餐具。

（节选自：羊城晚报）

希尔顿承诺实现肥皂零垃圾目标

据希尔顿官网消息，希尔顿集团向旗下多家酒店业主和员工提出要求，要求他们在2019年10月15日全球洗手日之前收集客人留下的肥皂条，由集团统一回收成100万块新肥皂。

清洁世界基金会将向127个国家有需要的社区分发回收肥皂。

根据先前的报道, 与“清洁世界”（CTW）合作的酒店每月向该公司支付每间客房50美分的肥皂回收费用。清洁世界基金会为客房部人员提供垃圾箱、收取、送货、运输和培训服务。

他们还与酒店合作回收那些没有用完的洗发水，护发素和身体清洗瓶。如果瓶子还剩四分之三未用，则将其与牙刷、牙膏、手部消毒液和其他物品一起打包在卫生用品套件中，然后送往世界各地的无家可归者收容所。空瓶被回收利用。

2016-2017，“清洁世界”发出40万套卫生用品包，制作了700多万块肥皂，其中包括马修飓风后捐赠给海地和巴哈马的50万块肥皂。

“清洁世界挑战”是希尔顿公司的企业责任计划的一部分。这一计划支持希尔顿到2030年向垃圾填埋场输送零肥皂的目标。

（来源：中国洗涤用品行业信息网）

环氧乙烷触及历史低位，恐慌氛围逐步减缓

2019年，环氧乙烷价格一路下滑，华东目前7000元/吨，离历史最低点6900元/吨一步之遥。2019年供需矛盾突出，市场区域格局分化明显，导致区域差价较大；且在区域差价过程中，区域博弈明显。影响今年环氧乙烷价格最主要因素是供需失衡，其次是原料乙烯价格低位以及乙二醇低位盘整，另外终端需求同比下滑也是影响环氧乙烷的关键。目前已经触及历史低位，能否刷新历史低位还需从历年经验角度出发，分析供需面的背景以及未来可影响到环氧乙烷价格的关键点。

从环氧乙烷价格来看，历史低点在2015年9月份6900元/吨，而时隔4年环氧乙烷离历史低位一步之遥，可见环氧乙烷供需矛盾突出明显。分析其跌价的主要因素有以下几点：

1. 乙二醇2019年度低位震荡，年内库存逼近历史高位

5月份乙二醇市场跌势为主，月末略有企稳。中美贸易摩擦升级，商品市场悲观情绪加重叠加产品本身基本面供应压力明显，而下游聚酯端受利润影响减产及检修增多，行业开工负荷明显降低，且终端织造环节订单不畅之下，聚酯成品库存压力难疏。受此影响，乙二醇价格一路回落，至下旬触及4200元/吨的低位。此后乙二醇供应端上释放收缩利好，外商因装置检修合约减量，国内供应商也有降幅、检修的计划，库存逐渐触顶回落之下，乙二醇价格提振回升。截至月末华东市场现货商谈4350元/吨，当月市场均价4353元/吨，环比跌6.60%。

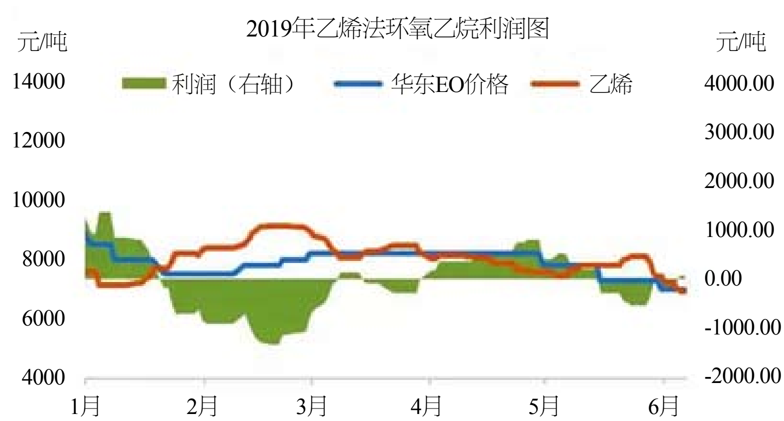
解读：乙二醇作为环氧乙烷联产装置产品，起到调节商品量的关键作用；乙二醇今年走势低迷导致联产工厂的负荷向价值链盈利环节环氧乙烷倾斜；在倾斜过程中，环氧乙烷由于供应过于宽裕导致价格持续下滑，上半年环氧乙烷跌幅超过20%。

