

Dette er anden artikel i en serie om vaskemidler anno 2005. Serien startede i august og bringes fortløbende i de kommende numre af Dansk Kemi på midteropslaget. Det overordnede formål er at gøre unge kolleger, elever og lærere opmærksomme på, at det er et interessant og udfordrende fagområde. Serien beskriver bl.a. følgende emner: Vaskemiddelmarkedet, vaskemidler i dag, kemien i blegesystemer, de overfladeaktive stoffer, øvrige ikke-enzymatiske ingredienser og udviklingen af enzymer til vaskemidler. De første to artikler omhandler vaskemidler generelt.

Vaskemidler anno 2005

– dagligprodukter, hvor stofkemi mødes med overfladevidenskab og bioteknologi

II. Hvordan udvikles og afprøves vaskemidler, og hvordan ser markedet for fremtidens vaskemidler mon ud?

Af Ture Damhus, *Detergent Applications II*, Novozymes A/S

Det kan være nyttigt at stoppe op og tænke over, hvad vi egentlig forventer af vaskeprocesserne. Det er en god indgang til en forståelse af, hvad de forskellige ingredienser i et vaskemiddel gør godt for.

De fleste vil nok erklære sig enige i følgende målsætning for en vellykket tøjvask:

- Pletter (madpletter, frugtsaft, te, blod, græs osv.) og andet synligt snavs (støv, jord, sod osv.) skal forsvinde (dvs. blive usynlige).
- Hvidt tøj skal forblive hvidt, og ideelt set skal det lidt ubestemmelige gullige eller grålige skær på skjortekraver, hovedpudebetræk osv. forsvinde.
- Farvet tøj må ikke blive afbleget, misfarvet eller gråt.
- Tekstiloverfladen skal se ny ud (ingen »fnuller«).
- Tøjet skal føles blødt, let og luftigt, må ikke være statisk elektrisk, og skal dufte godt – eller i hvert fald ikke have nogen ubehagelig lugt.
- Man skulle gerne kunne tro på, at bakterier og svampe(sporer) er fjernet efter vasken.

For maskinopvask er det umiddelbart meget enkelt: servicet skal være skinnende rent; men der er strengt taget nogle tilsvarende sidekrav: grim lugt i opvaskemaskinen er ikke ønskelig, man vil gerne tro på, at opvaskeprocessen virker desinficerende, og glasoverflader, dekorationer på tallerkner og kopper osv. må ikke lide under processen.

Det er i begge tilfælde vigtigt, at processerne kan gentages, dvs. tekstilfarverne må ikke falme og glassene ikke blive matte selv efter gentagne vaske.

Disse krav til vaskeprocesserne er teoretisk set næsten umulige at opfylde. Så snart man tilsætter en vaskemiddel ingrediens, der tilgodeser ét krav, kompromitterer man resultatet på en anden måde og må tilsætte en anden ingrediens for at kompensere. De mange ingredienser i det færdige produkt, udvalgt fra listen i boks 2 i artikel 1 (midteropslaget i Dansk Kemi nr. 8) holder altså hinanden i skak. F.eks. skal der overfladeaktive stoffer som sæbe og andre anioniske tensider til for at fjerne meget af snavset, men hvis ledningsvandet er hårdt, udfældes der let calciumsalte af disse tensider. Sådanne udfældninger fjerner naturligvis tensiderne fra systemet, hvilket i sig selv er u hensigtsmæssigt, men de giver også inkrustationer (kalkudfældning) i vasketøjet, så det bliver tungt og hårdt at føle på. Man tilsætter derfor »buildere«, dvs. kompleksdannere som triphosphat eller fældningsmidler, især carbonat, eller ionbytningsmaterialer (zeolitter kombineret med visse polymerer). Derved får man un-

dertiden bundet så meget calcium, at det nedsætter virkningen af enzymer som amylaser og lipaser, der kræver et vist calciumniveau for at virke ordentligt.

En sådan diskussion gør det naturligt at klassificere vaskemiddelingredienserne efter funktion. I boks 2 i artikel 1 er der imidlertid valgt en kombination af kemisk beskrivelse og funktionsangivelse. I de kommende artikler kompletteres denne karakterisering af en hel del af ingredienserne. Derved bliver det klart, at mange af dem har flere funktioner.

