

# CHINA

ISSN 1672-2701

CN 11-3366/TS

## CLEANING INDUSTRY

# 中国洗涤用品工业



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

## 个人与家居清洁护理

# 泰和科技

山东泰和水处理科技股份有限公司

—— 洗涤助剂专业生产商 ——

有机磷酸类  
螯合剂

绿色螯合剂

高分子  
聚羧酸类  
分散剂

地址：山东省枣庄市市中区十里泉东路1号 电话：0632-5113088 网址：www.thwater.com

ISSN 1672-2701



08 >

9 771672 270121



第 **8** 期  
**2020**



CCTV

发现之旅 OUTLOOK

战略合作企业

日光號

# “日光”与您 共成长



日光企业官方订阅号



洗衣人官方订阅号

北京日光精细（集团）公司

北京日光旭升精细化工技术研究所

地址：北京市大兴区安定工业区日光精细产业园  
[北京市大兴区安定镇安福路1号（102607）]

电话：010-80217113 / 80217123 / 80235911

传真：010-87918078

网址：www.bjrg59.com

邮箱：bjrgjx@163.com

## 我们能为您提供：

- 洗衣房系列清洁用品；
- 客房系列清洁用品；
- 餐饮系列清洁用品；
- 民用系列清洁用品；
- 民用系列化妆品；
- 消毒感控系列产品；
- 各种清洁剂、化妆品OEM、ODM加工服务；
- 各种表面活性剂、添加剂、香精等日化原料；
- 中、高级洗衣师，洗衣技师职业技能培训；
- 搭建洗染业、日化业人才交流平台；
- 洗衣质量事故鉴定及救治服务；
- 搭建洗染业、日化业的原料、设备、技术、包装、设计等一站式采购服务平台；
- 每年举办日光杯书法、摄影比赛；
- 每年举办日光杯洗衣事故案例及救治比赛；
- 承接宾馆、饭店、客衣、医院布草洗涤服务。

Sunshine 日光  
中国 北京



# 万华化学 护理化学业务部

## Unicap K45 & Unicap K41M 分散剂，丙烯酸类聚合物

高品质聚合物分散剂和抗再沉积剂，为家庭护理和工业及公共设施清洁  
提供更具竞争力的产品及解决方案。

## Unicap TU35 增稠剂，聚氨酯微乳液技术

高效的聚氨酯流变改性剂，柔顺剂、酸性清洁剂、护理抛光剂等配方体系，为产品提供突出的流变效果。



家庭护理和工业  
及公共设施清洁



个人护理



卫生(SAP)

万华化学集团股份有限公司，全球化工50强，是一家全球化运营的化工新材料公司，依托不断创新的核心技术、产业化装置及高效的运营模式，为客户提供更具竞争力的产品及解决方案。

万华化学集团股份有限公司 护理化学业务部

地址：中国上海市浦东新区秀浦路2500号6号楼11F 电话：+86-021-22151581

邮箱：bmcl@whchem.com 网址：www.whchem.com





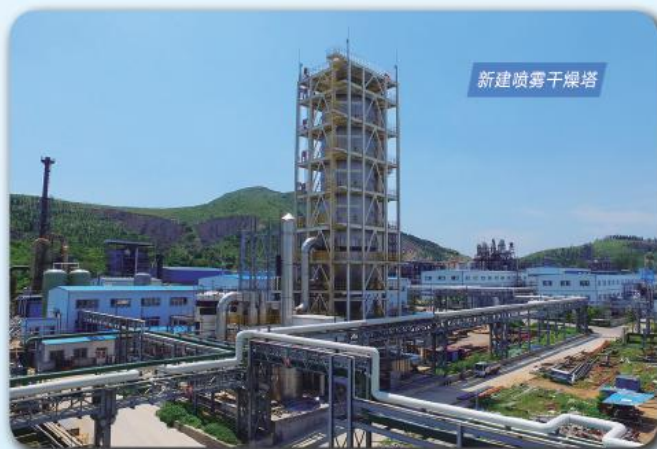
# 山东泰和水处理科技股份有限公司

——洗涤助剂专业生产商

| 产 品  | 功能和应用   |
|--|---|
| 羟基乙叉二膦酸 HEDP<br>2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸 PBTCA<br>羟基乙叉二膦酸二钠 固体 HEDP-Na2<br>羟基乙叉二膦酸四钠 固体 HEDP-Na4<br>乙二胺四甲叉膦酸五钠 EDTMP.Na5<br>二乙烯三胺五甲叉膦酸七钠 DTPMP.Na7<br>聚丙烯酸钠盐 PAAS<br>聚环氧琥珀酸 ( 钠 ) PESA<br>聚天冬氨酸 ( 钠 ) PASP<br>马来酸-丙烯酸共聚物钠盐 MA-AA.Na<br>谷氨酸二乙酸四钠 GLDA.Na4<br>甲基甘氨酸二乙酸三钠 MGDA.Na3<br>亚氨基二琥珀酸四钠盐 IDS<br>十二烷基二甲基苄基氯化铵 1227 | 螯合各类金属离子。用于家用洗涤剂、工业清洁剂、化妆品、个人护理品、电子化学清洗剂等。<br><br>水溶性高分子聚合物分散剂，具有良好的螯合分散和污垢抗沉积能力，用于家用洗涤剂和商业洗涤剂。<br><br>环境友好型金属离子螯合剂，可替代EDTA、NTA使用。<br><br>阳离子表面活性剂，用于洗涤剂和日用化学品。 |



工厂鸟瞰图



新建喷雾干燥塔



4万吨PBTCA设备



12 合计  
万吨HEDP产能

4 万吨  
HEDP产能

8 万吨  
HEDP产能

电话: 0632-5113088

传真: 0632-5113155

邮箱: th@th-water.com

地址: 山东省枣庄市市中区十里泉东路1号

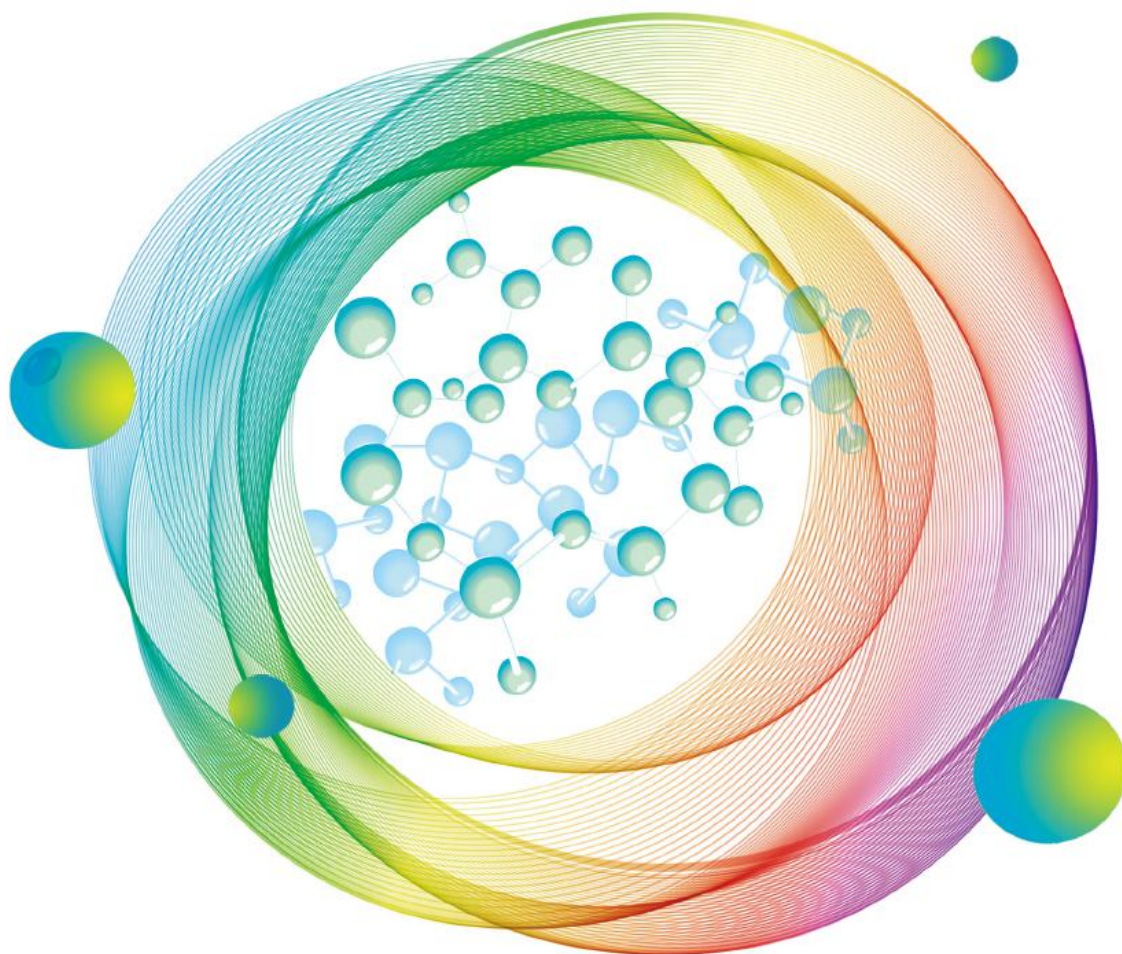
网址: www.thwater.com



# CIMP

## 中国国际日化产品原料及 设备包装展览会

China International Cleanser Ingredients Machinery & Packaging Expo (CIMP)



主办单位  
Organizer:



承办单位  
Co-organizer:



**2020年11月11-13日**

Nov, 11-13, 2020

**杭州国际博览中心**

Hangzhou International Expo Center

杭州市萧山区钱江世纪城奔竞大道353号



**SWIPE 藍威寶®**

# 以清洁**穿梭机**为标准

1965年联同美国太空总处研制出藍威寶®  
作清洁太空穿梭机和去除引擎油污之用。



**·不伤物件 ·不伤皮肤 ·环保配方 ·除菌防锈**

\*产品通过国际实验室SGS、ROHS等测试

如您对我们产品感兴趣,欢迎随时联系我们

威寶(香港)有限公司

電話: +85222926688

广州威宝日用品有限公司

电话: 020-83030289

**SWIPE** - 畅销香港40余年



扫一扫 加入我们



得閒睇睇, 乜都識洗!



公司是具有50多年从事研究、制造、检测、服务日用化学行业经验的高科技研究单位，研发并生产了多种防腐、防霉、杀菌、消毒和功能性添加剂。

公司将凭借多年的技术经验及科研力量，竭诚为洗涤行业用户提供配方、生产、质控等全面服务及系统解决方案。



## 织物及家居除螨专家 非农药除螨方案

R-301除螨抑菌剂，植物提取、增效复合、强效除螨，经中国疾病预防控制中心寄生虫预防控制所检测：0.1%用量驱螨率、灭螨率，达到检测A级

**专注微生物控制与检测研究 多项目防腐防霉剂国家标准起草单位**

## 技术支持

防腐技术服务 · 微生物问题应急处理 · 在线微生物监控  
原料评估检测 · 环境消毒及优化方案 · 专业水检测设备提供

## 服务领域

个人洗护 织物洗涤 家居清洁 工业清洁 餐具果蔬 婴童洗护

## 产品系列

|       |       |       |
|-------|-------|-------|
| 防腐防霉剂 | 消毒杀菌剂 | 除螨避蚊剂 |
| 织物除螨剂 | 环境消毒剂 | 抗紫外线剂 |
| 表面活性剂 | 荧光增白剂 | 护肤抗敏剂 |

地址：上海市宝庆路20号 邮编：200031  
Add：20 Baoqing Road Shanghai China  
Website：www.sliri.com.cn

电话：021-64710892 64372070 111  
传真：021-64335100  
E-mail：chenyijun@sliri.com.cn



# “烷基糖苷 APG”的时代到来了



**GreenAPG 发凯**

中国日用化学工业研究院是国家“八五”（两步法）

“九五”（一步法）烷基糖苷 (APG) 攻关项目的承担单位

上海发凯化工有限公司成功实现了 GreenAPG “万吨级”产业化

## 技术显专业 品质更优良

- ★ 烷基糖苷 (APG) 是由来源于玉米和土豆淀粉的葡萄糖和来源于椰子油的脂肪醇制成的非离子表面活性剂，属于天然、绿色产品。
- ★ GreenAPG 产品表面张力低，去污力强，配伍性能好，泡沫丰富、细腻、稳定、溶解性好，耐强碱和电解质，有良好的增稠能力。
- ★ GreenAPG 产品与皮肤相容性好，对人体非常温和，能显著改善配方体系的温和性，无毒、无刺激，易生物降解。
- ★ GreenAPG 产品可广泛用于高档香波、儿童香波、洗面奶、沐浴露、餐洗、水果蔬菜洗剂等民用洗涤用品、化妆品及工业硬表面清洗、农药乳化、分散等领域。
- ★ 低碳 GreenAPG 有突出的耐碱性能，应用于工业清洗剂中。

### 上海发凯化工有限公司（中国日化院上海分院）

生产、销售地址：上海市金山区亭林镇林宝路 318 号

邮编：201505

电话：021-67231369 67233055 传真：021-37910201

邮箱：sales@shfinechem.com fctech@shfinechem.com

网址：www.shfinechem.com





# 液晶型表面活性剂乳液方案



Ucegel PE 950X + Ucefactant MAP 65

不添加遮光剂、不添加油脂，用表面活性剂基础体系即可轻松获得乳液外观。

安全、温和。天然植物来源。不含游离胺、不含二噁烷、不含游离丙烯酰胺，符合日化产品要求。

方便配方师灵活打造新产品，赋予产品非一般的外观，丰富产品的衍生概念。

无硅油方案中加入各类油性调理剂不影响泡沫状态及配方稳定性。

应用方向：  
可广泛应用于各类洗发水、沐浴露及洗面奶等个人护理品配方。

液晶型表面活性剂乳液





# 《中国洗涤用品工业》

CHINA CLEANING INDUSTRY



# 2020 征订启事

**主管单位：中国轻工业联合会**

**主办单位：中国洗涤用品工业协会**

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

**《中国洗涤用品工业》杂志为月刊**

**单月刊“工业与公共设施清洁”**

**双月刊“个人与家居清洁护理”**



## 订阅方式 ①

微信订阅，请扫二维码



## 订阅方式 ②

全国各地邮局均可订阅

邮发代号：80-631

## 订阅方式 ③

发行部订阅热线：

(010) 65262961-8015 (胡军)

邮箱：hujun@ccia-cleaning.org

《中国洗涤用品工业》每月25号出版发行，50元/期，全年订阅价格600元。



# INNOVATION

多年来，爱伯馨一直专注研发应用于各类洗涤产品的香精，为产品提供多样化的香型选择，同时受到广大客户及消费者的钟爱。

**NeoCaps<sup>®</sup>**

香精微胶囊技术

**NeoPure<sup>®</sup>**

抗恶臭技术

了解更多关于爱伯馨的独家香精技术：

[iberchem.com/technologies](http://iberchem.com/technologies)

广州爱伯馨香料有限公司

广州市经济技术开发区东江大道191号

T. +86 20 82069363/78 - F. + 86 20 82069158

[iberchem@iberchem.com.cn](mailto:iberchem@iberchem.com.cn) - [www.iberchem.com](http://www.iberchem.com)