2. 乙烯价格下探，环氧乙烷成本支撑力度放缓

2019年1-5月份，据理论估算，环氧乙烷平均利润-70.44元/吨，较同期下滑94%。年内最高利润1355元/吨，最低点-1316元/吨。从今年环氧乙烷盈利水平看，环氧乙烷跌至谷底，利润空间下滑明显，利润下滑主要因素在于乙烯价格的下滑以及供应面宽裕后，环氧乙烷价格跌势明显。

3. 环氧乙烷区域差异化明显，下游竞争压力加大

2019年，环氧乙烷格局差异化明显，尤其东北区域今年环氧乙烷价格一改往年的最低价格，一跃登上最高区域价格。追其最根本原因在于，当地下游配套投



产集中，对环氧乙烷需求量加大，当地供应供需失衡态势明显供不应求导致当地价格整体偏高。而华东区域则相反，华东去年下游配套跟进迟缓，上游环氧乙烷供应宽裕，导致当地环氧乙烷资源过剩后，价格在低点徘徊。

综合来看，环氧乙烷目前触及历史低位，市场恐慌心态逐步放缓；尽管目前市场仍存在一定的不确定因素，但是从工厂角度看，继续下滑的意愿并不浓厚反而挺市观望心态明显；短线来看环氧乙烷价格维稳是关键，长线看，由于需求面仍不稳，加之基本面利空因素犹存，所以谨慎入市，关注工厂最新消息指引。

（来源：卓创化工）

庄臣公司增加浓缩产品供给应对塑料垃圾危机

作为十年前就已经开始的浓缩产品的早期拥护者，庄臣继续通过扩大和增加浓缩产品供应来应对塑料垃圾危机。

“塑料垃圾正在成为一个越来越大的环境问题，”庄臣公司董事长兼首席执行官菲斯克·约翰逊说。“我们希望更多的人能够尝试浓缩产品，因为每次使用浓缩产品时，塑料垃圾可以减少近80%。”

除了易用性外，浓缩替换产品的优势主要是环保。例如，庄臣的按压式喷瓶可以喷射10000多次，可重新灌装数十次。通过购买寿命如此长的瓶子，为垃圾填埋场减少了数百万磅的塑料垃圾。

Fisk补充道：“用浓缩物填充是一个小小的变化，在尽量减少塑料垃圾方面可以产生真正的变化。我们一起可以减少塑料垃圾，努力建立一个更清洁的地球。”

公司在减少废弃垃圾方面继续取得飞跃，并致力于其产品的循环。例如，自2015年以来，Windex瓶一直使用100%消费后回收塑料制成，今年春天，该公司推出了首款100%回收的海洋塑料瓶，其Windex Vinegar系列主要家居清洁品牌也推出了这款塑料瓶。计划到2019年秋季与合作伙伴推出100%社会回收塑料Windex瓶；瓶子的设计是为了保护环境和解决贫困问题。

根据海洋保护协会和麦肯锡商业与环境中心2015年的一份报告，五个东南亚国家——中国、印度尼西亚、菲律宾、越南和泰国——占流入到海洋中的塑料垃圾的60%。改善世界这一地区循环利用基础设施的努力至关重要。通过将这五个国家的收集率提高到平均约80%，塑料垃圾流向到海洋中可减少近25%。

为了帮助解决这个问题，庄臣公司与塑料银行合作，在印度尼西亚开设了9家收集中心，并计划进行扩张。通过该计划，公司创建了回收计划，作为尽量减少塑料垃圾和解决贫困问题的解决方案的一部分。该计划通过提供社会和经济效益来改变生活，以换取废旧塑料垃圾的回收利用。它旨在教育回收，让人们负责任地生活和使用塑料。

