

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會

作品說明書

國中組 化學科

團隊合作獎

030201

皂返有理~探討檸檬酸及檸檬酸鈉在皂垢分解與
形成作用中的影響

學校名稱：高雄市立陽明國民中學

作者： 國二 陳妍菲 國二 吳奕萱 國二 陳宥均	指導老師： 黃雅雯 翁郁凰
---	-----------------------------

關鍵詞：脂肪酸鈣、檸檬酸鈉、手工皂

摘要

我們的研究透過自製椰子、棕櫚與橄欖三種性質差異性極大的手工皂，來探討皂垢的溶解與形成機制。實驗中發現只有橄欖皂垢在高溫的水中溶解率稍高，其餘都呈現難溶的狀態。**檸檬酸**雖對皂垢的溶解效果不錯，但會**生成油狀皂渣**。若改加入**檸檬酸鈉**，則可能藉由與鈣離子的結合來促進皂垢（脂肪酸鈣）解離，逆向形成脂肪酸根（皂液），等同於**將皂垢的形成過程逆返回去且不會生成油狀物質**。最後經過皂液的測試，發現將檸檬酸鈉加入皂體來減垢的可行性，結果發現「**檸檬酸鈉手工皂**」不只能減少皂垢，且有提升油脂乳化力與去污洗淨力的意外效果。因此本研究發現手工皂中添加檸檬酸鈉是解決皂垢的方法之一，且值得推廣。

壹、前言(含研究動機、目的、文獻回顧)

一、研究動機：

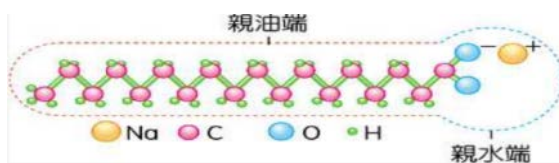
自從媽媽學會自製手工皂，全家即開始每天使用自製肥皂清潔環境及身體。不過，使用肥皂後卻發現浴室的牆壁、地板及塑膠椅容易沉積皂垢，用力刷洗也刷不乾淨。在選購清潔用品時，卻發現：許多產品宣稱皂垢、水垢、黴菌各種污垢一瓶搞定，但成因不同的污垢，清潔原理會是相同的嗎？還有琳瑯滿目的清潔劑，有些未標示成份或標示不清，但若分析其標示的警告用語：不可用於黃銅表面，不可和其它清潔用品混用，以免產生有毒氣體等，合理推測其中可能含有對身體或環境具有傷害性的物質。雖然這些清潔劑能輕便的解決人類日常的清理工作，但卻以每日累積的速度一點一滴地傷害環境，故此科展目的希望能以最友善自己與地球的方式來清潔皂垢，於是我們以肥皂使用後所延伸的皂垢問題做為科展主題深入探究，期盼能有效解決這惱人的日常問題。

二、研究目的：

- (一) 測量油脂皂化價並製作手工皂及皂垢。
- (二) 探討溶解皂垢的方法。
- (三) 探討如何減少皂垢的生成。
- (四) 設法製作低皂垢手工皂。

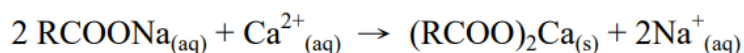
三、文獻回顧：

肥皂為一種長鏈脂肪酸鈉鹽（通式為： RCOONa^+ ），溶於水中後，脂肪酸基即為清潔劑的主角，因其結構同時具有親油性的鏈狀烷基（ $-\text{R}$ ）與親水性的羧基（ $-\text{COO}^-$ ），從古老的年代就扮演著重要的界面活性劑角色。親油端會深入衣物上的油污，再由親水端隨搓洗牽入水中，使油污與衣物分離達到清潔的效果。



肥皂結構示意圖(註：引自翰林雲端學院)

歷屆科展對於皂化反應的研究不少，但大部份著重於手工皂的製程與清潔去汙能力的探討，然而在台灣除了北部地區的水為軟水之外，東部及中南部使用的水皆屬於硬水，由於肥皂的化學特性，當遇到硬水中的鈣（鎂）離子時，會產生難溶於水的脂肪酸鈣（ $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$ ）沉澱物，即皂鈣，也就是俗稱的皂垢，其反應式如下：



皂垢的生成會降低手工皂的清潔能力，如果在硬水環境下使用手工皂來清潔身體，容易產生大量的皂垢，讓原本用心經營的健康生活帶來極度的困擾，而這些使用手工皂帶來的皂垢問題如何解決，卻缺乏相關的研究，因此我們將前人在科展中的重要發現，整理出與本研究相關的內容做為參考：

屆別	題目	研究焦點	與本研究的相關性
第 60 屆 全國科展	打「皂」健康人生~自製防疫抗菌手工皂	探討皂化反應的溫度、重量與 pH 的變化，以及影響皂化的因素，發現皂化過程中的油品種類、油品溫度、氫氧化鈉的量、油品比例等，都會影響成皂情形	我們參考此篇研究製作肥皂的方式及使用的油種，進一步分析油種特性的差異，將原研究中混和油種改為單一油種製作手工皂，以比較皂垢的形成與油種的關係。
第 61 屆 全國科展	有球必淨—探討液態皂球製作	製作不同比例油種混合的液態皂基，並自行發展起泡力、去油力、洗淨力的檢測工具，以比較不同皂基的性質，再將皂液以海藻酸鈉與乳酸鈣溶液包覆製作抗菌皂球。	參考並改良此篇研究測定洗淨力及去油力的作法，添加定量皂液於油水混和液中，搖晃均勻後靜置，藉此了解乳化程度的高低，作為皂液乳化力的比較。
台灣 2005 年 國際科展	油脂皂化反應的實驗設計與探討	利用油脂皂化反應的原理，分別以定性和定量的面向探討油脂的皂化反應、脂肪酸	本篇研究藉由實驗測得脂肪酸的平均分子量及油脂的皂化價，然而皂化價測定時與一

		平均分子量的求法及油脂的碘值、酸值、皂化值等問題。	般是使用氫氧化鉀而非氫氧化鈉作為與油脂反應的鹼，但測定的方法仍可作為參考。
--	--	---------------------------	---------------------------------------

本研究採用椰子油、棕櫚油及橄欖油三種油種來製作肥皂，並進行皂垢性質的探討，除了它們是手工皂最常使用的油品之外，它們所含的脂肪酸成份及性質特點差異大（如下表），具有分析的代表性。

表(一)三種油品成份一覽表(楊智傑等 2010)

組成		椰子油	棕櫚油	橄欖油
飽和脂肪酸	辛酸 8:0	7.7		
	癸酸 10:0	6.2		
	月桂酸 12:0	47.0	0.2	
	肉豆蔻酸 14:0	18.0	1.1	
	棕櫚酸 16:0	9.5	43.1	9.8
不飽和脂肪酸	硬脂酸 18:0	2.9	4.5	3.2
	棕櫚烯酸 16:1			0.8
	油酸 18:1	6.9	40.7	73.8
	亞麻油酸 18:2	0.2	9.7	11.1
	次亞麻油酸 18:3			0.4

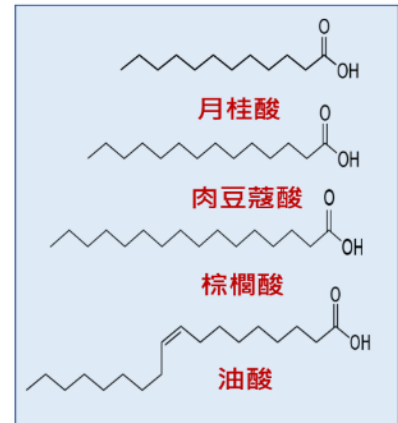
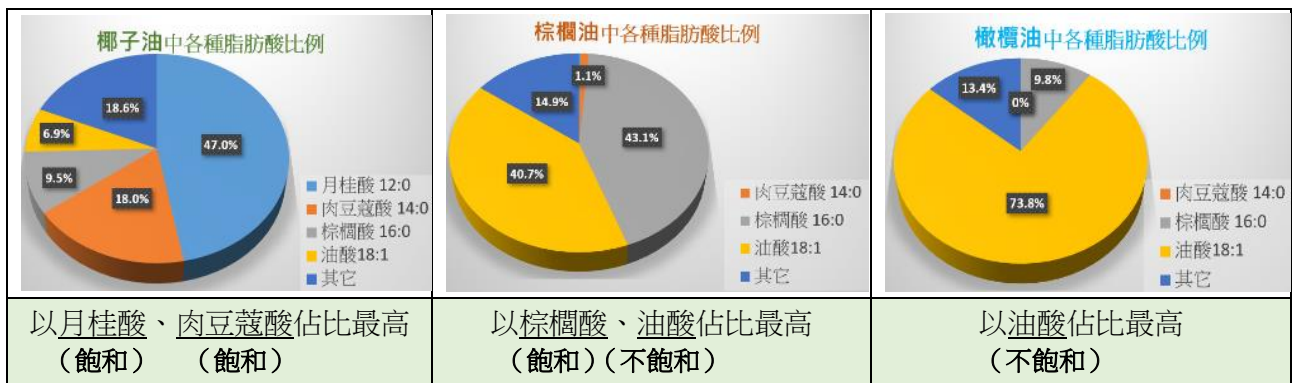
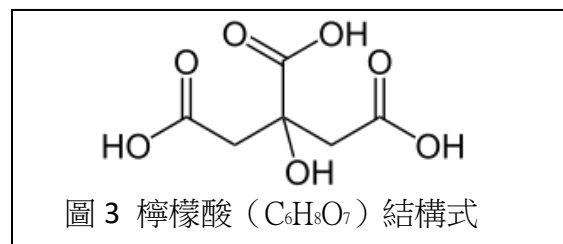


圖 1 四種主要脂肪酸結構式

圖 2 根據表(一)整理三種油脂所含主要的脂肪酸及其配比



另一方面，根據網路上清潔達人的推薦，小蘇打、醋、檸檬酸等物質具有很好的清潔效果，但都未有探究的理論基礎。當我們大量查閱文獻資料後，發現『檸檬酸』可作為配基 (ligand)，可整合 (chelation) 金屬離子形成整合物 (錯合物)，因此可以用來軟化硬水。同時，檸檬酸是一種植物果酸，常見於柑橘類水果中，屬於『天然』的有機酸；而且更是生物進行『呼吸



作用』形成 ATP 能量分子時，在克氏循環（又稱檸檬酸循環）中不斷地被合成與轉換的重要中間產物。

目前清潔劑的使用上常會探討分子結構是否能為微生物分解，但卻無法避免地使用對環境有害的方式來製造生產。目前檸檬酸的主要製程是利用黑麴黴將蔗糖或葡萄糖進行發酵來生產，其製程對環境友善。

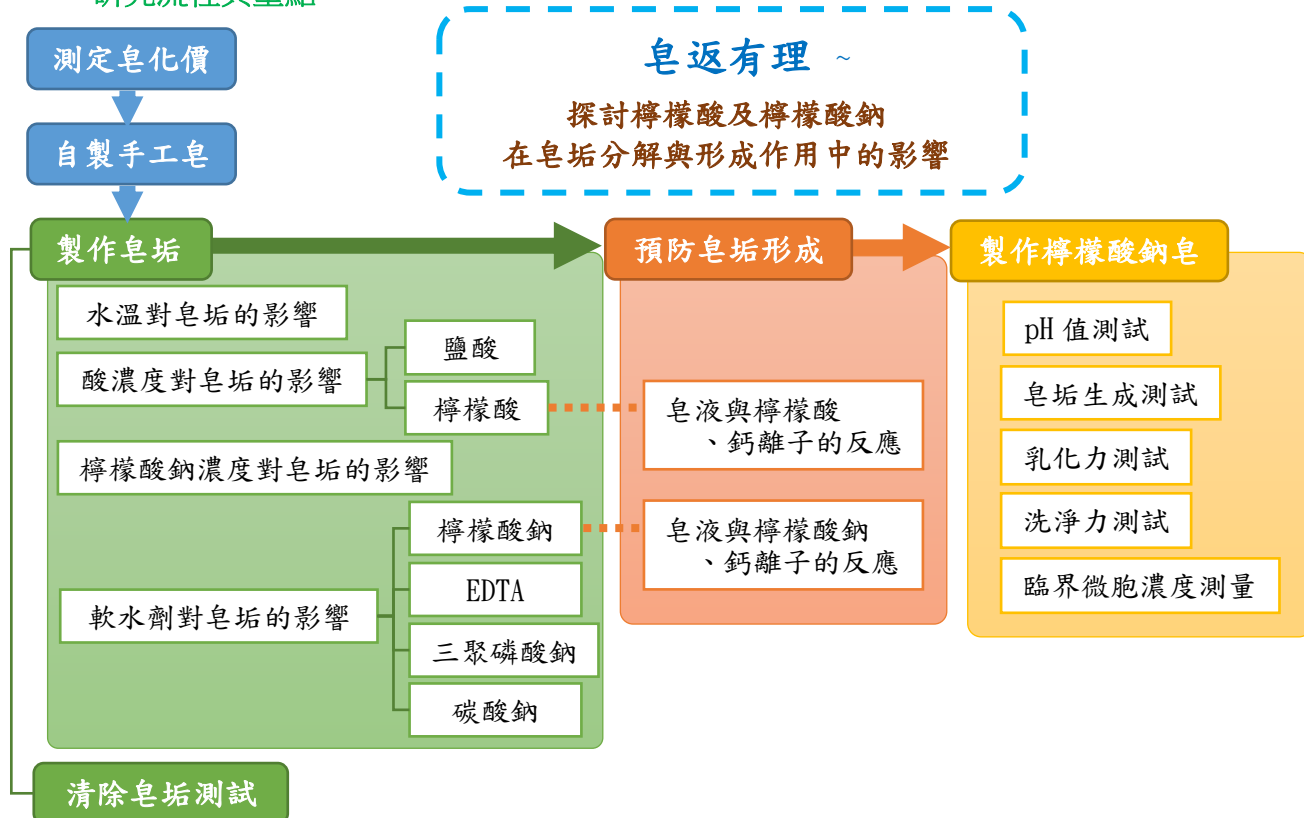
因此我們選定檸檬酸作為清除皂垢的研究材料，主要就是發現它有**螯合金屬的能力**，且**可被生物分解轉換**，製程又對環境**友善**，是值得一試的潛力材料。

貳、研究設備及器材

器材	燒杯、滴管、試管、量筒、玻棒、錐形瓶、溫度計、培養皿、滴定管、抽濾瓶、布式漏斗、安全吸球、分度吸量管、皂模、磁石攪拌加熱器、攪拌子、冷凝管、燒瓶			
	 <p>烘箱</p>	 <p>搖杯和搖杯機</p>	 <p>食物調理器 (攪拌棒)</p>	 <p>Vernier 導電度計</p>
	 <p>抽氣馬達</p>	 <p>pH 計</p>	 <p>精密電子秤</p>	 <p>Vernier 比色計</p>
藥品、耗材	去離子水、氯化鈣、氫氧化鈉、鹽酸、碳酸鈉、檸檬酸 ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)、乙二胺四乙酸二鈉 ($Na_2EDTA \cdot 2H_2O$)、檸檬酸鈉 ($Na_3C_6H_5O_7$)、酚酞指示劑、濃氨水、氯化銨、EBT 指示劑 ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$)、三聚磷酸鈉 ($Na_5P_3O_{10}$)、水晶肥皂、墨水、白色毛巾、濾紙			 <p>椰子油 橄欖油 棕櫚油</p>

參、研究過程與結果

一、研究流程與重點



二、研究過程與結果

研究一、測量油脂皂化價並製作手工皂及皂垢

➤想法：由於每罐油品因產地與製程不同所萃取的內含物成份略有差異，油脂含量及純度也不同，為使手工皂皂化更完全，決定自行測量實驗油品的皂化價，而非使用書中平均皂化價來製作肥皂。

研究一-1 測定不同油種的皂化價

➤方法：

空白滴定：

- 1、配製 0.5 M KOH 酒精溶液：取 7.5g KOH 加 95%酒精至 250mL 後，取上清液使用。
- 2、取 25 mL 0.5 M 的 KOH 酒精溶液加入錐形瓶，並滴入 5 滴酚酞。
- 3、用 0.5 M 的 HCl 進行滴定，並記錄滴定體積 (V_1)。

油脂滴定：

- 1、取 2 g 待測油種至圓底燒瓶中，加入 0.5 M 的 KOH 酒精溶液 25 mL，以磁石攪拌（ 350 ± 20 rpm）並隔水加熱回流 30 分鐘（照片 1），水溫控制在 $84 \pm 1^\circ\text{C}$ 。
- 2、加入 5 滴酚酞，以 0.5 M HCl 進行滴定，並記錄滴定體積（ V_2 ）。
- 3、KOH 皂化價的計算： $[0.5 \times (V_1 - V_2) \times 10^3 \times 56] \div 2$ 。
- 4、因為我們實驗的手工皂為鈉皂，故需換算成 NaOH 皂化價：KOH 皂化價 $\div 56 \times 40$ 。



照片 1 加熱回流裝置

➤結果與討論：

表(二) 三種油品的皂化價

滴定次數 HCl 體積(mL)	一	二	三	平均	計算 KOH 皂化價	換算 NaOH 皂化價	文獻 ^[5] 皂化價
空白滴定	23.1	20.3	20.1	21.2			
椰子油	1.4	1.1	1.5	1.3	0.2791	0.1994	0.19
棕櫚油	4.1	4.2	4.4	4.2	0.2385	0.1704	0.141
橄欖油	7.1	5.8	6.8	6.6	0.2048	0.1463	0.134

1. 實驗所測得的皂化價大小如上表，為椰子油>棕櫚油>橄欖油，與文獻趨勢符合。
2. 皂化價（Saponification value）代表皂化 1 公克脂肪或油所需要的氫氧化鉀或氫氧化鈉的克數。由於脂肪或油脂屬三酸甘油酯類，存在三個脂肪酸，故計算皂化價也可以衡量存在油脂中所有脂肪酸的鏈長或平均分子量。通常長鏈脂肪酸中有較低的皂化值，因為每單位質量的長鏈脂肪酸比短鏈脂肪酸有相對較少的脂肪酸官能團的數量。因此由實驗所得皂化價可知三種油品所含**脂肪酸平均鏈長**為：**橄欖油 > 棕櫚油 > 椰子油**。

研究一-2 利用測出的皂化價製作三種手工皂

➤方法：

- 1、以 100 g 的油乘以不同油種之 NaOH 皂化價，得知製皂所需 NaOH 的克數，並將 NaOH 溶於 2 倍的去離子水中，溫度控制在 50°C 。
- 2、取 100 g 的油，加熱至 50°C 後與 NaOH 水溶液混合，並攪拌至 trace 狀態，倒入模具，靜置 1 天後脫模（如照片 2）。