主 任：汪敏燕 中国洗涤用品工业协会 理事长  
副 主任：赵旻宇 《中国洗涤用品工业》杂志社 社 长



顾 问：（按姓氏拼音首字母为序）

|     |                       |     |                          |
|-----|-----------------------|-----|--------------------------|
| 陈凯旋 | 广州立白企业集团有限公司 董事长      | 蒋伟民 | 金陵石化公司烷基苯厂 厂长            |
| 陈建斌 | 广州市浪奇实业股份有限公司 总经理     | 瞿 巍 | 联合利华北亚区家庭护理品类 副总裁        |
| 崔新宇 | 丰益油脂科技有限公司 董事长兼总经理    | 潘 东 | 广州蓝月亮实业有限公司 集团董事会主席      |
| 狄永红 | 山西焦煤运城盐化有限责任公司 常务副总经理 | 秦东言 | 宝洁（中国）有限公司 研发总经理         |
| 董万田 | 中轻日化科技有限公司 董事长        | 任林松 | 中国石油抚顺石化公司洗涤剂化工厂 厂长兼党委书记 |
| 董晓辉 | 中铝山东有限公司 副总经理         | 孙岳明 | 浙江东南船牌日化有限公司 董事长兼总经理     |
| 杜志强 | 上海和黄白猫有限公司 董事长        | 王 军 | 中国中轻国际工程有限公司 总经理         |
| 方银军 | 赞宇科技集团股份有限公司 总经理      | 王万绪 | 中国洗涤用品工业协会 副理事长          |
| 方 云 | 江南大学化学与材料工程学院 教授      | 魏建华 | 北京绿伞化学股份有限公司 董事长/总经理     |
| 何丽明 | 纳爱斯集团有限公司 董事长/总裁      | 徐宝财 | 北京工商大学轻工科学技术学院 院长        |
| 胡克勤 | 洛娃科技实业集团有限公司 董事长      | 徐昌诚 | 南京佳和日化有限公司 董事长/总经理       |
| 黄建文 | 东莞市立顿洗涤用品实业有限公司 总经理   | 于 文 | 西安开米股份有限公司 董事长/总经理       |
| 黄有为 | 上海制皂（集团）有限公司 董事长      | 朱涤飞 | 杭州传化日用品有限公司 董事长          |
| 贾齐正 | 湖南丽臣实业股份有限公司 董事长      |     |                          |

编辑委员会：（按姓氏拼音首字母为序）

|     |                        |     |                          |
|-----|------------------------|-----|--------------------------|
| 曹 平 | 上海家化联合股份有限公司 研发总监      | 宋六九 | 中铝山东有限公司海外资源开发中心 经理      |
| 陈海兰 | 山西焦煤运城盐化集团责任有限公司 副经理   | 汤 鸣 | 北京宝洁技术有限公司 研发首席科学家       |
| 崔新宇 | 丰益油脂科技有限公司 董事长兼总经理     | 滕伟林 | 纳爱斯集团有限公司 副总工            |
| 丁新溪 | 浙江省凤凰化工有限公司 董事长        | 童 俊 | 成都蓝风（集团）股份有限公司 高级经济师     |
| 董晋湘 | 太原理工大学化工学院 院长          | 王静红 | 国际香料（中国）有限公司 大中国区商务总监    |
| 董银卯 | 北京工商大学 教授/博士           | 王 军 | 郑州轻工业学院科技处 主任/教授         |
| 杜明辉 | 北京安洁康生物科技有限公司 总裁       | 王玮波 | 杭州油脂化工有限公司 办公室主任         |
| 杜志平 | 山西大学 教授                | 王学川 | 陕西科技大学 副校长               |
| 韩 富 | 北京工商大学 教授/博士           | 王 岩 | 百氏得森（上海）精细化工有限公司 总经理     |
| 胡征宇 | 纳爱斯集团有限公司 总工程师         | 王志刚 | 广州市浪奇实业股份有限公司 董事会秘书/投资总监 |
| 李秋小 | 中国日用化学研究院有限公司 教授级高工    | 吴惠平 | 轻工业杭州机电设计研究院有限公司 副总经理    |
| 李 英 | 山东大学化学与化工学院 教授         | 夏雄燕 | 赞宇科技集团股份有限公司 市场营销部副经理    |
| 林尚鹏 | 广州蓝月亮实业有限公司 洗涤研究院院长    | 夏咏梅 | 江南大学化学与材料工程学院 教授         |
| 刘国彪 | 湖南丽臣实业股份有限公司 副总经理兼总工程师 | 杨作毅 | 广州立白企业集团有限公司 副总裁         |
| 刘伟毅 | 上海制皂有限公司 副总经理          | 于 文 | 西安开米股份有限公司 董事长/总经理       |
| 刘奕彤 | 诺维信（中国）投资有限公司 技术服务高级经理 | 袁 路 | 中国中轻国际工程有限公司 主任          |
| 刘 英 | 纳爱斯集团有限公司 家居洗护用品经理     | 张贵民 | 上海合丽亚日化技术有限公司 总经理        |
| 刘 佐 | 丰益油脂科技（东莞）有限公司 总经理     | 张 辉 | 北京绿伞化学股份有限公司 副总经理        |
| 吕良波 | 沙索（中国）化学有限公司 销售总监      | 张 剑 | 山西大学化学化工学院 教授            |
| 牟建海 | 陶氏化学（中国）投资有限公司 研发总监    | 张丽萍 | 广州立白企业集团有限公司 首席科学家       |
| 潘 颖 | 安利（中国）日用品有限公司 技术法规主任   | 张晓丽 | 巴斯夫（中国）有限公司 项目经理         |
| 裴 鸿 | 中国日用化学工业信息中心 主任        | 赵建利 | 洛娃科技实业集团有限公司 执行董事        |
| 沈 宏 | 中轻化工股份有限公司 总工程师        | 郑利强 | 山东大学化学与化工学院 教授           |
| 沈 俊 | 联合利华（中国）有限公司 研发总监      | 周傅强 | 中石化金陵石化有限公司烷基苯厂 企管处长     |
| 石荣莹 | 上海和黄白猫有限公司 副总经理        |     |                          |



# 《中国洗涤用品工业》

CHINA CLEANING INDUSTRY

1984年创刊 月刊

2020年第8期 总第233期



中国洗协  
微信二维码



中国洗协网站  
手机版二维码

主管单位：中国轻工业联合会

主办单位：中国洗涤用品工业协会

社 长：赵旸宇

主 编：赵旸宇

执行主编：宋丹丹

编 辑：赵 静 赵 鹏 边 峰 张丽莉

美 编：姚 硕

广告经理：王 皓

发 行 部：胡 军

封面图片：山东泰和水处理科技股份有限公司

编辑出版：《中国洗涤用品工业》杂志社

出版日期：每月25日

地 址：北京市西城区白纸坊东街2号  
经济日报社A座综合楼821室

邮政编码：100054

电 话：(010) 65262961-8005、8007、8009

传 真：(010) 65121880

广告热线：13264086824, 18611745310

E-mail: songdandan@ccia-cleaning.org  
(个人与家居清洁护理)

zhaojing@ccia-cleaning.org

(工业与公共设施清洁)

网 址：www.ccia-cleaning.org

邮发代号：80-631

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

广告发布登记：京工商广登字20170063

发 行：北京市报刊发行局

国内订阅：全国各地邮局或本刊发行部

印 刷：北京博海升彩色印刷有限公司

国内定价：50元/期

国外定价：15美元/期

## 15 特别报道 | Special Focus

### 中国洗涤用品工业协会召开政策法规专家委员会、期刊编委会、信息统计工作会议

2020年中国洗涤用品工业协会政策法规专家委员会、期刊编委会、信息统计工作会议于8月5日在青海省海东市成功召开。会议得到了中国轻工业联合会、青海省工信厅的高度重视与大力支持。中国轻工业联合会杜同和秘书长出席会议并做重要讲话，中国洗涤用品工业协会理事长汪敏燕做会议主题报告，青海省工信厅消装处处长张才出席会议。行业政策法规、标准、期刊编委、信息统计工作的负责人70余人参加了本次会议。

#### 特别报道 | Special Focus

P18 加强行业法规建设 发挥标准引领作用

推动洗涤用品行业高质量发展

P19 学好用好政策法规 加强运行统计分析

助推洗涤用品行业高质量发展

P21 携爱捐赠洗涤产品 持续助力扶贫攻坚

#### 专题论坛 | Featured Forum

P22 服装绿色洗涤的思考

#### 研究与应用 | Research & Application

P28 系列十聚甘油单脂肪酸酯的合成及应用研究

P35 一种Gemini型阴离子表面活性剂与阳离子染料相互作用的研究

P41 新型洗衣凝珠用非离子表面活性剂

P46 增湿增香型织物柔软剂的研制

#### 政策法规 | Policy & Regulation

P52 国内外微塑料法规现状



# Excellence in *Oleochemicals*

## 油化领域的佼佼者

**保美丽**  
分馏甲酯

**保美禄**  
脂肪醇

**保美极**  
生物柴油

**保美德**  
脂肪酯

**保富乐**  
脂肪酸甲酯磺酸盐

**保摩威**  
乙烯基双硬脂酰胺

**保摩可**  
烷醇酰胺

**保美乐**  
脂肪酸  
甘油

**保美舒**  
皂基

**保乐康**  
消泡/除气

**逸东**  
酯

**五嶺**  
苄基季铵盐

**双鲸**  
阴离子表面活性剂  
阳离子表面活性剂  
非离子表面活性剂  
两性离子表面活性剂  
叔胺  
二甲基乙酰胺



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



## 64 综述 | Review

### 脂肽类生物表面活性剂研究概况

脂肽是一类微生物源的表面活性剂, 在各领域具有良好的应用潜力。文章对脂肽的化学结构、理化性质、生产菌种、生物合成机理、主要应用、研究重点进行了论述。同时指出, 居高不下的生产成本是当前制约脂肽发展的主要因素。未来研究的重点, 将紧紧围绕如何提高产量和降低成本而展开。

### 分析与检测 | Analysis & Test

P58 餐具净漂洗后残留洗涤剂含量的检测

### 综述 | Review

P73 岩藻多糖在化妆品中的应用功效研究进展

P81 微乳液的基本理论及应用

P90 香皂后加工技术

P94 常见氨基酸表面活性剂与十二烷基硫酸钠复配体系的刺激性评价

P100 国内洗涤盐的发展现状及前景

### 专利文摘 | Patent

P112 一种茶油手工皂及其制备方法等17则

## 把握行业脉动 服务行业发展

### 中国洗涤用品工业协会简介

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

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

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

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

入会热线: 010-65271583

### 版权声明:

本刊刊载论文的版权归《中国洗涤用品工业》杂志社所有, 未经版权所有人书面许可不得以任何形式转载或复制。作者著作权使用费已与本刊稿酬一次性给付, 本刊可以授权有关合作单位使用。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明。如作者不同意将文章编入上述数据库, 请在来稿时声明, 本刊将作适当处理。

部分图片提供: <http://699pic.com/> / 摄图网、  
<https://www.hellorf.com/> / 站酷海洛





### Special Focus

- 15 CCIA Convened Work Meeting of Policy and Regulation Working Group, Editorial Committee, and Information and News Working Group
- 18 Strengthen Industry Regulation, Give Full Play to the Guiding Function of Standards, Promote High-quality Development of Cleaning Industry
- 19 Understand and Apply Policies and Regulations Properly, Strengthen Analysis on Operation Statistics and Data, Promote High-quality Development of Cleaning Industry
- 21 Donate Cleaning Products with Love, Continue Promoting Fight against Poverty

### Featured Forum

- 22 Reflections on Green Washing of Clothing

### Research & Application

- 28 Study on Synthesis and Application of a Series of Decaglycerol Monofatty Acid Ester
- 35 Interaction between Cationic Dye and an Anionic Gemini Surfactant
- 41 A Novel Non-ionic Surfactant for Laundry Capsule
- 46 Development of the Fabric Softener with Scent Enhanced by Moisture

### Policy & Regulation

- 52 Status of Regulations on Microplastics at Home and Abroad

### Analysis & Test

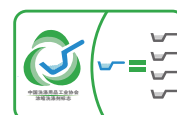
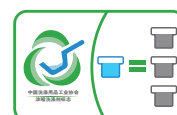
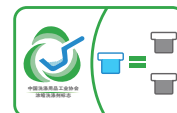
- 58 Detection of Detergent Residue after Dishwashing

### Review

- 64 Research Situation of Lipopeptide Biosurfactants
- 73 Advances in the Efficacy Application of Fucoidan in Cosmetics
- 81 Basic Theories and Applications of Microemulsions
- 90 Soap Post Processing Technology
- 94 Review on the Irritation Property of Common Amino Acid Surfactants and Sodium Dodecyl Sulfate Complex System
- 100 Development Status and Prospect of Domestic Washing Salt

### Patent

- 112 A Type of Tea-seed Oil Hand Made Soap and Its Preparation Method, and more



#### Sponsor:

China Cleaning Industry Association (CCIA)

#### Edited & Published by:

Editorial Office of CCIA

**Address:** Room821, Economic Daily Building A, No. 2, Baizhifang East Street, Xicheng Dist., Beijing 100054, China

**Postcode:** 100054

**Tel:** (010) 65262961-8005 / 8007 / 8009

**Fax:** (010) 65121880

**E-mail:** zhao@ccia-cleaning.org

**ISSN 1672-2701**

**Price:** USD 15



## 中国洗涤用品工业协会召开政策法规专家委员会、 期刊编委会、信息统计 工作会议

2020年中国洗涤用品工业协会(以下简称“中国洗协”)政策法规专家委员会、期刊编委会、信息统计工作会议于8月5日在青海省海东市成功召开。会议得到了中国轻工业联合会、青海省工信厅的高度重视与大力支持。中国轻工业联合会杜同和秘书长出席会议并做重要讲话,中国洗涤用品工业协会理事长汪敏燕做会议主题报告,青海省工信厅消装处处长张才出席会议。行业政策法规、标准、期刊编委、信息统计工作的负责人70余人参加了本次会议。

杜同和秘书长对洗涤用品行业在疫情期间的突出表现给予高度赞扬,他指出,洗涤用品行业在中国洗协带领下,坚决贯彻落实习近平总书记重要指示和党中央、国务院决策部署,克服原料包材短缺、人员不足、运输不畅等各种困难,全力保障抗击疫情消杀物资的生产供应,全行业捐款捐物超过3亿元,及时驰援疫区,展现出行业的奉献精神 and 应有的责任担当!杜同和秘书长对中国洗协在服务行业发展方面的工作成绩予以充分肯定,并希望协会要发挥政策法规专家委员会和青年编委作用,维护行



中国轻工业联合会秘书长 杜同和



中国洗涤用品工业协会理事长 汪敏燕

业权益,推动科技创新,加强经济运行研判,发挥标准引领作用,推动洗涤用品行业高质量发展。

汪敏燕理事长讲话中指出,在抗击疫情斗争中,协会与广大生产企业并肩奋战、勇于担当,为疫情防控阻击战做出了应有的贡献!汪理事长表示,中国洗协特别重视行业法规建设,组建政策法规专家委员会对规范行业发展和维护企业权益意义重大。汪

理事长全面介绍了一年来协会在政策法规、期刊编委、信息统计方面所作的工作和取得的成绩,并就此次会议期间要开展的扶贫工作做了详尽安排。

出席会议的领导和嘉宾还有:中国洗涤用品工业协会副理事长王万绪、广州立白企业集团有限公司副总裁杨作毅、蓝月亮(中国)有限公司总监何琼、上海和黄白猫有限公司副总经理石荣莹、中铝山东新材料有限公司副总经理戚平、威莱(广州)日用品有限公司首席科学家陆中、北京日光旭升精细化工技术研究所所长郭继东、上海制皂有限公司总工程师刘伟毅、名臣健康用品股份有限公司体系总监洪胜保、北京一轻日用化学有限公司党委副书记李红、沙索(中国)化学有限公司销售市场总监吕良波、广州市浪奇实业股份有限公司总经理助理蔡熙扬。

上午的会议由中国洗协副理事长、《中国洗涤用品工业》杂志社社长赵旻宇主持。中国洗协政策法规专家委员会首席专家、中国疾病预防控制中心环境所首席专家张流波为政策法规专家委员会的成



中国疾病预防控制中心环境所首席专家  
张流波

立发来祝贺视频；广州立白企业集团有限公司副总裁杨作毅、蓝月亮（中国）有限公司总监何琼分别代表中国洗协政策法规专家委员会副主任委员发言；广州立白企业集团有限公司高级工程师、中国洗协政策法规专家委员会副秘书长丁春超宣读了中国洗协政策法规专家委员会的工作计划。杭州瑞欧科技有限公司技术主管沈金儿做了题为《全球市场消杀产品合规要求及应对策略分析》的报告、中国包装联合会运输包装委员会路冰琳秘书长介绍了《运输包装可靠性及相关法规标准》。

