

## ZEEP



### De chemie van het wassen

**W**einig is alledaagser dan zeep. Toch beslaat het verhaal van zeep de hele geschiedenis van de chemie. Oude beschavingen maakten al zeep, zonder precies te weten hoe. Hoe zeep werkt, was ook onbekend. De Arabische wereld was toonaangevend als het ging om chemische kennis en zeepproductie in de Middeleeuwen. De Industriële Revolutie bracht de massaproductie van zeepproducten op gang. In Europa en Noord-Amerika ontstond een omvangrijke zeepindustrie, die uitgroeide tot een wereldwijde miljardenbusiness. De vele zeepfabriekjes klonterden samen tot enkele grote multinationals op het gebied van persoonlijke en huishoudelijke verzorging. De kracht van hun onderzoek, productontwikkeling en marketing bracht de wereld synthetische detergenten, die de oorspronkelijke zepen van organische zouten grotendeels vervingen. Toen de prijs voor deze welvaart zich openbaarde, werden

verduurzaming, hernieuwbaarheid en afbreekbaarheid meer bepalend voor de productie en het gebruik van zeepproducten. Ontworpen enzymen deden hun intrede in (vaat)wasmiddelen. Zo kan ook zeepchemie niet meer zonder de life sciences.

#### In deze Chemische Feitelijkheid

- De Context: Dagelijks wassen mensen zichzelf, hun kleren, spullen en huizen met zeep. Waar komt die gewoonte vandaan? En de zeep?
- De Basis: Met de chemische kennis en grondstoffen van nu is zeep maken niet moeilijk. De industrie vervulde de oorspronkelijke zeep voor betere synthetische vervangers.
- De Diepte: Vuil uit wasgoed spoelen met alleen heet zeep-sop is achterhaald. Enzymen breken het vuil ter plekke af op lagere temperaturen. Om welke enzymen gaat het?

Dagelijks **wassen** wij onze handen, haren, tanden, kleren, vaat en allerlei zaken in en rond het huis met synthetische zeep. Hoe komen we aan die gewoonte? En waaruit bestaat zeep eigenlijk?

# Schuimend en geurend

**Z**eep speelt al tweehonderd jaar een prominente rol in ons bestaan. Vijftig jaar geleden bracht de traditionele huisvrouw dagelijks veel tijd door met de was, de afwas en de schoonmaak. Om zich na het zwoegen op de witste was, de glimmendste vloer en de schoonste wc voor de televisie te vergapen aan een wereld van weelde in een soapserie.

Sindsdien hebben wasmachines, vaatwassers en andere schoonmaakhulpen die weelderige wereld grotendeels verwezenlijkt. De westerse mens ging meer tijd doorbrengen in badkamers gevuld met tientallen kleurige flesjes en potjes met badschuim, shampoo, tandpasta en cosmetica. Schoonmaakpullen voor het huis, de vaat en de was verdwenen naar de achtergrond; ook in de tv-reclames. Toch staan naast de gemiddelde wasmachine nog de nodige dozen en flessen met reinigingsmiddelen en wasverzachters. Om van het schoonmaakkastje nog te zwijgen. Een schatting op basis van de jaaromzet van vier zeepmultinationals (Procter & Gamble, Unilever, Colgate-Palmolive en Henkel, zie tabel) leert dat zij aan producten voor persoonlijke verzorging wereldwijd de laatste jaren min-



Het gebruik van zeep is al minstens 4000 jaar oud.

stens € 50 miljard omzetten. Ook was- en schoonmaakmiddelen spelen met een jaaromzet van een kleine € 40 miljard voor de zeepindustrie zeker nog een rol van betekenis. Zeep is al sinds het begin van de Industriële Revolutie *big business*. Al is in de meeste huidige schoonheids- en schoonmaakmiddelen nauwelijks nog echte zeep te vinden.

## ZOUTEN VAN VETZUREN

**S**trikt chemisch genomen zijn alleen wateroplosbare zouten van vetzuren zeep. De mensheid maakte zulke zeep duizenden jaren uit plantaardige oliën

en dierlijke vetten (zie ook kader 'Water, as en olie'). Onzuiverheden in de grondstoffen en wisselende samenstellingen zorgden eeuwenlang voor een weinig uniform eindproduct van veranderlijke kwaliteit. Pas rond 1780 lukte het chemisch georiënteerde ondernemers om alkalische oplossingen van kalium- en natriumzouten (potas en soda) van min of meer stabiele kwaliteit te maken. Kort daarna leerden ze ook het proces van het zeep maken zelf beter te beheersen. Rond 1807 maakten rijke Londenaren kennis met blokken goed schuimende, transparante zeep met toegevoegd parfum. Die zeep werd snel populair bij de bleke *upperclass*, die zich wenste te onderscheiden van het groezelige werkvolk.

Als luxeproduct had zeep een grote aantrekkingskracht op fabrikanten. Want wie eenmaal wist hoe het moest en beschikte over redelijk zuivere grondstoffen, kon eenvoudig zelf zeep maken. Het spul bedierf niet snel, was compact, niet te zwaar en liet zich gemakkelijk transporteren en op voorraad houden. Velen doken



Zeepproducten spelen een prominente rol in ons leven. Wij wassen er onze handen, haren, tanden, kleding, vaat en allerlei zaken in en rond het huis mee.