照片 2 攪拌至 trace 狀態，倒入模具靜置 1 天後脫模

➤結果與討論：

打皂過程中發現 trace 的速度以椰子油最快，棕櫚油次之，橄欖油則需比較多的時間才能達到 trace 的狀態，推測與椰子油含較多的飽和脂肪酸有關，飽和脂肪酸分子能排列成穩定的結構；而橄欖油富含不飽和脂肪酸，因為它們碳鏈上有一個以上的雙鍵，分子較無法形成穩定的結構，所以會更慢地 trace 和更慢地皂化，做出來的皂體的硬度可能也較軟。(但這不是我們本實驗的重點，只是列為觀察記錄，沒有實地測量硬度)

研究一-3 製作市售水晶肥皂及三種手工皂的皂垢

➤想法：我們想藉由了解三種手工皂所形成的皂垢性質，並試圖找出清理它的方法，所以必須先製作出皂垢，即皂鈣。又水晶皂為一般家庭常用皂，故將其納入實驗中與自製的手工皂來一起分析比較。

➤方法：

- 1、取 30 g 水晶肥皂加入 100 g 65°C 的熱水中。
- 2、配製密度為 1.074g /cm³ 之 CaCl₂ 溶液，加入水晶肥皂液中，將所得溶液以抽濾裝置過濾（如照片 3），並以去離子水反覆沖洗抽濾數次（3~4 次），直到濾液中不再出現泡泡，且以廣用試紙檢測 pH 值呈中性為止。
- 3、將濾紙及濾渣置於培養皿上，在 50 °C 下烘乾至質量不再改變。
- 4、手工皂（椰子皂、棕櫚皂、橄欖皂）的皂垢製作方式同水晶肥皂（重複步驟 1~3）。
- 5、將各種烘乾的肥皂（市售水晶皂、椰子皂、棕櫚皂、橄欖皂）皂垢磨成粉末，並轉至樣品瓶中存放（如照片 4），以進行皂垢性質的檢測。






照片 3 將混合皂液與 CaCl₂ 溶液所產生的皂垢抽氣過濾



照片 4 將皂鈣磨粉裝於收集瓶，後續實驗測試性質

➤結果與討論：

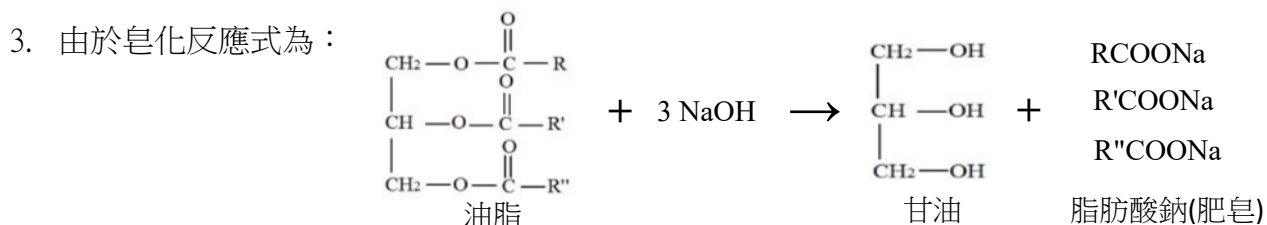
表(三) 各種皂垢外觀的描述

	水晶皂垢	椰子皂垢	棕櫚皂垢	橄欖皂垢
外觀描述 (顏色、顆粒)	黃色粉狀物 	呈白色、大小不一的片塊狀，表面光滑，觸感似微硬的蠟，以手指不容易壓碎。 	小薄碎塊，搓揉會變粉狀，顏色由白至淡黃。 	呈白色鬆散的顆粒狀，易以手指壓成顆粒細小、光滑的粉狀物(與麵粉手感相似)。 

1. 各種肥皂形成的皂垢外觀差異性大，椰子與棕櫚皂垢皆有成塊現象，橄欖皂垢則無；在

硬度上，椰子皂垢最硬，棕櫚皂垢次之，橄欖皂垢的結構最鬆散。

2. 上述現象推測是因為椰子油多由飽和脂肪酸所組成，形成的脂肪酸鈣因碳鏈的排列較整齊穩定，故結構較硬；橄欖油則主要由不飽和的脂肪酸所組成，因碳鏈的不整齊排列也造成結構上較為鬆散；棕櫚油飽和與不飽和脂肪酸各佔一半，故結構穩定性上也居中。



(1)由前面實驗所得皂化價可估算三種手工皂的「油分子量」、「平均脂肪酸分子量」、「平均脂肪酸鈣(皂鈣)分子量」，計算方式如下：

①油分子量=氫氧化鈉分子量×3÷油脂皂化價

②平均脂肪酸分子量=（油分子量-38）÷3

③平均脂肪酸鈣(皂鈣)分子量=（平均脂肪酸分子量-1）×2+40

(2)計算結果如下表，此表將做為後續實驗預估實驗反應及所需藥品劑量的參考。

	油分子量	平均脂肪酸分子量	平均脂肪酸鈣(皂鈣)分子量
椰子油	601.8054	187.9351	413.8702
棕櫚油	704.2254	222.0751	482.1502
橄欖油	820.2324	260.7441	559.4882

研究二、探討溶解皂垢的方法

➤想法：由於脂肪酸鈣易形成白色沉澱物沉積在浴室地面及牆壁，若能找到溶解它們的方式，就能較不費力的清除它，我們先嘗試不同水溫下能否溶解皂垢。

研究二-1 探討四種皂垢在不同水溫下的溶解度

➤方法：

- 將 2g 皂鈣加入 100g 去離子水中，均勻攪拌 30 分鐘。
- 將皂鈣溶液以布氏漏斗過濾，取濾紙上的殘留物（濾渣）做為皂鈣溶解率測定的樣品；取濾液做為皂鈣飽和溶液中 Ca^{2+} 測定的水樣品。
- 皂鈣溶解率測定：
 - 將過濾後的濾渣放入 50°C 烘箱中烘乾，直到其質量不再改變後秤重（W）。
 - 以【[2 公克-烘乾後的質量（W）] ÷ 2 × 100%】計算皂鈣在純水中的溶解率

(3) 此實驗重複 3 次並求平均值，結果如表 (四) 所示。

4、皂鈣飽和溶液中的 Ca^{2+} 濃度測定：

- (1) 配製 0.01M EDTA：取 0.76 g 的 $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加去離子水至 200 mL。
- (2) 配製 pH10 緩衝溶液：在抽風櫥中取 40mL 濃氨水 (15M) 加入 40mL 蒸餾水中，再加入 5.6g 氯化銨，混合均勻並用橡皮塞塞住瓶口。
- (3) 配製 EBT 指示劑：將 0.25g Eriochrome Black T 在 50g 95%乙醇中溶解，並滴加 pH10 緩衝溶液直到變成藍色。
- (4) 取 100mL 的水樣品加入 4mL 的緩衝溶液後，再加入 3 滴 EBT (此時溶液呈現酒紅色，照片 5)。
- (5) 以 0.01M EDTA 溶液滴定，記錄起始刻度 (V_0)，直到溶液呈現天藍色 (照片 5)，記錄 EDTA 的最後刻度 (V_1)。
- (6) 計算皂鈣飽和溶液中的 Ca^{2+} 濃度 (單位：mM)：

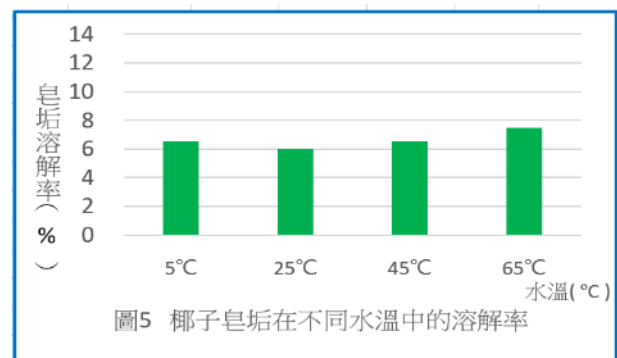
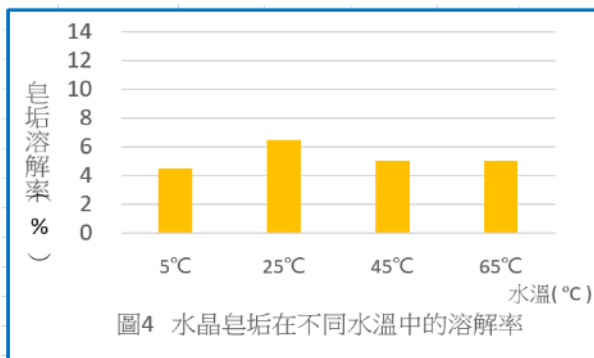


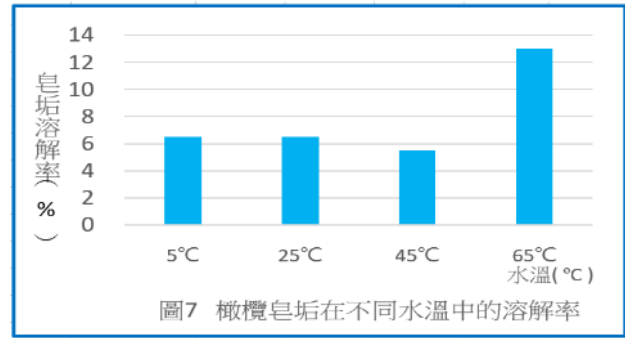
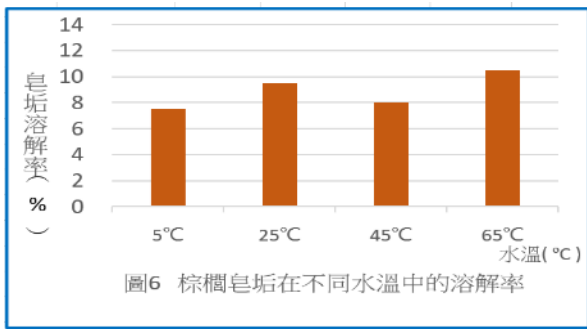
$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \times (V_1 - V_0) \div 0.1。每個水樣品均滴定三次，求取平均值。$$

►結果與討論：

表(四) 四種皂垢在不同水溫中的溶解率

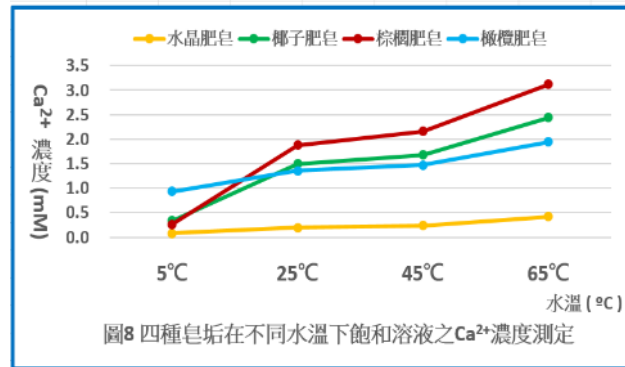
	5°C				25°C				45°C				65°C			
水晶皂垢	1	4.3%	平均	4.5%	1	6.2%	平均	6.5%	1	4.8%	平均	5%	1	4.7%	平均	5%
	2	4.6%			2	6.6%			2	5.4%			2	4.9%		
	3	4.6%			3	6.7%			3	4.8%			3	5.4%		
椰子皂垢	1	6.2%	平均	6.5%	1	5.6%	平均	6.0%	1	6.6%	平均	6.5%	1	8%	平均	7.5%
	2	6.3%			2	6.1%			2	6.7%			2	7.2%		
	3	7%			3	6.3%			3	6.2%			3	7.3%		
棕櫚皂垢	1	6.7%	平均	7.5%	1	9.0%	平均	9.5%	1	8.1%	平均	8%	1	10.8%	平均	10.5%
	2	8.3%			2	9.3%			2	9.0%			2	10.4%		
	3	7.5%			3	10.2%			3	7.0%			3	10.3%		
橄欖皂垢	1	5.9%	平均	6.5%	1	6.7%	平均	6.5%	1	4.8%	平均	5.5%	1	12.8%	平均	13.0%
	2	6.6%			2	6.7%			2	4.8%			2	13.3%		
	3	7%			3	6.1%			3	5.4%			3	12.9%		



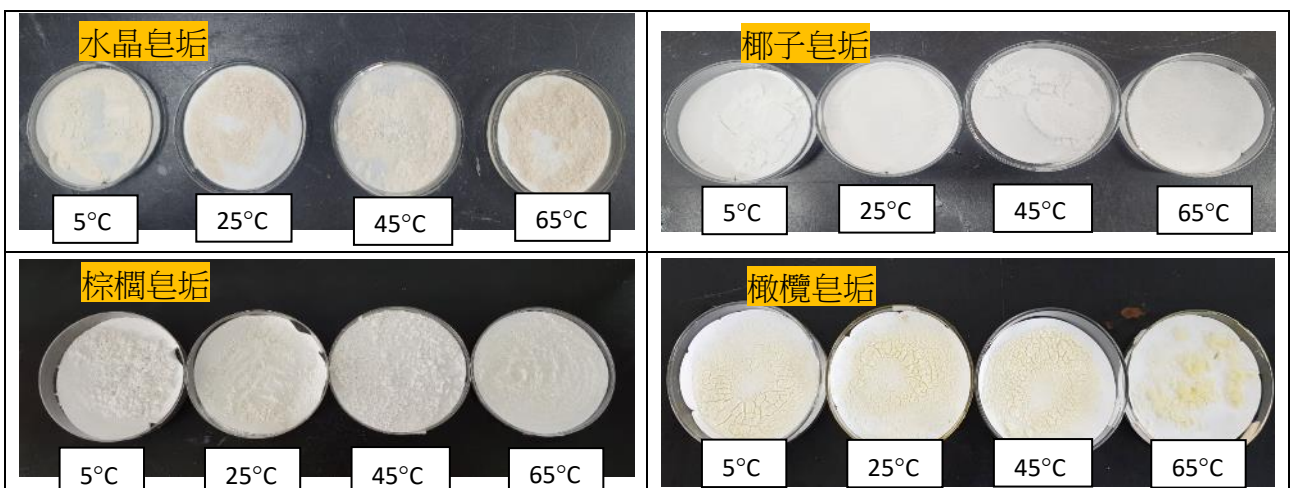


表(五) 四種皂垢在不同水溫下飽和溶液之 Ca^{2+} 濃度測定

	5°C	25°C	45°C	65°C
水晶肥皂	0.08	0.20	0.24	0.42
椰子肥皂	0.34	1.50	1.68	2.44
棕櫚肥皂	0.26	1.88	2.16	3.12
橄欖肥皂	0.93	1.36	1.47	1.95



- 各種肥皂的溶解度並沒有隨著溫度愈高，而有趨勢性的變高或變低，推測是因為每種肥皂所形成的皂垢為含不同脂肪酸鈣的混合物，故無法隨溫度產生一致性的變化。
- 三種手工皂垢的溶解率比水晶皂垢稍高，故解離出的 Ca^{2+} 也較多。
- 值得注意的是：**橄欖皂垢在 65°C 下** 相對其他水溫有較好的溶解率，推測可能是因為橄欖油主要由不飽和脂肪酸所組成，不飽和脂肪酸在高溫下呈現更不穩定狀態而易造成**游離現象**，這可能也是它雖有較好的溶解率，卻沒有檢測到相對多的鈣離子解離出來的原因。



照片 6 各種皂垢於不同水溫溶解過濾並烘乾後所得皂渣

- 從烘乾的濾渣（照片 6）來看，**橄欖皂垢在 65°C 的水溫**中攪拌溶解 30 分鐘後，部份皂渣呈現**油蠟狀**，與其他水溫下的皂渣呈現粉末狀明顯不同。
- 一般來說，不同的手工皂垢在 65°C 的水溫中似乎有比較好的溶解率，但溶解率並不高，

要直接以熱水不費力的清除皂垢，似乎不太可行。

研究二-2 初步探討三種皂垢在不同檸檬酸中的溶解情形

➤想法：由於網路上部份查詢到的資料宣稱檸檬酸有污垢清潔的效果，但多屬達人的清潔妙方，未有實際的研究原理的探討與說明，於是嘗試以檸檬酸溶解皂垢，並檢視其成效。

➤方法：

- 1、配製 5%的檸檬酸溶液：將 5g 的檸檬酸加去離子水至 100 克。
- 2、將 2g 皂鈣加入 5%的檸檬酸溶液中均勻攪拌 30 分鐘，觀察檸檬酸溶液中皂鈣的溶解情況。

➤結果與討論：

表(六) 檸檬酸對各種皂垢的影響

			
椰皂皂垢在 5%檸檬酸溶液中會形成油蠟狀的聚合體。	將左圖放大發現：油蠟狀聚合體緊緊黏在攪拌子及攪拌棒上難以脫離。	棕櫚皂垢在檸檬酸溶液中也會形成油蠟狀的聚合體，完全黏在攪拌子上無法脫離。	橄欖皂垢在檸檬酸溶液中，會有很明顯的軟油狀物質黏附在杯壁上，與其他兩者形成的蠟狀物質不同。

1. 椰子與棕櫚皂垢加入檸檬酸後，會形成油蠟狀物質黏附在器皿上，黏著力極大，無論以任何器具刮除，皆會再度黏回欲刮除的器具上，非常不容易清潔。
2. 橄欖皂垢加檸檬酸後，則形成白色軟質豬油狀物質及黃色小油滴，黃色小油滴會懸浮在溶液中；白色軟質豬油狀物質則同樣會黏附在器皿上，也非常不容易清潔，但與椰子與棕櫚皂垢在檸檬酸中所形成的蠟狀物質似乎又不太相同。

研究二-3 探討皂垢在不同濃度鹽酸下的溶解情形

➤想法：由於皂垢加了檸檬酸後，會呈現小油滴或油狀黏結成團的物質，與原本皂鈣的粉狀物明顯不同，我們想了解此現象究竟是因為酸或檸檬酸根的作用，於是以前鹽酸處理橄欖皂垢並進行以下實驗（選擇橄欖皂垢是因為其與原來皂垢的外觀形質差異性最大，較易辨識）。