汪敏燕理事长宣读了中国洗协政策法规专家委员会领导成员名单，向到会的中国洗协政策法规专家委员会领导成员颁发了聘书；威莱（广州）日用品有限公司首席科学家陆中宣读了中国洗协政策法规专家委员会委员名单；中国洗涤用品工业协会副理事长王万绪、北京日光旭升精细化工技术研究所所长郭继东分别向到会的政策法规专家委员会委员颁发聘书。

下午的会议由上海和黄白猫有限公司副总经理石荣莹主持。

中国轻工业联合会综合业务部副处长聂博做了题为《轻工业标准化体系建设》的报告、中国日化院检测标准化中心主任姚晨之做了题为《洗涤用品行业标准化体系介绍》的报告、《中国洗涤用品工业》杂志社社长赵旻宇对杂志社2019年度的工作做了总结并对2020年度的工作做了规划、北京卓众出版有限公司总编辑张品

纯做了题为《编委的作用与期刊的发展》的报告、中国洗涤用品工业协会副秘书长王皓宣读了中国洗协信息统计工作总结及工作计划、北京一轻日用化学有限公司党委副书记李红做了题为《全面履行国有企业职责 铸就行业统计工作典范》的报告。

中国洗涤用品工业协会副理事长、《中国洗涤用品工业》杂志



到会的中国洗协政策法规专家委员会领导成员合影



到会的中国洗协政策法规专家委员会委员合影





社社长赵旻宇对2019年《中国洗涤用品工业》杂志社的主要工作进行了总结、汇报了2020年度杂志社工作计划，并介绍了杂志社的人才队伍建设情况。赵社长指出，今后，杂志社将继续本着服务行业，对接上下游产业链的办刊理念，为行业创造产品价值，赢得成长空间，为中国洗涤用品行业的高质量发展做出贡献！

诺维信（中国）投资有限公司政府事务经理崔铭女士宣读了中国洗协信息统计2019年先进工作者和优秀统计员名单。沙索（中国）化学有限公司销售市场总监吕良波和广州市浪奇实业股份有限公司总经理助理蔡熙扬为中国洗协信息统计2019年先进工作者和优秀统计员颁发获奖证书。

本次会议的召开正值我国抗击疫情取得战略性成果，各行各业深入贯彻党中央国务院“六稳”“六保”发展举措的关键时

期，对行业加强形势研判，规范运营、迈向高质量发展具有重要意义。会议得到了与会者的热烈反响，大家纷纷表示，本次会议不仅为大家提供了良好的学习和交流的平台，更使大家对协会工

作、政策法规专家委员会、期刊编委会、信息统计工作组工作的意义和重要性有了更深入的认识和理解，以后一定会更好地配合并积极参与协会活动，为行业的高质量发展共同努力！



到会的中国洗协信息统计2019年先进工作者和优秀统计员合影





# 加强行业法规建设 发挥标准引领作用 推动洗涤用品行业高质量发展

——在中国洗协政策法规专家委员会、期刊编委会、信息统计工作会议上的讲话

中国轻工业联合会秘书长 杜同和



中国洗涤用品工业协会在青海省海东市召开政策法规专家委员会、期刊编委会、信息统计工作会议，我谨代表中国轻工业联合会对本次会议的召开表示热烈祝贺！向奋战在洗涤用品行业一线的各位专家、企业家致以崇高的敬意！青海省工信厅对本次会议给予了大力支持，会后还将与中国洗协联合开展定点扶贫活动，请允许我代表中轻联向青海省工信厅表示衷心感谢。

2020年初，新冠肺炎疫情在全国迅速蔓延，洗涤用品行业在中国洗涤用品工业协会带领下，坚决贯彻落实习近平总书记重要指示和党中央、国务院决策部署，你们克服了原料包材短缺、

人员不足、运输不畅等各种困难，全力保障抗击疫情消杀物资的生产供应，全行业捐款捐物超过3亿元，及时驰援疫区，展现出行业的奉献精神和应有的责任担当；疫情期间，洗涤用品行业通过建立应急日报机制，为政府部门和中轻联实时掌握、有效调度国内抗疫消杀物资提供了坚实保障，为防疫工作做出了重要贡献，为轻工行业树立了榜样。

洗涤用品行业是民生刚需产业，与人民群众生活清洁、健康、安全息息相关，是全面建成小康社会的重要保障之一。此次中国洗协组织成立政策法规专家委员会，建立专家智库，发挥专家学者法律法规智囊团作用，积极参与国家政策、法规、标准的研究制定，依法保护企业家合法权益，加强知识产权保护，为行业健康发展出谋划策，全面提升行业治理水平，意义重大！在此，我向专家委员会的成立表示热烈祝贺！此次还召开期刊编委

和信息统计工作会议，我希望要充分发挥科技期刊和杂志社青年编委的作用，搭建行业科技交流平台，促进产学研深度融合，推动行业科技创新升级发展；进一步巩固行业信息统计工作成果，加强对行业经济运行走势的分析研判，完善应对策略预案；通过完善标准体系，发挥标准引领作用，推动行业高质量发展。

各位代表，今年7月21日习近平总书记在企业座谈会上发表重要讲话，我们要认真贯彻落实讲话精神，弘扬优秀企业家精神，在做好“六稳”落实“六保”工作中，更好地发挥企业家的作用，带领企业奋力拼搏、力争一流，实现质量更好、效益更高、竞争力更强、影响力更大的发展。在当前我国疫情防控取得重大战略成果，经济发展稳定向好的形势下，我们要进一步增强信心、迎难而上，努力把疫情造成的损失补回来，为取得全年经济发展好成绩而共同努力！





# 学好用好政策法规 加强运行统计分析 助推洗涤用品行业高质量发展

——在中国洗协政策法规专家委员会、期刊编委会、信息统计工作会议上的讲话

中国洗涤用品工业协会理事长 汪敏燕



宾莅临会议表示热烈的欢迎，对奋战抗击新冠疫情一线、保障抗疫消杀物资供应的各位专家、企业家致以崇高的敬意！

2019-2020年度，中国洗协政策法规工作组有效配合国家政策法规改革的要求，及时反映行业、企业诉求，开展了一系列标准法规工作：刚刚出台的《化妆品监督管理条例》采纳了协会对于香皂的建议；参与编制的《排污许可证申请与核发技术规范 日用化学产品制造工业》发布实施；向发改委提议羰基合成醇和齐格勒法生产的脂肪醇移除《产业结构调整指导目录》；《食品安全国家标准 洗涤剂》通过评审。这些工作有力地促进了行业的健康发展，为企业生产经营提供了政策保障。

今年以来，根据抗击疫情的需要，中国洗协筹备成立“政策法规专家委员会”，今天我们

召开成立大会，并专门邀请到中国疾病预防控制中心环境所研究员张流波先生，作为首席专家。在行业内成立政策法规专家委员会，汇聚专家学者智慧力量，使行业在参与国家政策法规的研究制定中，更精准、更科学地反映行业意见和决策依据，引领行业健康发展。

《中国洗涤用品工业》杂志社为了进一步提高期刊学术质量，扩大期刊在行业的影响力，于2020年1月开始在全行业范围内招聘青年编委，本着优中选优的原则从众多应聘者中遴选出26位高素质、高水平的优秀青年学者，组建了一支专业齐全、结构合理的青年编委队伍，青年编委队伍人才荟萃，多具有博士学位和海外留学背景，科研创新成果丰硕，他们是杂志编委的后备军，我们对入选的青年编委表示热烈的祝贺！愿我们携手并进，

今年初新冠肺炎疫情突然爆发，中国洗涤用品工业协会通过紧密联系政府、传达应急法规、强化产销统计、开展舆论宣传、组织技术交流等手段，帮助企业有效复工复产，为国家打好疫情防控阻击战做出了应有的贡献。广大生产企业和行业研究机构经受了考验，充分表现出强烈的社会责任和担当！今天洗涤用品行业的老友新朋，相聚在自然风光雄奇壮美的青海省海东市，参加中国洗协政策法规专家委员会、期刊编委会、信息统计工作会议。我谨代表中国洗协对各位嘉

共同为《中国洗涤用品工业》杂志和中国洗涤用品行业的高质量发展贡献力量。

我们在行业原有统计队伍基础上，拓展了行业统计范围，将50家消杀产品生产企业纳入统计平台，使信息统计工作更加适应新形势要求，及时、准确反应行业经济运行发展轨迹；重点进行行业运行监控，强化数据分析，做好预测预警，为行业规划、产业政策、对外贸易等工作打好基础。

本次会议，我们邀请到中国洗协政策法规专家委员会委员杭州瑞欧科技有限公司技术主管沈金儿做《全球市场消杀产品合规要求及应对策略分析》报告；邀请到中轻联综合业务部聂博副处长做《轻工业标准化体系建设》报告；邀请中国日化院标准检测中心姚晨之主任做《洗涤用品行业标准化体系介绍》报告；邀请中国包装联合会运输包装委员会路冰琳秘书长介绍《运输包装可靠性及相关法规标准》；邀请出版业资深专家张品纯做《编委的作用与期刊的发展》报告。这是一次很好的学习交流机会，相信大家一定会不枉此行。

扶贫济困是中华民族的传统美德，是社会主义制度优越性的体现，是贯彻落实习近平总书记提出的“扶贫工作是全党全社会的共同责任，要动员和凝聚全社会力量广泛参与”重要讲话精神，维护改革发展稳定大局的重要措施。今年6月，中国洗协参与了中轻联助力甘肃礼县教育系统捐赠活动，组织北京绿伞化学股份有限公司、巴斯夫（中国）有限公司两家企业向甘肃礼县87所学校捐赠消毒免洗洗手液、硫磺皂，市场价值73440元。本次会议同期，中国洗协还将与青海省工信厅联合举办扶贫捐赠活动。北京一轻日用化学有限公司、名臣健康用品股份有限公司、浙江

东南船牌日化股份有限公司、威莱（广州）日用品有限公司和上海制皂有限公司5家企业积极响应和参与，本次捐赠洗衣液、洗洁精、洗手液、洗衣粉、洗衣皂、香皂等18个品种的洗涤产品，市场价值共111789.6元。我们将在会后组织参会代表前往青海省海东市循化县、民和县，向当地贫困乡村捐赠清洁产品。

各位嘉宾，“人民对美好生活的向往就是我们的奋斗目标”，中国洗涤用品工业协会将以高度的责任心和使命感，把握洗涤用品市场发展新趋势，推动行业科技创新，满足多层次消费升级需求，引领洗涤用品行业不断向高质量发展之路迈进！





## 携爱捐赠洗涤产品 持续助力扶贫攻坚

习近平总书记提出“扶贫工作是全党全社会的共同责任，要动员和凝聚全社会力量广泛参与”。2019年以来，中国洗涤用品工业协会响应党和国家的号召，带领协会会员开展了一系列扶贫活动，在脱贫攻坚工作中发挥着积极的作用。行业企业也主动投身扶贫攻坚，在全国各地形成一道靓丽的风景线。

坚决打赢扶贫攻坚战，中国洗涤用品行业持续在行动！2020年是全面建成小康社会和“十三五”规划目标实现之年，是脱贫攻坚收官之年，为了深入贯彻落实习近平总书记“在决战决胜脱贫攻坚座谈会上的讲话精神，努力克服疫情影响，中国洗涤用品工业协会持续加力，开展脱贫攻坚工作。

2020年8月6日，中国洗协与青海省工信厅共同组织洗涤用品行业生产企业走进青海省海东市循化县文都乡拉兄村开展“决战脱贫攻坚捐赠”活动。中国洗涤用品工业协会理事长汪敏燕、青海省工信厅原副厅长乔弘志分别



中国洗涤用品工业协会理事长 汪敏燕



青海省工信厅原副厅长 乔弘志



在扶贫仪式上发言。

中国洗涤用品工业协会理事长汪敏燕在发言中强调，2020年新冠肺炎疫情在全球蔓延，导致经济下行，巩固脱贫攻坚任务艰巨，政府部门、行业组织责任重大。中国洗涤用品工业协会将以实际行动引导行业不断提升社会责任感，引领企业聚焦专业扶贫、精准扶贫，全面服务于国家脱贫攻坚战。

在本次扶贫活动中，北京一

轻日用化学有限公司、名臣健康用品股份有限公司、浙江东南船牌日化股份有限公司、威莱（广州）日用品有限公司和上海制皂有限公司5家企业积极响应和参与，捐赠的洗涤产品市场价值111789.6元。

在党中央精准扶贫的战略部署中，中国洗协充分发挥了协会的桥梁、纽带作用，引领企业聚焦专业扶贫、精准扶贫，引导行业不断提升社会责任感，全面服务国家脱贫攻坚战。



## 服装绿色洗涤的思考

夏天<sup>1</sup> 汤 鸣<sup>2</sup> 石 磊<sup>3</sup> 丁雪梅<sup>1,4\*</sup>

(1.东华大学服装与艺术设计学院, 上海, 200051; 2.北京宝洁技术有限公司, 北京, 101312;

3.清华大学环境学院, 北京, 100084;

4.东华大学现代服装设计与技术教育部重点实验室, 上海, 200051)

**摘 要:** 服装绿色洗涤在减少能源消耗、水消耗、保护环境方面具有巨大的潜力。文章提出影响服装绿色洗涤的客观要素和主观要素, 从洗衣机、洗涤剂、服装和消费者洗涤行为4个方面探讨了如何在洗净的基础上实现绿色可持续的洗涤, 并基于国内洗涤现状提出了一些可操作的绿色洗涤行为方式。

**关键词:** 绿色洗涤; 洗涤习惯; 可持续发展; 消费者行为; 生态友好

**中图分类号:** TQ649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-22-06

如今, 可持续发展渗透在各个领域, 世界环境与发展委员会出版《我们共同的未来》报告中, 将可持续发展定义为: “既能满足当代人的需要, 又不对后代人满足其需要的能力构成危害的

发展”<sup>[1]</sup>。可持续性的评估通常是针对3个方面进行的, 包括经济、社会和环境, 在可持续性的3个维度中, 环境方面与生态的可持续性密切相关<sup>[2]</sup>。国内外的纺织业也一直在随着这一趋势向“绿色业务”迈进, 成为社会和环境可持续发展的重要贡献者之一。纺织业是一个在全球范围内运行的复杂的

基金项目: 中华环境保护基金会汰渍关爱环境基金。

\*为通讯作者。



商业和技术网络，其在整个生命周期中对可持续性的影响相互交织<sup>[3]</sup>。因此，需要寻找服装的全生命周期中对环境有显著影响的阶段，并思考如何改善。

从服装的全生命周期来看，能源消耗最大的不是面料制造阶段，不是服装生产阶段，甚至不是染整等纺织湿加工后整理阶段，而是服装使用阶段<sup>[4]</sup>。家庭洗涤护理的可持续性已成为洗涤行业、家电行业、政府机构和消费者的共同目标。对于节能环保和可持续性，已经出现了四大家庭洗涤趋势：低温洗涤、减少洗涤次数、使用环保绿色的洗涤剂以及更有效的洗衣机洗涤程序<sup>[5]</sup>。

尽管人们越来越关注纺织品和服装产品的可持续洗涤护理，但对于消费者而言，少有可以详细指导他们做出可持续消费和绿色洗护行为决策的信息。本文从洗衣机、洗涤剂、服装和消费者洗涤行为四个方面来探讨如何在洗净的基础上实现服装绿色洗涤。基于国内洗涤现状，针对可操作的服装绿色洗涤行为提出建议，以便引导消费者的科学绿色洗涤行为。

## 1 服装绿色洗涤的定义

现阶段对于绿色洗涤的研究，往往从洗衣机中低能耗和低磨损率的洗涤参数<sup>[6]</sup>；洗涤剂浓缩化、洗涤剂中更少的化学品用量<sup>[7]</sup>；绿色生态标签<sup>[8]</sup>等角度来探讨绿色洗涤的定义，但少有以消费者洗涤行为作为出发点探讨服装绿色洗涤的定义。