## ZEEPERELATEERDE JAAROMZET BIJ VIER ZEEPMULTINATIONALS\*

	Was- en schoonmaakmiddelen	Persoonlijke verzorging	Totaal
Procter & Gamble <sup>1</sup>	19,4	15,7	35,1
Unilever <sup>1</sup>	10,2	20,1	30,3
Colgate-Palmolive <sup>2</sup>	3,0	10,1 <sup>3</sup>	13,1
Henkel <sup>2</sup>	4,6	3,5	8,1
<b>Totaal</b>	<b>37,2</b>	<b>49,4</b>	<b>86,6</b>

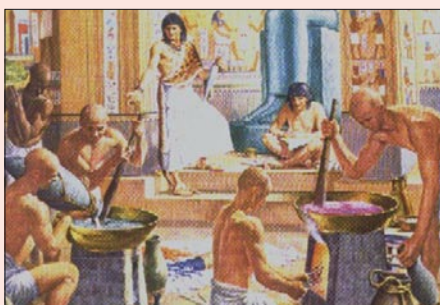
<sup>1</sup> meest recente jaarcijfers 2015; <sup>2</sup> meest recente jaarcijfers 2014; <sup>3</sup> inclusief circa € 7 miljard mondverzorging (\* in miljarden euro's)

## WATER, AS EN OLIE

Mensen maken al duizenden jaren zeep. In 4800 jaar oud Babylonisch aardewerk zijn zeepresten gevonden. Een kleitablet van rond 2200 voor Chr. beschrijft een zeeprecept op basis van water, as van zoutkruid en kaneelolie.

Rond 1550 voor Chr. baadde de Egyptische elite regelmatig in water met zeep alkalische zouten en een combinatie van dierlijke vetten en plantaardige oliën. Egyptenaren wasten ook hun wol met zeep om die gemakkelijker te kunnen weven.

De Romeinen gebruikten waarschijnlijk nauwelijks zeep voor cosmetische toepassingen. Toch lijken woorden voor zeep in veel huidige talen afgeleid van het Latijn. De Romeinen leenden hun *sapo* weer uit een vroeg-Germaanse taal, waar het zo iets als talg betekende. Volgens Romeinse



geschiedschrijvers gebruikten Kelten en Germanen zeep van dierlijk vet en as als haarverf.

Zeep verspreidde zich vanuit het Midden-Oosten over Europa. Hier bleef zeep maken een kleinschalig ambacht tot de industriële revolutie. De Arabische wereld kende al in de dertiende eeuw centra van zeepindustrie.

op de zeepproductie en probeerden elkaar de loef af te steken met de hoogste kwaliteit, bijzondere kleuren, geuren, vormen en toepassingen, de laagste prijs en vernieuwende marketing.

Rond 1850 was goede zeep een betaalbaar massaproduct voor de middenklasse. In 1865 werd een octrooi verleend op vloeibare zeep op basis van palmolie en olijfolie, dat onder de naam Palmolive de wereld veroverde. Vloeibare zeep waste schoner, liet minder neerslag achter op huid, kleding, vloeren en wastafels en was handig bij de handwas. Rond 1900 breidde de keuze aan vloeibare zepen sterk uit.

## SYNTHETISCHE ZEEP

Schaarste aan natuurlijke grondstoffen bracht in de Eerste Wereldoorlog, in Duitsland, onderzoek naar synthetische zeep op gang. Rond 1930 leidde dit tot onder meer de toepassing van alkylsulfaten in de textielververij. Onderzoekers bij de Amerikaanse zeepgigant Procter & Gamble zagen de mogelijkheden van die oppervlakteactieve stoffen voor de zeepindustrie. Traditionele zeep werkt niet optimaal in hard water, omdat de zeep met de calciumionen uit dat water een slecht oplosbare neerslag vormt. Synthetische surfactants (*surface active agents*) hadden dit probleem minder.

In 1933 kwam het synthetische waspoeder Drefit op de markt, een jaar later een synthetische shampoo. De nagemaakte zeepproducten hadden beperkt succes, vooral in gebieden met hard water. Tegen hardnekkig vuil viel de werking van het synthetische waspoeder namelijk nog tegen.

## HYGIËNE

De popularisering van zeep en reinigingsproducten heeft de mensheid vooral betere hygiëne gebracht. Regelmatig handen wassen verkleint blootstelling aan ziekteverwekkers die potentieel levensbedreigende diarree en longaandoeningen kunnen veroorzaken. Onderzoek in ontwikkelingslanden heeft aangetoond dat een gemeenschap handen leren wassen het aantal mensen dat diarree krijgt met ruim 30 procent vermindert. Longaandoeningen, van verkoudheid tot longontsteking, dalen met 16 tot 21 procent. Zorgvuldig handen wassen en het gebruik van schoon stromend water hebben daarbij meer effect dan het gebruik van zeep. Toch draagt wassen met zeep op zijn minst bij aan het goed schrobben van de handen. Daarnaast leveren was- en schoonmaakmiddelen een niet te onderschatten bijdrage aan schone handdoeken, kleding en de verdere leefomgeving.



in 2010 een Sustainable Living Plan, dat onder meer beloofde in 2020 de milieu-impact van Unilever-producten te hebben gehalveerd. De achilleshiel lijkt voornamelijk de grote afhankelijkheid van petrochemische grondstoffen voor veelgebruikte surfactants, polymeren en verpakkingsmaterialen.

## WASMIDDELEN SCHONER MAKEN

Toevoeging van natriumtrifosfaat verbeterde (vaat)wasmiddelen. Het trifosfaat-anion hield calcium- en magnesiumionen in oplossing en verhinderde de vorming 'kalkzeep' die neersloeg op het wasgoed en in wasmachines en het voortijdig neerslaan van vuildeeltjes. Trifosfaat bufferde bovendien de pH in het waswater.