➤方法：

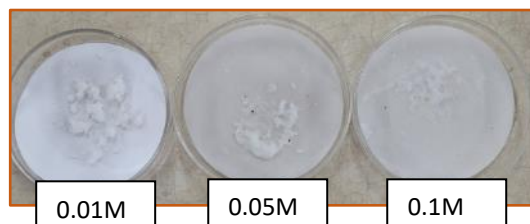
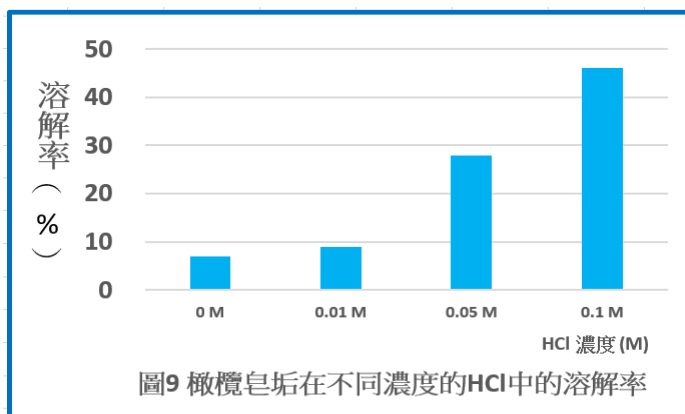
- 1、配製不同濃度的鹽酸溶液：將 1M 鹽酸溶液以去離子水分別稀釋成 0.01M、0.05M、0.1M 的 100mL 鹽酸溶液。
- 2、將 2g 橄欖皂垢分別加入不同濃度的鹽酸溶液中均勻攪拌 30 分鐘。

3、將橄欖皂垢溶液抽氣過濾，取濾紙上的殘留物做為橄欖皂垢溶解率測定的樣品。橄欖皂垢溶解率的測定與計算方法與研究二-1 相同。

➤結果與討論：

表(七) 橄欖皂垢在不同濃度的 HCl 中的溶解率

鹽酸濃度	0M	0.01 M	0.05 M	0.1 M
皂垢溶解克數 (g)	0.13	0.18	0.55	0.92
皂垢溶解率 (%)	6.5%	9.0%	27.5%	46.0%



照片 7 橄欖皂垢溶於不同濃度的 HCl 後，過濾烘乾所形成的皂渣



照片 8 橄欖皂垢溶於 HCl 後，濾液中也出現黃白色小油滴

1. 由此實驗可知：油蠟狀物質的確是因為酸所造成的現象（如照片 7），經化學式的推導及查詢資料後，認為應是生成脂肪酸，化學式如右： $(RCOO)_2Ca + 2H^+ \rightarrow 2RCOOH + Ca^{2+}$
2. 經實驗也發現，橄欖皂垢會隨著 HCl 的濃度愈高，溶解率也會大大提升。
3. 經查詢各種脂肪酸的資料後，發現濾液中的黃色小油滴（如照片 8）極有可能是油酸，此為一不飽和脂肪酸，熔點為 13~14°C，室溫下呈現液態，由於橄欖油含有極高比例（70%以上）的油酸，故橄欖皂垢加酸後，可能變成大量液態的油酸而減少了皂渣生成量。
4. 但也發現：較低濃度(0.01M)的 HCl 對橄欖皂垢的溶解效率並不高，而且觀察其烘乾後所形成的皂渣，發現橄欖皂渣只形成極少量豬油狀的脂肪酸或小油滴，大部分仍以粉末狀的脂肪酸鈣的形式存在。
5. 實驗發現高濃度的鹽酸才能將脂肪酸鈣變成脂肪酸，所以若使用酸的作用來做浴廁清潔，必須[H⁺]夠高才能有效發揮功用(pH 至少在 2 以下)，可能傷害浴室地磚及不耐強酸的器物。

研究二-4 探討皂垢在不同濃度檸檬酸下的溶解情形

➤想法：若同樣用酸來做清潔，因鹽酸酸性較強可能導致安全問題及傷害浴室地磚，若以弱酸性檸檬酸是否能更安全地達成清潔效果。

▶另因以酸做清潔可能會額外造成不溶性的脂肪酸形成並沉積，為了與之前的皂垢(皂鈣)做區別，凡是在處理皂垢過程中所形成的所有不溶物，我們另以「皂渣」稱之。

◆皂垢：脂肪酸鈣，即皂鈣。

◆皂渣：在處理皂垢過程中所形成的所有無法通過濾紙的不溶物，可能包含：脂肪酸鈣、脂肪酸…，可能隨著不同的清潔流程，所包含的物質也不同。本實驗以 5C 定量濾紙(孔徑為 $1\ \mu\text{m}$)來過濾經處理後殘留的沉澱物，並經烘乾秤重，可得到皂渣生成量。

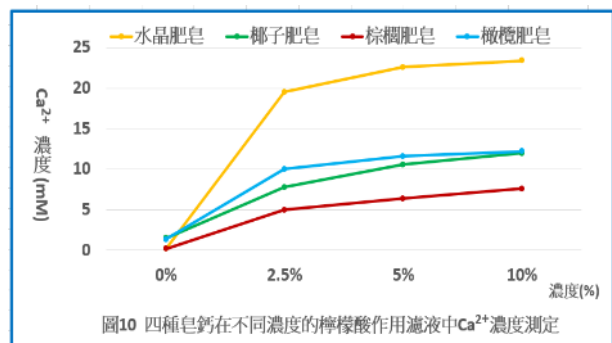
▶方法：

- 1、配製不同濃度檸檬酸溶液：分別取 0g、2.5g、5g、10g 檸檬酸加去離子水至 100 克。
- 2、將 2g 皂鈣加入不同濃度的 100g 檸檬酸溶液中均勻攪拌 30 分鐘。
- 3、將皂鈣溶液以布氏漏斗過濾，取濾紙上的殘留物做為皂渣形成率測定的樣品；取濾液做為檢測 Ca^{2+} 的水樣品。
- 4、濾液中的 Ca^{2+} 濃度測定：
 - (1) 取 5mL 濾液加去離子水至 50mL，再以 KOH 調整 pH 值至 7 後，加入 2mL 的緩衝溶液與 3 滴 EBT，此時溶液應呈現酒紅色。
 - (2) 以 0.01M EDTA 溶液填充滴定管並進行滴定，直到溶液呈現天藍色後，記錄 EDTA 的滴定體積。
 - (3) 計算濾液中的 Ca^{2+} 濃度，每個水樣品均滴定三次，取平均值。
- 5、「皂渣形成率」的測定與計算：
 - (1) 將過濾後的皂渣放入 50°C 烘箱中烘乾，直到其質量不再改變後秤重 (W)。
 - (2) 皂渣形成率 = $\text{【烘乾後的質量 (W)} \div 2 \times 100\% \text{】}$ ，即可計算皂渣在不同濃度檸檬酸溶液中的形成率，實驗重複 3 次並求平均值，結果如表 (九) 所示。

▶結果與討論：

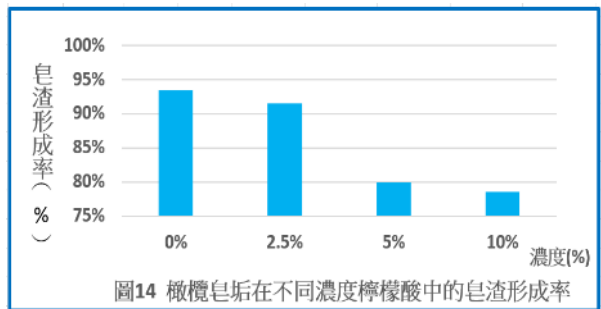
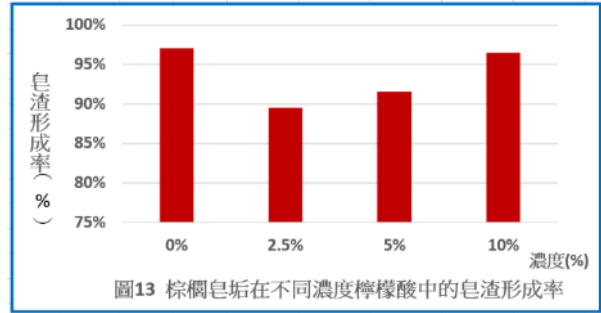
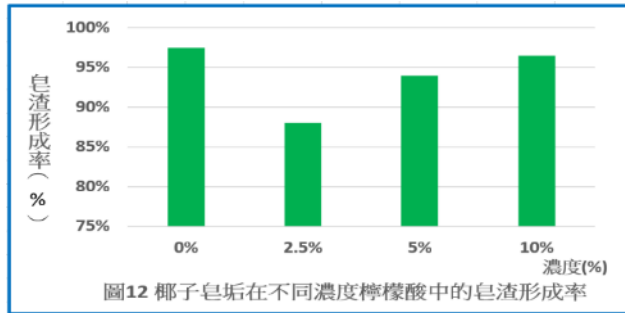
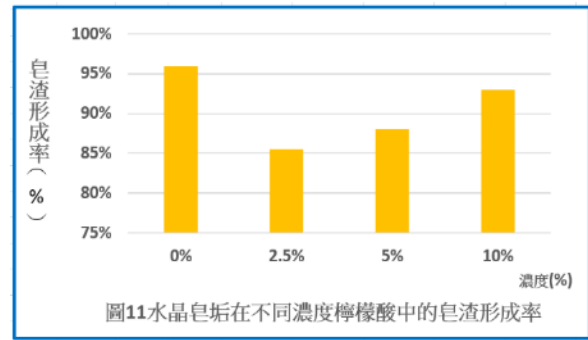
表(八) 四種皂鈣在不同濃度檸檬酸作用下 Ca^{2+} 濃度測定

檸檬酸 濃度 濾液的 鈣離子 濃度(mM)	0%	2.5%	5%	10%
水晶肥皂	0.2	19.5	22.6	23.4
椰子肥皂	1.5	7.8	10.6	12.0
棕櫚肥皂	0.2	5.0	6.4	7.6
橄欖肥皂	1.36	10.0	11.6	12.2

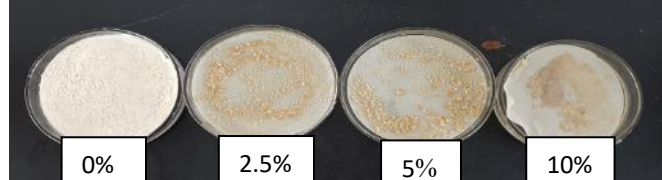
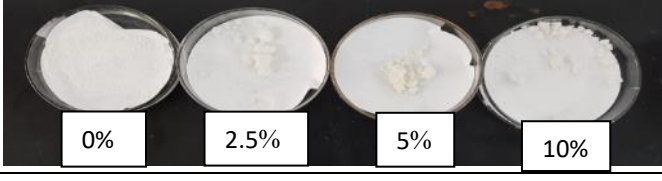
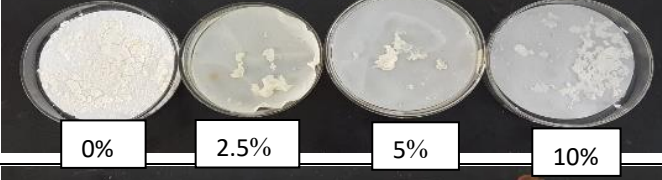
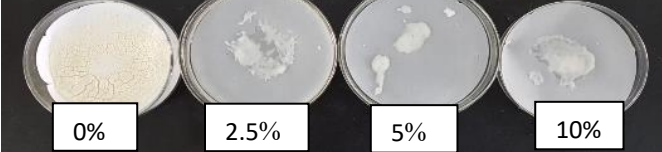


表(九) 四種皂垢在不同濃度檸檬酸中的皂渣形成率

不同皂的 皂渣形成率	檸檬酸濃度 0%	2.5%	5%	10%
水晶肥皂	96.0%	85.5%	88.0%	93.0%
椰子肥皂	97.5%	88.0%	94.0%	96.5%
棕櫚肥皂	97.0%	89.5%	91.5%	96.5%
橄欖肥皂	93.5%	91.5%	80.0%	78.5%



- 實驗發現：在添加檸檬酸後，鈣離子濃度明顯上升，由此可知，在酸的作用下的確能促進脂肪酸鈣發生解離反應；且隨著檸檬酸濃度的增加，發現鈣離子的濃度也些微上升。
- 水晶、椰子及棕櫚皂鈣加了檸檬酸後，皂渣形成的總量降低，且以 2.5%的檸檬酸溶解效果最好，約有 10%左右的減少率，推測可能是因為各種不溶性的脂肪酸鈣在酸的作用下，形成少許可溶的脂肪酸(如短鏈狀的脂肪酸)或液態脂肪酸(如不飽和脂肪酸)而減少固形皂渣量。
- 橄欖皂垢隨著檸檬酸濃度增加，皂渣的形成率則持續減少，在 5%及 10%的檸檬酸作用下，比其他皂垢形成更少的皂渣，推測可能是因其含 85%以上的不飽和脂肪酸，在酸逐漸提高濃度的作用下形成更多液態脂肪酸，使得橄欖皂垢有較好的溶解率。在抽濾過程中也發現濾液中有較多的黃色小油滴(油酸，其中一種不飽和脂肪酸)出現。
- 隨著檸檬酸濃度增加出現各種不同脂肪酸的外觀形質，如(照片 9)。由棕櫚皂垢及橄欖皂垢加酸後都形成軟質豬油，經查詢資料及比對兩種油品所含的共同脂肪酸，推測此應為棕櫚酸(又稱為軟脂酸)。
- 總的來說，使用檸檬酸溶解皂垢，有一定的效果。然而，與用鹽酸清潔一樣，都易產生油蠟狀的脂肪酸皂渣，用酸做溶解是否是一種好的清潔方式，則有待進一步評估衡量。

肥皂外觀 描述	加檸檬酸後，過濾烘乾後的皂渣
水晶皂垢加檸檬酸過濾烘乾後產生油狀不溶的結塊物質，濾紙也因吸收油性物質而呈現蠟紙的外觀，且皂渣固形物較少。	
椰子皂垢加檸檬酸過濾烘乾後，呈現硬質的蠟狀與粉狀混合體結塊顆粒。	
棕櫚皂垢加檸檬酸過濾烘乾後，形成白色蠟質及軟質豬油的混合體。	
橄欖皂垢加檸檬酸過濾烘乾後，呈現軟質豬油狀的不溶物，經查詢資料，由外觀判定極有可能為棕櫚酸。	

照片 9 不同濃度檸檬酸處理後各種手工皂渣烘乾後的外觀

研究二-5 探討皂垢在不同濃度檸檬酸鈉下的溶解情形

➤想法：由於酸在溶解皂垢時會將脂肪酸鈣作用成油蠟狀的脂肪酸，造成清潔更加不易；我們查詢文獻資料[6]顯示：檸檬酸鈉具有螯合金屬離子的能力，因為能與鈣離子螯合，故可作為體外的抗凝血劑(凝血的機制中需要 Ca^{2+} 引發一系列的反應)。本實驗我們將檸檬酸鈉加入皂垢中來檢測其溶解情形，並與研究二-4 檸檬酸的溶垢成效做比較。

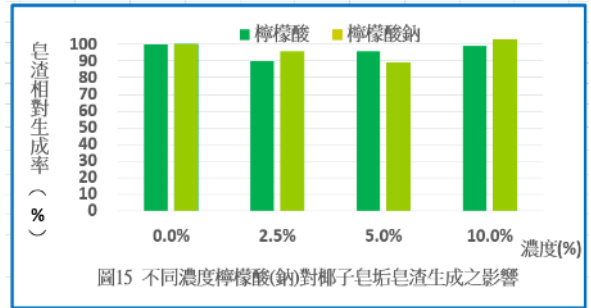
➤方法：

- 1、 配製不同濃度檸檬酸鈉溶液：分別取 0g、2.5g、5g、10g 的檸檬酸鈉加去離子水至 100g
- 2、 將 2g 皂鈣分別加入步驟 1 的溶液中，均勻攪拌 30 分鐘。
- 3、 將皂鈣溶液以布氏漏斗過濾，取濾紙上的殘留物做為皂渣形成率測定的樣品；取濾液做為 Ca^{2+} 測定的水樣品。
- 4、 「皂渣形成率」及「濾液中的 Ca^{2+} 濃度」測定：分別與研究二-4 及研究二-1 相同。
- 5、 皂渣相對形成率 = 【各濃度檸檬酸鈉的皂渣形成率】 ÷ 【0%檸檬酸鈉的皂渣形成率】 × 100% ，結果如表(十~十二)所示。

➤結果與討論：

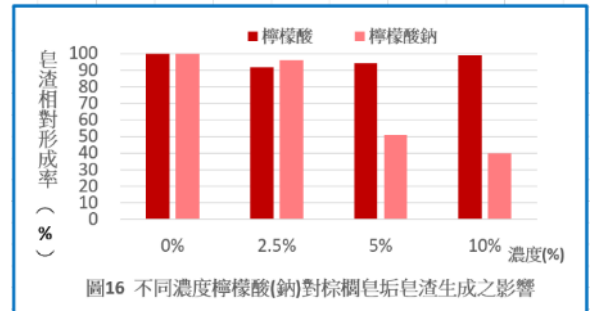
表(十) 椰子皂垢在不同濃度檸檬酸與檸檬酸鈉中皂渣形成之比較

濃度 \ 皂渣相對形成率	0%	2.5%	5%	10%
檸檬酸	100.0%	90.3%	96.4%	99.0%
檸檬酸鈉	100.0%	95.5%	89.3%	102.8%



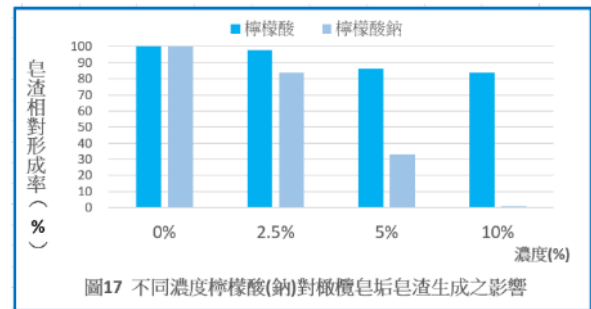
表(十一) 棕櫚皂垢在不同濃度檸檬酸與檸檬酸鈉中皂渣形成之比較

濃度 \ 皂渣相對形成率	0%	2.5%	5%	10%
檸檬酸	100.0%	92.3%	94.3%	99.5%
檸檬酸鈉	100.0%	96.3%	50.8%	40.3%



表(十二) 橄欖皂垢在不同濃度檸檬酸與檸檬酸鈉中皂渣形成之比較

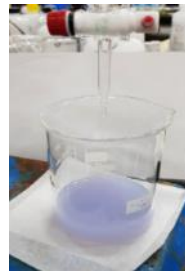
濃度 \ 皂渣相對形成率	0%	2.5%	5%	10%
檸檬酸	100.0%	97.9%	85.6%	84.0%
檸檬酸鈉	100.0%	84.5%	32.6%	0.5%