（来源：thecleanzine）

全球化工霸主陶氏杜邦正式分家，摇身变成三巨头！

6月3日（美国东部时间），杜邦公司宣布，随着农业部门从原陶氏杜邦公司成功分拆并分立为科迪华公司，杜邦公司以独立公司身份全新亮相。

这意味着，全球最大的化工企业，陶氏杜邦正式分家，这也很可能代表着全球化工行业格局和发展趋势的转变！

早在今年4月初，陶氏从陶氏杜邦联合体拆分独立，6月这三四天，科迪华和杜邦也分别宣布拆分独立。

原陶氏农业部门将和杜邦农业部门组成新的农业公司，公司将以“科迪华”命名；陶氏除农业和电子材料外的部门与杜邦功能材料部门组成新的（陶氏）材料科学公司；而陶氏的电子材料将于杜邦除农业和功能材料外的部门整合形成新的（杜邦）特种产品部门。

至此，昔日的化工霸主陶氏杜邦正式分家！新三巨头形成！

此次拆分特点主要是，一方面把两家公司分别最擅长的部分相对保留，同时将两家公司持续亏损但是有极强具互补性的的农业部门合起来，造就了一家世界数一数二的农业化工企业，与孟山都和先正达一决高下。此举一方面解决了两公司的农业业务亏损，同时也有利于两家公司业务整合，进行资源置换。

合并是强强联手，分拆则是聚焦产业链的竞争力！

有人计算，合并首先会产生约30亿美元的成本协同效应，具体来说研发方面，两家公司研发平台合作，能更好实现成本节约和产品的更新换代，从而获得更好的潜在增长；材料业务领域，双方将在原料、研发和生产方面因规模效应而实现成本控制。这些都比各自经营产生更大的节约，这就是规模经济。

从范围经济的角度看，杜邦陶氏合并会带来10亿美元的增长协同效应。未来一段时间，两家公司都将重新对业务板块都进行调整，其中一些快速增长的业务部门将得到重点发展。正是因为合并会让两家公司分散的不同业

务专业化重组，能够增强实力，有利于更多的占领市场。

拿新陶氏来举例：

陶氏化学全球CEO吉姆·菲特林（JimFitterling）表示：未来数年，新陶氏的资本项目支出将由此前的每年40亿美元缩减至28亿美元，降幅达三成，这缘于其在美国墨西哥湾和沙特的两个大型上游化工项目在去年已完全建成投产。

陶氏未来会将注意力更多聚焦于产业链下游的投资，美国和沙特两座大型化工项目所生产的基础材料，将被转化为更高价值的产品，提供给制造汽车、手机以及护肤品等终端消费品的厂商。

这项策略也将应用于中国，新陶氏正在江苏省张家港市新建一座有机硅树脂工厂，可用作美容、护理等产品的原材料，它将在2021年投产。

在农化板块剥离后，新陶氏也因此无需承担高昂的研发支出了。陶氏原本每年所花费的17亿美元研发费用中，有7亿美元被用于农业板块，化工材料的研发占用约9亿美元。

按照规划，新陶氏每年的研发费用占营业收入的比例不会高于2%，低于此前的2.9%。菲特林称，如果以500亿美元的营收计算，将会有10亿美元用于化工材料的研发，这一数字并不会比过去逊色。

（来源：微LINK化工、网络）

芬美意参股安赛加强战略合作伙伴关系

6月19日，芬美意宣布对中国食用香精公司浙江安赛生物科技股份有限公司（简称安赛）进行战略投资，以加强战略合作伙伴关系。芬美意此次参股安赛是基于此前与其签署的经销商协议，将借助安赛在中国中西部中端市场的影响力，进一步扩大在这一区域的市场覆盖率。