Massaal huishoudelijk gebruik van wasmiddelen deed echter de fosfaatgehalten in oppervlaktewater toenemen. Algen profiteerden daar overmatig van. Ecosystemen raakten ontwricht door opgehoopte rottende algenmassa. Toepassing

van fosfaat in wasmiddelen werd verboden. Wasmiddelenfabrikanten namen hun toevlucht tot formuleringen met zeolieten, soda, silicaten en polycarboxylaten om water te ontharden, pH te bufferen en vuil te suspenderen. Deze stoffen lijken niet rechtstreeks milieuschade lijken op te leveren. Polycarboxylaten breken echter slecht af en hopen zich op in het milieu. Sinds halverwege de jaren '90 poot de wasmiddelenindustrie ze te vervangen door afbreekbare (bio)polymeren. Tot op heden vonden zij geen alternatief dat goed afbreekt, goed werkt en zo goedkoop is als polycarboxylaten.

De chemie van zeep is niet ingewikkeld. Met die kennis is de waswerking ook goed te begrijpen. Dat hielp de synthetische **reinigingsmiddelen** te ontwikkelen die we nu als zeep gebruiken.

# Polaire

## koppen, apolaire staarten

**E**euwenlang maakten ambachtslieden zeep zonder te weten hoe. Ook was onbekend waarom zeep de gewassen wol of huid schoon en soepel maakte. In onze tijd kan elke middelbare scholier met de juiste grondstoffen en wat chemische basiskennis acceptabele zeep maken. Want de chemie erachter is niet ingewikkeld.

Wie het eens wil proberen, kan in de eigen keuken aan de slag met benodigdheden die eenvoudig in veel hobby(web)winkels verkrijgbaar zijn. Wel moet je er een beetje creatief, zorgvuldig, geduldig en voldoende voorzichtig voor zijn. Het is ongeschikt voor kinderen, omdat je niet ontkomt aan werken met geconcentreerd loog.

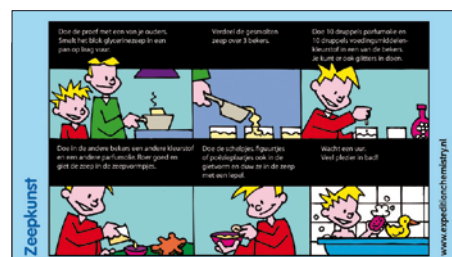
### AFSPOELEN

**O**m te begrijpen wat zeep is, ligt het voor de hand te kijken naar wat het doet. Wassen is in essentie iets afspoelen met vrij veel vloeistof om het schoon te maken. Die vloeistof is meestal water. Water is een zeer polaire stof: op elk watermolecuul kun je een meer positief

geladen en een meer negatief geladen deel onderscheiden. Dat maakt water tamelijk ongeschikt om vuil af te spoelen dat bestaat uit apolaire stoffen (zonder duidelijk ladingsverschil in de moleculen), zoals vetvlekken. Die mengen slecht met water. Om zulk vuil toch met water af te spoelen, is een stof nodig met zowel polaire als apolaire kenmerken. Die kan dan als brug tussen beide fungeren. Zeep is het meest bekende voorbeeld van zo'n stof.

Zeep bestaat uit metaalzouten van vetzuren, meestal natrium- of kaliumzouten. De lange vetzuurketens van zeep (meestal een skelet van zestien of achttien koolstofatomen) zijn apolair. De geïoniseerde carbonzure groep is negatief geladen en dus polair. Voldoende van die amfifiele moleculen in water zullen met hun waterafstotende, apolaire staarten bij elkaar clusteren, terwijl de polaire koppen in contact blijven met het water. Zo ontstaan minuscule door zeepdeeltjes omgeven apolaire gebiedjes in de polaire waterige omgeving: micellen.

Het apolaire hart van micellen kan apolair vuil opnemen, waarna dit met het



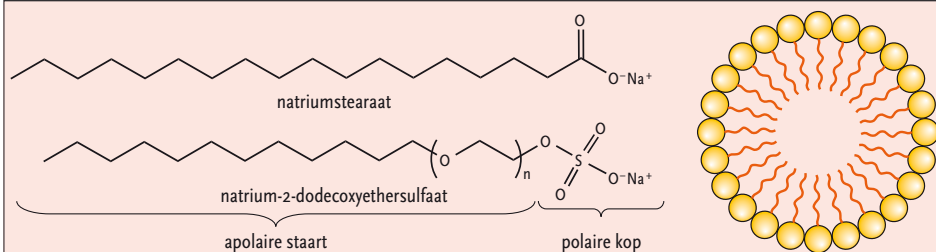
Stichting C3 heeft op haar website een beschrijving van een proefje waarmee kinderen zelf zeep kunnen maken. ([www.expeditionchemistry.nl/zeepkunst](http://www.expeditionchemistry.nl/zeepkunst))

omringende water is weg te spoelen. De aanwezigheid van zeepmoleculen verstoort bovendien de oppervlaktespanning van water, waardoor een wasmiddel met zeep beter uitvloeit en het te wassen oppervlak sneller nat maakt. Ook lucht is apolair. In een waterige zeepoplossing zullen dus ook luchtbelletjes omgeven worden door een zeeplaagje en zo langer in stand blijven; zeepsop schuimt.