表(十三) 三種皂垢在不同濃度檸檬酸與檸檬酸鈉中鈣離子解離濃度之比較

濾液的鈣離子濃度(mM)		檸檬酸濃度			
		0%	2.5%	5%	10%
椰子皂垢	檸檬酸	1.5	7.8	10.6	12
	檸檬酸鈉	—	—	—	—
棕櫚皂垢	檸檬酸	0.2	5	6.4	7.6
	檸檬酸鈉	—	—	—	—
橄欖皂垢	檸檬酸	1.4	10.0	11.6	12.2
	檸檬酸鈉	—	—	—	—

*「—」代表無法檢測出 Ca^{2+}

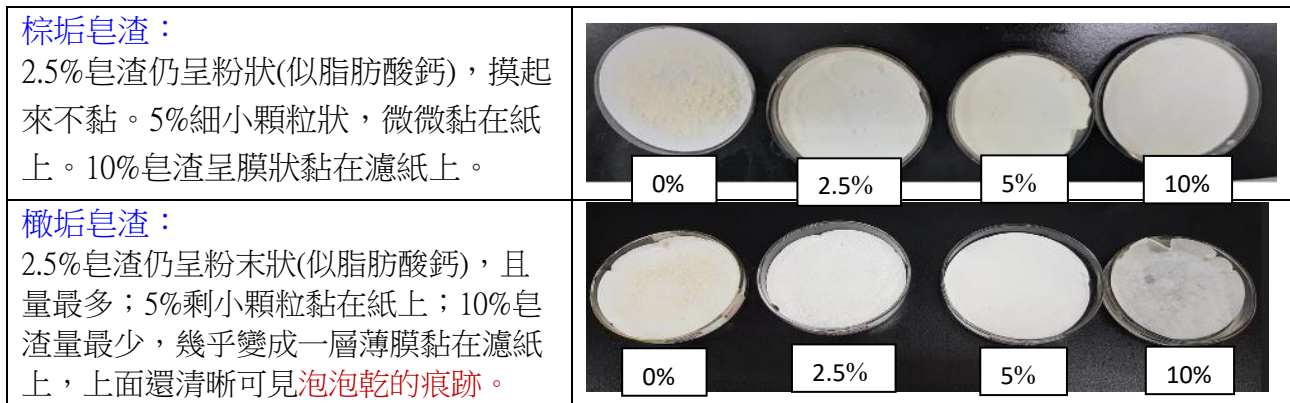


照片 10 加入 EBT 後，但尚未滴定即呈天藍色。



照片 11 抽濾時，濾液中出現許多泡泡

皂渣外觀描述	烘乾後的皂渣
<p>椰垢皂渣：</p> <p>2.5%皂渣仍呈粉末狀(似脂肪酸鈣)，且量最多；5%剩小顆粒並黏在紙上；10%皂渣量最少，幾乎變成一層膜黏在紙上，推測為檸檬酸鈣。</p> <p>《註：與將檸檬酸鈣溶液過濾、烘乾後的外觀相似。》</p>	



照片 12 三種手工皂皂垢經不同濃度檸檬酸鈉處理後，其皂渣烘乾後外觀

- 皂垢加入檸檬酸鈉之後，濾渣中並沒有形成加酸時油蠟狀的脂肪酸分子（如照片 12），而且在抽濾過程中，還可以觀察到濾液形成許多泡沫（如照片 11）。
- 以上現象推測是脂肪酸鈣解離出的鈣離子與檸檬酸根形成微溶性的檸檬酸鈣，脂肪酸鈣為維持飽和溶液的溶解平衡(溶度積 K_{sp} 為常數)，故平衡向右釋出更多的脂肪酸根，脂肪酸鈉鹽即為皂液成份，此應為在抽濾過程中出現許多泡沫的原因。化學反應式如右：

$$3 (\text{RCOO})_2\text{Ca} + 2 \text{Na}_3\text{Cit} \rightleftharpoons 6 \text{RCOO}^- + 3 \text{Ca}^{2+} + 6 \text{Na}^+ + 2 \text{Cit}^{3-}$$
- 從圖 15~17 來看，棕櫚及橄欖皂渣的形成率皆隨檸檬酸根的濃度增加而降低許多，尤其是橄欖皂垢，最後幾乎都溶掉了；然而椰子皂渣卻沒有明顯降低的趨勢，推測是因為椰子油包含更易起泡的中長鏈脂肪酸月桂酸及肉荳蔻(根據文獻資料[7]，這也是椰子油常被拿來當成起泡劑原料的原因)，因實驗是使用濾徑 $1 \mu\text{m}$ 的 5C 定量濾紙，故在抽濾過程中泡泡似乎都卡在濾紙上，也因此造成濾渣形成率提高的原因，抽濾時也觀察到因阻力變大，使得抽濾困難許多。
- 我們將皂鈣在檸檬酸鈉中作用後的濾液以 EDTA 滴定檢測鈣離子的濃度，但 EBT 指示劑一滴上去，濾液即呈藍色（如照片 10），並沒有呈現抓到鈣離子時的酒紅色，表示鈣離子濃度很低致使無法檢測到，由此可間接證明檸檬酸根確實發揮了抓取鈣離子的能力，並藉由與鈣離子反應，而促使脂肪酸鈣(皂垢)大量往脂肪酸根方向解離，因而促進皂垢的溶解反應。

研究二-6 探討不同軟水劑對溶解皂垢的影響

►想法：在文獻資料中，我們也查到檸檬酸鈉、 Na_2CO_3 、EDTA、三聚磷酸鈉在紡織印染工業中可當軟水劑，來去除硬水中 Ca^{2+} 對染製流程所造成的不良作用，本實驗想了解能與 Ca^{2+} 結


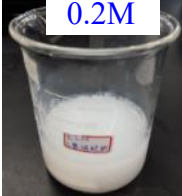
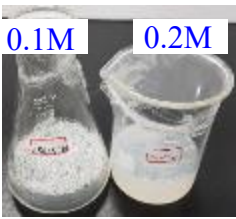
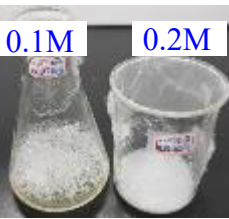


合的軟水劑是否也都具有溶解皂垢的作用？

➤方法：

- 1、配製 0.1M、0.2M 的檸檬酸鈉、EDTA 二鈉鹽、三聚磷酸鈉及 Na_2CO_3 ，並以 NaOH 將 EDTA 及三聚磷酸鈉的 pH 調至 10~11。
- 2、將 2g 橄欖皂垢分別加入步驟 1 的溶液中，均勻攪拌 30 分鐘，觀察其外觀上的變化
- 3、將步驟 2 的溶液以布氏漏斗過濾，觀察濾紙上的殘留物與濾液，並檢測濾液 pH 值及其對油脂乳化力。

➤結果與討論：

表(十四) 橄欖皂垢在不同濃度軟水劑中的作用情形

	檸檬酸鈉 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	EDTA 二鈉鹽 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	三聚磷酸鈉 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	碳酸鈉 Na_2CO_3
橄欖皂垢與軟水劑作用 30 分鐘後	 白色帶有泡沫液體	 形成透明膠體	 形成乳白色膠體	 有明顯的沉澱物
濾渣	少許粉狀物，推測可能包含皂鈣及檸檬酸鈣	沒有粉狀皂鈣	沒有粉狀皂鈣	許多粉狀物，推測可能包含皂鈣及碳酸鈣
濾液	 搖晃後可 形成持久性的泡泡	 搖晃後可 形成持久性的泡泡	 搖晃後可 形成持久性的泡泡	 皆呈澄清狀，搖晃後無泡泡
0.2M 軟水劑與皂垢反應前、後 pH 值變化	8.51→8.99			10.72→10.75
濾液乳化油脂情形 (對照組為軟水劑原液)	 對照 0.1M 0.2M	 對照 0.1M 0.2M	 對照 0.1M 0.2M	 對照 0.1M 0.2M

1. 實驗結果發現：只有檸檬酸鈉、EDTA 二鈉鹽及三聚磷酸鈉才能將粉狀皂垢溶解，並形成如皂液般的膠體溶液，濾液經搖晃後可形成持久性泡泡；碳酸鈉則無此反應，且其與皂垢反應後，形成更多的粉狀濾渣。因此**並不是能與 Ca^{2+} 結合的軟水劑皆能將皂垢溶解**，碳酸鈉就不能。
2. 將三聚磷酸鈉作用後烘乾的濾渣再重新溶於水中，又是形成許多泡泡（如照片 13）。
3. 檸檬酸鈉、EDTA 二鈉鹽及三聚磷酸鈉溶液原本對油脂並沒有乳化能力，但與皂垢作用後的濾液即具有將油脂乳化的界劑性質。綜合以上，可間接證明三者可將脂肪酸鈣（皂垢）溶解並逆返回脂肪酸根（皂液）。
4. 實驗發現碳酸鈉原本就能與油脂產生反應，推測應是其鹼性性質（ $\text{pH}=10.7$ ）與油脂發生皂化作用所導致。



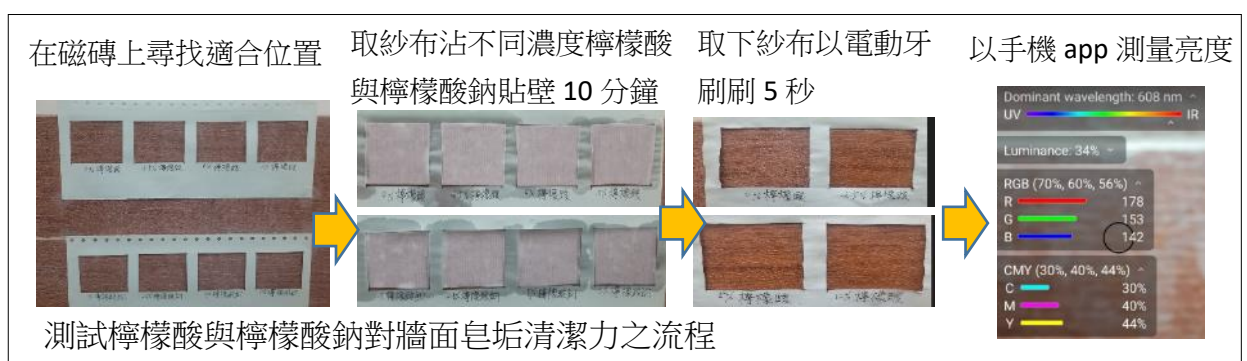
照片 13 濾渣再溶於水，仍可形成許多泡泡。

研究二-7 探討附著於不同材質上的皂垢之清除情形

►想法：家中因長期使用手工皂，故浴室牆面及塑膠椅上積滿了許多白白的皂垢，由前面實驗了解檸檬酸及檸檬酸鈉對皂垢的溶解的成效後，趁此機會，也想探討檸檬酸及其鈉鹽對附著型皂垢的清潔是否也有效用？故設計此實驗。

►方法：

- 1、配製不同濃度的檸檬酸與檸檬酸鈉溶液：分別取 0g、2.5g、5g、10g 的檸檬酸與檸檬酸鈉加去離子水至 100 克。
- 2、以 2cmX2cm 紗布滴 5 毫升不同濃度的檸檬酸與檸檬酸鈉溶液並貼於牆壁與塑膠椅面。
- 3、10 分鐘後取下紗布並以電動牙刷刷 5 秒後，以手機 color picker APP 讀取亮度(流明值)。因皂垢呈現白色，所以亮度值愈高代表清潔力愈差。其清潔步驟如下：

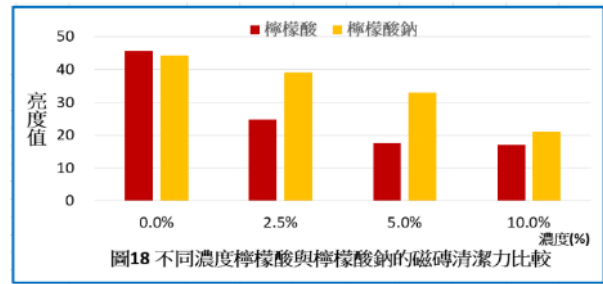


➤結果與討論：

表(十五) 不同濃度檸檬酸與檸檬酸鈉對磁磚的清潔力比較

清潔後 亮度值	檸檬酸 濃度	0%	2.5%	5%	10%
檸檬酸		45.7	24.7	17.7	17.0
檸檬酸鈉		44.3	39	33	21

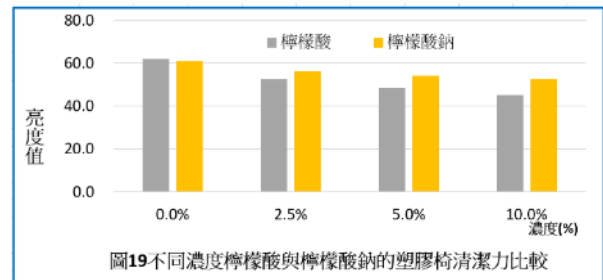
★亮度值愈高代表清潔力愈差



表(十六) 不同濃度檸檬酸與檸檬酸鈉對塑膠椅的清潔力比

清潔後 亮度值	檸檬酸 濃度	0%	2.5%	5%	10%
檸檬酸		62.0	52.3	48.3	45.0
檸檬酸鈉		61.0	56.3	54.3	52.3

★亮度值愈高代表清潔力愈差



1. 實驗發現：隨著檸檬酸的濃度提高，磁磚與塑膠椅亮度也跟著降低，代表附著的皂垢減少，也就表示檸檬酸能有效地清潔磁磚牆壁及塑膠椅上的皂垢。
2. 實驗也發現檸檬酸鈉的濃度提高，也能去除皂垢，但效果並沒有檸檬酸好。
3. 相較於塑膠椅而言，檸檬酸與檸檬酸鈉對磁磚上的皂垢呈現更好的清潔效果。推測皂垢對不同材質的器物附著力可能不同。
4. 實驗後塑膠椅上的檸檬酸紗布可發現黃色油狀的污漬推測是脂肪酸，與上述研究二-4 中酸性溶液可溶解皂垢但易產生脂肪酸的結果相同。
5. 實驗後塑膠椅上的檸檬酸鈉紗布並沒有發現黃色油狀污漬，因此檸檬酸鈉去除皂垢的原理與檸檬酸的確不同。

研究三 探討如何減少皂垢的生成

➤想法：研究二主要在探討當皂垢形成後，如何清除皂垢；接下來我們想了解有沒有辦法能在皂垢形成之前先阻止它的形成呢？於是進行了研究三的探討。

研究三-1 探討皂液添加檸檬酸後與鈣離子生成皂垢(渣)的反應

➤想法：檸檬酸在清除皂垢上有一定的效力，我們想知道在皂液形成皂垢的過程中，它是否也能發揮作用性。

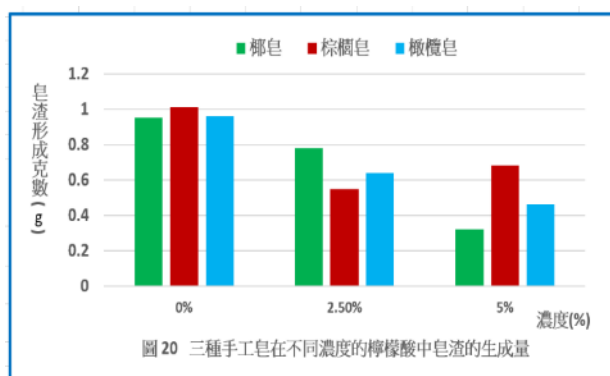
➤方法：

1. 配製 10%肥皂溶液：將 1g 肥皂溶於 9g 的去離子水中。
2. 配製 0%、2.5%及 5%的檸檬酸溶液：分別取 0g、0.25g 及 0.5g 檸檬酸加去離子水至 10g。
3. 配製 10%CaCl₂溶液：將 1g CaCl₂溶於 9g 的去離子水中。
4. 將步驟 2 中不同濃度的檸檬酸溶液分別加入肥皂溶液中，攪拌並觀察其變化。
5. 再將 CaCl₂溶液加至步驟 4 的三個不同溶液中，攪拌並觀察其變化。
6. 抽濾步驟 5 溶液，將濾渣於 50°C 烘箱中烘乾至質量不再改變後，分別稱重，即為「皂渣形成克數」，此實驗重複三次，求取平均值。

➤結果與討論：

表(十七) 三種手工皂在不同濃度的檸檬酸作用下皂渣的生成量

不同皂的 皂渣形成克數(g)	檸檬酸 濃度	0%	2.5%	5%
椰子肥皂		0.95	0.78	0.32
棕櫚肥皂		1.01	0.55	0.68
橄欖肥皂		0.96	0.64	0.46



1. 由外觀來看，皂液添加檸檬酸後，即生成油蠟狀的脂肪酸；再加入 CaCl₂溶液後，即無法再生成粉狀的脂肪酸鈣。
2. 由於椰子油中包含了可溶性的短鏈脂肪酸，可能因此導致椰子皂液加入濃度較高的檸檬酸後的皂渣生成率較低；而橄欖皂則因包含大量液態不飽和脂肪酸，故生成的皂渣也較少。
(在濾液中發現黃色小油滴，此現象在前面實驗也有觀察到)
3. 此實驗雖說明皂液加入檸檬酸後可減少皂垢(或總皂渣)生成量，但也因將肥皂的親水端阻斷，而讓肥皂的清潔力降低，加檸檬酸可能並不是一個好的事前預防皂垢生成的方式。

研究三-2 探討皂液添加檸檬酸鈉後與鈣離子生成皂垢(渣)的反應

➤想法：前面的實驗發現檸檬酸鈉可藉由與鈣的結合來促使皂垢溶解。我們想進一步了解檸檬酸鈉是否能預先與鈣離子結合而降低皂垢的生成呢？

➤方法：

- 1、配製 10%肥皂溶液及 10%CaCl₂溶液，方法同研究三-1。
- 2、配製 5%檸檬酸鈉溶液：將 0.5g 檸檬酸鈉加去離子水至 10g。
- 3、將步驟 2 的溶液先加入肥皂溶液中，攪拌並觀察其變化，結果如照片 14。