基于全生命周期及绿色可持续发展的理论，本文将服装绿色洗涤定义为在洗净服装的基础上，选择降低能源消耗、水资源消耗，提高资源利用率，减少环境影响的洗涤方式。这种绿色洗涤方式以消费者对洗衣机、洗涤剂和服装的各种行为选择为出发点，结合环保可持续的理念，达到降低服装洗涤阶段对环境造成不良影响的目的。影响服装绿色洗涤的因素众多，以下从客观和主观两个角度讨论。

## 2 服装绿色洗涤的客观影响要素

在服装洗涤行为中，洗衣机、洗涤剂、服装与其密切相关。洗衣机的种类、参数、能效等级关系着洗涤过程中的能耗，洗涤剂中的化学制剂以及从服装上掉落的微纤维等也会对环境造成一定的影响。从洗衣机、洗涤剂、服装三个客观要素探讨如何能在洗涤阶段减少能源消耗、水消耗、保护环境方面具有很大的意义。

### 2.1 洗衣机

在2013年对上海市500户家庭的服装洗涤碳排放的家庭问卷调查中，经统计及计算，上海市居民家庭全年服装洗涤碳排放量的平均水平为每年66.19 kg CO<sub>2</sub>e/户，人均每年22.53 kg CO<sub>2</sub>e/人，春夏季节服装洗涤碳排放量的平均水平远高于秋冬季节，并且发现影响家庭年度服装洗涤碳排放量的因素从小到大依次是家庭年度使用洗衣机洗涤的次数、洗衣机容量、洗衣机能效<sup>[9]</sup>。通过对不同样本的计算，滚筒型洗衣机比波轮型洗衣机在使用中的碳排放量高二到六倍左右。由此可见，同一地域居民家庭服装洗涤碳排放量的差异主要由家庭选择洗衣机的机型与洗涤频率决定。滚筒洗衣机平均耗电较多而耗水较少，波轮洗衣机时平均耗水较多而耗电较少，总体滚筒洗衣机能耗更高、时耗更长。对于滚筒洗衣，选择合理的洗涤模式可以有效降低洗涤碳足迹<sup>[10]</sup>。而相比于机洗，手洗产生的水稀缺足迹更少，因此当待洗服装较少且条件允许时可以采用最为环保的手洗方式。

对于洗衣机洗涤参数，通过降低温度、适当延长洗涤时间等操作来优化洗涤程序，洗衣机电量消耗可以降低大概三分之一，同时洗净率没有下降，织物的磨损率也没有提升，这样显著减少了洗涤过程对环境的影响<sup>[11]</sup>。织物的磨损与洗衣机洗涤参数的设置也有关系，洗净率与织物的磨损率呈正相

关,在选择洗涤程序时可以根据待洗衣物特性和污渍程度来选择洗涤时间和设置参数,减少织物磨损从而延长服装寿命<sup>[12]</sup>。

## 2.2 洗涤剂

洗涤剂生命周期会对环境产生一定的影响,其耗能和环境排放主要集中在原料供应阶段、洗涤剂使用阶段和废弃阶段<sup>[13]</sup>。为此在过去三十年左右的时间里,洗涤剂生产商投入大量的研究并开发了系列新型表面活性剂、酶和高分子助剂等技术,在确保洗净能力的同时大大地降低了洗涤过程的总化学品用量和洗涤温度,为绿色洗涤提供了技术支持<sup>[14]</sup>。

浓缩化则从洗涤剂的生产到废弃各个环节,都为降低洗涤过程对环境的影响做出了贡献。以宝洁公司在北美的实践为例,通过把现有的洗衣液浓缩一倍,每年减少了约7万吨包装材料,6.7万公里的运输距离和100万吨原料用水<sup>[15]</sup>。为此推进洗涤剂浓缩化进程,是落实国家环保战略的需要,也是洗涤用品行业节能减排绿色发展的重要任务<sup>[16]</sup>。

当今市场上新型HE洗涤剂(High Efficiency Laundry Detergent)是一种特殊配方的洗涤剂,这种洗涤剂所需用量低,具有低泡易漂的优点,与高效能(HE)洗衣机一起使用,服装洗涤中用水大约是传统洗衣机的四分之一,很大程度上减少了能源消耗和水消耗。与普通洗涤剂相比,HE洗涤剂在服装漂洗后的洗涤残留也更少。

## 2.3 服装

在洗涤过程中,服装在机械力、水流冲击力、冷热水温、洗涤剂以及其他护理产品的作用下,可能会造成一定程度的损伤。比如,彩色织物经多次洗涤后,纤维表面附着了大量的杂质和灰尘,或是染色、褪色,服装会产生颜色变化。机洗时,衣

物在筒内被水流冲击、穿透,随之翻滚、缠绕、拧搅,服装在洗净的同时也不可避免的产生部分磨损、起毛起球等,从而缩短了服装的寿命<sup>[17]</sup>。错误的洗涤方式会加重对衣物的损伤,因此对水温、洗衣机洗涤程序和洗涤剂的正确选择十分重要。

护理标签作为纺织服装产品的一个重要组成部分,是指引消费者正确使用和维护纺织服装产品的重要依据<sup>[18]</sup>。消费者按照护理标签上的方式进行服装洗涤,减少洗涤过程中对服装的损伤,有利于维持服装原有的色彩、外观、尺寸和形状,延长其使用寿命。

此外,服装在洗涤过程中会释放微纤维,随着洗涤废水排放到环境中,对人类健康和生态环境具有很大风险,以更环保的方式使用和处理服装,可在长期内有效地减少微塑料的产生<sup>[19]</sup>。

## 3 服装绿色洗涤的主观影响要素

由于不同的地域、文化背景,消费者的洗涤习惯以及洗涤对环境影响的认识上会有所差异。服装洗涤过程中的能耗、水耗与污水排放等除了会受到洗衣机、洗涤剂、服装这些客观因素的影响,消费者对于这三者的主观选择也十分重要,消费者的洗涤行为是服装绿色洗涤的主观影响因素。提高消费者对于绿色洗涤行为、延长服装寿命的认知,使消费者的洗涤行为更加绿色,在减少能源及水消耗、保护环境方面具有很大潜力。

### 3.1 消费者洗涤行为

在2015年由20家消费维权单位联合发布的《衣物洗涤用品消费行为调查报告》中指出,在洗一定量的衣物时,有47.23%的消费者不清楚该放入洗涤用品的剂量,仅凭感觉使用洗涤剂。有近半数的消费者陷入了一个误区,26.9%的消费者认为液体洗



涤剂产品泡沫越多越好，21.34%的人对此表示不清楚<sup>[20]</sup>。消费者对洗涤剂和洗涤程序的不合理使用会造成洗涤过程中不必要的能源和水消耗，甚至造成衣物的非正常性损害和废弃，这些都会对环境造成影响。此项调查反映了一些洗涤剂使用误区的存在，消费者对于服装洗涤用品的相关知识掌握很不充分，绿色洗涤方式认知的引导和教育十分必要。

据2019年中国洗涤用品行业洗涤剂浓缩化绿色发展峰会报告中的数据显示，我国浓缩洗涤剂占有率仅为4%，与欧美日韩国家相比，我国消费者浓缩洗涤剂的使用率明显偏低<sup>[16]</sup>。我国在推广浓缩洗涤剂上遇到困难的主要原因是消费者习惯于比较单位洗涤剂的价格而不是每次洗涤的花费，这就造成了浓缩洗涤剂比较贵的假象。浓缩洗涤剂的克重计量价格虽然明显高于普通洗涤剂，但是单次洗涤价格与普通洗涤剂相当甚至更低。推广浓缩洗涤剂，一方面需要让消费者了解使用浓缩洗涤剂可以减少洗涤过程中的环境影响、帮助消费者转变传统洗涤剂投放方式；另一方面需要引导消费者不要仅从单位质量价格上对洗涤剂的性价比进行评估，而是比较单次洗涤的花费。相比于其他洗涤剂，洗衣凝珠在提高消费者洗涤体验的同时，通过控制凝珠大小来控制了洗涤剂的用量，受到消费者的喜爱，也减少了洗涤过程中的环境影响<sup>[15]</sup>。

在2019年由中华环境保护基金会支持研究并发布的《关爱环境蓝皮书——公众衣物消费对环境的影响》中，从洗涤环节看，只有7%的消费者在选择洗涤产品时考虑到环保因素，由于洗涤和护理不当造成的服装变形、泛黄、染色是消费者废弃服装的重要原因，有超过半数的人未考虑过随意丢弃的服装会对环境造成污染<sup>[21]</sup>。从消费者的洗涤行为中可以看出对于服装洗涤中环保的意识和理念还有待提

高，大多数人认为服装的寿命是由服装本身决定，而忽略了不当的洗涤行为会对服装造成的损伤，从而缩短了服装的寿命。因此提高消费者对于绿色洗涤行为、延长服装寿命的认知对于保护环境会有很大贡献。

在过往的调查中，还发现人们倾向于超越基本的卫生要求，使用过量的水和洗涤剂来清洗服装<sup>[22]</sup>，而不知道这样的行为不仅不会增加服装的洗净率，相反会给环境增加负担。消费者在选择洗衣机洗涤程序、洗涤剂和针对不同面料的服装洗涤方式时也存在不确定性<sup>[23]</sup>。为了使服装洗涤更加绿色，有必要让消费者了解不环保的洗涤行为可能会对环境造成的后果，并提供给消费者可参考的绿色洗涤行为方式。

### 3.2 消费者绿色洗涤认知

Kirsi Laitala等研究了2002年到2011年间挪威消费者洗涤行为的变化，期间说服和引导受访者采用可持续的洗涤方式，例如根据衣物量和脏污程度来调整洗涤剂用量、关注衣物护理标签、根据建议选择合适的洗衣机洗涤程序等。这期间平均洗涤温度降低到50℃以下，洗涤频率也有下降的趋势，消费者在引导下逐渐开始向绿色洗涤行为转变<sup>[24]</sup>。近年来洗涤剂产商通过技术创新进一步引导消费者使用30℃和常温洗涤并获得良好效果。通过可持续洗涤行为方式的提供、洗涤行为的说服和引导，消费者对于绿色洗涤认知有所提升，洗涤习惯出现转变，这对于服装绿色洗涤有重要影响。

当前，从各项调查中可以看出，消费者对于哪些是绿色洗涤行为，如何识别真正的绿色洗涤用品和服务缺乏了解。当消费者了解绿色洗涤的概念后，能够反思过去的洗涤习惯和洗涤用品购买经验，对过往的洗涤行为进行分辨，也会有意将保护环境的行为告诉其他消费者。但是也存在

对一些绿色洗涤用品的不信任，不清楚自己向绿色消费、洗涤行为的转变是否真的能给保护环境带来贡献等情况<sup>[25]</sup>。

## 4 服装绿色洗涤思考

可能有效影响服装绿色洗涤的方式，包括洗衣机、洗涤剂、服装产品本身向低耗能、绿色环保的转变；绿色洗涤用品营销策略的改变；消费者对于绿色洗涤认知的提升、洗涤行为的改变；国家政策的制定和通过其他间接的方式引导消费行为。

在洗衣机、洗涤剂和服装这些客观因素，绿色洗涤行为、衣物寿命的认知和关注情况，洗衣机洗涤程序的选择、洗涤剂的选择、洗涤频率等消费者洗涤习惯上都有很多值得关注的地方。基于国内洗涤现状，提出了一些可操作的绿色洗涤行为建议。

### 4.1 洗衣机、洗涤剂和服装

(1) 推进洗涤程序的优化，在不降低洗净率、不提高织物损伤率的前提下，降低洗涤过程中的能耗；舍弃洗涤程序中不合理的设置，例如损伤织物的高温煮洗。

(2) 推进洗涤剂浓缩化，添加合理的表面活性剂、绿色高效酶制剂，推进洗涤剂无害化也可以减少对环境的影响。

(3) 推进自洁织物的研究，开发可降解合成纤维和生态环保的新型化学纤维，在染整等湿加工和后整理中注重对环境的保护，从源头减少资源消耗和环境污染。

### 4.2 消费者洗涤行为

消费者可以从减少资源浪费、减少环境污染、节能减排的角度选择洗衣机和洗涤用品：

- (1) 选择能效等级小的环保型洗衣机；
- (2) 选择浓缩型、冷水使用的洗涤剂；
- (3) 选择合适的护理剂以减少织物损伤，延

长服装寿命。

消费者可以反思不环保的洗涤习惯，向服装绿色洗涤行为转变：

- (1) 机洗时尽量让洗衣机满载，并用冷水洗涤；
- (2) 适当减少服装的洗涤频率，避免过度洗涤；
- (3) 洗涤时根据待洗服装的污渍程度、织物类别、颜色等方式适当分类，并选择合适的洗涤程序；
- (4) 根据待洗服装数量控制洗涤剂用量，避免过度使用；
- (5) 按照服装上的护理标签建议洗涤；
- (6) 当待洗服装量少且易清洗时，可以选择手洗的方式。

消费者还应转变传统的洗涤观念，关注和学习有关服装绿色洗涤、延长服装寿命的知识和行为，购买环保洗涤用品，培养绿色的洗涤习惯和消费行为。

## 5 结语

在服装全生命周期中，洗涤是非常耗能的阶段，向绿色洗涤习惯的转变，在减少能源消耗和水消耗、保护环境方面具有巨大的潜力。尽管服装的绿色洗涤越来越受关注，对于消费者而言，目前少有可以详细帮助他们做出可持续消费和绿色洗涤行为决策的信息。本文从洗衣机、洗涤剂、服装和消费者洗涤行为4个方面来探讨如何在洗净的基础上实现绿色可持续的洗涤，并基于国内洗涤现状，提出了一些可操作的服装绿色洗涤行为建议。

但是，本文仅提出了服装绿色洗涤的定义和建议，消费者对于服装绿色洗涤行为的接受程度和实施情况还有待研究。因此，未来的研究中需要调查消费者了解服装绿色洗涤后，接受和转变了哪些洗涤习惯，是否提升了对绿色洗涤、延长服装寿命的认知。



## 参考文献

- [1] Brundtland G H. Our common future: The World Commission on Environment and Development[J]. Environmental Policy & Law, 1987, 14(1): 26-30.
- [2] Global Reporting Initiative. G4 Sustainability Reporting Guidelines: Reporting Principles and Standard Disclosure[M]. Amsterdam: Global Reporting Initiative, 2013: 7-14.
- [3] Kim J, Yun C, Park Y, et al. Post-consumer energy consumption of textile products during 'use' phase of the lifecycle[J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(4): 926-933.
- [4] 陈建伟,王珏. 服装生命周期影响评价的研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2006(1): 71-76.
- [5] Wang J P. Sustainability trends in home laundry: challenges and opportunities for textile chemists[J]. Advanced Materials Research, 2012 (441): 778.
- [6] Liu H, Li X, Ding X M, et al. Implementing sustainable laundering program for textiles in an impeller washer in China and saving energy[J]. Energy Efficiency, 2019, 12(7):1729-1736.
- [7] 何育萍. 消费驱动让洗涤行业更加绿色环保[J]. 世界环境, 2014(03): 79-81.
- [8] 包伟,丁雪梅. 洗涤剂生态标签的思考与建议[J]. 中国洗涤用品工业, 2017(04): 83-87.
- [9] 黄瑞, 吴雄英, 丁雪梅. 上海家庭洗涤碳排放调查与核算模型[J]. 印染, 2013, 39(11): 36-40.
- [10] 李佳慧, 吴璇, 丁雪梅, 等. 纺织服装使用阶段碳足迹与水足迹的核算研究[C]// 中国家用电器协会. 2019年中国家用电器技术大会论文集. 《电器》杂志社, 2019: 1222-1227.
- [11] Bao W, Gong R H, Ding X M, et al. Optimizing a laundering program for textiles in a front-loading washing machine and saving energy[J]. Journal of Cleaner Production, 2017 (148): 415-421.
- [12] 王凤霞,曾靖峰,丁雪梅. 家庭洗涤中织物磨损性能的研究[J]. 家电科技, 2014(12): 86-89.
- [13] Saouter E, Hoof G V, Feijtel T C J, et al. The effect of compact formulations on the environmental profile of Northern European granular laundry detergents Part II: Life Cycle assessment[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2002, 7(1): 27-38.
- [14] 汤鸣. 第35届(2015)中国洗涤用品行业年会报告[R]. 宁波:中国洗涤用品工业协会, 2015.
- [15] 汤鸣, 张通, 张艳丽. 利用洗衣凝珠的创新促进和推广洗涤剂浓缩化[J]. 中国洗涤用品工业, 2018(8): 59-63.
- [16] 倡导绿色消费, 拥抱美好生活, 中国洗涤用品行业洗涤剂浓缩化绿色发展峰会在京召开, 我国将大力推进洗涤剂浓缩化进程[J]. 中国洗涤用品工业, 2019(9): 12-15.
- [17] 王凤霞,曾靖峰,丁雪梅. 家庭洗涤中织物磨损性能的研究[J]. 家电科技, 2014(12): 86-89.
- [18] 花金龙. 国内外纺织品和服装护理标签概述[J]. 中国纤检, 2017(1): 106-109.
- [19] Henry B, Laitala K, Klepp I G. Microfibres from apparel and home textiles: Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment[J]. Science of the Total Environment, 2019(652): 483-494.
- [20] 穗消宣. 20家消费维权单位联合发布:《衣物洗涤用品消费行为调查报告》[N]. 亚太经济时报, 2015-08-06(A03).
- [21] 中华环境保护基金会. 关爱环境蓝皮书——公众衣物消费对环境的影响调研报告[M]. 中华环境保护基金会, 2019: 3-5.
- [22] Jack T. Laundry routine and resource consumption in Australia[J]. International Journal of Consumer Studies, 2013, 37(6): 666-674.
- [23] Kruschwitz A, Karle A, Schmitz A, et al. Consumer laundry practices in Germany[J]. International Journal of Consumer Studies, 2014, 38(3): 265-277.
- [24] Laitala K, Klepp I G, Boks C. Changing laundry habits in Norway[J]. International Journal of Consumer Studies, 2012, 36(2): 228-237.
- [25] Lim W M, Ting D H, Bonaventure V S, et al. What happens when consumers realise about green washing? A qualitative investigation[J]. Int. J. of Global Environmental Issues, 2013, 13(1): 14-24.