Udvikling og afprøvning af vaskemidler

Både leverandører af råmaterialer og producenter af vaskemidler er nødt til at gennemføre omfattende test af deres produkter. Den ultimative test er at gennemføre en fuldskalavask, dvs. en vask i en rigtig vaskemaskine af den relevante type, og allerhelst hjemme hos forbrugeren med dennes eget beskidte vasketøj. I princippet skal der mange gentagne vaske til, hvis man ønsker at bedømme slitage mv. Sådanne forsøg udføres i stor stil af de større producenter, som enten tager ud til forbrugerne og vasker sammen med dem, får dem til at komme og aflevere deres tøj til vask i producentens laboratorier, eller køber forbrugernes vasketøj af dem for nærmere studier. En anden variant, der benyttes af mange både større og mindre producenter, leverandører som Novozymes og forbrugerorganisationer mfl., er at købe afprøvninger i fuldskala hos et testinstitut. Atter en mulighed er at købe rigtigt vasketøj af firmaer, der påtager sig at indsamle og i nogen grad standardisere snavset tøj.

I Novozymes udfører vi som regel fuldskalaforsøg med rent tekniske vasketøjssammensætninger. Der er ofte nogle realistiske, men standardiserede besmudsninger med, som vist på figur 2 i artikel 1. Der kan også være *tekniske besmudsninger*. Det er kommercielt tilgængelige materialer (eller internt i firmaet udviklede materialer), der responderer hensigtsmæssigt på den ingrediens eller den forsøgsparameter, man undersøger. Det kan f.eks. være græs(saft)besmudsede tekstillapper til undersøgelse af protease- eller blegemiddeleffekter, lapper besmudset med spiseolie + kulstøv til undersøgelse af tensid- og lipasevirkning, osv. Endelig er det meget vigtigt, at den samlede tekstilmængde svarer til en vask ude i virkeligheden, og derfor er der i sådanne fuldskalaforsøg altid ballast med i form af adskillige kg rene T-shirts, viskestykker el.lign. En sådan ballast skal konditioneres før brug, typisk ved en forvask hvor eventuel overskydende finish eller andet afvaskeligt materiale fra tekstilproduktionen fjernes, og derefter skal den vaskes separat efter hver anvendelse.



Figur 4. Et Terg-o-tometer. Opstillingen tillader samtidig udførelse af 12 vaskebehandlinger med op til 1 L vaskevæske i hver og synkron omrøring. Alle bægre (hvoraf et ekstra er vist oven på apparatet) stikker ned i et termostateret vandbad. Omrørerstængerne (hvoraf en ekstra er vist oven på apparatet) giver en omrøring svarende til den, man har i en amerikansk vaskemaskine. Billedet viser begyndelsen på en vask med nogle typiske tekniske smudslapper, her lapper med solbær og græs og hvide sporingslapper til konstatering af eventuel farveoverførsel.

Fuldskalavaskeforsøg er ressource- og materialekrævende, og de er vanskelige at bruge til mere videnskabelige undersøgelser, især fordi det er svært at lave *at-line*, for ikke at sige *on-line* analytiske undersøgelser. De sættes derfor fortrinsvis ind i den sidste fase af udviklingen af et produkt, inden det præsenteres for kunden eller forbrugerne. Tidligere i processerne laver man test i mindre skala. Første trin ned fra fuldskala er de to standardiserede forsøgsopstillinger vist i figur 4 og 5. Launder-ometeret i figur 5 har stadig en ulempe, idet vaskeopløsningerne ikke kan monitoreres under forsøget. Men man kan udføre 20 behandlinger under identiske betingelser og så tage prøver ud af vaskevandet efterfølgende.