### GRONDSTOFFEN

**D**e traditionele grondstoffen voor zeep zijn oliën of vetten van plantaardige en/of dierlijke oorsprong en natron- of kaliloog. Natuurlijke vetten en oliën zijn esters van glycerol met vetzuren. Vooral palmitinezuur, stearinezuur en oliezuur komen in de natuur veelvuldig voor. De hydroxide anionen uit het loog hydrolyseren de esterbindingen en zetten zo het vet om in glycerol en vetzuren. In principe zijn dit evenwichtreacties, maar de gehydrolyseerde vetzuren slaan in de aanwezigheid van zout in een basische omgeving neer als hun zout. De glycerol blijft in de waterfase achter. Dit drijft de reactie in de richting van de zeepvorming.

### POLAIR EN APOLAIR



De waswerking van zowel echte zeep als synthetische detergenten berust op een overeenkomstige molecuulstructuur met een kleine polaire kop en een lange apolaire staart. Micellen van door zeepmoleculen omringd vuil laten zich met water wegspoelen.

## JE MOND SPOELEN

Tanden poetsen mag goed zijn tegen tandbederf, het bederft ook de smaak van zoete voedingsmiddelen als sinaasappelsap, chocola of wijn. Dat ligt waarschijnlijk niet aan de scherpe pepermuntmaak van veel tandpasta's. Biochemici gaan ervan uit dat de surfactant en schuimvormer SLES (*sodium laureth sulfate*) in tandpasta een belangrijke boosdoener is. Het detergent spoelt het vetlaagje dat de bitterreceptoren op de tong enigszins afschermt weg. Een toenemende gewaarwording van bittere smaken is het gevolg. Bovendien vermoeden wetenschappers dat SLES ook inwerkt op de driedimensionale structuur van de receptoren voor zoete smaken. De waarneming daarvan zou verminderen. Dit

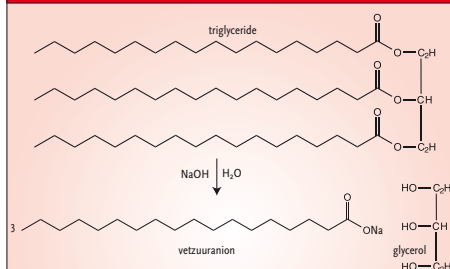


laatste is nog niet wetenschappelijk aangetoond en over de werking van de zoetereceptoren, die chemisch zeer uiteenlopende stoffen kunnen detecteren, is sowieso nog veel onbekend. Het gebruik van tandpasta zonder SLES schijnt wel te leiden tot minder smaakbederf. Maar de beste remedie tegen zowel tand- als smaakbederf blijft goed poetsen na het eten of drinken. |

Bij zeep maken werd meestal natronloog of kaliloog toegepast, zodat vooral natrium- en kaliumzouten als zepen bekend zijn. Maar ook varianten met andere kationen zijn mogelijk. Verschillende kationen leveren zepen met andere eigenschappen. Kalium geeft zachte zepen, met het schoonmaakmiddel groene zeep als bekendst voorbeeld. Natrium geeft hardere zepen, geschikt voor bijvoorbeeld blokken handzeep. Lithiumzeppen vinden veel toepassing in middelen voor vetsmering en aluminiumzeppen werden onder meer toegepast als verdikkingsmiddel voor napalm.

Toepassing van de ooit veelgebruikte natrium- en kaliumzeppen in hard water, leidt tot de vorming van wasachtige calciumzeppen die zeer slecht oplosbaar zijn. Ze slaan neer en gaan als schuimlaag op het wasmiddel drijven. Dit vermindert de concentratie zeepmoleculen in het wasmiddel en zorgt ervoor dat de waswerking afneemt. Bovendien geeft het hinderlijke, moeilijk te verwijderen neerslag

## VERZEPING



Verzeping is een vorm van hydrolyse. Esters, bij natuurlijke grondstoffen meestal triglyceriden, worden gesplitst met behulp van water. Er ontstaan een alcohol (glycerol) en vetzuuranionen, die je met de positieve ionen uit het loog kunt uitzouten tot zeep.

in wasgoed, wasmachine en waterafvoer. Die problemen gaven aanleiding tot de ontwikkeling van synthetische reinigingsmiddelen. De laatste vijftig jaar hebben lineaire alkylbenzeensulfonaten, alkylsulfaten en vooral alkylethersulfaten traditionele zeep in vrijwel alle toepassingen vervangen.

## ZEEPVERVANGER

De meest gebruikte synthetische zeepvervanger is al vele jaren natrium-2-dodecoxyethersulfaat. In de ingrediëntenlijst van de meeste cosmetica staat het vermeld als voornaamste bestanddeel na water (aqua) onder de naam *sodium laureth sulfate*. Van handzeep, shampoo, badschuim, scheerschuim, tandpasta, conditioner, gezichtsscrub, vaatwastablet, textielwasmiddel tot glasreiniger, vloerreiniger, allesreiniger, autoshampoo of motorontvetter; er is vrijwel geen reinigingsmiddel zonder dit natrium-laurylethersulfaat te vinden.

Natriumlaurylethersulfaat (SLES) heeft een sterk reinigende en schuimvormende werking en is vrij goedkoop te produceren. Bovendien laat een SLES-oplossing zich gemakkelijk en zeer goedkoop indikken door toevoeging van keukenzout.