## Reflections on Green Washing of Clothing

Xia Tian<sup>1</sup>, Tang Ming<sup>2</sup>, Shi Lei<sup>3</sup>, Ding Xuemei<sup>1,4</sup>

( 1. Fashion & Art Design Institute, Donghua University, Shanghai 200051; 2. P&G Technology ( Beijing ) Co., Ltd., Beijing 101312;  
3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084; 4. Key Laboratory of Clothing Design & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 200051 )

**Abstract:** The green washing of clothing in the use phase has great potential in reducing energy consumption, water consumption, and protecting the environment. This article proposes objective and subjective factors that affect the green washing of clothing. It discusses how to achieve green and sustainable washing on the basis of four aspects: washing machine, detergent, clothing and consumer washing behavior, and proposes some operational green washing behavior based on domestic washing situation.

**Keywords:** green washing; laundry habits; sustainability; consumer behavior; eco-friendly



## 系列十聚甘油单脂肪酸酯的合成及应用研究

沈俊<sup>1</sup> 肖小峰<sup>2</sup> 呼酪杰<sup>3\*</sup> 林良良<sup>3</sup>

(1.联合利华(中国)有限公司,江苏太仓,215400; 2.涟水新源生物科技有限公司,江苏淮安,223400; 3.江南大学化学与材料工程学院,江苏无锡,214122)

**摘要:**以甘油、不同碳链长度脂肪酸( $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 和 $C_{14}$ )为原料,在碱作催化剂的条件下,分两步合成了一系列具有不同疏水链长的十聚甘油单脂肪酸酯,并通过FT-IR对产物结构进行表征。测定了十聚甘油单脂肪酸酯表面相应的表面张力( $\gamma_{cmc}$ )以及浊点、乳化、泡沫等应用性能,并将产物作为O/W型乳化剂应用于多重乳液的制备,使用离心机、流变仪对多重乳液稳定及流变进行测试。结果表明,在25℃时 $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 和 $C_{14}$ 的 $\gamma_{cmc}$ 分别为26.5、29.3、30.9 mN/m,  $C_{10}$ 的发泡性优于 $C_{12}$ 和 $C_{14}$ ,  $C_{14}$ 的乳化性较优于 $C_{10}$ 和 $C_{12}$ , 多重乳液黏度较高,弹性模量( $G'$ )高于黏性模量( $G''$ ),乳液稳定没有出现分层现象。

**关键词:**聚甘油脂肪酸酯; 乳化性; 多重乳液; 稳定性

**中图分类号:** TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-28-07

十聚甘油单脂肪酸酯是一种性能优良的非离子表面活性剂<sup>[1-2]</sup>,具有良好的乳化性,可应用于食品、

化妆品等领域<sup>[3-5]</sup>。其合成一般分为两步:甘油的聚合及聚甘油与脂肪酸的酯化反应。影响其品质关键在于第一步反应,碱催化法<sup>[6]</sup>是目前最为普遍的合成方法,优点在于可以合成聚合度较高的聚甘油。

目前,用于制备W/O/W多重乳液的O/W乳化

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金(项目号: BK20190605)

\*为通讯作者。



剂多为Tween-80<sup>[7]</sup>，十聚甘油单脂肪酸酯无毒、无刺激、可降解的特性使其在W/O/W多重乳液制备方面前景广阔<sup>[8-10]</sup>。本文通过优化反应条件合成系列十聚甘油单脂肪酸酯，测定产物的多种表面及应用性能，并将十聚甘油单月桂酸酯作为O/W乳化剂制备W/O/W多重乳液。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

甘油（丙三醇）、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯、液体石蜡、十六醇、氢氧化钾、氢氧化钾、盐酸均为化学纯，国药集团化学试剂有限公司；聚甘油-2-二油酸酯，工业级，纯度大于99%，山东滨州金盛新材料科技有限责任公司；黄原胶，食品级，纯度大于99%，国药集团化学试剂有限公司；FALA2000104型傅里叶红外光谱仪；DHR-3旋转流变仪，美国沃特世公司；超景深三维显微镜，基恩士香港有限公司；DF-II集热式磁力加热搅拌器，常州金坛精达仪器制造有限公司；IKA T18型均质机，德国IKA公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 十聚甘油的合成

称取100 g的甘油(丙三醇)于 250 mL 圆底烧瓶中,以甘油质量3%的氢氧化钾作为催化剂,用少量的蒸馏水溶解于烧杯中,待氢氧化钾完全溶解后倒入盛放甘油的烧瓶中,放入搅拌磁子。将烧瓶放入油浴锅中,通入氮气,保持烧瓶内真空度75 KPa,打开冷凝循环装置及磁力搅拌器。控制反应温度230℃,反应5 h。反应结束后,关闭油浴锅,关闭冷凝装置,继续搅拌、通氮气,直至温度降为180℃以下时,结束搅拌,停止通入氮气。将反应

产物倒入烧杯中，封口冷却，得到透明淡黄色黏稠液体。将产物溶于适量水中，滴加盐酸溶液，调节pH至7，减压蒸馏得到较纯净的聚甘油产物。

### 1.2.2 系列十聚甘油单脂肪酸酯的合成

称取50 g自制中间体十聚甘油，放入100 mL圆底烧瓶中，称取11.87 g脂肪酸（以月桂酸为例）、0.93 g氢氧化钠一并放入装有十聚甘油的烧瓶中，混合均匀，放入搅拌磁子。通入氮气，保持烧瓶内真空度30 KPa，打开冷凝装置及磁力搅拌器，控制反应温度175℃，反应3 h。反应结束后，关闭微波反应器停止加热，关闭冷凝水，继续搅拌、通氮气，反应结束后，关闭油浴锅，关闭冷凝装置，继续搅拌、通氮气，直至温度降为120℃以下时，结束搅拌，停止通氮气。

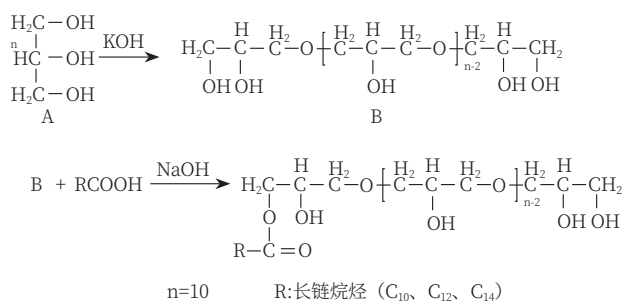


图1 十聚甘油单脂肪酸脂的合成

### 1.2.3 聚甘油聚合度测定

### (1) 聚甘油羟值 ( $X$ ) 的测定

① 将乙酸酐与无水吡啶按体积比1:24混合、摇匀并放置于棕色锥形瓶中，配置乙酰化试剂，放置24 h后使用；用去离子水配置 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH溶液，并对其进行标定；

② 用分析天平准确称量样品1 g左右（精确至0.0001 g）于250 mL磨口碘量瓶中，用移液管移取25 mL放置24 h后的乙酰化试剂加入磨口碘量瓶

中，充分摇动碘量瓶使其完全溶解；

③ 将装有样品的磨口碘量瓶置于100℃油浴中加热反应，冷却回流1 h，期间多次摇动磨口碘量瓶；

④ 1 h后向反应装置中加入30 mL蒸馏水水解过量的乙酸酐，继续反应10 min；

⑤ 反应结束后从油浴中取出磨口碘量瓶冷却至室温，向反应后的溶液中滴加5滴酚酞指示剂，对溶液进行滴定，待溶液呈现粉红色且15 s内溶液不褪色，停止加入KOH标准溶液，同时记录KOH标准溶液的耗用体积；

⑥ 最终聚甘油羟值的计算如公式1-1所示：

$$X = \frac{C_{\text{KOH}} \times (V_{\text{空}} - V_{\text{样}}) \times 56.1}{G} \quad (1-1)$$

式中：

$C_{\text{KOH}}$ ——KOH标准溶液的浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

$V_{\text{样}}$ ——KOH标准溶液滴定样品所消耗的的体积，mL；

$V_{\text{空}}$ ——KOH标准溶液空白滴定所消耗的体积，mL；

$G$ ——样品的质量，g。

(2) 聚甘油平均聚合度 ( $n$ ) 的计算如公式1-2所示：

$$n = \frac{56110 \times 2 - 18 \times Y}{74 \times Y - 56110} \quad (1-2)$$

式中： $Y$ ——羟值。

#### 1.2.4 性能测试

浊点的测定：分别将 $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 和 $C_{14}$ 配制成质量分数为1%的水溶液，然后将溶液倒入到大试管中边搅拌边加热，当溶液由澄清变浑浊时，将大试管从

加热水浴中取出降温冷却，记录溶液由浑浊变为完全澄清时溶液的温度 $T$ ，重复上述操作三次，取温度 $T$ 的平均值即为样品的浊点<sup>[11]</sup>。

表面张力测定：将 $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 和 $C_{14}$ 分别配制成一定质量分数梯度的水溶液，使用悬滴法测定25℃时的表面张力，并绘制 $\gamma$ -lg $c$ 曲线图。

乳化性能测定：分别配制0.1%的 $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{14}$ 的水溶液，移取40 mL配制好的溶液和40 mL液体石蜡置于100 mL的具塞量筒中。将其塞子塞紧后在40℃恒温水浴锅中静置3 min，用力振荡具塞量筒10次。静置60 s，将以上操作重复3次，立刻将其静置于实验台面上，并用秒表计时，随着时间的推移，具塞量筒中的油水两相会逐渐分开，直到分出水相界面达到10 mL时结束计时，重复上述实验5次并求平均值即为乳化剂的乳化时间。

泡沫性能测定：将 $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 和 $C_{14}$ 分别配制成质量分数为0.25%的水溶液，用罗氏泡沫仪分别测定起始泡沫高度 $H_1$ 和5 min后的泡沫高度 $H_2$ ，重复测量3次取平均值。

#### 1.2.5 W/O/W型多重乳状液的制备

采用两步法制备W/O/W多重乳液，第一步先将内水相滴入含有10%的W/O乳化剂（聚甘油-2-二油酸酯）的油相（液体石蜡）中，在温度25℃、剪切速率6000 r/min下均质5 min制得W/O初级乳液；第二步将十六醇加入初级乳液中加热至溶解，将O/W乳化剂（十聚甘油单月桂酸酯）及黄原胶接入至外水相中加热至溶解，将初级乳液与外水以0.9:1的比例相混合，在温度80℃<sup>[12]</sup>、剪切速率3000 r/min下均质3 min制得W/O/W多重乳液。

#### 1.2.6 W/O/W型多重乳液稳定性评价

取少量已制备好的多重乳液（3~5 mL）进行



离心，离心速度2500 r/min，离心10 min，加速乳液分层，以分层率作为衡量乳液稳定性的标准，W/O/W多重乳液的分层率通过下列公式计算：

$$\text{W/O/W多重乳液分层率} = \frac{\text{离心后水的体积}}{\text{原有外水相体积}} \times 100\%$$

### 1.2.7 W/O/W多重乳液流变测定

取少量W/O/W多重乳液，先对样品进行应变扫描，以确定样品的线性黏弹区。应变扫描范围为0.1%~100%，频率为1 Hz。根据应变扫描结果，在线性黏弹性区内选择相应的应变进行动态频率扫描，频率范围为0.1~100 rad/s，获得弹性模量 $G'$ 和黏性模量 $G''$ 对频率的函数曲线图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

图2为产物的FT-IR谱图。以 $C_{12}$ 为例， $3480\text{ cm}^{-1}$ 附近为羟基的伸缩振动吸收峰， $2926\text{ cm}^{-1}$ 和 $2846\text{ cm}^{-1}$ 处为C-H伸缩振动吸收峰， $1736\text{ cm}^{-1}$ 附近为C=O的伸缩振动吸收峰， $1456\text{ cm}^{-1}$ 处为甲基弯曲振动吸收峰， $1107\text{ cm}^{-1}$ 附近为C—O—C的伸缩振动吸收峰。

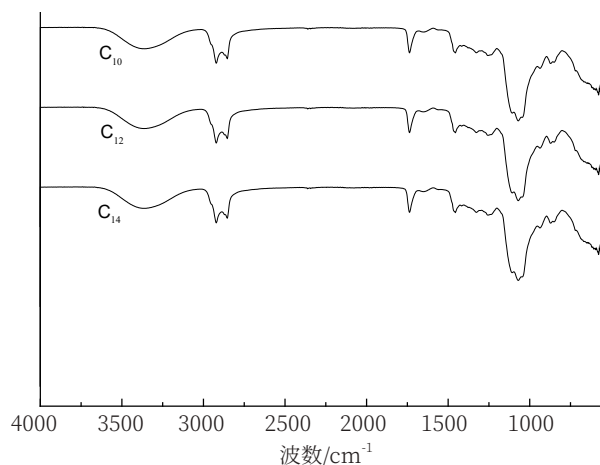


图2 产物的FT-IR谱图

### 2.2 聚甘油聚合度

由1.2.3实验方法测得实验制得聚甘油的羟值为881，由公式1-2计算得聚甘油的聚合度为10.6。

### 2.3 性能

#### 2.3.1 浊点

浊点的高低是多元醇型非离子表面活性剂水溶性的直观体现，温度会影响非离子表面活性剂在水溶液中氢键的结合力。浊点对聚甘油脂肪酸酯在实际中的应用至关重要。从表1中可以看出，十聚甘油单脂肪酸酯表面活性剂与其他类型非离子表面活性剂相比浊点较高，这一优点拓宽其在各个方面的应用范围，且随着脂肪酸碳链的增加，产物的浊点相应降低。这是因为随着碳链长度的增加，产物的疏水链长度增加，其亲水性降低。

表1 产物的外观及浊点

| 产物       | 外观 (25℃)  | 浊点/℃ |
|----------|-----------|------|
| $C_{10}$ | 浅黄色透明液体   | >90  |
| $C_{12}$ | 浅黄色透明粘稠液体 | 85   |
| $C_{14}$ | 浅黄色透明粘稠液体 | 75   |