Ved både fuldskala-, Terg-o-tometer- og Launder-ometerforsøg evalueres vaskeresultatet, altså smudsfjernelsen fra testlapperne, enten ved visuel inspektion (i et panel af træned dommere), ved måling af refleksion af lys ved passende valgte bølgelængder i kommercielt eller specialudviklet farvemålingsudstyr eller ved en kemisk analyse af besmudsningen. Sidstnævnte f.eks. ved bestemmelse af restfedt efter en lipasevask med passende kromatografisk udstyr til kvantificering af nedbrydningsprodukterne. Der foretages også lejlighedsvis mikroskopiske eller ligefrem elektronmikroskopiske undersøgelser af tekstilfibre før og efter vask. En yderligere, mindre rutinepræget mulighed er mærkning af vaskemiddel ingredienser med radioaktive isotoper. Eksempelvis har en del studier været udført med

^{14}C -mærkede overfladeaktive stoffer og enzymer.

I forbindelse med *high-throughput screening*, f.eks. af store mængder enzymvarianter, bruges der opstillinger i endnu mindre skala, basalt set vask i mikrotiterbakker. Til egentlig mekanismeforståelse anvendes en række modelopstillinger, til dels i mesoskopisk eller mikroskopisk skala (mere herom i en senere artikel om enzymer).

Analyse af vaskemidler

Som det fremgår, er vaskemidler komplekse blandinger, og det er ikke altid let at analysere en sammensætning fuldstændigt. I de følgende artikler indskrænker vi os til at omtale simple forsøg med påvisning af visse enkeltkomponenter eller komponentgrupper. Ellers henvises til de omfattende fremstillinger i f.eks. Smulders *et al.* (2002) og Waldhof og Spilker (2005).

Andre aspekter ved vaskemidler

Brug af vaskemidler har nogle miljømæssige konsekvenser. Der er energi- og ressourceforbrug og forurening ved fremstilling af de enkelte råstoffer, konsekvenser af udledning af vaskevand fra husholdningerne til rensningsanlæg eller direkte til recipienter, bortskaffelse af emballage osv. – læseren kan selv fortsætte. Ansvarlige producenter foretager i dag livscyklus-analyser [se f.eks. Zoller (2004), Chap. 7]. Tønean-



Figur 5. Et Launder-ometer. Bægre som dem vist til højre (ét med låg, ét uden) fyldes med testtekstiler, vaskevæske og eventuelt stålkugler, som dem Marianne Valente holder frem, hvorefter de lukkes og anbringes i holderen nede i vandkarret. De lukkede beholdere roterer i karret under vasken og derved simuleres den mekaniske behandling, som vasketøjet oplever i en typisk europæisk vaskemaskine. Apparatet kan programmeres til at varme vandet i karret op efter et bestemt temperaturprogram – ligesom en vaskemaskine, der tager koldt vand ind og varmer det op til f.eks. 40 °C i løbet af en given tid.

Boks 4 Kort historisk oversigt

- < 1900 Klassisk vask: soda, sæbe ¹⁾
Blegning med sollys eller hypochlorit (Eau de Javel) ¹⁾
- 1907 *Persil* fra Henkel: vaskepulver baseret på soda, sæbe, *perborat* og *silicat*
- 1913 Otto Röhms patent vedr. (pancreas-)enzymet i vaskemidler ¹⁾
- Et halvt århundrede med præparater til iblødsætning og vask baseret på enzymer fra dyr ¹⁾
- 1940'erne Udvikling af syntetiske (jordoliebaserede) tensider (syndeter)
Natriumtriphosphat indføres som builder ¹⁾
- 1946 *Tide* vaskepulver (P&G) markedsføres i USA som det første amerikanske vaskepulver baseret på syndeter; indeholder ABS, FAS og STP (jf. boks 2 i artikel 1).
- 1950'erne TPS (»tetrapropylenbensulfonat«, stærkt forgrenede isomerer af dodecylbensulfonat) vinder frem
Mikrobielle enzymer markedsføres
- 1960'erne Miljøproblemer med ikke-bionedbrydelige syndeter som TPS
- 1963 Alcalase (subtilisin Carlsberg), en protease isoleret 1947 fra *Bacillus licheniformis*, på markedet (i *Biotex* fra Kortman & Schulte/Blumøller)
- 1970'erne Allergiproblemer i USA pga. støvende enzymprodukter; afskedigelser på Novo ¹⁾
- 1973 Første vaskemiddel med mikrobiel amylase (*Mustang* fra Henkel)
Vasketemperaturerne daler (energikrise; syntetiske og farvede fibre)
- 1978 Blegeaktivatoren TAED introduceres i Europa ¹⁾
Regulering af phosphater pga. af eutrofieringsproblemer
- 1980'erne Genteknologi i enzymproduktion ¹⁾
- 1987 Kompakte vaskemidler introduceres i Japan
- 1987 Første cellulase i vaskemiddel (*Attack* fra Kao, Japan)
- 1988 Blegeaktivatoren NOBS introduceres i USA ¹⁾
- 1988 Første mikrobielle lipase i vaskemiddel (*Hi Top* fra Lion, Japan) ¹⁾
- 1990'erne Protein engineering ¹⁾
Maskinopvaskemidler med enzymer og lavere pH ¹⁾
Maskinopvaskemidler som tabletter
Omo Power-skandalen ¹⁾
Tøjvaskemidler som tabletter og geler