4、再將 CaCl_2 溶液加至步驟 3 的溶液中，攪拌並觀察其變化，結果如照片 15。

5、抽濾步驟 4 的溶液，並將濾渣於 50°C 烘箱中烘乾至質量不再改變後，分別秤重，即為「皂渣形成克數」，此實驗重複三次，求取平均值。

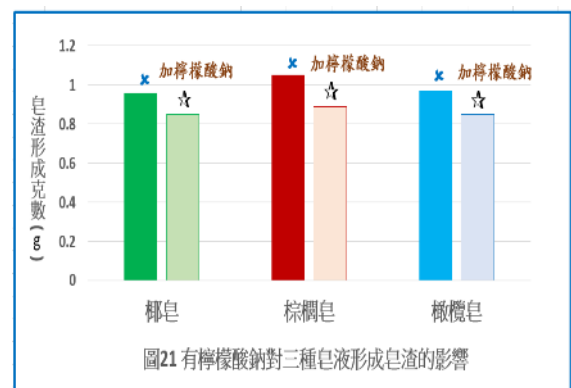
➤結果與討論：

表(十八) 檸檬酸鈉對三種皂液形成皂渣的影響

有無添加 檸檬酸鈉 皂渣 形成克數(g)	皂液+ CaCl_2	皂液+5%檸檬酸鈉+ CaCl_2
椰皂	0.96	0.85
棕櫚皂	1.05	0.89
橄欖皂	0.97	0.85



1. 步驟 4 中發現當檸檬酸鈉的溶液加入肥皂溶液後，會產生大量的白色絲狀物或透明膠體，有肥皂的觸感及起泡力，推測中和後的檸檬酸鈉溶液為弱鹼性溶液，當與高濃度的皂液混合後，可能與皂液中尚未完成皂化反應的脂肪酸或油脂再次進行皂化反應，生成更多的脂肪酸鈉。



2. 實驗結果發現：將皂液加入檸檬酸鈉後再與氯化鈣作用，的確能減少皂垢的形成量。

研究四 設法製作低皂垢手工皂

研究四-1 探討檸檬酸鈉皂是否能減少皂垢的形成

➤想法：承接上面的實驗結果，有沒有可能在製作肥皂時，直接添加檸檬酸鈉來阻止肥皂在使用時皂垢的產生與累積呢？因皂體要實際運用於日常清潔，故一併檢測成皂的 pH 值。

➤方法：

1、檸檬酸鈉皂的製作：

(1)以 100 g 的油乘以不同油種之 NaOH 皂化價，得知製皂所需 NaOH 的克數，並將此克數的 NaOH 溶於 2 倍的去離子水中，此溶液共需製備 4 組。

(2)分別將 0g、2 g、10 g 及 20 g 的檸檬酸鈉加入步驟(1)的 4 組溶液中，溫度控制在 50°C 。

(3)取 100 g 的油，加熱至 50°C 。

(4)將步驟(2)的水溶液與步驟(3)的油脂混合，並攪拌至 trace 狀態，倒入模具。

(5)靜置 1 天後脫模並晾皂 30 天後，進行 pH 值檢測及皂垢生成量的實驗。

2、檸檬酸鈉皂的 pH 值檢測：

(1)將不同濃度的檸檬酸鈉手工皂分別配置成 2%的皂液 50 克。

(2)分別測量各皂液的 pH 值。

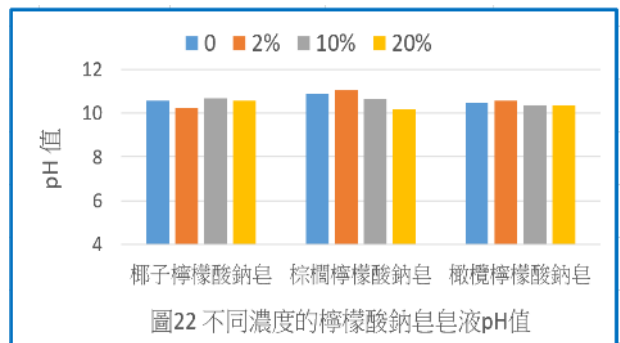
3、皂垢生成量的實驗：將 5%CaCl₂ 溶液加入 10%的肥皂溶液中，攪拌均勻後，進行抽濾，並將濾渣於 50°C 烘箱中烘乾至質量不再改變後，秤重。

4、「皂渣形成克數」與「皂渣相對生成率」的測定與計算：與研究二-5 相同

➤結果與討論：

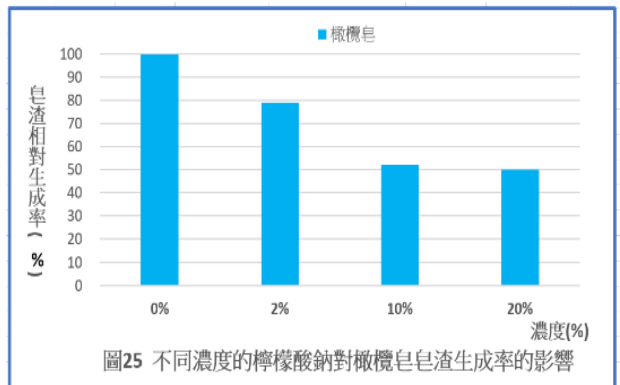
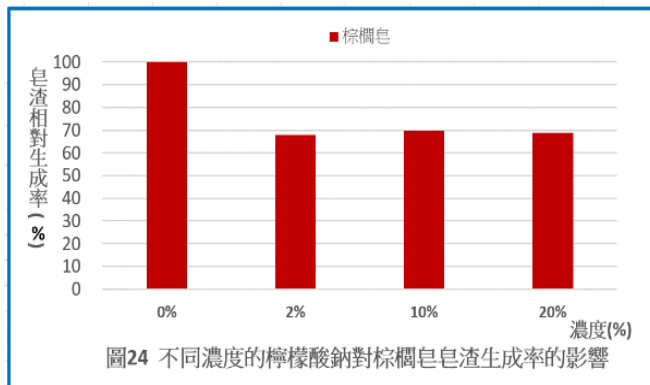
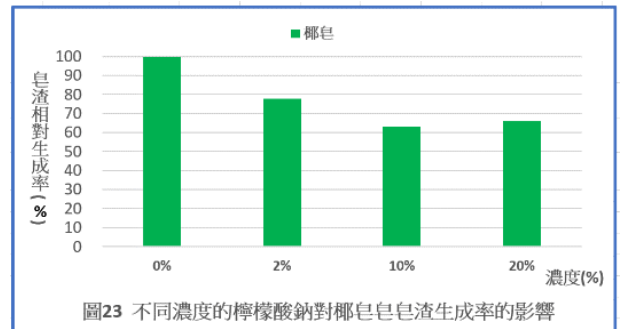
表(十九) 不同濃度的檸檬酸鈉皂液 pH 值檢測

檸檬酸濃度 pH值	0%	2.5%	5%	10%
椰子檸檬酸鈉皂	10.55	10.23	10.68	10.55
棕櫚檸檬酸鈉皂	10.87	11.04	10.65	10.18
橄欖檸檬酸鈉皂	10.47	10.55	10.37	10.38



表(二十) 不同濃度的檸檬酸鈉添加皂皂渣生成克數比較

不同含量的 檸檬酸鈉 三種皂渣 形成克數(g)	一般自製 手工皂 (不添加檸 檬酸鈉)	油重2% 檸檬酸鈉皂	油重10% 檸檬酸鈉皂	油重20% 檸檬酸鈉皂
椰皂	0.95	0.74	0.6	0.63
棕櫚皂	1.01	0.69	0.71	0.7
橄欖皂	0.96	0.76	0.5	0.48



1. 添加各種不同濃度的檸檬酸鈉來製皂，對於皂體的 pH 值似乎沒有明顯的影響。
2. 不同油種所製成的檸檬酸鈉皂皆有至少 20% 的阻止皂垢生成的效果，而且 2%油重的檸檬酸鈉濃度即有明顯的成效。

研究四-2 探討檸檬酸鈉皂是否保有油脂乳化力

➤想法：既然我們成功做出可以減少皂垢的檸檬酸鈉皂，我們想知道它除了能減少皂垢外，是否依然保有對油脂的乳化能力，來完成清潔工作並能加以推廣使用呢？

➤方法：

1、配製 10% 的各種皂液各 3 mL，分別與 3 mL 的橄欖油一起加入試管中。

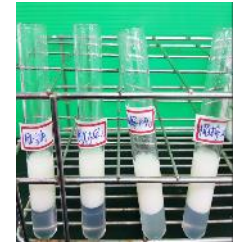
2、將試管以自製保麗龍固定架固定於手搖杯中（照片 16），以搖杯器搖盪 5 秒後取出，靜置 4hr 及 24hr 後，測量試管中均質的乳化層高度（如照片 17）。

3、計算：「油脂乳化百分比」= 乳化高度 ÷ 全部高度 × 100%。

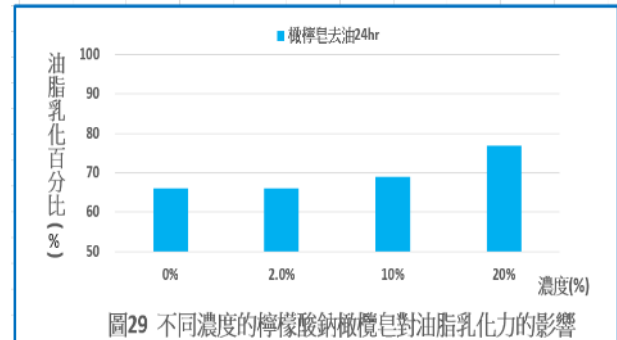
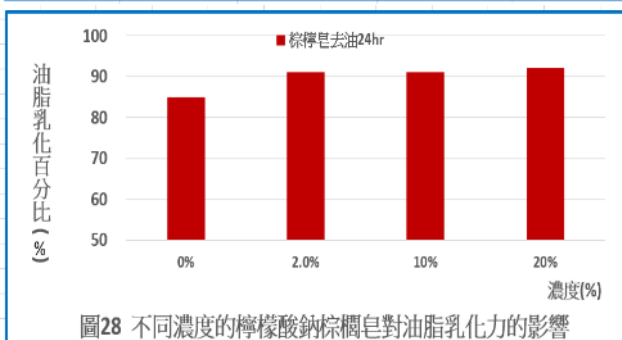
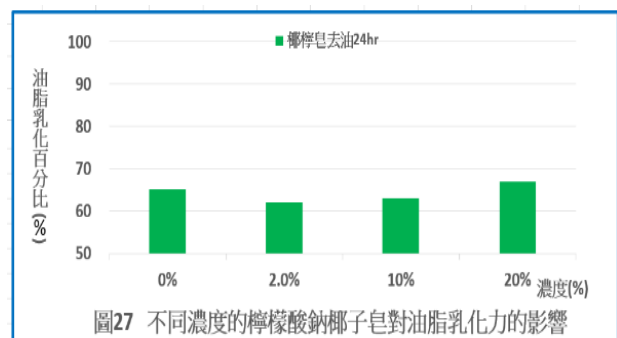
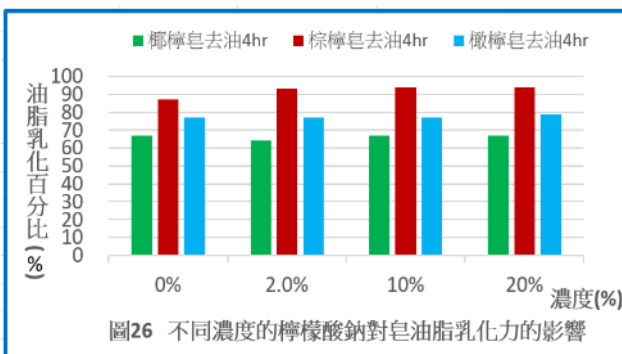
➤結果與討論：



照片 16 將試管固定於手搖杯中搖盪



照片 17 測量乳化高度佔全部高度的百分比



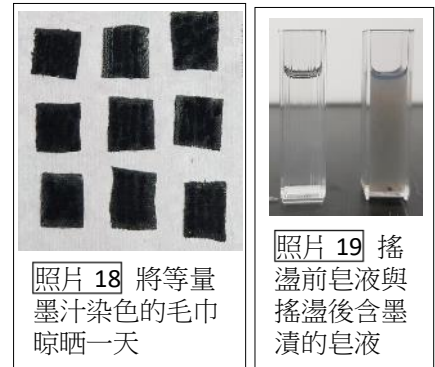
1. 油脂經皂液乳化 4hr 及 24hr，乳化的結果差異性不大，表示微胞形成的結構穩定。
2. 由實驗結果可知：三種手工皂皆因添加檸檬酸鈉後，使得油脂乳化率變得更好。
3. 棕櫚皂的油脂乳化能力是三種皂體中最好的。

研究四-3 探討檸檬酸鈉皂是否保有洗淨力

➤想法：實驗中我們曾嘗試用醬油、巧克力醬、壓克力原料，也測試過不同材質的布料，如：不織布、尼龍、一般洗面毛巾，最後發現墨汁對厚毛巾的附著力最適合進行本實驗，每次的實驗結果也最穩定，故本實驗測量對墨汁的洗淨力。

➤方法：

- 1、剪裁大小相同的厚毛巾，並滴上等量的墨汁後，在太陽下晾晒一天（如照片 18）。
- 2、分別將一般自製手工皂及各種檸檬酸鈉手工皂皂絲 2 克，溶於 100 mL 的水中。
- 3、將含有墨漬的毛巾塊與皂液置入手搖杯中搖動 40 秒後，取出皂液置入光電比色計中測量波長 510 nm 的吸光值(如照片 19)，並設置一組「去離子水」做為對照組。
- 4、洗淨力指數：以吸光值表示。因光線的吸收率和水中墨汁的濃度成正比，光線的吸收值愈高即代表墨汁愈濃，也就是皂液可溶出的墨汁愈多，即代表肥皂的洗淨力愈好。



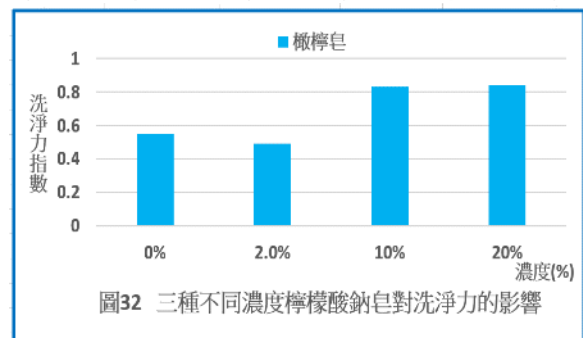
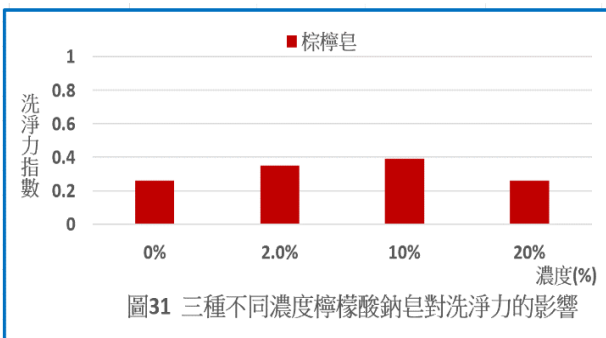
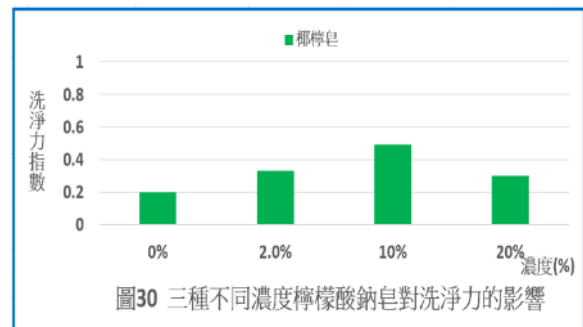
照片 18 將等量墨汁染色的毛巾晾晒一天

照片 19 搖盪前皂液與搖盪後含墨漬的皂液

➤結果與討論：

表(二十一) 不同濃度檸檬酸鈉皂對洗淨力的影響

不同皂的洗淨力指數	檸檬酸鈉濃度				水 (不含皂液)
	0%檸檬酸鈉皂	2%檸檬酸鈉皂	10%檸檬酸鈉皂	20%檸檬酸鈉皂	
椰子肥皂	0.2	0.33	0.49	0.3	0.05
棕櫚肥皂	0.26	0.35	0.39	0.26	
橄欖肥皂	0.55	0.49	0.83	0.84	