#### 2.3.2 表面张力

由图3可知，各种聚甘油脂肪酸酯对水表面张力降低作用较其他类型表面活性剂明显，其中十聚甘油单癸酸酯降低表面张力的作用更为显著。但随着疏水基碳数增加，相应的降低表面张力作用减弱，表现为表面张力值增大，也即同一聚合度的聚甘油脂肪酸酯碳链越短，酯化度越低，HLB值越大，亲水性更强。因此，聚合度高、碳数较少的聚甘油脂肪酸酯降低水表面张力作用更明显。

#### 2.3.3 乳化和泡沫性能

由表2可知，系列十聚甘油单脂肪酸酯表面活性剂对液体石蜡有着较优的乳化效果， $C_{12}$ 、 $C_{14}$ 的乳

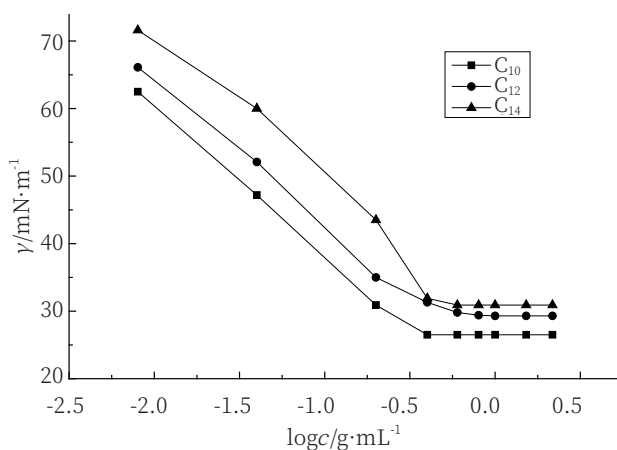


图3 产物的表面张力曲线图

表2 产物的乳化和泡沫性能

| 产物              | 分水时间/s | 泡沫高度(H <sub>1</sub> /H <sub>2</sub> )/mm |
|-----------------|--------|--|
| C <sub>10</sub> | 481    | 82/74                                    |
| C <sub>12</sub> | 513    | 70/63                                    |
| C <sub>14</sub> | 523    | 65/58                                    |

化效果优于C<sub>10</sub>，这是因为随着疏水链的增长，分子排列更加紧密，分子间的相互作用增强，形成的界面膜强度增大，乳化效果良好<sup>[13]</sup>。

同时可以看出，十聚甘油单脂肪酸酯起泡性能较其他类型表面活性剂差，其中，C<sub>10</sub>的起泡性能最好，这是因为C<sub>10</sub>的表面张力最小，从而有利于泡沫的形成。另外，十聚甘油脂肪酸酯的稳泡性能较好，表面活性剂在界面可形成更加致密的保护膜，使泡沫更加稳定。泡沫稳定性主要取决于气泡膜壁的坚固程度。聚甘油脂肪酸酯中表面活性剂中含有较多的亲水性基团羟基，可以在表面膜中起到分子间氢键缔合的作用，使得气泡内活性物分子结构更紧密，因而可以增强泡沫的抗变形性和弹性。

### 2.3.4 W/O/W多重乳液稳定性

按照1.2.4的实验方法制备W/O/W多重乳液，探究W/O/W多重乳液的稳定性，从表3中可以看到

不同乳化剂制备的多重乳液其稳定性是不同的，十聚甘油单月桂酸酯作为乳化剂制备的W/O/W乳液黏度最大，分层率最低，乳液最稳定。乳化剂在乳液形成过程中分散在液滴表面形成界面膜，界面膜强度的紧密程度与乳化剂结构有关。本实验所用的O/W乳化剂均为非离子型乳化剂，其中，C<sub>12</sub>的HLB值（亲水亲油平衡值）优于C<sub>14</sub>，亲水性更强，C<sub>12</sub>的疏水链较C<sub>10</sub>更长，因此在乳液形成过程中的乳化效果较好，形成的W/O/W多重乳液小乳滴不易团聚，乳液更稳定。

表3 不同O/W乳化剂对W/O/W多重乳液黏度、分层率的影响

| O/W型乳化剂    | 黏度/Pa·s | W/O/W多重乳液分层率/% |
|------------|---------|----------------|
| Tween-80   | 12.3530 | 5              |
| 十聚甘油单癸酯    | 10.3251 | 12             |
| 十聚甘油单月桂酸酯  | 14.2142 | 0              |
| 十聚甘油单肉豆蔻酸酯 | 13.2848 | 3              |

图4为W/O/W多重乳液在超景深显微镜下的微观示意图。此外，多重乳液的长期稳定对于多重乳液在实际中的应用意义重大，将制备好的W/O/W多重乳液放置1个月，逐周测其黏度且观察分层情况，其结果如表4所示。

表4 W/O/W多重乳液黏度、分层率随时间的变化

|         | 1周      | 2周      | 3周      | 4周      |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| 黏度/Pa·s | 14.2142 | 14.1867 | 14.1860 | 14.1706 |
| 分层率/%   | 0       | 0       | 0       | 0       |

### 2.3.5 W/O/W多重乳液流变

按照1.2.4的实验方法制备W/O/W多重乳液，探究W/O/W多重乳液的流变特性，由图5 W/O/W多重乳液黏度与剪切速率之间的关系可知，W/O/W多重乳液体系的黏度随剪切速率的增大逐渐降低，



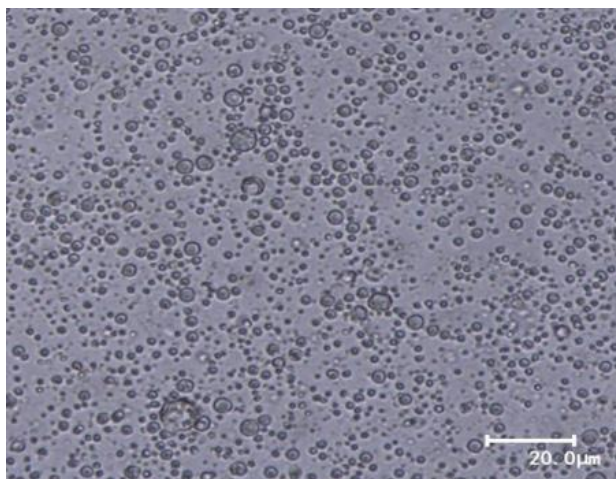


图4 W/O/W多重乳液的显微镜照片

表现出假塑性流体的行为。从图6中可以看出, W/O/W多重乳液的弹性模量( $G'$ )、黏性模量( $G''$ )随角频率的增加逐渐增大, 此过程中乳液的弹性模量( $G'$ )始终大于黏性模量( $G''$ ), 多重乳液表现出良好的稳定性质, 十聚甘油单月桂酸酯提高了多重乳液的稳定性。此外黄原胶的多羟基结构, 它的主链和侧链间通过氢键结合形成双螺旋结构, 使其具有良好的控制水流动的性质, 所以在其浓度很低的情况下, 即可得到高黏度的溶液体系, 具有很好的增稠性能<sup>[14-15]</sup>较好的提高了W/O/W多重乳液的稳定性。

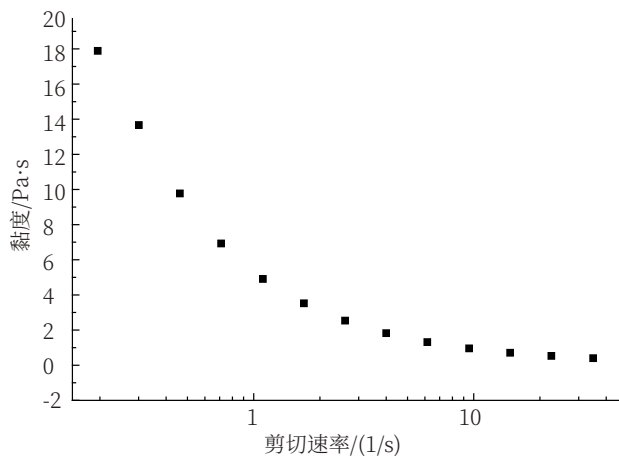


图5 W/O/W多重乳液的黏度

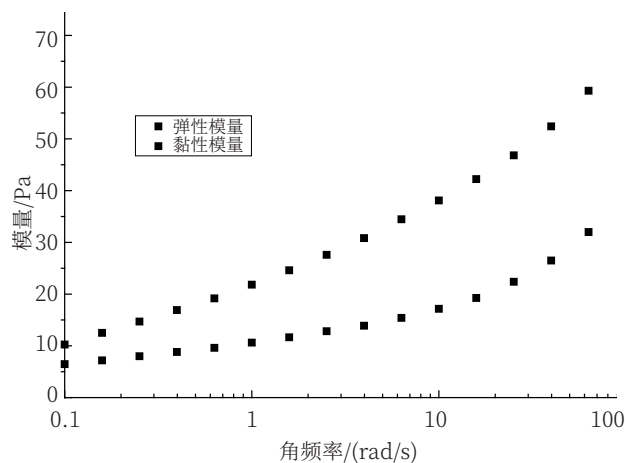


图6 W/O/W多重乳液的黏弹性模量

### 3 结论

(1) 以甘油及不同碳链长度的脂肪酸( $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{14}$ )为主要原料, 按两步法合成了一系列具有不同疏水链长的十聚甘油单脂肪酸酯表面活性剂, 采用FT-IR对产物的结构进行表征, 确定合成目标产物。

(2) 产品浊点和表面化学性能: 十聚甘油单脂肪酸酯的浊点高于其他类非离子表面活性剂, 浊点均在70℃以上; 产物的表面张力随疏水基碳链长度的增加逐渐降低,  $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 和 $C_{14}$ 的 $\gamma_{cmc}$ 分别为26.5、29.3和30.9 mN/m; 此外, 十聚甘油单脂肪酸酯有着优良的乳化和稳泡性能。

(3) 十聚甘油单月桂酸酯作为O/W乳化剂制备的W/O/W多重乳液黏度较高18.0934 Pa·s, 放置较长时间稳定性良好。

### 参考文献

- [1] 聂凌鸿. 聚甘油脂肪酸酯合成与应用[J]. 粮食与油脂, 2003, 23(1): 45-46.
- [2] 杨坤于, 蒋文伟, 褚钰宇. 聚甘油脂肪酸酯的表面性能研究[J]. 日用化学科学, 2010, 33(5): 25-28.
- [3] 乔国华. 聚甘油脂肪酸酯的合成与应用研究[D]. 江南大学, 2009.

- [4] Geng Erhuan. Synthesis and properties of high polyglycerol fatty acid esters [D]. Taiyuan: China Daily Chemical Industry Research Institute, 2014.
- [5] Charlemagne D, Legoy M D. Enzymatic synthesis of polyglycerol-fatty acid esters in a solvent-free system [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995, 72(1): 61-65.
- [6] 何炎艳.生态纺织助剂聚甘油脂肪酸酯的合成及应用性能研究[D]. 东华大学, 2008.
- [7] 杨佩.包裹维生素C的W/O/W多重乳液的制备及其在美白化妆品中的应用[D].华南理工大学, 2019.
- [8] 曾兰兰,杨成.石蜡油W/O/W型多重乳液的制备及其对维生素C的包裹[J].香料香精化妆品, 2009, 10(5): 23-25.
- [9] 刘文丽, 焦纬洲, 刘有智, 等.W/O/W型多重乳液的稳定性和应用研究进展[J].日用化学工业, 2012(5):366-370.
- [10] Souza C J F, Comunian T A, Kasemodel M G C, et al. Microencapsulation of lactase by W/O/W emulsion followed by complex coacervation: Effects of enzyme source, addition of potassium and core to shell ratio on encapsulation efficiency, stability and kinetics of release [J]. Food Research International, 2019, 121: 754-764.
- [11] 陈玲.异构脂肪醇醚及其衍生物的合成与性能研究[D].江南大学, 2012.
- [12] 王瑶环.辛弗林多重乳液制备及其稳定性研究[D].重庆大学, 2014.
- [13] 王晨, 许虎君.一类以对苯二胺为联接基的双子表面活性剂的合成及性能[J].日用化学工业, 2019, 49(5):22-26.
- [14] Lobato-Calleros C, Rodriguez E, Sandoval-Castilla O, et al. Reduced-fat white fresh cheese-like products obtained from W1/O/W2 multiple emulsions: Viscoelastic and high-resolution image analyses [J]. Food Research International, 2006, 39(6): 678-685.
- [15] 刘幻幻.环糊精的油水界面行为及其稳定乳液性质[D].江南大学, 2009.

## Study on Synthesis and Application of a Series of Decaglycerol Monofatty Acid Ester

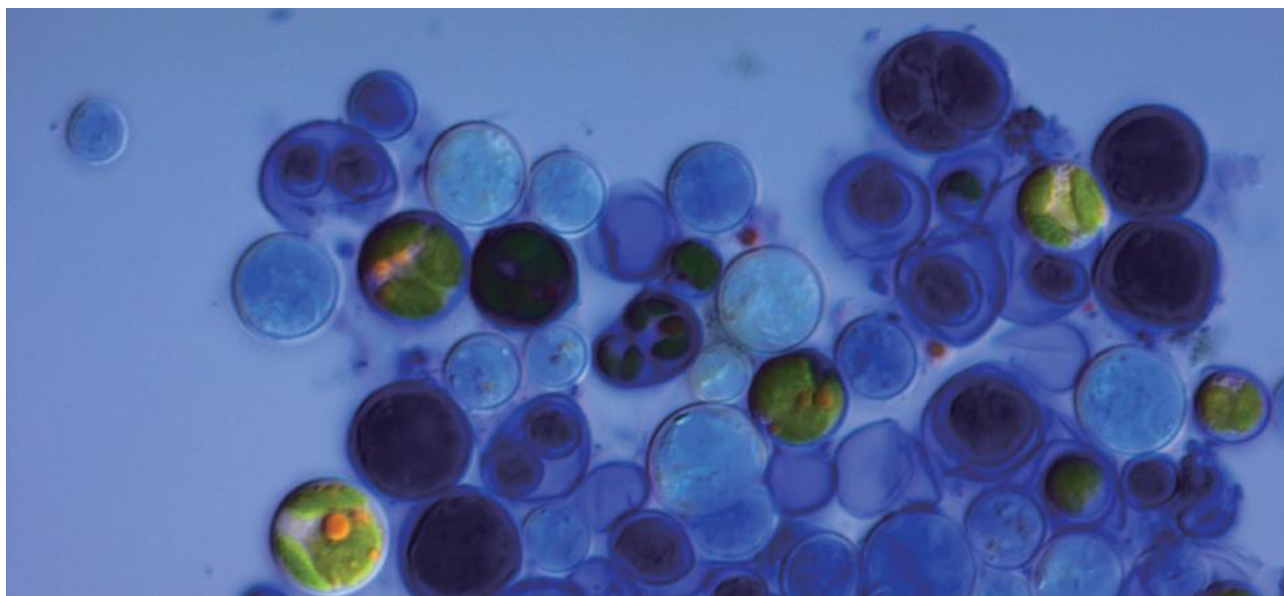
Shen Jun<sup>1</sup>, Xiao Xiaofeng<sup>2</sup>, HU Ming-jie<sup>3\*</sup>, Lin Liangliang<sup>3</sup>

(1.Unilever (China) Investing Co., Ltd, Taicang, Jiangsu 215400, China; 2.Lianshui Xinyuan Biotechnology Co. Ltd, Huaian 223400, Jiangsu, China; 3.School of Chemical & Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract:** A series of decaglycerol mono-fatty acid esters with different hydrophobic chain lengths were synthesized in two steps using glycerin, fatty acids with different carbon chain lengths ( $C_{10}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{14}$ ) as the starting materials and a base as a catalyst. The structure of the product was characterized by FT-IR. Corresponding surface tension ( $\gamma_{cmc}$ ) and cloud point, emulsification, foam and other application properties were measured on the surface of deca glycerol monofatty acid ester, and the product was used as O/W emulsifier in the preparation of multiple emulsions. The variometer tested the stability and rheology of multiple emulsions. The results show that at 25°C, the  $\gamma_{cmc}$  of  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{14}$  are 26.5, 29.3, and 30.9 mN/m, respectively. The foamability of  $C_{10}$  is better than that of  $C_{12}$  and  $C_{14}$ . The emulsification of  $C_{14}$  is better than that of  $C_{10}$  and  $C_{12}$ . The multiple emulsion has a higher viscosity, the elastic modulus ( $G'$ ) is higher than the viscosity modulus ( $G''$ ), and the emulsion is stable without delamination.