¹⁾ Mere herom i en senere artikel.

givende europæiske vaskemiddelproducenter og -råvarer leverandører deltager i HERA-projektet (HERA = Human and Environmental Risk Assessment) [se f.eks. Wagner (2005), Kap. 8, eller webstedet www.heraproject.com]. Noget af det, man betaler for ved at købe et førsteklases vaskemiddel, er ikke bare, at det fungerer bedre i teknisk henseende, men også at producenten er på forkant med at gennemføre en ansvarlig produktion med bæredygtige råvarer og dokumentation af processen og dens miljømæssige konsekvenser. Vi er der nok ikke endnu over hele linjen, men der er sket utrolig meget de sidste 20 år, hvad angår opmærksomhed på disse aspekter. Der er naturligvis også potentielle effekter for forbrugeren, som kommer i kontakt med vaskemidlerne, enten under vasken eller hvis der er rester på tøjet. Eller hvis der direkte sker ulykker som f.eks. børns indtagelse af produkter. Vi kommenterer i senere artikler nogle af ingredienserne, navnlig blegemidlerne og enzymerne, i relation til disse aspekter.

Fremtiden og nogle mere overordnede betragtninger

Skuer man lidt ud i fremtiden, er der forskellige forhold, der godt kunne få vaskemiddelmarkedet til at se meget anderledes ud om nogle årtier. Det har således været påpeget [2], at en stor del af jordens befolkning ikke har adgang til vand i de mængder, som de moderne vaskeprocesser involverer. Der er hårdt brug for at udvikle vaskemidler og vaskemaskiner, der bruger meget mindre vand.

Tensider og polymerer er primært jordoliebaserede råvarer. De stiger netop nu voldsomt i pris, fordi oliepriserne stiger, men på lidt længere sigt svinder selve udgangsråstoffet sandsynligvis ind. Fornylige råstoffer som vegetabiliske fedtstoffer og råvarer, der er principielt uafhængige af olie (som enzymer), må forventes at få stigende betydning. Det er ironisk, at syndeterne (jf. boks 4) blev udviklet under 2. verdenskrig pga. mangel på animalske fedtstoffer (triacylglyceroler), og nu begynder man altså at vende tilbage til triacylglycerolerne.

Nye tekstilformer kan måske overflødiggøre vask i en række tilfælde, fordi tøjet ikke tager imod snavs (»lotuseffekten«) [3].

Vaskemiddelindustrien udviser en voldsom patenteringsaktivitet. Der patenteres vaskemiddelsammensætninger, produktformer, anvendelser af både syntetiske kemiske forbindelser og enzymer, og der patenteres vaskeprocesser og vaskemaskiner. Noget af det mere fantasifulde, apropos ovenstående bemærkninger om vand, er idéer, der går ud på at arbejde totalt vandfrit. Én mulighed er anvendelse af uorganiske væsker (siloxaner), der så skulle recirkuleres [4]. En helt anden tilgang baserer sig på superkritisk carbondioxid. Den praktiseres faktisk i nogle tøjrenserier [5].