Het is mogelijk om de grondstof lauryl-alcohol voor SLES uit ethyleen afkomstig uit de petrochemische industrie te synthetiseren, maar de zeepindustrie neemt overwegend palmpitolie of kokosolie als uitgangsstoffen. Die triglyceriden zijn voor zo'n 50 % opgebouwd uit laurinezuur (n-dodecaanzuur, twaalf koolstofatomen). In dat geval start de synthese weliswaar met een klassieke verzeping van de palmpitolie of kokosolie met natronloog,

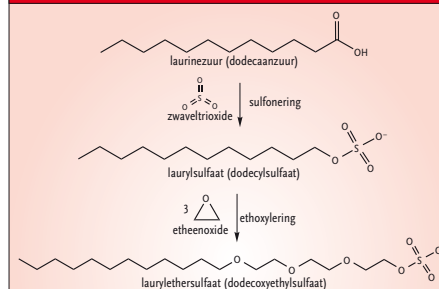
## ALKALI EN POTASSIUM

Zeep maken uit vet vergt een basische oplossing, een loog. In het verleden verreef je die door as van kruiden of hout te extraheren met water. Planten-as is relatief rijk aan kaliumcarbonaat. De naam van het element kalium en het scheikundige begrip alkalisch zijn afgeleid van het Arabische woord voor as: *al-qali*. De internationale naam van kalium, potassium, is daarentegen afgeleid van het Middelnederlandse pot-asschen: as die in een pot werd ingedampt. De Nederlandse invloed is het gevolg van de lakennijverheid in de Middeleeuwen, toen de al grotendeels ontboste De Lage Landen veel pot-asschen importeerden uit bosrijke streken. |

maar is na die hydrolyse meer geavanceerde organische chemie nodig om te komen tot reductie van het carbonzuur en sulfonering van de resulterende lauryl-alcohol met zwaveltrioxidegas en neutralisatie van het resulterende sulfonzuur met natronloog of soda met tot natriumlaurylsulfaat (SLS). In de VS wordt dit SLS op grote schaal als detergent toegepast.

Ethoxylering van SLS met etheenoxide zorgt ervoor dat tussen de dodecylketen en het sulfaat een ethoxygroep wordt ingebouwd. Dit maakt het molecuul beduidend groter, maar door de vele toegevoegde etherbruggen toch beter oplosbaar in water. Hierdoor is SLES een milder detergent dan SLS en daardoor beter geschikt om te gebruiken in reinigingsmiddelen voor persoonlijke verzorging. Vrijwel alles wat in de volksmond voor zeep doorgaat, bestaat dus in feite uit zouten van laurylethersulfaat en niet meer uit zouten van vetzuren. |

## SLES MAKEN



Het veelgebruikte synthetische detergent natriumlaurylethersulfaat (SLES) kun je in een aantal stappen uit kokosolie bereiden. De door ethoxylering sterk verlengde apolaire staart en door de sulfongroep meer polaire kop maken laurylethersulfaat een beter detergent dan de zeep natriumlauraat met zijn middellange vetzuurstaart.

Zeep weekt vuil los, enzymen breken het af. Veel moderne wasmiddelen bevatten dan ook **cocktails** van enzymen, die allerlei vuilmoleculen kunnen verknippen. Ze knabbelen zelfs vervuilde katoenvezels van het wasgoed.

# Enzymen zijn de nieuwe zeep

**W**asgoed kun je schoon krijgen met heet water, veel beweging en (synthetische) zeep. Maar heet wassen kost veel energie en regelmatig lang rondstompen in heet zeepsop met een hoge pH verkort zijn levensduur. Daarom zoekt de wasmiddelenindustrie stoffen die helpen om kouder, korter en toch schoner te wassen. Het liefst op basis van afbreekbare en hernieuwbare bestanddelen die in kleine volumes een groot effect hebben. Onderzoekers kwamen al snel uit bij enzymen, de katalysatoren van de natuur.

Enzymen voor industriële toepassingen kun je winnen uit goedkoop te kweken micro-organismen (veelal enkele soorten bacteriën en schimmels) en hebben al een aanzienlijk effect in lage concentraties. Meestal maken ze nog geen procent van de massa van het wasmiddel uit. Aan meer dan de helft van alle nu verkochte wasmiddelen zijn enzymen toegevoegd. Meestal gaat het om cocktails van enzy-

men die eiwitten, vetten, zetmeel, cellulose en andere polysacchariden afbreken.

Voor producenten van enzymen is de wasmiddelenmarkt goed voor naar schatting 25 tot 30 % van de totale enzymverkoop. Hoewel zij voor die markt vanzelfsprekend werken aan nieuwe en verbeterde enzymen, publiceren zij daar zelden over.

## PROTEASEN

**D**e eerste pogingen om te wassen met enzymen gebeurden met spijsverteringsenzymen uit de ingewanden van geslacht vee. In Duitsland kwam in 1913 een wasmiddel op de markt met het eiwitafbrekende enzym trypsine. Dit protease werkte nog niet optimaal bij de hoge pH in de was. Proteases hydrolyseren peptidebindingen van eiwitten uit vlekken van bijvoorbeeld bloed, zweet en gras.

Rond 1960 introduceerden onderzoekers alkalische proteasen uit grondbacte-

riën van het geslacht *Bacillus* in wasmiddelen (in Nederland onder meer in 1963 in Biotex). Van die *subtilisine*-enzymen vonden ze steeds betere varianten om toe te passen in wasmiddelen. Sinds de jaren tachtig maakten ze die actief met behulp van proteïne engineering en genetische modificatie (zie ook kader 'Protein engineering'). Hierdoor beschikt de industrie nu over bacterie- en schimmelstammen die veel en goedkoop enzymen produceren die goed presteren in de was.