**Keywords:** polyglycerol fatty acid ester; emulsification; multiple emulsion; stability





## 一种Gemini型阴离子表面活性剂与阳离子染料相互作用的研究

肖小峰<sup>1</sup> 蔡永晨<sup>2\*</sup> 许虎君<sup>2</sup>

(1.涟水新源生物科技有限公司, 江苏淮安, 223400;

2.江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡, 214122)

**摘 要:** 用紫外-可见分光光度计从分子角度上认识了阳离子染料亚甲基蓝(MB)与阴离子表面活性剂N,N-双十二烷基-2,6-吡啶二酰胺丙酸钠(DLP-12)的相互作用机理。在此基础上考察了NaCl和羟丙基- $\beta$ -环糊精(HP- $\beta$ -CD)对MB/DLP-12复合体系的影响。结果表明, MB与DLP-12之间可以通过静电作用发生分子之间的相互聚集。一方面, NaCl能促进DLP-12形成胶束, 导致因静电作用与DLP-12相结合的MB分子增溶到表面活性剂胶束的内核中去。另一方面, NaCl能屏蔽MB与DLP-12之间的静电作用; 而HP- $\beta$ -CD能与DLP-12分子的疏水链因疏水作用而相互缠绕, 导致吸收光谱的变化。

**关键词:** 静电作用; 亚甲基蓝; 阴离子表面活性剂; 吸收光谱; 复合体系

**中图分类号:** TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-35-06

亚甲基蓝(MB)是一种吩噻嗪类染料<sup>[1]</sup>。该化合物能被可见光激发, 是一种廉价、低毒性的光敏剂, 在生物医药、化学分析等领域有着重要的

应用。MB可通过静电作用与一些阴离子化合物(SDS、DBS等)发生相互作用, 引起特征波长处吸光度的变化, 因而可作为光谱探针来研究其与某些分子之间的相互作用<sup>[2]</sup>。N,N-双十二烷基-2,6-吡

\*为通讯作者

脒二酰胺丙酸钠 (DLP-12) 是一种含羧酸基团的阴离子表面活性剂, 在水溶液中达到一定浓度时能形成胶束结构。有关 MB 的聚合状态以及阳离子表面活性剂与阴离子染料的相互作用已有报道<sup>[3-6]</sup>, 但有关阴离子表面活性剂与阳离子染料相互作用的研究却鲜有报道 (图1)。

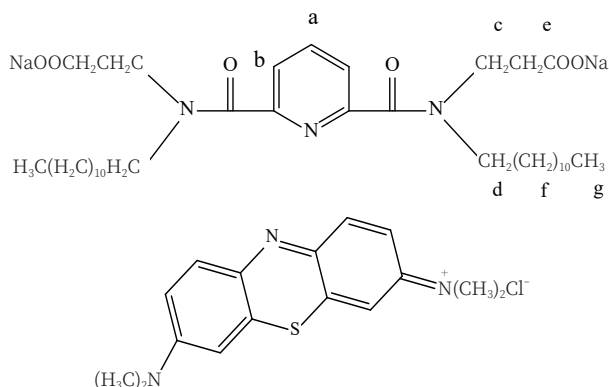


图1 DLP-12和MB的结构式

本文采用紫外-可见吸收光谱法研究了MB与DLP-12之间的相互作用。在此基础上又进一步探究了NaCl、羟丙基- $\beta$ -环糊精对MB/DLP-12复合体系的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

DLP-12表面活性剂, 实验室自制; MB、NaCl、HP- $\beta$ -CD, 国药集团有限公司。

紫外-可见分光光度计, TU-1950, 北京普析通用仪器有限责任公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 不同浓度MB水溶液的全波长图谱

MB在水溶液中易发生二聚, 通常以单体和二聚体的形式共存。其水溶液的吸收光谱图中有两个特征峰, 其中664 nm 为单体的特征吸收峰, 610 nm 为其二聚体的特征吸收峰<sup>[7]</sup>。通过测定不同浓度的

亚甲基蓝水溶液, 发现其单体和二聚体的特征吸收峰均有不同程度的变化。具体实验方法如下:

(1) MB储备溶液的配制: 称取0.05 g MB用去离子水溶解后转移至250 mL容量瓶中, 定容至刻度, 超声混匀, 备用。

(2) 不同浓度MB水溶液吸收光谱的测量: 从储备液中分别移取MB水溶液0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 mL于25 mL容量瓶中, 定容至刻度线, 摇匀, 得到不同质量浓度的待测样品溶液, 然后测量每个样品溶液在400~800 nm波长范围内的吸光度图谱 (见图2)。

#### 1.2.2 DLP-12水溶液对MB的影响

具体操作如下: 用移液枪从储备液中移取0.5 mL的MB水溶液, 然后分别加入体积为0、1、2、5、6、8、10、12 mL的DLP-12 ( $10^{-3}$  mol/L, 下同) 水溶液, 容量瓶定容刻度, 超声混匀, 得到不同质量浓度的待测样品溶液, 然后用紫外-可见分光光度计扫描得到每个样品溶液在400~800 nm下的吸光度图谱。

#### 1.2.3 NaCl对MB/DLP-12复合体系的影响

具体操作如下: 从MB储备液中移取体积为0.5 mL的MB水溶液、体积为1 mL的DLP-12水溶液, 将两者充分混匀后, 再分别加入体积为0、1、2、5、6、8、10、12 mL的NaCl水溶液 ( $10^{-3}$  mol/L), 容量瓶定容至刻度, 得到不同质量浓度的待测样品溶液, 超声、恒温静置一段时间后, 用紫外-可见分光光度学扫描得到每个样品溶液在400~800 nm下的吸光度图谱。

#### 1.2.4 羟丙基- $\beta$ -环糊精对MB/DLP-12复合体系的影响

具体操作如下: 从MB储备液中移取体积为0.5 mL的MB水溶液、1 mL的DLP-12水溶液, 两



者充分混匀后,再分别加入体积为0、1、2、4、5、8、10、12mL的羟丙基- $\beta$ -环糊精水溶液( $10^{-3}$  mol/L),容量瓶定容至刻度,得到不同质量浓度的待测样品溶液,超声、恒温静置一段时间后,用紫外-可见分光光度学扫描得到每个样品溶液在400~800 nm下的吸光度图谱。

## 2 结果与讨论

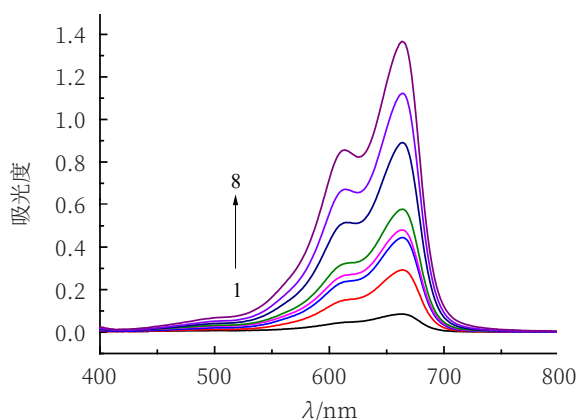
### 2.1 不同浓度MB的全波长图谱

用紫外-可见分光光度计测得的不同浓度MB水溶液在波长为400~800 nm的吸光度图谱如图2所示;不同浓度MB水溶液在特征波长664 nm、610 nm处的吸光度如图3所示。

由图3所示:随着MB溶液浓度的不断增加,MB分子的单聚体和二聚体的特征吸收峰均在不同程度地逐渐上升。

### 2.2 DLP-12对MB的影响

用紫外-可见分光光度计测得的不同浓度MB水溶液在波长400~800 nm的吸光度图谱如图4所示,其中在不同体积DLP-12水溶液下,MB在特征



注 曲线1~8为MB体积(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 mL)。

图2 不同浓度MB水溶液的吸光度图谱

波长664 nm、610 nm处的吸光度如下图5所示。

从图5中可以看出,随着DLP-12的不断加入,

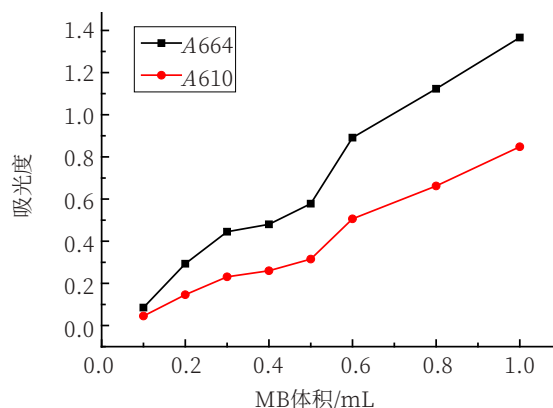
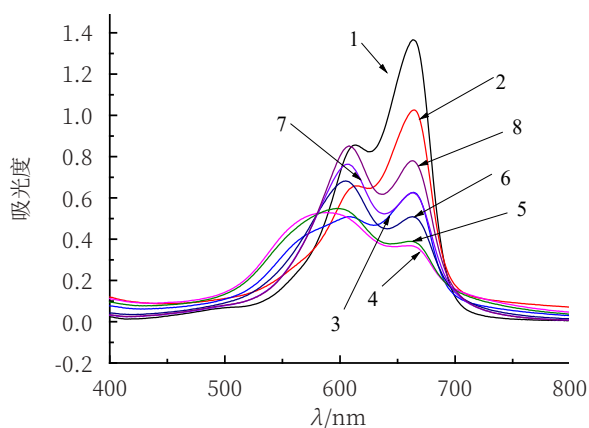


图3 不同浓度MB在波长664 nm、610 nm处的吸光度



注 1~8分别为0、1、2、5、6、8、10、12 mL。

图4 不同浓度(以体积mL表示)DLP-12下MB的吸光度

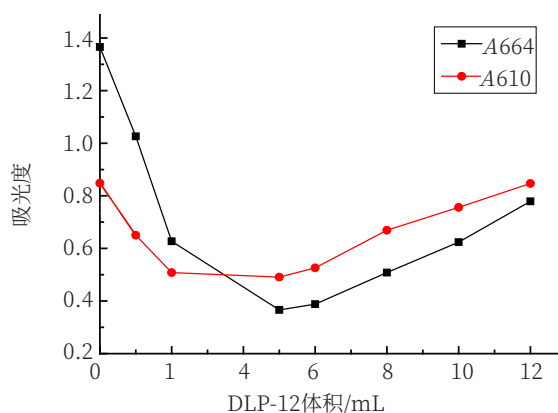
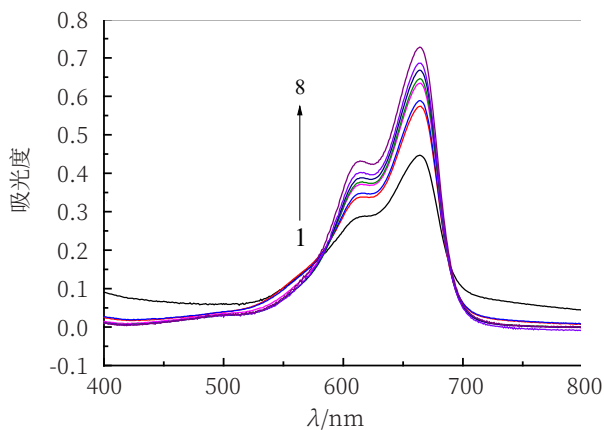


图5 不同浓度DLP-12下MB在波长610 nm、664 nm处的吸光度

610 nm处的二聚体特征峰逐渐蓝移至605 nm, MB单体和二聚体的特征吸收峰处的吸光度也经历了先变小后逐渐变大的过程。随着DLP-12的不断加入, MB阳离子染料与阴离子表面活性剂DLP-12之间由于静电作用而相互聚集, 消耗掉一部分MB, 这就导致水溶液中解离出来的MB浓度较低。随着DLP-12的浓度增加, 水溶液中DLP-12的浓度逐渐达到其临界胶束浓度(如前文所测DLP-12的临界胶束浓度为 $9.091 \times 10^{-5}$  mol/L) DLP-12在水中逐渐形成胶束, 使得最初与DLP-12因静电作用而结合的MB被释放出来, 增溶到DLP-12所形成的胶束的疏水栅栏中去, 使得水溶液中解离的MB浓度的增加, 从而表现为MB在特征吸收峰处的吸光度增加。由此可见, MB可以与DLP-12发生静电相互作用。

### 2.3 NaCl对MB/DLP-12复合体系的影响

用紫外-可见分光光度计测得含有不同浓度NaCl水溶液的MB/DLP-12复合体系在波长为400~800 nm的吸光度谱图如下图6所示; 在不同浓度的NaCl水溶液中, MB在特征波长664 nm、610 nm处的吸光度如下图7所示。



注 1~8分别为0、1、2、5、6、8、10、12 mL。

图6 MB/DLP-12复合体系在不同浓度(以体积mL表示)NaCl溶液下的吸光度

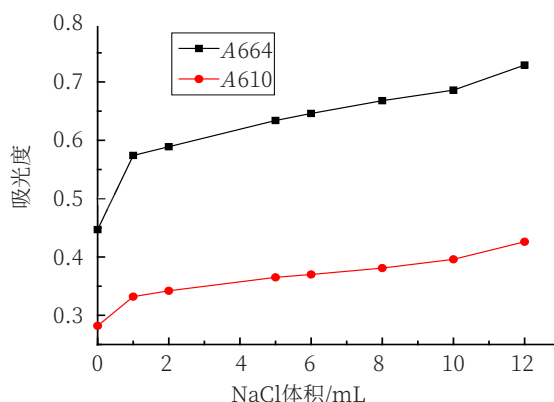


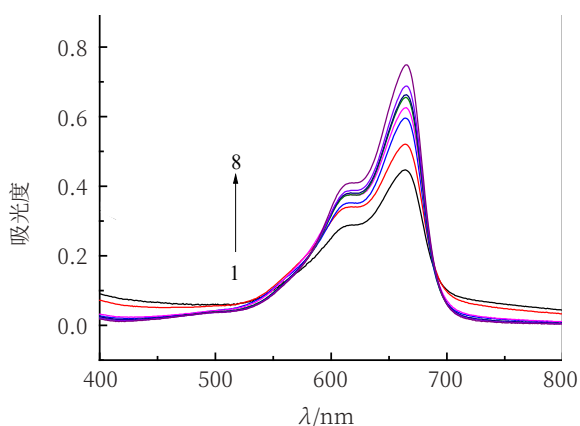
图7 不同浓度NaCl下, MB/DLP-12复合体系在波长610 nm、664 nm处的吸光度

从图7可以看出, 随着NaCl浓度不断增加, MB在特征波长处的吸光度不断增加。这是由于NaCl可以促进DLP-12胶束的形成, 使得DLP-12在更低的浓度下就可以形成胶束, 从而促进MB从与DLP-12的静电作用中释放出来。释放的MB一部分增溶到表面活性剂分子所形成的胶束中去, 另一部分溶解在胶束外部的水介质里, 这就使得水介质中MB的浓度增加, 从光谱图中表现为特征吸收峰处的吸光度增加。同时, 由于共存离子的存在, MB和DLP-12之间的静电作用受到一定的屏蔽, MB与DLP-12分子之间的结合能力降低, 从而使MB能够直接溶解在外部水溶液中去。这进一步说明了MB与DLP-12相互作用需要依赖于MB与DLP-12分子间的静电作用。

### 2.4 羟丙基-β-环糊精对MB/DLP-12复合体系的影响

用紫外-可见分光光度计测得的含有不同浓度羟丙基-β-环糊精水溶液的MB/DLP-12复合体系在波长为400~800 nm的吸光度谱图如下图8所示, 其中在不同浓度时, MB在特征波长610 nm、664 nm处的吸光度如下图9所示。