据了解，安赛总部位于浙江省杭州市，一家专注于为乳品和饮料行业提供食用香精的知名企业，在中国中端市场有着强大的影响力，并在快速发展的中西部市场拥有庞大的经销商网络，以其一流的服务、灵活和快速的业务模式而著称。

芬美意董事长Patrick Firmenich表示：“在过去的30多年来，芬美意一直致力于在中国市场投资和发展。通过与安赛建立战略合作伙伴关系，我们在中国中端市场的覆盖将得以拓展，在中国的长期承诺也得以加强。”

安赛公司董事长王颖表示：“我们很高兴与芬美意开展合作，芬美意是天然风味的全球领导者，拥有世界一流的技术创新。通过战略合作，我们可以为中国客户提供更广泛的解决方案，并提升我们的实力，更好地满足他们目前和未来的需求。”（来源：中化新网）

印尼工业和公共设施清洁市场增长潜力巨大

印尼的工业和公共设施清洁呈现稳步增长，其驱动力来自于商业和住宅物业、医疗保健设施和酒店设施等数量的不断增加，以及更多自动化、更具创新性的产品和高效解决方案的发展。

统计局的数据显示，仅在雅加达，商业和住宅面积就超过710万平方米，而目前印尼全国共有100多万间旅馆客房和2800多家医院在运营。

随着人们对于更美好生活和工作标准的意识增加，清洁和布草洗涤无疑成为了这些领域的重点内容。

同时，印尼卫生部正在通过2019年第7号部级法令，以预防和控制医疗机构感染的传播，成为医疗领域布草洗涤服务发展的重要推动因素。

而印尼每年接待国际游客超过1500万人，为印尼的公共设施清洁不仅提出了挑战更带来了机遇。

（来源：thecleanzine）

日本子弹头列车运营商计划加快列车清洁速度

为了更好地与竞争对手列车运营商著名的“七分钟奇迹”竞争，在子弹头列车到达和离开之间进行清洁，日本中央铁路公司将从明年春天开始，从其新干线清洁工作时间中剥离两分钟。

日本中央铁路公司计划约为10分钟在东京站完成16节车厢新干线子弹头列车的清洁工作， 仍然比东日本铁路公司的7分钟还要长。

目前，新干线维修东海公司的52名清洁人员负责清洁保养16节车厢的列车——整理座位、清理地板和打扫厕所。

由于新干线的时间表是严格管理，清洁必须高效和快速。一段名为“7分钟奇迹”的视频，展示了日本东部铁路公司的子弹头列车的清洁人员的工作，该视频在全世界传播了600万次，超快速的清理也引起了全球媒体的关注。

据铁路官员称，为加快清洁速度正在采取的措施包括减少液体肥皂容器在厕所里重新加注的次数。

（来源：ECJ）

巴斯夫一季度销售额增长，收益下降

德国化工巨头巴斯夫公司发布财报显示，今年第一季度销售收入同比增长3%，为162亿欧元，但不计特殊项目的息税前收益为17亿欧元，下降24%。

巴斯夫欧洲公司执行董事会主席薄睦乐博士（Dr. Martin Brudermueller）在德国举行的年度股东大会上公布："2019年第一季度巴斯夫集团销售额较去年同期增长3%，达到162亿欧元。"与2018年第一季度相比，不计特殊项目的息税前收益下降5.49亿欧元，为17亿欧元。薄睦乐博士说道："正如预期，这主要是材料与化学品业务领域贡献降低造成的。"

全球经济在2019年第一季度受到地缘政治以及贸易冲突的影响，特别是中美之间的贸易分歧。这影响了市场情绪，让许多客户持观望态度，导致巴斯夫集团在主要客户行业，特别是汽车行业，受到了需求减弱的影响。

产品售价与去年同期相比下降2%，主要受异氰酸酯以及裂解装置产品业务的影响。表面处理技术、农业解决方案以及工业解决方案业务领域的产品售价提升只能部分抵消来自材料和化学品业务领域预料之中的价格下降。受到客户整体谨慎订购行为的影响，巴斯夫集团销量下降4%。销量增长主要来自于农业解决方案部门于2018年8月收购拜耳业务及资产所带来的产品组合效应。汇率因素也对各个业务领域总体销售额起到了正面影响。