De omstandigheden in de was zijn voor enzymen behoorlijk uitdagend wat betreft temperatuur, zuurgraad, inwerking van andere surfactanten, bleekmiddelen en optische witmakers. Dit maakt sommige enzymen beter geschikt voor toepassing in wasmiddelen dan andere.

## AMYLASEN

**D**e groep van  $\alpha$ -amylasen (1,4- $\alpha$ -D-glucan-glucanohydrolase) vindt sinds jaren ruime toepassing in wasmiddelen. Die enzymen breken de bindingen tussen de glucosemoleculen van het natuurlijke polymeer zetmeel. Zetmeel is een hoofdbestanddeel van onze voeding. Met name stoffen als chocolade, pudding, pap en sauzen zijn beruchte vlekkenmakers. In vaatwasmiddelen spelen  $\alpha$ -amylasen een nog belangrijker rol dan in de textielwasmiddelen. Bij het wassen van de vaat moet de intensieve mechanische bewerking waaraan je textiel kunt onderwerpen achterwege blijven. Zonder enzymatische zetmeelverwijdering zou je de vaat een stuk heter en langer moeten wassen. Voor de beschikbaarheid van  $\alpha$ -amylasen kan de wasmiddelenindustrie deels meeliften op de voedingsmiddelenindustrie, die deze enzymen ook veel inzet, bijvoorbeeld om glucosestroop te maken uit zetmeel.

## VUILE OORLOG OM BLEEKSYSTEEM

**O**m vlekken te verdoezelen, bevatten wasmiddelen soms bleekmiddelen. Het zout natriumperboraat is een hoofdbestanddeel van zo'n wasmiddel, naast waterontharders en surfactants. In water valt perboraat uiteen in boraat en waterstofperoxide. Bij temperaturen boven de 60 °C verloopt die reactie snel genoeg. Om bij lagere temperaturen effectief te bleken, voeg je tetra-acetyلهyleendiamine (TAED) toe. Dit reageert met waterstofperoxide tot ethaanperoxidezuur (perazijnzuur), effectief bij lagere temperaturen.

De natuur gebruikt voor oxidatiereacties enzymen met overgangsmetalen. Daardoor geïnspireerd ontwikkelden

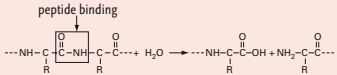
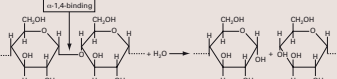
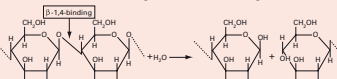
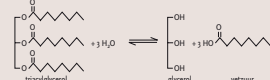
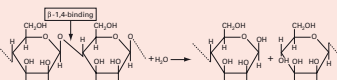
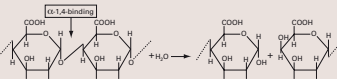
onderzoekers bij Unilever een katalysator van mangaan gebonden aan 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononaan. Bij hoge pH en lage wastemperatuur verhoogde dit de werkzaamheid van waterstofperoxide enorm.

Unilever lanceerde in 1994 Omo Power met dit revolutionaire bleekstelsel. Rivaal Procter & Gamble zag zich bedreigd en reageerde.

In de media verschenen onderzoeksresultaten en stapels gerafeld wasgoed die suggereerden dat Omo Power gaten in wasgoed vrat. Daarna kon Unilever ontkennen en de formulering aanpassen wat het wilde, de consument vertrouwdde Omo niet meer.



## ENZYMEN IN WASMIDDELEN

Enzym	Substraat en werking	Rol in wasmiddel
Serine-proteasen	Hydrolyseren peptidebindingen in eiwitten 	Verwijdert vlekken van bijvoorbeeld zuivel, ei, bloed et cetera. (sinds jaren 60)
$\alpha$ -amylasen	Hydrolyseren glucosebindingen in zetmeel 	Verwijdert vlekken van bijvoorbeeld aardappelen, chocolade, pudding, sauzen et cetera. (sinds jaren 70)
Cellulasen (endoglucanasen)	Hydrolyseren $\beta$ -1,4-D-glucosebindingen in cellulose 	Verwijdert cellulosefibrillen (met aanhangend vuil) van katoenvezels en doet textiel zo weer zacht aanvoelen (sinds jaren 80)
Lipasen	Hydrolyseren triacylglycerolen (lipiden) 	Verwijdert vetvlekken van olie, boter, sauzen, cosmetica et cetera. (sinds jaren 90)
Mannanasen	Hydrolyseren $\beta$ -1,4-D-mannosebindingen in mannan 	Verwijdert vlekken rijk aan verdikkingsmiddel uit bijvoorbeeld guarpitmeel, zoals ijs, sauzen, kant-en-klaarmaaltijden, cosmetica, make-up, haarstylingproducten (sinds jaren 00)
Pectinasen (polygalacturonasen)	Hydrolyseren $\alpha$ -1,4-D-galacturon bindingen in polygalacturonzuur (pectine) 	Verwijdert vlekken van fruit en vruchtensap (sinds jaren 10)

## LIPASEN EN CELLULASEN

Om vetvlekken af te breken, bevatten enzymcocktails voor wasmiddelen soms ook lipasen. Lipasen katalyseren de hydrolyse van onoplosbare lipiden in oplosbare vrije vetzuren en glycerol. Sinds ongeveer 1990 worden ze toegevoegd aan wasmiddelen om vlekken te verwijderen van sauzen, boter, olie of cosmetica op lage temperaturen. Voor die tijd waren enzymopbrengsten uit de gebruikte schimmelkweken te laag en kostte het moeite om lipasen te vinden of zodanig te modificeren dat je ze met succes in wasmiddelen kon inzetten.