En anden retning er at prøve at undgå brug af vaskemidler eller tilstræbe brug af stærkt reducerede mængder eller af simplificerede sammensætninger. Det skulle angiveligt være muligt vha. ultralyd [6] eller i vaskemaskiner, der selv vha. elektrolyse genererer ioner eller radikaler, der angiveligt udøver den ønskede vaskevirkning. Sådanne maskiner er markedsført i Japan [7], men er dyre og hævdes indtil videre (i hvert fald af vaskemiddelproducenterne!) ikke at levere en tilfredsstillende effekt.

Tak til Leigh Murphy og Carsten Lauridsen, begge Novozymes, for hhv. medvirken ved fotograferingen og en kritisk gennemlæsning af manuskriptet.

E-mail-adresse

Ture Damhus: tda@novozymes.com

Boks 5

Ideer til forsøg, aktiviteter eller diskussion i klassen

Denne boks vedrører kun emnerne i artikel 1 og 2. Vi prøver på tilsvarende måde at samle undervisningsegnede temaer op i de følgende artikler.

Vandhårdhed (boks 2 i artikel 1)

Chlorering af drikkevand

Forespørgsler hos vandværker, oplysninger på internettet, (semi)kvantitative bestemmelser i skolelaboratoriet – hvis muligt

Besøg i supermarkedet:

- hvilke mærker er repræsenteret
- hvilken form har vaskemidlerne (tabletter, pulver, flydende, andet)
- hvordan ser emballagen ud
- hvordan er de stillet op (hvor i forretningen, hvor meget plads er afsat)
- priser (er de dyreste mon de bedste?)

Instruktioner på emballagen til forbrugeren vedrørende udførelse af vasken, navnlig dosering (NB: vandhårdhed), men

også sikkerhedsanvisninger såsom

- »undgå at sluge« (hvorfor?)
- »ikke til uld og silke« (hvorfor?)

Hvem har produceret vaskemidlerne (lokale producenter, multinationale)

Opsøg producenternes hjemmesider (ingen nævnt her, ingen glemt, men der er mange informationer at hente – vær dog kritisk over for simplificerende fremstillinger)

Gennemgang af de deklarerede ingredienser (er der blegemiddel i, »phosphat«, enzymer, optisk hvidt osv.)

Hvordan vasker I hjemme? Sortering af tøj, temperaturprogram, vaskemiddeltype. Hvordan influerer disse valg på vaskeresultatet, og hvad betyder de for miljøet? Bruges der skyllemiddel – for/imod (hvad indeholder skyllemidler?).

Massefylde af vaskemidler (bestemmelse i skolelaboratoriet): er det et kompaktvaskemiddel?

Diskussion af begrebet rumvægt.

Litteratur

Generel læsning om vaskemidler – markedet, kemien, ingredienser
 Ud over monografiene opregnet nedenfor kan artikler i de to store opslagsværker

Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology* [Wiley 2005] og
Ullmann: *Encyclopedia of Industrial Chemistry* [Wiley 2005],

som også – dog mod betaling – kan ses i elektroniske versioner, ofte give god information om disse emner. Derudover kan man løbende læse om fremskridt i vaskemiddelkemi især i tidsskrifterne

Journal of Surfactants and Detergents
Seifen, Öle, Fette, Wachse (SÖFW-Journal)
Tenside, Surfactants, Detergents

Sidstnævnte udgives under auspiciene af *Fachgruppe Waschmittelchemie* i *Gesellschaft deutscher Chemiker*. Tyskland er i det hele taget et område, hvor der sker meget mht. vaskemidler, både pga. de mange producenter med Henkel (som er verdens tredjestørste) i spidsen, de mange testinstitutter og de mange afholdte konferencer. Også organisationen *Stiftung Warentest* (<http://www.stiftung-warentest.de/online>), der foretager produkttests i stil med Forbrugerstyrelsens herhjemme (<http://www.forbrug.dk/test/testbasen/rengoering>), spiller en vigtig rolle på det tyske marked.

Tidsskriftet *Chemical and Engineering News* udgiver hvert år en oversigt over udviklingen på vaskemiddelmarkedet (nye produkter eller råvarer, prisudviklinger osv.); den seneste var **M. McCoy**: *Soaps and Detergents*, *C&EN*, January 24 (2005) 15-20.