2019年第一季度息税前收益中的特殊项目为2600万欧元，去年同期则为负1800万欧元。农业解决方案和工业解决方案业务领域资产剥离所带来的特殊收入超过了整合成本、重组措施的特殊收费和其他费用。

息税前收益较2018年同期下降5.05亿欧元，为18亿欧元。税前收入降低5.2亿欧元，为16亿欧元。税率从24.1%增至25.4%。

持续经营活动税后收入降低4.15亿欧元，为12亿欧元。包括石油和天然气业务在内的已终止经营活动的税后收入增加了9700万欧元，达到2.74亿欧元。这主要归功于销量的大幅增长，特别是在俄罗斯市场，以及自2018年第三季度剥离该集团业务以来暂停的折旧和摊销费用。

净收益减少2.73亿欧元至14亿欧元。2019年第一季度，每股收益为1.53欧元（2018年第一季度：1.83欧元）。根据特殊项目和无形资产摊销调整后为1.65欧元（2018年第一季度：1.93欧元）。

在2019年第一季度，经营活动产生的现金流为3.73亿欧元，较2018年同期水平降低8.58亿欧元。自由现金流从去年同期的6.04亿欧元下降至负3.68亿欧元，主要由经营活动产生的现金流降低所致。

分业务板块来看：

化学品业务领域（包括石油化学品和中间体业务部）销售额为25亿欧元，较2018年第一季度下降了13%。其中，石油化学品业务部销售额下降明显，中间体业务部销售额小幅下降。导致两个业务部销售额变化的主要原因是销量和价格的降低。

与去年同期相比，不计特殊项目的息税前收益下降了1.69亿欧元，为3.06亿欧元。两个业务部的利润都有所下降，尤其是石油化学品业务部。这主要是石

油化学品业务部包括蒸汽裂解产品业务在内的利润下跌和两个业务部的销量降低所造成。此外，两个业务部的固定成本都略有增加：在石油化学品业务部，上升的维修费用是主要原因。

材料业务领域（包括特性材料和单体业务部）的销售额为29亿欧元，较去年同期下降15%。两个业务部的销售额都有所下降，但主要原因是单体业务部的异氰酸酯价格走低。

两个业务部不计特殊项目的息税前收益均大幅下滑，为3.23亿欧元，去年同期为8.16亿欧元。这主要由于单体业务部的异氰酸酯价格走低。特性材料业务部的较高利润未能抵消主要来自汽车行业销量走低带来的负面影响。另外，两个业务部的固定成本略高于去年同期，主要归结于汇率因素。

工业解决方案业务领域（包括分散体与颜料和特性化学品业务部）的销售额为22亿欧元，与去年同期相比下降2%。其中，分散体与颜料部业务部的销售额与2018年第一季度持平，特性化学品业务部的销售额同比则略有下降。主要原因是巴斯夫造纸和水处理化学品业务已转至索理思集团，该业务先前归属于特性化学品业务部。

与2018年第一季度相比，工业解决方案业务领域的不计特殊项目的息税前收益同比增长15%，达到2.64亿欧元。由于价格上涨、销量增长和正面的汇率因素的影响，特性化学品业务部不计特殊项目的息税前收益大幅提升。分散体与颜料业务部不计特殊项目的息税前收益小幅提升，主要是由于价格上涨和汇率因素的正面影响。特性化学品业务部的息税前收益包括转让巴斯夫造纸和水处理化学品业务给索理思集团所带来的特殊收入。

与2018年一季度相比，表面处理技术业务领域（包括催化剂、涂料和化学建材业务部）的销售额增长13%，达到36亿欧元。其中，催化剂业务部的销售额增长尤其强劲。化学建材业务部的销售额也大幅增长，涂料业务部与去年同期相比基本持平。销售额增长主要得益于所有相关业务部的价格上涨、汇率因素带来的正面影响，以及催化剂和化学建材业务部的销量增长。