Lipasen blijken vet het best af te breken in wasgoed dat niet te nat is, bijvoorbeeld bij de voorbehandeling van hardnekkige vetvlekken. Ook hebben de enzymen een goede nawerking tijdens het drogen van de was, waardoor je vetvlekken bij een volgende was verder uit het textiel kunt verwijderen.

Een vierde groep enzymen in wasmiddelen heeft cellulose als substraat. Cellulasen splitsen de  $\beta$ -1,4-D-glucose-verbindingen in cellulose. Omdat katoen voor 100 % bestaat uit cellulose lijkt de toevoeging van cellulasen aan wasmiddelen op het eerste gezicht misschien nogal risicovol. Door echter de juiste cellulasen in te zet-

ten onder de correcte omstandigheden, lukt het fabrikanten om hun enzymen voornamelijk te laten aangrijpen op de minuscule cellulose-rafeltjes die slijten tijdens gebruik van de stof. Aan die rafeltjes blijft gemakkelijk vuil haken, waardoor de stof stugger en pluiziger gaat aanvoelen en de kleuren dof worden. Textiel met veel katoen of vlas behoudt een frissere, nieuwe uitstraling door die minuscule rafeltjes regelmatig weg te knippen.

## MANNANASEN EN PECTINASEN

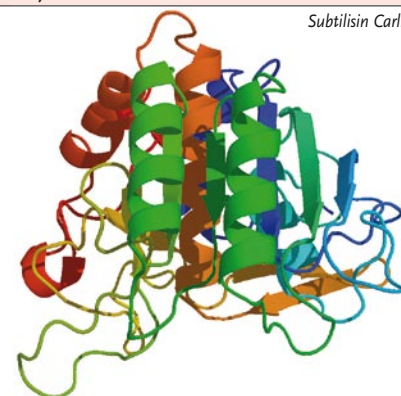
Na het succes van de proteasen en amylasen, richten enzymleveranciers voor de wasmiddelenbranche zich de laatste jaren op de enzymatische verwijdering van meer specifieke probleemvlekken. Zo bevatten producten als ijs, sauzen, kant-en-klaarmaaltijden, haarstylingmiddelen en make-up vaak verdikkingsmiddelen op basis van guarpitmeel. Dit geeft plakkerige, moeilijk te verwijderen vlekken. Het spul bestaat voornamelijk uit zetmeelachtige, vertakte polysacchariden van de suikers mannose en galactose. Amylase kan met die galctomannanen niet goed uit de voeten.

Enzymleveranciers produceerden al mannanase om mannanen uit soja en mais in diervoeders voor te verteren. Inmiddels

## PROTEIN ENGINEERING

In levende organismen vinden meer dan vijfduizend biochemische reacties plaats. Om die vlot te laten verlopen, zetten cellen enzymen in als katalysatoren. De meeste enzymen zijn eiwitten. Elk enzym gaat alleen interacties aan met bepaalde moleculen, hun substraat. Ze zijn vaak zeer kieskeurig, door de driedimensionale ruimte waar substraatmoleculen aan het enzym binden. En door aantrekking en afstoting van substraat en product door de verdeling van elektrische lading en hydrofobe en hydrofiele gebieden over het enzymmolecuul. Dit maakt enzymen meesters in het onderscheiden van subtiele verschillen tussen moleculen die wel of niet als substraat dienen. Omdat enzymen eiwitten zijn, hebben temperatuur en zuurgraad (pH) veel invloed op hun vorm en functioneren.

Voor industriële toepassingen wordt een enzym soms aangepast. De specificiteit voor een substraat verandert of het enzym wordt beter bestand gemaakt tegen de omstandigheden waaronder het moet werken. Dit kan door heel gericht het DNA-bouwplan in de enzymleverende cel te herschrijven.



Subtilisin Carlsberg

Driedimensionale structuur van subtilisine, een veel in wasmiddelen gebruikte protease. Subtiele vormverandering door aanpassingen in de aminozuurvolgorde, maakten het enzym beter geschikt om toe te passen in wasmiddelen.

zetten ze aangepaste varianten daarvan ook in in sommige wasmiddelen. Dat geldt eveneens voor pectinasen, die pectine - een polysaccharide van met name polygalacturonzuur - afbreken. De industrie gebruikt pectinasen nu vooral om de opbrengst te verhogen en om vruchtensappen helder te maken. In wasmiddelen dragen de enzymen bij aan de verwijdering van bijvoorbeeld fruit- en sapvlekken.

In de toekomst zou de vertrouwde wasmachine die het wasgoed rondslingert in een warm zeepsopje zo nog weleens plaats kunnen maken voor een bioreactor waarin enzymen het vuil uit het wasgoed verteren.

# Meer weten

## AANBEVOLEN LITERATUUR

- *Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps*, 10th ed. (2000), W.A. Poucher, H. Butler (ed.), Champan&Hall, ISBN 978 0 751 40479 1 (p. 453).
- *Handbook of American Business History: Extractives, manufacturing, and services* (1997), D.O. Whitten & B.E. Whitten, Greenwood Publishing Group, ISBN 978 0 313 25199 3 (p. 221).
- Enzymen in wasmiddelen, W. Aehle, *Chemische Feitelikheden* 152 (1998).
- *Biocatalysts and Enzyme Technology* (2012), K. Buchholtz, Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN 978 3 527 32989 2.