1. 實驗結果發現：檸檬酸鈉皂對墨汁的洗淨力似乎有提升的效果，且以 10%的成效最好。
2. 另也發現：橄欖皂對墨汁的洗淨力是三種皂體中最好的。

研究四-4 檢測檸檬酸鈉皂的臨界微胞濃度

➤想法：由於清潔劑的臨界微胞濃度（CMC）與各項清潔力指標有著相關性，本實驗想探討檸檬酸鈉的添加是否影響皂體的臨界微胞濃度。

➤方法：

- 1、配製各種手工皂及檸檬酸鈉皂一系列連續稀釋的皂液濃度。
- 2、測量皂液的導電度，找出導電度隨濃度變化趨勢的偏折點，即為皂液的臨界微胞濃度。

➤結果與討論

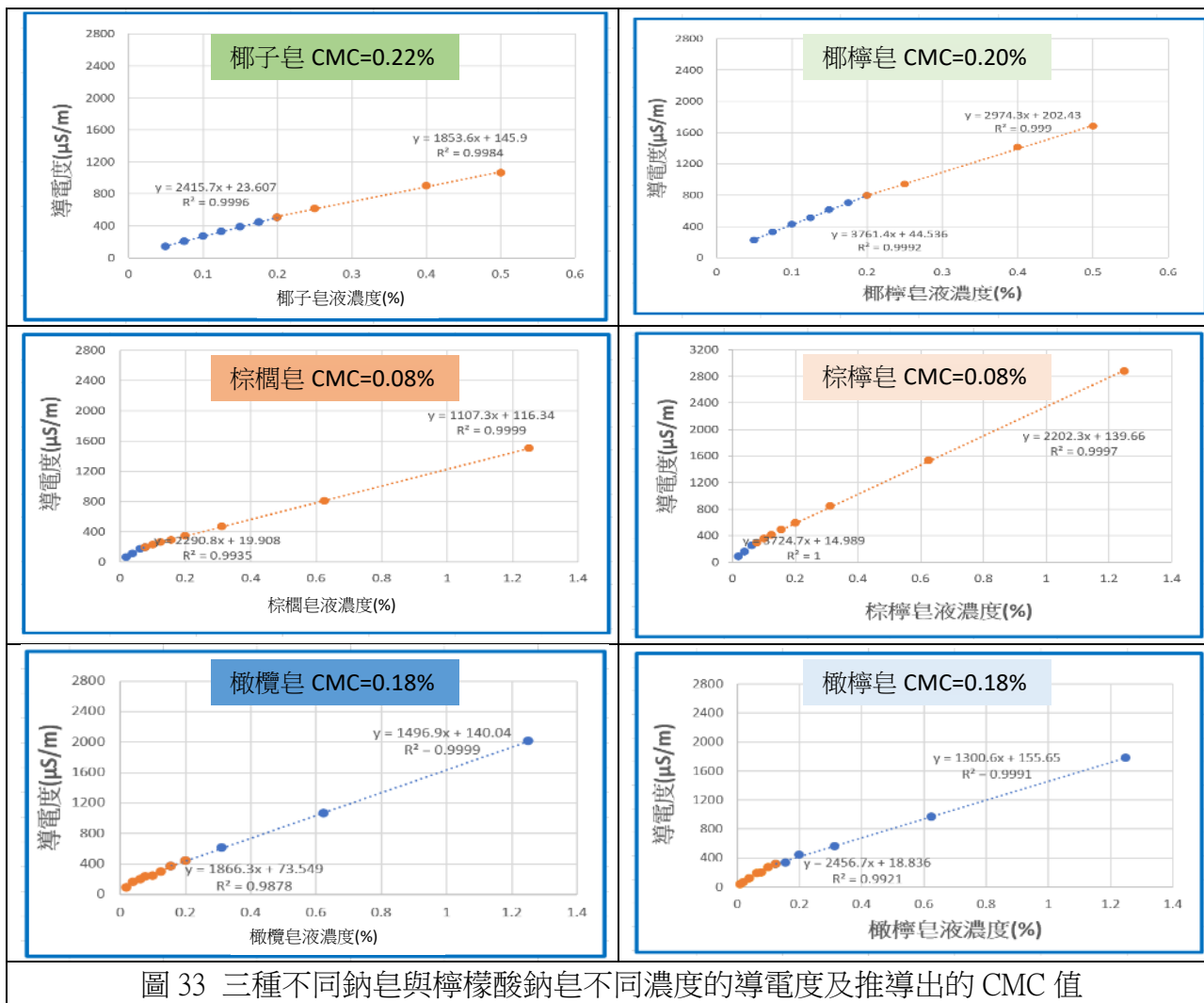


圖 33 三種不同鈉皂與檸檬酸鈉皂不同濃度的導電度及推導出的 CMC 值

1. 實驗發現三種皂體的臨界微胞濃度：椰皂>橄欖皂>棕櫚皂，經查詢文獻資料[8]得知：臨界微胞濃度與界面活性劑「疏水基碳氫鏈長」及「雙鍵結構」有相關性，碳鏈愈長，CMC 值會下降；雙鍵結構則會使 CMC 值上升。由皂化價實驗可知，橄欖皂與棕櫚皂的平均碳鏈比椰皂長，故 CMC 值較椰皂低；橄欖皂含不飽和脂肪酸的比例最高，其 CMC 值較棕櫚皂高，顯示實驗結果與文獻資料大致相符。
2. 棕櫚皂的臨界微胞濃度最低，故油脂乳化能力是三種皂體中最好的，與實驗相符。
3. 檸檬酸鈉皂的臨界微胞濃度大致上與鈉皂相似或略低，由此可知，檸檬酸鈉的添加，

並不會影響皂體微胞的形成性，可實際運用在手工皂的製作與清潔的用途上。

肆、討論

1. 皂垢多具有疏水性，所以只要附著在浴室的牆面或地板，即不容易被水流帶離。實驗結果呈現：不同的手工皂垢在較高溫的水溫中似乎有比較好的溶解率，但溶解效率並不高，要直接以熱水不費力的清除皂垢，似乎不太可行。
2. 實驗中發現加「檸檬酸」與「檸檬酸鈉」來清潔皂垢，都有一定的成效，但清潔原理卻不同：
 - (1)加檸檬酸後，由油蠟狀的皂渣外觀及蠟紙狀的濾紙可知：此反應主要是與酸作用生成了脂肪酸。且由圖九鈣離子濃度增加即可知：檸檬酸對鈣離子結合能力並不強。
 - (2)加檸檬酸鈉後，由濾渣的外觀及濾液中的泡沫與鈣離子的滴定可知，檸檬酸根是藉由與鈣離子螯合成檸檬酸鈣，而促使更多的脂肪酸鈣解離成脂肪酸根達到溶解皂垢的效果。
3. 檸檬酸(H_3Cit)為三質子酸，可解離成 H_2Cit^- 、 $HCit^{2-}$ 、 Cit^{3-} 等三種不同離子，經查詢許多文獻資料[9][10]後發現：離子存在的型式與 pH 值有關（如圖 34），其中 $HCit^{2-}$ 、 Cit^{3-} 對鈣離子有較佳的螯合能力（如圖 35），但需在 pH 值 4~8 的範圍下。實驗中發現三種手工皂垢加入不同濃度檸檬酸後 pH 值約在 2.4~3.1；加入檸檬酸鈉則在 7.5~8.3，這恰好可解釋檸檬酸對皂垢的溶解主要是酸的作用，非螯合反應；而檸檬酸鈉則是藉由與鈣離子螯合來達到溶垢的效果。

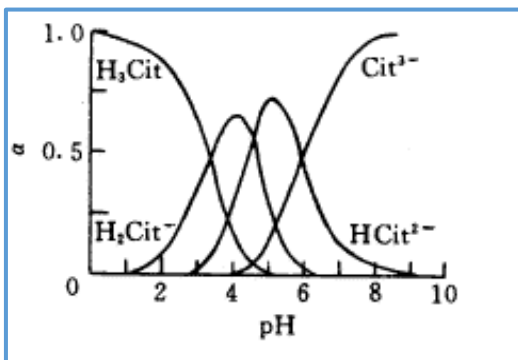


圖 34 檸檬酸根離子存在形式與 pH 之相關性

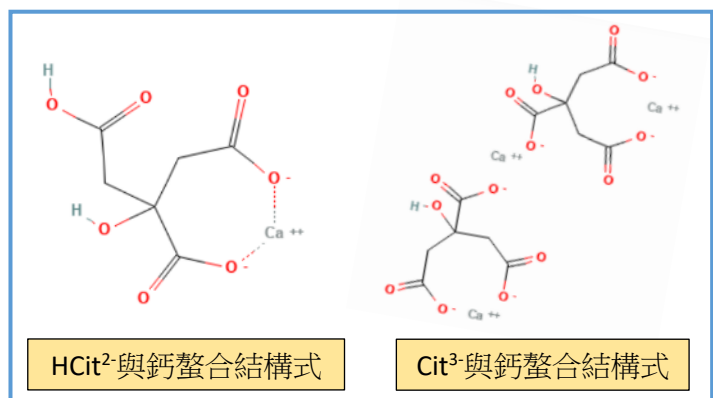


圖 35 檸檬酸根離子與鈣離子螯合結構式

4. 由軟水劑的實驗結果發現：只有檸檬酸鈉、EDTA 二鈉鹽及三聚磷酸鈉才具有將粉狀皂垢溶解並逆返回皂液，碳酸鈉就不行，故不是能與 Ca^{2+} 結合的物質皆能將皂垢溶解。檸檬酸

鈉、EDTA 二鈉鹽及三聚磷酸鈉都是具有螯合金屬能力的螯合劑，能透過螯合 Ca^{2+} 的作用來溶解惱人的皂垢，但 EDTA 二鈉鹽及三聚磷酸鈉已是環保標章清潔用品限制的物質，或許檸檬酸鈉才是未來溶解皂垢的明日之星。

5. 水晶皂垢因具強疏水性，在水中的溶解與解離都不高，無法以水清潔；但在檸檬酸中的溶解及解離情況都不錯，且形成的固形皂渣量不多，很適合用酸來清潔。
6. 橄欖皂垢因其含 85% 以上的不飽和脂肪酸，在高溫的水中不飽和的皂鈣分子能藉由游離而造成溶解；在酸中則形成液態的不飽和脂肪酸；而在檸檬酸鈉與鈣的螯合下，能轉變成皂液溶解。故橄欖皂垢在高溫下、檸檬酸及檸檬酸鈉中都有不錯的溶解效果。
7. 對富含飽和脂肪酸的椰子和棕櫚皂垢而言，加檸檬酸易因產生油蠟狀的脂肪酸，反而影響清潔效果。若藉由檸檬酸鈉與鈣的螯合，將皂垢轉變成皂液，溶解效果應會更好。雖然實驗時椰子皂垢在添加檸檬酸鈉時，因起泡力好而卡在濾紙上而形成較多的皂渣，但實際在浴間使用時，並無此問題的疑慮，仍為好的除垢方式。
8. 對於附著於牆壁及塑膠器物上的陳年皂垢，檸檬酸在短時間內的清潔效果比檸檬酸鈉好，但的確會產生油蠟狀的脂肪酸，最好立即以布擦拭掉，否則好不容易溶解的皂垢，又以另一種惱人的油狀物再度現身，真的很傷腦筋！
9. 檸檬酸鈉溶液與皂液混合後，產生了似肥皂的白色絲狀物，推測弱鹼性的檸檬酸鈉可能與皂液中未完全皂化的脂肪酸或油脂再度進行皂化反應，生成更多的脂肪酸鈉。為防止皂中因有部份油脂皂化不完全而提早酸敗的疑慮，或許可藉由加入檸檬酸鈉(鹼)來讓肥皂皂化反應更完全而使其保存期限久一點來達到「防腐」的效果。
10. 棕櫚皂的油脂乳化能力是三種皂體中最好的，比對一下三種油的脂肪酸成份，棕櫚油較椰子油及橄欖油含有更高比例的棕櫚酸，棕櫚酸屬於長鏈飽和脂肪酸，對油脂應有較強的附著力與作用性，形成的微胞也較穩定，由實測到低 CMC 值也得到相符的結果。
11. 橄欖皂對墨汁的洗淨力是三種皂體中最好的，推測可能是因為它的脂肪酸平均鏈長是三種皂中最長的，對於吸附污垢的能力較好，而且不飽和的液態特性使它與水的互動性更好，更易因機械搖動力而將污垢拉離毛巾纖維。

伍、結論

一、本研究主要分為二部份：

(一)對於已形成的皂垢，設法溶解與清除：此部份又可分為以「不同水溫」、「檸檬酸」及「檸檬酸鈉」三方面來討論：

1. 實驗中發現：低水溫對皂垢的溶解沒有多大的幫助；而較高的水溫則可能使得橄欖皂垢中的不飽和脂肪酸發生游離，而造成部份可溶的現象。
2. 皂垢加檸檬酸後能產生不錯的溶解效果，連附著型的陳年皂垢，也能在短時間(10分鐘)內發揮溶垢作用，但缺點是遇到含飽和脂肪酸較多的皂垢，就會生成油蠟狀皂渣，但只要立即擦拭掉，也不失為一種有效的除垢方式。
3. 皂垢加檸檬酸鈉後，可藉由檸檬酸根對鈣離子的螯合作用，促使皂垢(脂肪酸鈣)逐漸解離，等同於**將皂垢的形成過程逆返回去**，再度形成具有界面活性功能的脂肪酸根(即皂液)，來達成皂垢的溶解效果。

➡ 總的來說，不飽和脂肪酸皂垢用上面三種方式都有一定的清除效果，飽和脂肪酸皂垢或許利用第3種方式，效果更好。

	水 溶	檸檬酸	檸檬酸鈉
水晶皂垢	不佳	尚可 (2.5%檸檬酸為佳)	—
椰子皂垢	不佳	尚可 (2.5%檸檬酸為佳) 但產生油蠟狀的脂肪酸， 需立即以布擦拭	佳 (與鈣螯合使皂垢轉變成皂液溶解)
棕櫚皂垢	不佳	尚可 (2.5%檸檬酸為佳) 但產生油蠟狀的脂肪酸， 需立即以布擦拭	佳 (與鈣螯合使皂垢轉變成皂液溶解)
橄欖皂垢	高水溫 尚可 (游離而溶解)	佳 (形成液態不飽和 脂肪酸而溶解)	佳 (與鈣螯合使皂垢轉變成皂液溶解)

(二)設法製造低皂垢的手工皂：

1. 實驗發現只要添加 2%油重的檸檬酸鈉，所製成的肥皂即能減少 20%以上的皂垢生成率；而且在油脂乳化及去污能力上也多有提升。
2. 實驗中也發現棕櫚皂具有很好的油脂乳化力，橄欖皂則是去污力強，且兩者的不飽和脂肪酸比椰子皂高(尤其是橄欖皂更高)，即使形成皂垢，亦較容易清理。

➡ 總的來說，不同的脂肪酸有不一樣的特性，若能加以利用並調配出適合的手工皂，不僅能達到減少皂垢的產生(或產生相對容易清理的皂垢)，也能在乳化油脂及洗淨力上發揮最大的效用，而且對環境絕對友善，值得推廣。

陸、參考文獻資料

1. 李竑萱等 (2021)。有球必淨－探討液態皂球製作。中華民國第 61 屆中小學科學展覽會。國立臺灣科學教育館。
2. 程楷媿等 (2020)。打「皂」健康人生~自製防疫抗菌手工皂。中華民國第 60 屆中小學科學展覽會。國立臺灣科學教育館。
3. 吳誌偉、吳俞霖 (2005)。油脂皂化反應的實驗設計與探討。臺灣國際科展。國立臺灣科學教育館。
4. 楊智傑、張乃方、官常慶 (2010)。脂肪酸組成與鹼化率對皂體硬度的影響。美容科技學刊，8 (1)，17-24。
5. 娜娜媽(2016)。100%保養級!娜娜媽乳香皂。蘋果屋。
6. 抗凝劑介紹 (2023 年 2 月 21 日)。載於百度百科。<https://baike.baidu.hk/item/抗凝劑/1074443>
7. 起泡劑的選擇與月桂酸鈉、肉荳蔻酸鈉、油酸鈉、棕櫚酸鈉等特點 (2023 年 2 月 21 日)。載於『知乎』網站。<https://zhuanlan.zhihu.com/p/461773961>
8. 林佳吟 (2009)。以脂肪酸鈉鹽界劑製備水凝膠之行為研究探討。(系統編號：963204048) [碩士論文，國立中央大學]。國立中央大學碩博士論文系統。
9. 檸檬酸 (2023 年 6 月 10 日)。載於中文百科。<https://www.newton.com.tw/wiki/%E6%AA%B8%E6%AA%AC%E9%85%B8>
10. Calcium hydrogen citrate (2023 年 6 月 10 日)。載於 PubChem。<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-hydrogen-citrate#section=2D-Structure>
11. Calcium citrate (2023 年 6 月 10 日)。載於 PubChem。<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13136#section=2D-Structure>

【評語】 030201

能從生活中去發現有興趣探索的主題，有系統地對於預防皂垢與清除皂垢進行研究，想法很好。研究主題對相關研究領域有貢獻，可用科學方法檢驗。方法具可行性，具實用價值。適切運用科學方法，數據足以證實其結論。同學對其作品的說明，口齒清晰，表達能力有水平以上表現。

對研究之其他建議如下：

1. 在墨水測試中，應考慮墨水與肥皂間除污作用是否與一般油脂相似。溶出墨汁與洗淨力、亮度(吸光值)與清潔力的關係需要再多說明。
2. 應先 define CMC 值，皂液之導電度與臨界微胞濃度的關係應清楚解釋。
3. 實驗探討深入值得嘉許，建議加入一些量化指標，如平衡常數 K_{sp} , K complexation 等。

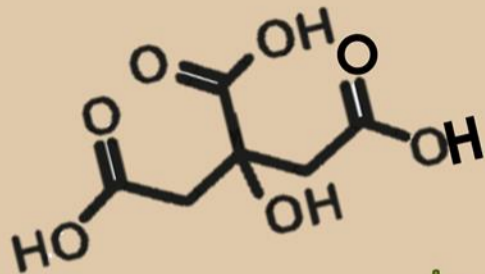
作品海報



皂返有理~



探討檸檬酸及檸檬酸鈉
在皂垢分解與形成作用中的影響



摘要

我們的研究透過自製椰子、棕櫚與橄欖三種性質差異性極大的手工皂，來探討皂垢的溶解與形成機制。實驗中發現只有橄欖皂垢在高溫的水中溶解率稍高，其餘都呈現難溶的狀態。檸檬酸雖對皂垢的溶解效果不錯，但會生成油狀皂渣。若改加入檸檬酸鈉，則可能藉由與鈣離子的結合來促進皂垢（脂肪酸鈣）解離，逆向形成脂肪酸根（皂液），等同於將皂垢的形成過程返回去且不會生成油狀物質。最後經過皂液的測試，發現將檸檬酸鈉加入皂體來減垢的可行性，結果發現「檸檬酸鈉手工皂」不只能減少皂垢，且有提升油脂乳化力與去污洗淨力的意外效果。因此本研究發現手工皂中添加檸檬酸鈉是解決皂垢的方法之一，且值得推廣。

壹、研究動機

由於家人是手工皂的愛用者，但長年使用下來卻造成浴室沉積了許多皂垢，我們想趁此機會了解皂垢的成因及找出可行的清潔方式，並希望透過友善自己與地球的方式解決惱人的日常問題。

貳、研究目的

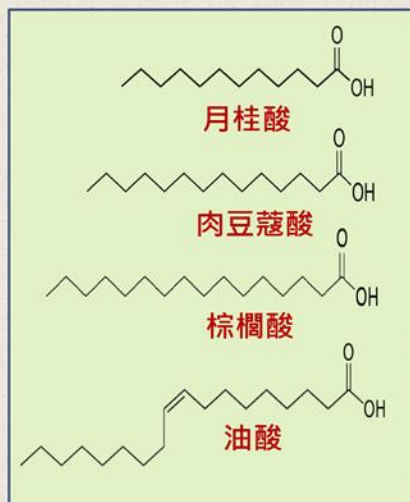
- (一) 測量油脂皂化價並製作手工皂及皂垢。
- (二) 探討溶解皂垢的方法。
- (三) 探討如何減少皂垢的生成。
- (四) 設法製作低皂垢手工皂。

文獻探討 《皂垢-脂肪酸鈣》

肥皂(RCOO⁻Na⁺)遇到硬水中的鈣離子時會產生不溶於水的脂肪酸鈣(RCOO)₂Ca沉澱物俗稱皂垢，並降低與油污的反應清潔能力。

《檸檬酸》

『檸檬酸』是一種植物果酸，且可作為配基(ligand)來螯合(chelation)金屬離子形成螯合物，又是生物呼吸作用重要的中間產物（檸檬酸循環），可被生物不斷利用與轉換，製程又對環境友善，是值得嘗試的潛力材料。