该业务领域不计特殊项目的息税前收益为1.59亿欧元，与去年同期相比基本持平。化学建材业务部不计特殊项目的息税前收益大幅增加，主要得益于更高的利润。催化剂业务部由于销售额增长，收益略有上升。相比之下，涂料业务部不计特殊项目的息税前收益显著降低，主要归因于汽车行业的业务疲软。

营养与护理业务领域（包括护理化学品和营养与健康业务部）的销售额为16亿欧元，与去年同期持平。营养与健康业务部销售额的大幅增加，与护理化学品业务部销售额的略微降低相抵。

不计特殊项目的息税前收益为2.22亿欧元，与2018年一季度的2.54亿欧元相比，同比下降13%。营养与健康业务部于去年一季度收到了由于2017年中断生产而获得的保险赔付，因而导致该部门今年的固定成本显示同比上升。此外，动物营养业务的利润下降，导致营养与健康业务部的收入总体显著下降。护理化学品业务部的收入大幅提高，主要得益于更高的利润，抵消了部分负面影响。

农业解决方案业务领域的销售额为26亿欧元，同比增长53%。这主要归因于2018年8月巴斯夫收购拜耳的重要业务与资产带来的产品组合效应。巴斯夫原来的业务也实现了价格上调，但受到天气因素影响，销量同比大幅下降。（来源：中化新网）

5月份化学原料和制品制造业价格同比下降2.5%

国家统计局6月12日发布了2019年5月份全国PPI（工业生产者出厂价格指数）数据显示，5月份，全国工业生产者出厂价格同比上涨0.6%，环比上涨0.2%。其中，化学原料和化学制品制造业价格同比下降2.5%，环比下降0.2%。

从环比看，5月份PPI上涨0.2%，涨幅比上月回落0.1个百分点。其中，生产资料价格上涨0.2%，涨幅比上月回落0.2个百分点；生活资料价格上涨0.1%，回落0.1个百分点。从调查的40个工业行业大类看，价格上涨的有21个，比上月减少7个；下降的有11个，增加3个；持平的有8个，增加4个。在主要行业中，石油相关行业受国际原油价格变动影响，涨幅比上月有所扩大，其中，石油和天然气开采业上涨4.2%，扩大0.6个百分点；石油、煤炭及其他燃料加工业上涨1.8%，扩大0.5个百分点。涨幅回落的有黑色金属冶炼和压延加工业，上涨0.8%，回落1.3个百分点；仪器仪表制造业，上涨0.1%，回落0.2个百分点。由涨转降的有化学纤维制造业，下降1.3%；化学原料和化学制品制造业，下降0.2%。此外，煤炭开采和洗选业价格由降转涨，上涨0.7%。

从同比看，5月份PPI上涨0.6%，涨幅比上月回落0.3个百分点。其中，生产资料价格上涨0.6%，涨幅比上月回落0.3个百分点；生活资料价格上涨0.9%，涨幅与上月相同。在主要行业中，涨幅回落的有石油和天然气开采业，上涨6.7%，比上月回落3.4个百分点；非金属矿物制品业，上涨3.1%，回落0.6个百分点；石油、煤炭及其他燃料加工业，上涨2.3%，回落1.9个百分点；黑色金属冶炼和压延加工业，上涨1.9%，回落0.5个百分点。降幅扩大的有化学原料和化学制品制造业，下降2.5%，扩大0.6个百分点；有色金属冶炼和压延加工业，下降1.0%，扩大0.6个百分点；汽车制造业，下降0.7%，扩大0.2个百分点。此外，煤炭开采和洗选业价格上涨3.8%，涨幅比上月扩大1.9个百分点。据测算，在5月份0.6%的同比涨幅中，去年价格变动的翘尾影响约为0.6个百分点，新涨价影响约为0。

工业生产者购进价格同比上涨0.2%，环比持平。其中，燃料动力类价格同比上涨1.4%，环比上涨0.5%；化工原料类价格同比下降3.5%，环比下降0.5%。

（来源：中化新网）