## AANBEVOLEN WEBSITES

- [www.experimenten.nl/zeep.html](http://www.experimenten.nl/zeep.html): recept om zelf zeep te maken uit zonnebloemolie en natronloog.
- [www.thuisexperimenteren.nl/science/zeep/zeep.htm](http://www.thuisexperimenteren.nl/science/zeep/zeep.htm): uitgebreide praktische en chemisch verantwoorde handleiding voor de thuiszeepmaker op de hobbysite van chemisch technoloog Ruud Herold.
- [www.aljevragen.nl/sk/biochemie/BIO158.html](http://www.aljevragen.nl/sk/biochemie/BIO158.html): de waswerking van zeep beknopt uitgelegd.
- [www.cdc.gov/handwashing/why-handwashing.html](http://www.cdc.gov/handwashing/why-handwashing.html): informatie (Engelstalig) over het nut van handen wassen op de site van de Amerikaanse Centres for Disease Control and Prevention (CDC).
- [www.unilever.nl](http://www.unilever.nl), [www.pg.com/nl\\_NL/](http://www.pg.com/nl_NL/), [www.henkel.nl](http://www.henkel.nl), [www.colgate.nl](http://www.colgate.nl) (e.a.): bedrijfswebsites met informatie van en over zeepmultinationals.

## VOOR OP SCHOOL

1. Geef aan waar de Engelse namen van kalium en natrium vandaan komen.

## ZEEP OP TV



Gelijktijdig met de massaproductie van zeep deed ook massareclame zijn intrede. Soapseries hebben we te danken aan de zeepindustrie.

2. Wat is het onderscheid tussen zeep en detergentia?
3. Waardoor leverde wassen met hard water en zeep meer neerslag dan wassen met zacht water?
4. Wat is de functie van polyfosfaten in waspoeders?
5. Wat betekent eutrofiëring?
6. Wat is een micel?
7. Hoe luidt de systematische naam voor glycerol?
8. Wat is napalm? Waar werd het gebruikt?
9. Waardoor zorgen de zuurstofatomen in de ketens van laurylthiersulfaat voor een betere oplosbaarheid van detergentia in water?
10. Wat maakt het moeilijk om passende enzymen voor wasmiddelen te maken?
11. Hoe komt het dat amylases in wasmiddelen wel koolhydraten uit voedsel afbreken, maar kleding van cellulose (katoen) intact laten?
12. Geef de formule van een peptidebinding.
13. Wat wordt bedoeld met primaire, secundaire, tertiaire en quarternaire eiwitstructuur?

## COLOFON

**Chemische Feitelikheden:** actuele encyclopedie over moleculen, mensen, materialen en milieu. Losbladige uitgave van de KNCV, verschijnt driemaal per jaar met in totaal tien onderwerpen.

**Redactie:**  
Erwin Boutsma (C2W), Franny Scholte (C2W), Gerard Stout

**Redactie en realisatie:**  
Bèta Publishers, tel. 070-262 91 00  
[info@betapublishers.nl](mailto:info@betapublishers.nl)

**Fotoverantwoording:**  
Foto's zonder bronvermelding zijn afkomstig van [www.dreamstime.com](http://www.dreamstime.com)

**Opmaak:** F. Koeman DTP Services  
[f.koeman@casema.nl](mailto:f.koeman@casema.nl)

**Basisontwerp:** Menno Landstra

**Uitgever:**  
Sijmen Philips, Bèta Publishers  
Postbus 19949, 2500 CX Den Haag  
tel. 070-26 29 100, [info@betapublishers.nl](mailto:info@betapublishers.nl)

**Abonnementen:**  
Abonnementenland, Antwoordnummer 1822  
1910 VB Uitgeest  
tel. 0900-226 52 63 (€ 0,10/minuut)  
[klantenservice@aboland.nl](mailto:klantenservice@aboland.nl)  
Abonnementen kunnen elk gewenst moment ingaan. Wij hanteren de opzegregels uit het verbintenissenrecht. Wij gaan ervan uit dat Chemische Feitelikheden altijd wordt ontvangen uit hoofde van het beroep. Hierdoor wordt het abonnement automatisch met een jaar verlengd tenzij 2 maanden vóór de einddatum een opzegging is ontvangen.

Een abonnement op Chemische Feitelikheden geeft via de website toegang tot tien nieuwe edities per jaar en het totale online archief. Daarnaast ontvangen abonnees in drie zendingen per jaar de losbladige edities.

**Tarieven vanaf 2015**  
**Voor particulieren:**  
Online toegang met inlogcode en papieren editie (inclusief verzamelmap): € 87,75\*.  
Leden van KNCV, KVVCV en NVON krijgen € 10,- korting.  
**Voor bedrijven en (onderwijs)instellingen:**  
Onbepaald toegang tot de digitale edities op basis van IP-adres en papieren editie in drievoud (inclusief verzamelmap): € 262,50\*.  
**Losse nummers:** € 9,95\* per stuk te bestellen bij Abonnementenland.  
\*Bij betaling per acceptgiro wordt € 2,95 extra in rekening gebracht.

## ZEEP

editie 79  
nummer 322  
april 2016

### Met dank aan:

- Huug Euser, freelance consultant in Processing of Home Care Products  
[huug.euser@deproco.com](mailto:huug.euser@deproco.com)

ISSN 0168-3349

**KNCV**

[www.chemischefeitelikheden.nl](http://www.chemischefeitelikheden.nl)