《三種手工皂原料油品所含的脂肪酸組成分析》

椰子油中各種脂肪酸比例



棕櫚油中各種脂肪酸比例



橄欖油中各種脂肪酸比例



參、研究過程與方法

研究一、測量油脂皂化價並製作手工皂及皂垢

實驗1-1測定不同油種的皂化價

HCl體積	滴定次數				計算 KOH 皂化價	換算 NaOH 皂化價	文獻中皂化價
	第一次	第二次	第三次	平均			
空白滴定	23.1	20.3	20.1	21.2			
椰子油	1.4	1.1	1.5	1.3	0.2791	0.1994	0.19
棕櫚油	4.1	4.2	4.4	4.2	0.2385	0.1704	0.141
橄欖油	7.1	5.8	6.8	6.6	0.2048	0.1463	0.134

1. 實驗所測得的皂化價大小為椰子油>棕櫚油>橄欖油。
2. 皂化價 (Saponification value) 代表皂化1公克脂肪或油所需要的KOH或NaOH的克數。由於脂肪或油脂存在三個脂肪酸，故皂化價也可衡量油脂中所有脂肪酸的鏈長或平均分子量。通常長鏈脂肪酸中有較低的皂化值，因此由實驗所得皂化價可知三種油品所含脂肪酸平均鏈長為：橄欖油>棕櫚油>椰子油。

《三種手工皂的各種分子量估算值》

	油分子量	平均脂肪酸分子量	平均脂肪酸鈣(皂鈣)分子量
椰子油	601.8054	187.9351	413.8702
棕櫚油	704.2254	222.0751	482.1502
橄欖油	820.2324	260.7441	559.4882

實驗1-2 利用測得皂化價製作手工皂與其皂垢

	水晶皂垢	椰子皂垢	棕櫚皂垢	橄欖皂垢
外觀描述(顏色、顆粒)	土黃色粉狀物	呈白色的片塊狀，表面光滑似微硬的蠟，以手指不容易壓碎。	薄碎塊，搓揉會變粉狀，顏色由白至淡黃	白色鬆散的顆粒狀，易以手指壓成顆粒細小粉狀物(與麵粉手感相似)

皂垢硬度：椰子>棕櫚>橄欖



將皂垢磨成粉末，以進行皂垢溶解實驗

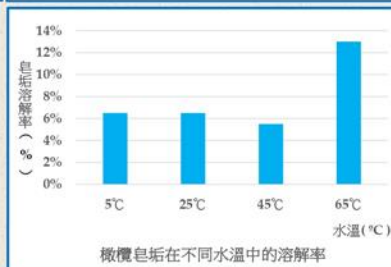
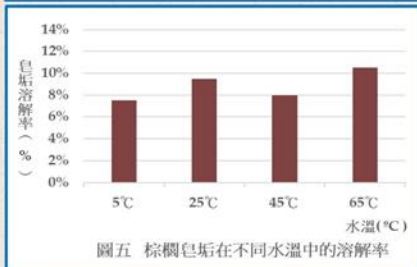
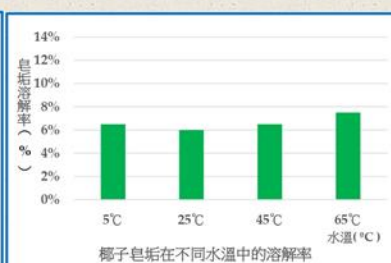
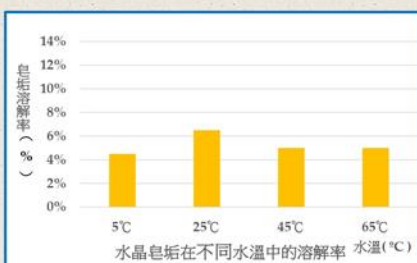
研究二、探討溶解皂垢的方法

實驗2-1 探討四種皂垢在不同水溫下的溶解情形

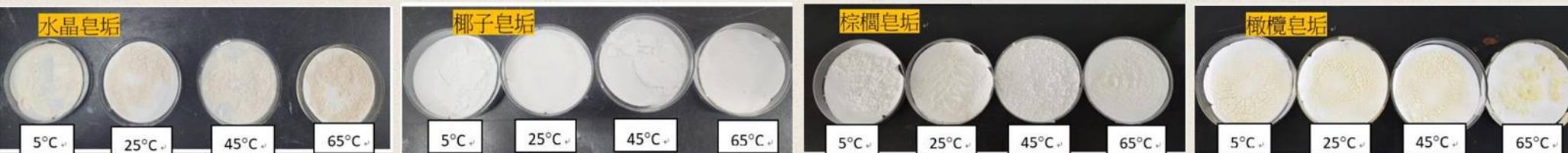
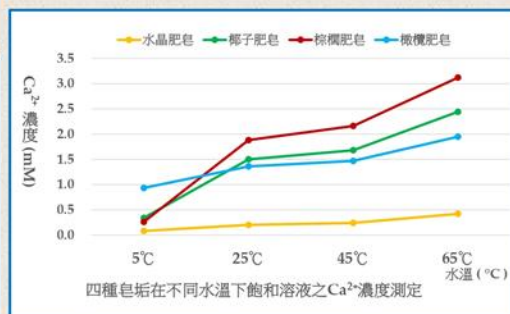
《四種皂垢在不同水溫下的溶解率測定》

《四種皂垢在不同水溫下飽和溶液Ca²⁺濃度的測定》 (單位：mM)

	5°C		25°C		45°C		65°C	
水晶皂垢	1 4.3%	2 4.6%	1 6.2%	2 6.6%	1 4.8%	2 5.4%	1 4.7%	2 4.9%
椰子皂垢	1 6.2%	2 6.3%	1 5.6%	2 6.1%	1 6.6%	2 6.7%	1 8%	2 7.2%
棕櫚皂垢	1 6.7%	2 8.3%	1 9.0%	2 9.3%	1 8.1%	2 9.0%	1 10.8%	2 10.4%
橄欖皂垢	1 5.9%	2 6.6%	1 6.7%	2 6.7%	1 4.8%	2 4.8%	1 12.8%	2 13.3%



	5°C	25°C	45°C	65°C
水晶肥皂	0.08	0.20	0.24	0.42
椰子肥皂	0.34	1.50	1.68	2.44
棕櫚肥皂	0.26	1.88	2.16	3.12
橄欖肥皂	0.93	1.36	1.47	1.95



1. 各種皂垢的溶解率隨溫度的改變並無一致性變化，推測是因為每個皂垢樣本含有不同的脂肪酸鈣混合物的緣故。
2. 三種手工皂垢的溶解率比水晶皂垢稍高，故解離出的Ca²⁺也較多。
3. 值得注意的是：橄欖皂垢在65°C下有相對較好的溶解率，推測可能是因為橄欖油主成份為不飽和脂肪酸，在高溫下易造成游離溶解現象(65°C皂渣出現油狀物，非只有粉末狀皂鈣)。這可能也是它雖有較好的溶解率，卻沒有檢測到相對多的鈣離子解離出來的原因。

實驗2-2 初步探討三種皂垢在檸檬酸中的溶解情形



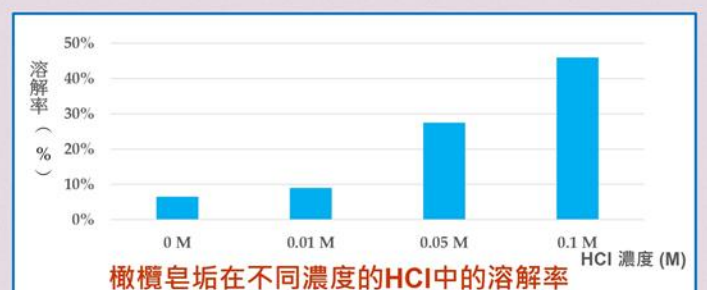
1. 椰子與棕櫚皂垢加入5%檸檬酸後，會形成黏著力極大的油蠟狀物質。
2. 橄欖皂垢加5%檸檬酸後，則形成白色軟質豬油狀物質(黏附在器皿上)及黃色小油滴(懸浮在溶液中)。

實驗2-3 探討橄欖皂垢在不同濃度鹽酸下的溶解情形



照片1

鹽酸濃度	0M	0.01 M	0.05 M	0.1 M
皂垢溶解克數 (g)	0.13	0.18	0.55	0.92
皂垢溶解率 (%)	6.5	9.0	27.5	46.0

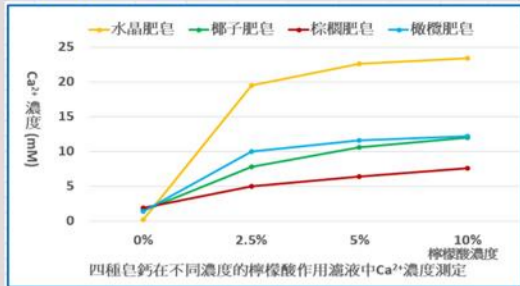


1. 由實驗可知橄欖皂垢會隨著HCl的濃度提高而提升溶解率，且證實加酸的確會造成豬油狀物質的產生(照片1)，推測應是生成脂肪酸，化學反應式如右： $(RCOO)_2Ca + 2H^+ \rightarrow 2RCOOH + Ca^{2+}$ 。
2. 橄欖油含高比例不飽和脂肪酸(如油酸)，在室溫下呈現液態(照片2)，可能因此使得橄欖皂垢在酸中提升了溶解率並減少皂渣量。

實驗2-4 探討皂垢在不同濃度檸檬酸下的溶解情形

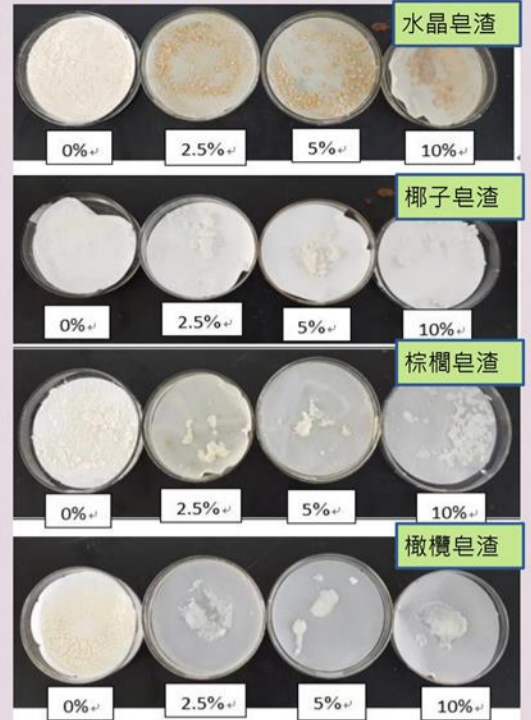
《四種皂垢在不同濃度檸檬酸作用下的Ca²⁺濃度》

濾液的鈣離子濃度(mM)	檸檬酸濃度	0%	2.5%	5%	10%
水晶肥皂		0.2	19.5	22.6	23.4
椰子肥皂		1.5	7.8	10.6	12.0
棕櫚肥皂		1.88	5.0	6.4	7.6
橄欖肥皂		1.36	10.0	11.6	12.2



- 由於添加檸檬酸後鈣離子濃度明顯上升，顯示『酸』的確能促進脂肪酸鈣發生解離反應。
- 水晶、椰子、棕櫚皂鈣加了檸檬酸後，皂渣的形成率降低，且以**2.5%的檸檬酸溶解效果最好**，推測是促使不溶的脂肪酸鈣變成少許可溶的脂肪酸(如短鏈狀的脂肪酸)或液態脂肪酸(如不飽和脂肪酸)而減少固形皂渣量。
- 橄欖皂垢隨著檸檬酸濃度增加，皂渣形成率則持續減少，可能是因其以更多不飽和液態脂肪酸溶解的緣故。在抽濾過程中也發現濾液中有較多的黃色小油滴(油酸)出現。另外棕櫚與橄欖皂垢加酸後都形成軟質豬油狀物質，推測應是生成棕櫚酸(又名軟脂酸)。

《四種皂垢在不同濃度檸檬酸作用下的皂渣形成情形》



實驗2-5 探討皂垢在不同濃度檸檬酸鈉下的溶解情形

《皂垢在不同濃度檸檬酸鈉與檸檬酸中皂渣形成之比較》

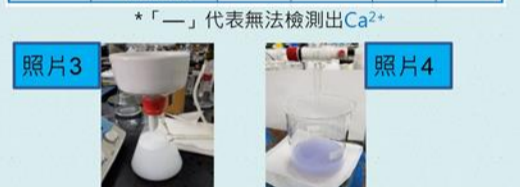
皂渣相對形成率	濃度	0%	2.5%	5%	10%
檸檬酸		100.0%	90.3%	96.4%	99.0%
檸檬酸鈉		100.0%	95.5%	89.3%	102.8%

皂渣相對形成率	濃度	0%	2.5%	5%	10%
檸檬酸		100.0%	92.3%	94.3%	99.5%
檸檬酸鈉		100.0%	96.3%	50.8%	40.3%

皂渣相對形成率	濃度	0%	2.5%	5%	10%
檸檬酸		100.0%	97.9%	85.6%	84.0%
檸檬酸鈉		100.0%	84.5%	32.6%	0.5%

《皂垢在不同濃度檸檬酸鈉與檸檬酸中鈣離子解離濃度之比較》

濾液的鈣離子濃度(mM)	檸檬酸濃度	0%	2.5%	5%	10%
椰子皂垢	檸檬酸	1.5	7.8	10.6	12
	檸檬酸鈉	—	—	—	—
棕櫚皂垢	檸檬酸	0.2	5	6.4	7.6
	檸檬酸鈉	—	—	—	—
橄欖皂垢	檸檬酸	1.4	10.0	11.6	12.2
	檸檬酸鈉	—	—	—	—



- 三種皂垢加入檸檬酸鈉後，在抽濾時出現許多泡泡(照片3)，推測是脂肪酸鈣解離出的鈣離子與檸檬酸根形成微溶性的檸檬酸鈣，脂肪酸鈣為維持飽和溶液的溶解平衡(溶度積Ksp為常數)，故平衡向右釋出更多的脂肪酸根，脂肪酸鈉鹽即皂液成份，故在抽濾過程中出現許多泡沫。化學反應式如右：

$$3(RCOO)_2Ca \rightleftharpoons 6RCOO^- + 3Ca^{2+}$$

$$2Na_3Cit \rightarrow 6Na^+ + 2Cit^{3-}$$

$$3(RCOO)_2Ca + 2Na_3Cit \rightarrow 6RCOO^- + 6Na^+ + Ca_3Cit_2$$
- 棕櫚及橄欖皂渣的生成率皆隨檸檬酸根的濃度增加而降低許多，但在椰子皂渣卻沒有明顯降低，推測是因椰子油包含更易起泡的中長鏈脂肪酸月桂酸及肉荳蔻酸，導致抽濾時泡泡卡在濾紙上造成皂渣形成率提高(抽濾時阻力很大)。
- 皂垢在檸檬酸鈉處理後，濾液中加入EBT指示劑即呈天藍色(照片4)，表示無法檢測到鈣離子，間接證明檸檬酸根因抓取鈣離子而造成皂垢的溶解反應。

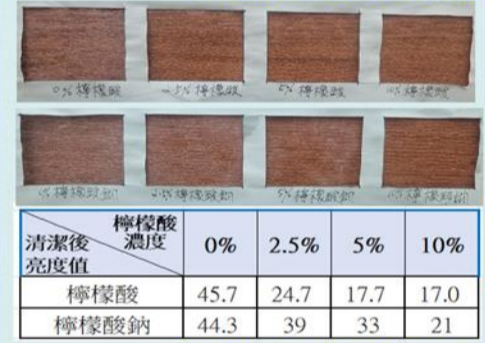
實驗2-6 探討不同軟水劑對溶解皂垢的影響

	檸檬酸鈉 Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	EDTA二鈉鹽 C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ ·2H ₂ O	三聚磷酸鈉 Na ₅ P ₃ O ₁₀	碳酸鈉 Na ₂ CO ₃
橄欖皂垢與軟水劑作用30分鐘後	0.1M, 0.2M 白色帶有泡沫液體	0.2M 形成透明膠體	0.2M 形成乳白色膠體	0.1M, 0.2M 有明顯的沉澱物
濾渣	少許粉狀物，推測可能包含皂鈣及檸檬酸鈣	沒有粉狀皂鈣	沒有粉狀皂鈣	許多粉狀物，推測可能包含皂鈣及碳酸鈣
濾液	0.1M, 0.2M 搖晃後可形成持久性的泡泡	0.1M, 0.2M 搖晃後可形成持久性的泡泡	0.1M, 0.2M 搖晃後可形成持久性的泡泡	0.1M, 0.2M 皆呈澄清狀，搖晃後無泡泡
0.2M軟水劑與皂垢反應前、後pH值變化	8.51→8.99			10.72→10.75
濾液乳化油脂情形(對照組為軟水劑原液)	對照 0.1M 0.2M	對照 0.1M 0.2M	對照 0.1M 0.2M	對照 0.1M 0.2M

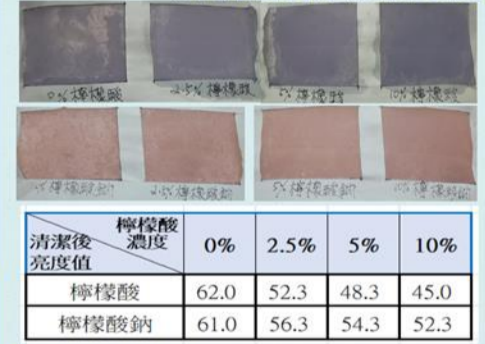
- 只有檸檬酸鈉、EDTA二鈉鹽及三聚磷酸鈉才能將粉狀皂垢溶解，並形成如皂液般的膠體溶液，濾液經搖晃後可形成持久性泡泡；碳酸鈉則無此反應。因此**並不是能與Ca²⁺結合的軟水劑皆能將皂垢溶解**，碳酸鈉就不能。
- 檸檬酸鈉、EDTA二鈉鹽及三聚磷酸鈉溶液原本對油脂並沒有乳化能力，但與皂垢作用後的濾液即具有將油脂乳化的界劑性質。綜合以上，可間接證明三者可將脂肪酸鈣(皂垢)溶解並逆返回脂肪酸根(皂液)。

實驗2-7 探討附著於不同材質上的皂垢之清除情形

《不同濃度檸檬酸與檸檬酸鈉對牆面的清潔力比較》



《不同濃度檸檬酸與檸檬酸鈉對塑膠椅的清潔力比較》



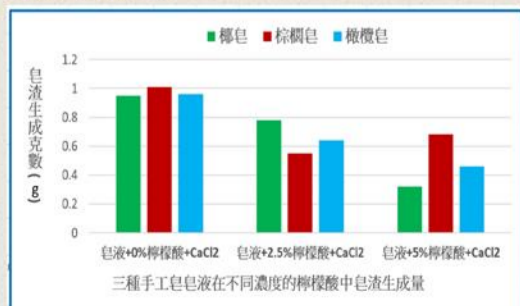
- 實驗結果顯示檸檬酸與檸檬酸鈉都能有效地清潔磁磚牆壁及塑膠椅上的皂垢，但檸檬酸的效果較好。
- 相較於塑膠椅而言，檸檬酸與檸檬酸鈉對磁磚上的皂垢呈現更好的清潔效果，推測皂垢對不同材質的器物附著力可能不同。
- 實驗後的檸檬酸紗布可發現黃色油狀的污漬，推測是脂肪酸，而檸檬酸鈉紗布則無此污漬，與實驗2-4、2-5的結果一致。