Hvad eksperimentel undervisning angår, skal det nævnes, at Ungdomslaboratoriet ved H.C. Ørsted Institut (www.ulab.ku.dk) udbyder et sæt øvelser, der alle er relaterede til vaskemidler.

Broze, G. (Ed.) 1999: *Handbook of Detergents*, Part A: Properties, *Surfactant Science Series* Vol. 82 [Marcel Dekker].
Cutler, W.G. & Kissa, E. 1987: *Detergency - Theory and Technology*, *Surfactant Science Series* Vol. 20 [Marcel Dekker].
Davidson, A.S. & Milwidsky, B. 1987: *Synthetic Detergents* [Longman Scientific & Technical].
van Ee, J.H. et al. (Eds.) 1997: *Enzymes in Detergency*, *Surfactant Science Series* Vol. 69 [Marcel Dekker].
Falbe J. (Ed.) 1987: *Surfactants in Consumer Products – Theory, Technology and Application* [Springer-Verlag].
Hauthal, G. & Wagner, G. 2003: *Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt* [Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowski].

Lange, K. Robert (Ed.) 1994: *Detergents and Cleaners – a Handbook for Formulators* [Hanser Publishers].

Showell, M. (Ed.) 1997: *Powdered Detergents, Surfactant Science Series* Vol. 71 [Marcel Dekker, 1997].

Smulders, E. et al. 2002: *Laundry Detergents* [Wiley-VCH Verlag].
Soaps and detergents, en næsten tegneserieagtig, kortfattet og overskuelig fremstilling af vaskemiddelkemi egnet til skolebrug. Tidligere udgivet af *The Soap and Detergent Association* i USA som et trykt hæfte (2nd Ed. kom i 1994); kan nu findes på organisationens hjemmeside www.cleaning101.com

Tai, L.H.T. 2000: *Formulating Detergents and Personal Care Products – A Complete Guide to Product Development* [AOCS Press].

Wagner, G. 2005: *Waschmittel* [Wiley-VCH Verlag].

Waldhof, H. & Spilker, R. (Eds.) 2005: *Handbook of Detergents*, Part C: Analysis, *Surfactant Science Series* Vol. 123 [Marcel Dekker].

Woollatt, E. 1985: *The manufacture of soaps, other detergents and glycerine* [Ellis Horwood Ltd.].

Zoller, U. (Ed.) 2004: *Handbook of Detergents*, Part B: Environmental Impact, *Surfactant Science Series* Vol. 121 [Marcel Dekker].

Andre referencer

1. *Euromonitor*-data taget fra **T. Branna**: Unilever gets a lift from new products, *Happi*, January 2003, pp. 77-82.
2. Unilevers bestyrelsesformand **N. FitzGerald** i en »keynote address« ved *4th World Conference on Detergents* i Montreux 1998 med titlen »Tomorrow's Wash: Challenges and Opportunities for the Detergent Industry in the 21st Century«.
3. **Rosbach, V.; Patanathabutr, P.; Wichitwechkarn, J.**: Copying and manipulating nature: Innovation for textile materials, *Fibers and Polymers* 4 (1) (2003) 8-14. Eller se et af de mange websteder, der beskriver *Lotus-Effect®*, f.eks. www.botanik.uni-bonn.de
4. Patent US 2004/0148708 og referencer deri.
5. Se www.washpoint.com eller renseriikæden Hangers' hjemmeside på www.hangersdrycleaners.com
6. **V.S. Mojholkar, M.M.C.G. Warmoeskerken**: Mechanistic aspects and optimization of ultrasonic washing, *AATCC Review*, February 2002, 34-37.
7. Se firmaet Sanyos hjemmeside på www.sanyo-ssm.com. Man kan dér læse om deres ultralydsvaskemaskiner, herunder deres maskine med »3-dimensional vaskevirkning«; betegnelsen dækker over, at det er en let perturberet vertikal-akse-maskine, idet tromleaksen hælder 10° i forhold til lodret. – Prøv også for sjov at søge på nettet og læse om ultralydsplet-fjerner *Tide Buzz®*.
8. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* [2nd Ed., Blackwell 1997; compiled by A.D. McNaught, A. Wilkinson].