研究三、探討如何減少皂垢的生成

實驗3-1 探討檸檬酸對皂液生成皂垢(渣)的影響

《不同濃度的檸檬酸作用下皂垢(渣)的生成量》

皂液生成克數(g)	檸檬酸濃度	0%	2.5%	5%
椰子肥皂		0.95	0.78	0.32
棕櫚肥皂		1.01	0.55	0.68
橄欖肥皂		0.96	0.64	0.46

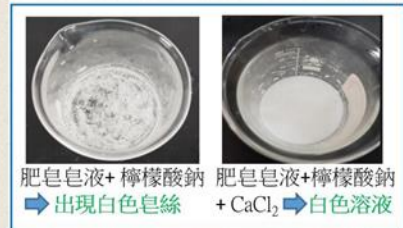
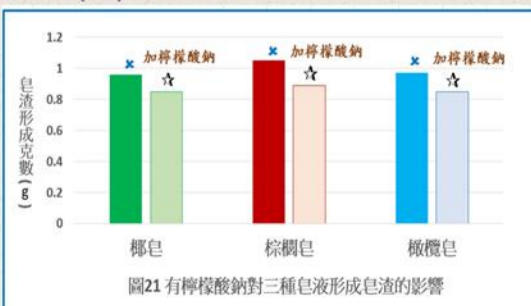


- 皂液添加檸檬酸後立即生成油蠟狀的脂肪酸，之後再加入CaCl₂溶液，即難以生成粉狀的脂肪酸鈣。
- 皂液加入檸檬酸後雖可減少皂渣生成量，但也因將肥皂的親水端阻斷而讓肥皂的清潔力降低，並非是一個好的預防皂垢生成的方式。

實驗3-2 探討檸檬酸鈉對皂液生成皂垢(渣)的影響

《檸檬酸鈉的添加對三種皂液形成皂垢(渣)的影響》

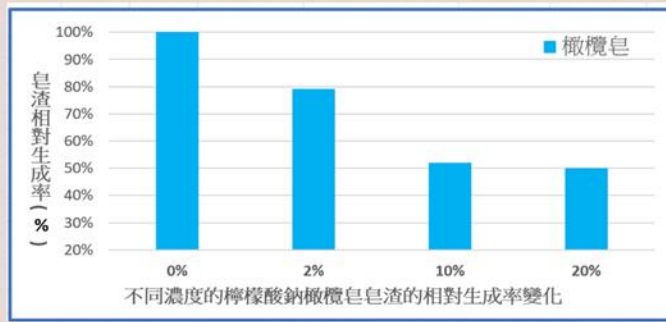
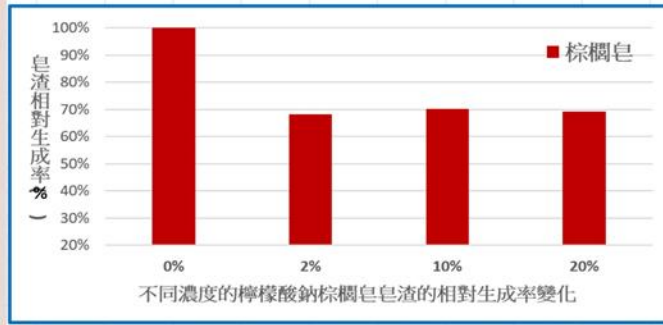
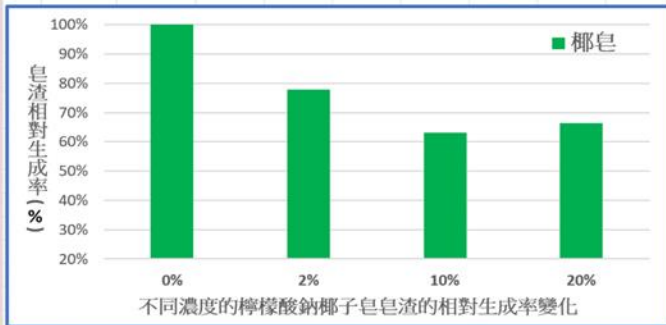
三種皂渣形成克數(g)	檸檬酸鈉的添加與否	5%皂液+CaCl ₂	5%皂液+檸檬酸鈉+CaCl ₂
椰皂		1.32	1.25
棕櫚皂		1.68	1.45
橄欖皂		1.61	1.52



實驗發現檸檬酸鈉能減少皂液與氯化鈣生成皂垢(渣)量。

研究四、設法製作低皂垢手工皂

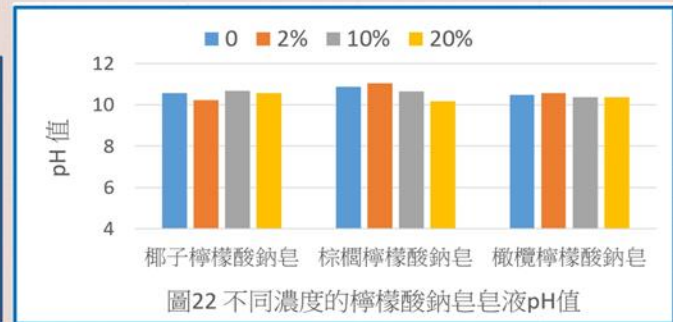
實驗4-1 探討檸檬酸鈉皂是否能減少皂垢(渣)的形成



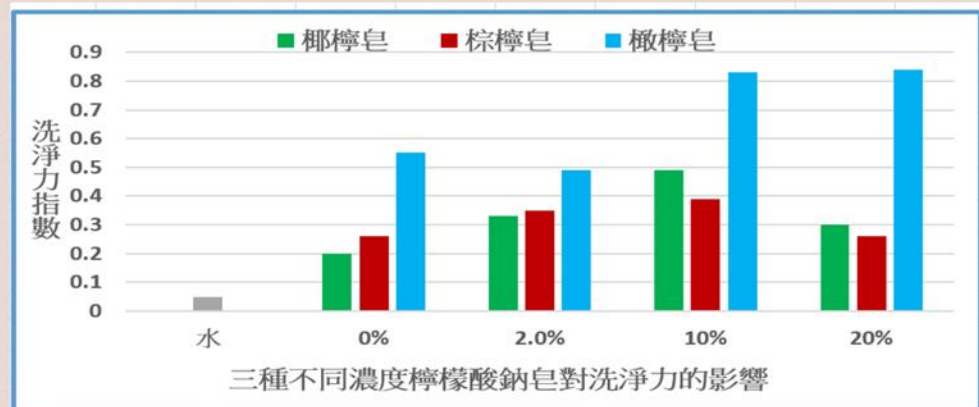
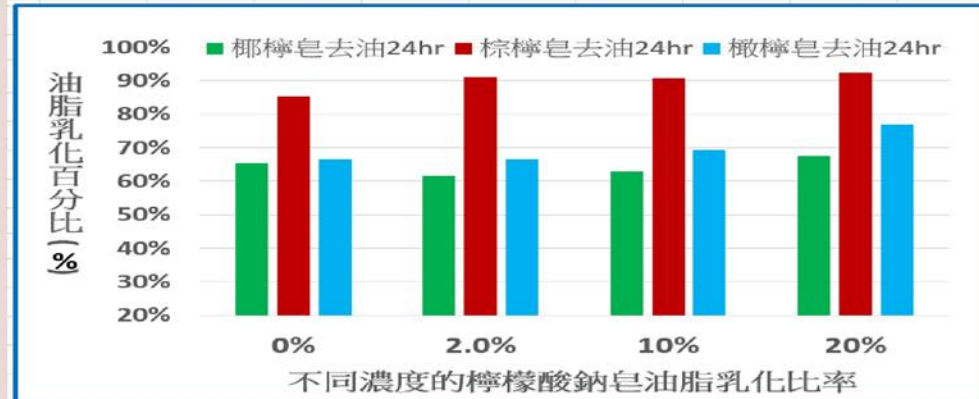
1. 添加各種不同濃度的檸檬酸鈉來製皂，對於皂體的pH值似乎沒有明顯的影響。
2. 不同油種所製成的**檸檬酸鈉皂**皆有**至少20%以上的阻止皂垢生成的效果**，且2%油重的檸檬酸鈉濃度即有明顯的成效。

不同濃度的檸檬酸鈉皂液pH值檢測

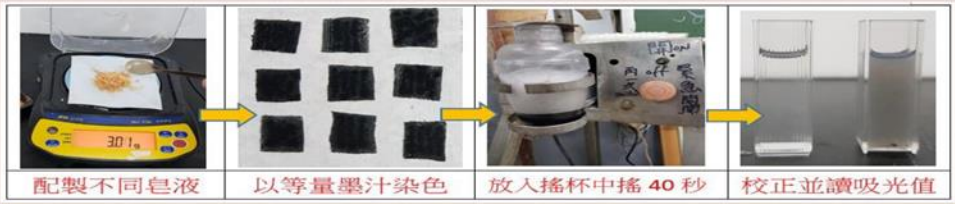
檸檬酸濃度 \ pH值	0%	2.5%	5%	10%
椰子檸檬酸鈉皂	10.55	10.23	10.68	10.55
棕櫚檸檬酸鈉皂	10.87	11.04	10.65	10.18
橄欖檸檬酸鈉皂	10.47	10.55	10.37	10.38



實驗4-2 探討檸檬酸鈉皂是否保有油脂乳化力與洗淨力

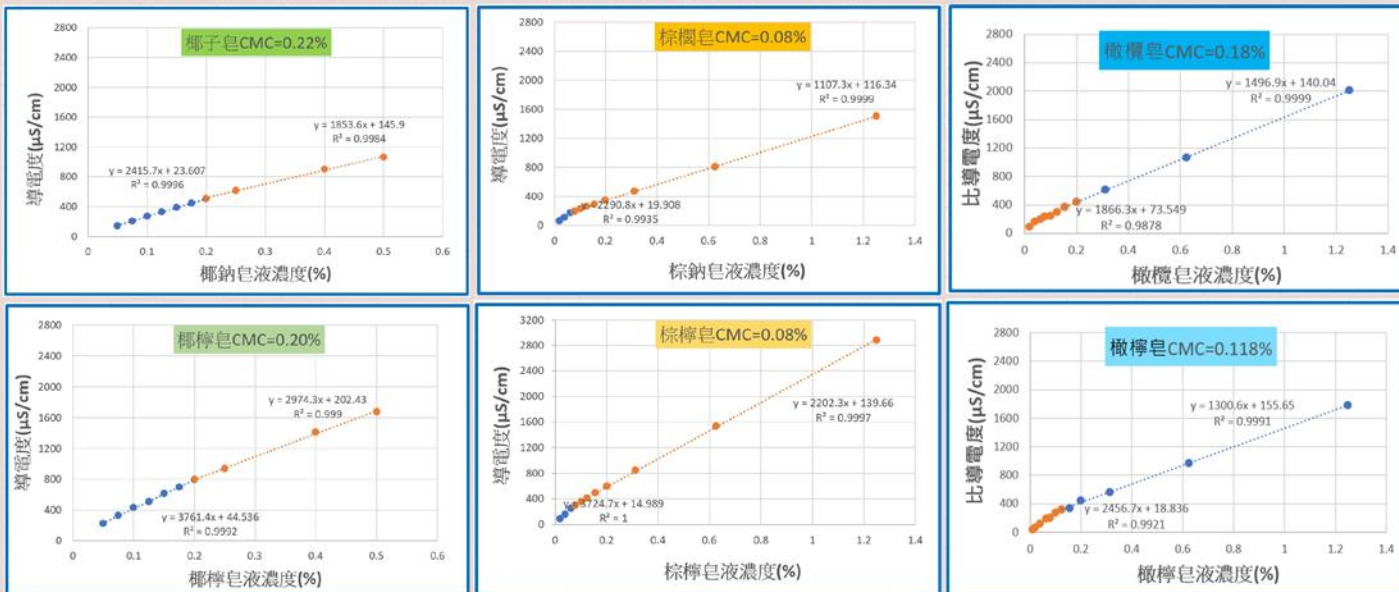


《不同濃度檸檬酸鈉皂對油脂乳化力與洗淨力的實驗設計》



1. 棕櫚皂的油脂乳化能力是三種皂體中最好的；而對墨汁的洗淨力則以橄欖皂最佳。
2. 三種手工皂皆因添加檸檬酸鈉後使得**油脂乳化率變得更好**；在對墨汁的洗淨力上也有不錯的效果。

實驗4-3 檢測檸檬酸鈉皂的臨界微胞濃度 (CMC)

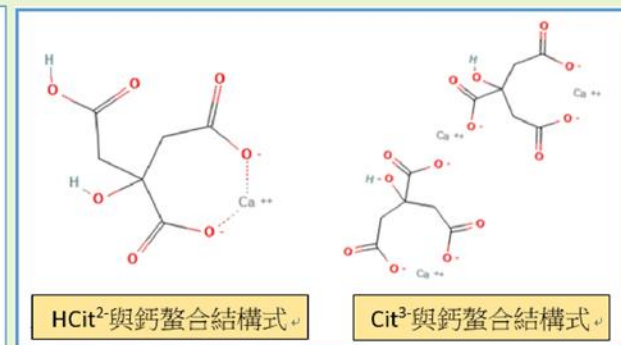
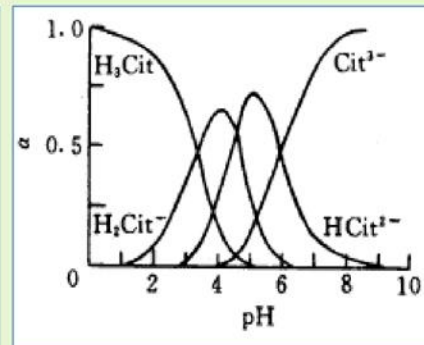


1. 實驗發現三種皂體的臨界微胞濃度：椰子皂 > 橄欖皂 > 棕櫚皂。文獻指出：碳鏈愈長，CMC值會下降；雙鍵結構則會使CMC值上升。由前面實驗可知，橄欖皂與棕櫚皂的平均碳鏈比椰皂長，且橄欖皂含不飽和脂肪酸的比例最高，實驗結果與文獻趨勢相符。
2. 棕櫚皂的CMC值最低，故油脂乳化力是三種皂體中最好的，與實驗相符。
3. 檸檬酸鈉皂CMC值與原手工皂相似或略低，故**添加檸檬酸鈉不會影響皂體微胞的形成性，可實際運用於清潔。**

肆、討論

一、實驗中發現加「檸檬酸」與「檸檬酸鈉」來清潔皂垢，都有一定的成效，但清潔原理卻不同：
(一) 加檸檬酸後主要是生成了脂肪酸，且由實驗2-4 鈣離子濃度增加即可知：檸檬酸對鈣離子結合能力並不強。
(二) 加檸檬酸鈉後，檸檬酸根是藉由與鈣離子螯合成檸檬酸鈣，而促使更多的脂肪酸鈣解離成脂肪酸根達到溶解皂垢的效果。

檸檬酸(H_3Cit)為三質子酸，可解離成 H_2Cit^- 、 $HCit^{2-}$ 、 Cit^{3-} 等三種不同離子，文獻指出：離子存在的型式與pH值有關，其中 $HCit^{2-}$ 、 Cit^{3-} 對鈣離子有較佳的螯合能力，但需在pH>3的範圍下。實驗中發現三種手工皂垢加入不同濃度檸檬酸後pH值約在2.4~3.1；加入檸檬酸鈉則在7.5~8.3，這恰好可解釋檸檬酸對皂垢的溶解主要是酸的作用，非螯合反應；而檸檬酸鈉則是藉由與鈣離子螯合來達到溶垢的效果。



二、軟水劑中檸檬酸鈉、EDTA二鈉鹽及三聚磷酸鈉都是具有螯合金屬能力的螯合劑，能透過螯合 Ca^{2+} 的作用來將粉狀皂垢溶解並逆返回皂液，但碳酸鈉則不行。然而EDTA二鈉鹽及三聚磷酸鈉已是環保標章清潔用品限制的物質，或許檸檬酸鈉才是未來溶解皂垢的明日之星。
三、附著牆壁及塑膠器物上的皂垢，檸檬酸在短時間內的清潔效果比檸檬酸鈉好，但會產生油蠟狀的脂肪酸，最好能立即以布擦拭掉。
四、檸檬酸鈉溶液與皂液混合產生了似肥皂的白色絲狀物，推測弱鹼性的檸檬酸鈉可能與皂液中未完全皂化的脂肪酸或油脂再度進行皂化反應，生成更多的脂肪酸鈉，因此加入相對弱鹼性的檸檬酸鈉或許能讓肥皂皂化更完全而減少油脂酸敗的可能性（防腐）。

伍、結論

一、各種皂垢因組成不同，其最佳的清潔方式討論整理如下：

	水 溶	檸檬酸	檸檬酸鈉
水晶皂垢	不佳	尚可 (2.5%檸檬酸為佳)	-
椰子皂垢	不佳	尚可 (2.5%檸檬酸為佳) 但產生油蠟狀的脂肪酸，需立即以布擦拭	佳 (與鈣螯合使皂垢轉變成皂液溶解)
棕櫚皂垢	不佳	尚可 (2.5%檸檬酸為佳) 但產生油蠟狀的脂肪酸，需立即以布擦拭	佳 (與鈣螯合使皂垢轉變成皂液溶解)
橄欖皂垢	高水溫 尚可 (游離而溶解)	佳 (形成液態不飽和脂肪酸而溶解)	佳 (與鈣螯合使皂垢轉變成皂液溶解)

二、設法製造低皂垢的手工皂：

- 實驗發現只要添加2~10%油重的檸檬酸鈉，所製成的肥皂即能達到減垢並提升油脂乳化及去污力的效果。
 - 另發現棕櫚皂油脂乳化力最佳，橄欖皂則是去污力最強，且兩者的不飽和脂肪酸比椰子皂高(尤其是橄欖皂更高)，即使形成皂垢，亦較容易清理。
- ➡ 利用油脂中不同脂肪酸的特性來調製檸檬酸鈉手工皂，即能達到：
- ★減垢、易清理。
 - ★乳化油脂及洗淨力佳。
 - ★對環境絕對友善。
- 值得推廣!**