注 1~8分别为0、1、2、4、5、8、10、12 mL。

图8 MB/DLP-12复合体系在不同浓度（以体积mL表示）羟丙基-β-环糊精下的吸光度

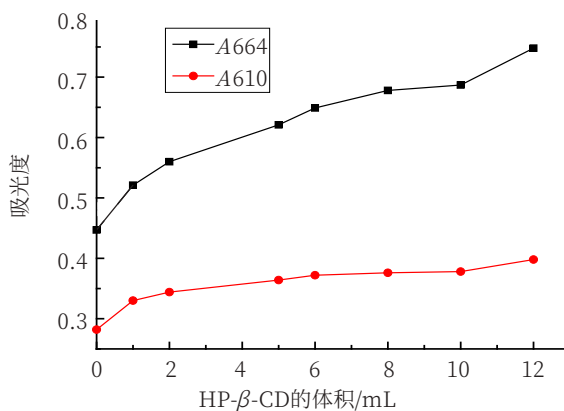


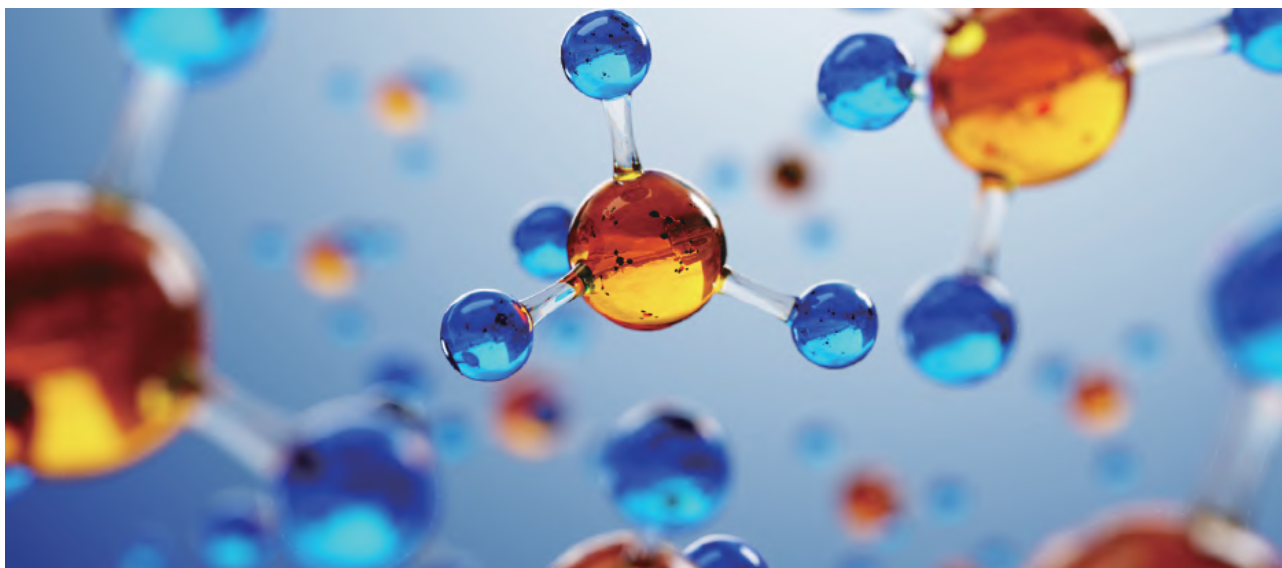
图9 不同浓度羟丙基-β-环糊精下MB/DLP-12在波长610 nm、664 nm处的吸光度

从图9可以看出，随着HP-β-CD浓度的增大，MB在664 nm、610 nm处的吸光度增大。HP-β-CD是β-CD的衍生物，其内部有较大的疏水空腔，可与DLP-12的两条疏水长链发生疏水作用，随着HP-β-CD浓度的增大，DLP-12的两条疏水链不断转移到HP-β-CD内部的疏水区域中通过疏水作用与HP-β-CD内部的空腔发生缠绕，DLP-12分子有序集合体逐渐被破坏，阻碍了其与MB的静电作用，MB被释放出来，一部分溶解到水中，一部分溶解到疏水空腔中，进而导致664 nm、610 nm处的吸光度逐渐增大。

### 3 结论

本文考察了阴离子表面活性剂与阳离子染料之间的相互作用，应用吸收光谱法研究了MB与DLP-12之间的相互作用。在此基础上考察了NaCl、HP-β-CD对MB/DLP-12复合体系相互作用的影响。结果表明：

(1) MB与DLP-12之间由于分子间的静电作



用而相互聚集。

(2) NaCl可以促进表面活性剂胶束的形成,使得与DLP-12相结合的MB一部分增溶到DLP-12所形成的胶束中去,一部分溶解到外部的水介质中。同时,由于共存离子的存在,MB和DLP-12的静电作用受到一定程度的屏蔽作用,MB和DLP-12分子之间静电作用减弱,MB被释放出来,增溶到外部水介质中。

(3) HP- $\beta$ -CD则是通过疏水作用与表面活性剂的疏水链发生缠绕,破坏DLP-12与MB之间的静电作用,致使相应吸收光谱的变化。

## 参考文献

- [1] 吴海霞,康敬万,李志峰,等. 亚甲基蓝与DNA相互作用的电化学研究[J]. 分析测试学报, 2006 (4): 1-5.
- [2] 高贵珍, 张兴桃. 亚甲蓝与十二烷基硫酸钠变色反应光谱机理[J]. 理化检验(化学分册), 2007, 43(4): 299-302.
- [3] 何锡文, 冯喜增, 沈含熙. 新光敏剂亚甲蓝的溶液状态研究[J]. 分析科学学报, 1995, 11(4): 1-6.
- [4] 周丹红, 冯卓夫, 张文伟, 等. 用吸收光谱法研究亚甲蓝在表面活性剂存在时的聚合状态[J]. 分析化学, 1997, 25(8): 909-911.
- [5] 周丹红, 杨梅, 冯卓夫, 等. 亚甲蓝聚合体的吸收光谱及聚合状态的研究[J]. 光谱实验室, 1998, 15(1): 23-25.
- [6] 黄传敬. 阳离子表面活性剂与溴酚红的显色反应及其分析应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20 (2): 252-255.
- [7] McKay R B, Hillson P J. Metachromatic behaviour of dyes in solution. Interpretation on the basis of interaction between dye ions and counter-ions[J]. Transactions of the Faraday Society, 1965 (61): 1800-1810.

# Interaction between Cationic Dye and an Anionic Gemini Surfactant

Xiao Xiaofeng<sup>1</sup>, Cai Yongchen<sup>2\*</sup>, Xu Hujun<sup>2</sup>

(1.Lianshui Xinyuan Biotechnology Co. Ltd, Huaian 223400, Jiangsu, China;

2.School of Chemical & Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**Abstract:** The interaction mechanism between cationic dye methylene blue (MB) and anionic surfactant DLP-12 was studied by UV-Vis spectrophotometer. On this basis, the effects of NaCl, ethanol and HP- $\beta$ -CD on MB/DLP-12 composite system were also investigated. The results showed that the aggregation of molecules between MB and DLP-12 could take place through electrostatic interaction. On one hand, sodium chloride could promote DLP-12 to form micelles, resulting in the solubilization of MB molecules combined with DLP-12 to the core of surfactant micelles, on the other hand, NaCl can shield the electrostatic interaction between MB and DLP-12; while HP- $\beta$ -CD can twine with the hydrophobic chain of DLP-12 due to hydrophobic interaction, leading to the changes in the absorption spectrum.

**Keywords:** electrostatic action; methylene blue; anionic surfactant; absorption spectrum; composite system





## 新型洗衣凝珠用非离子表面活性剂

徐军 方涸 陈骥 岳瑞丽 何志强\*  
(上海东大化学有限公司, 上海, 200540)

**摘要:**以异构十醇为起始剂,经烷氧基化反应制得一种新型洗衣凝珠用非离子表面活性剂DPE8,并采用红外和氢核磁共振谱证实了其结构。研究了DPE8的相行为以及泡沫、乳化、渗透等性能,并与传统非离子表面活性剂月桂基聚氧乙烯醚-9(AEO9)对比。结果表明,DPE8具有远低于AEO9的凝点、更窄的凝胶相区间以及更快的溶解速度;与此同时,DPE8表现出低起泡性和低稳泡性;并且DPE8的乳化力是AEO9的1.4倍,渗透力是AEO9的10倍。因此,DPE8具有取代AEO9应用于洗衣凝珠产品的潜力。

**关键词:**洗衣凝珠;非离子表面活性剂;相行为;性能

**中图分类号:** TQ423.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-41-05

随着社会经济的发展和生活节奏的加快,简单便捷的生活方式逐渐成为一种趋势,其中洗衣凝珠作为一种新型的机洗用洗涤剂产品应运而生。洗衣凝珠是一种超浓缩的洗涤剂<sup>[1-3]</sup>,其活性物含量一般在60%以上,而水含量普遍在10%以下<sup>[4]</sup>,其配方的主要成分除了表面活性剂和水以外,还包括助

洗剂、溶剂和香精等。其中表面活性剂主要为十二烷基苯磺酸盐(LAS)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)、月桂基聚氧乙烯醚(AEO)等<sup>[5]</sup>。

非离子表面活性剂是洗涤剂配方中的重要成分,其在洗衣凝珠配方中占比达15%~45%。目前,月桂基聚氧乙烯醚-9(AEO9)是洗衣凝珠配方中最常用的非离子表面活性剂,其具有较好的去

\*为通讯作者。

污能力,但其存在较宽的凝胶相区间以及低温流动性较差甚至固化的缺点,导致其溶解过程中局部会形成凝胶,影响溶解速率,故洗衣凝珠配方中常加入稳定剂以防止表面活性剂凝胶化和低温固化。另外,由于AEO9泡沫稳定性较好<sup>[6]</sup>,故其也不属于易漂洗的范畴。针对上述现状,开发一种具有低凝胶相区间、低凝点、低起泡性、低稳泡性、强润湿性的新型非离子表面活性剂成为研究者关注的热点。

文章以廉价易得的异构十醇为起始剂,经烷基化(PO/EO)反应制备一种新型非离子表面活性剂异构十醇聚醚(DPE8),并进行结构鉴定。研究DPE8以及复配体系DPE8-AEO9的相行为以及泡沫、乳化和渗透等性质,并传统非离子表面活性剂AEO9对比。本研究不仅考察了PO链节对DPE8相关性质的贡献,而且也考察了DPE8部分或完全替代AEO9用于洗衣凝珠产品中的潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

异构十醇、AEO9,工业级,巴斯夫中国有限公司;环氧丙烷(PO)、环氧乙烷(EO),工业级,中国石化上海石油化工股份有限公司;氢氧化钾、冰醋酸、液体石蜡,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

BLF-D型2.5 L组合式玻璃聚合釜,上海绿树工贸有限公司;AVANCE III HD 400 MHz核磁共振波谱仪,瑞士Bruker公司。

### 1.2 异构十醇聚醚(DPE8)的制备

将200 g的异构十醇醇和一定量的氢氧化钾加入2.5 L的玻璃聚合釜中,氮气正负压置换反应釜内空气3次,升温至100℃鼓氮脱水1 h后,升温至120℃,将一定量的EO/PO滴加至聚合釜中,反应进程中,压力不超过0.3 MPa,滴加完毕后,130℃

条件下,熟化至恒压,熟化结束后,110℃条件下真空脱气30 min,降温至80℃,冰醋酸中和至pH=6左右,得到DPE8。

### 1.3 复配体系的配制

称取1 L的DPE8和0.5 L的AEO9于2 L的烧杯中,机械搅拌2 h后再超声30 min,得到均一体系的DPE8-AEO9。

### 1.4 表面活性剂的性能测定

**凝点:**将装有20 g样品(熔融状态)的试管置于空气冰水浴中,缓慢降温,记录样品不具有流动性的最高温度,重复测定3次,取平均值。

**溶解速率:**将2 g样品滴加至装有100 mL去离子水的250 mL烧杯中,(25±0.5)℃、磁力搅拌条件下,将其溶解。记录样品完全溶解所需的时间。

**凝胶相区间:**(25±0.5)℃、机械搅拌条件下,将样品滴加至装有100 mL去离子水的250 mL烧杯中,直至溶液整体呈现凝胶状且搅拌阻力明显增加后,记录此时滴加样品的质量,得出此时对应的样品质量浓度,即为凝胶相下限浓度;与之相同的条件下,将去离子水滴加至装有100 mL样品的250 mL烧杯中,直至溶液整体呈现凝胶状且搅拌阻力明显增加后,记录此时滴加去离子水的质量,得出此时对应的样品质量浓度,即为凝胶相上限浓度。每组样品测试3次,取平均值。

**泡沫性质:**配制浓度为1 g/L的表面活性剂水溶液待用。移取20 mL上述水溶液于100 mL的具塞量筒中,恒温至(25±0.5)℃,上下剧烈震荡具塞量筒20次,立即静置。分别记录0 min和5 min时的泡沫体积。每组样品测试5次,取平均值。

**乳化力:**配制质量分数为0.1%的表面活性剂水溶液待用。将40 mL上述表面活性剂水溶液和40 mL液体石蜡加入100 mL具塞量筒中,恒温至(25±0.5)℃,上下剧烈震荡20次,立即静置,以下



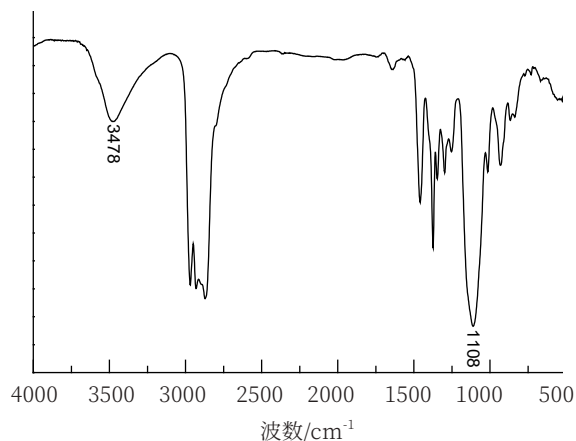
层分出10 mL水相的时间表征乳化力，以5次平均值作为表面活性剂的乳化力。

**渗透力：**配制质量分数为0.1%的表面活性剂水溶液，恒温至 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ ，待用。将标准大小的帆布置于带有标准钩的装置上，将整个装置浸入装有1 L上述表面活性剂水溶液的烧杯中，以帆布沉降至烧杯底部所需的时间表征渗透力。每组样品测试5次，取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DPE8的结构表征

如图1所示，由DPE8的红外谱图可知， $1108\text{ cm}^{-1}$ 处是C-O-C的特征吸收峰，表明异构十醇发生了烷氧基化反应， $3478\text{ cm}^{-1}$ 处是-OH的特征吸收峰；由DPE8的氢核磁谱图可知，DPE8主要存在5种化学位移氢质子，其中异癸基端位甲基的氢化学位移处于高场（ $\delta 0.79 \sim \delta 0.95$ ）；而由于PO链节上甲基的 $\beta$ 位存在氧原子，导致该甲基的氢化学位移会向低场移动，位于 $\delta 1.19 \sim \delta 1.38$ 范围；氧原子的 $\alpha$ -C上的氢原子处于最低场（ $\delta 3.51 \sim \delta 3.88$ ）；另外，异癸基上的其他氢化学位移位于 $\delta 1.09 \sim \delta 1.19$ 范围内。上述红外和氢核磁的结果均表明DPE8被成功合成。



### 2.2 非离子表面活性剂的相行为

如表1第一列所示，DPE8的凝点（ $2.0^\circ\text{C}$ ）远低于AEO9的凝点（ $20.0^\circ\text{C}$ ），这是由于分子中的PO链节存在甲基，减弱了分子间的相互作用，即范德华力降低，因而使DPE8表现出其具有较好的流动性。复配体系DPE8-AEO9的凝点介于两者单一体系之间，进一步表明加入DPE8可以减少AEO9分子间的相互作用力，进而产生较好的流动性。因此，这种分子设计合成的DPE8能够有效避免AEO9在低温下析出的可能性，进而提升产品的低温流动性；与此同时，低凝点的DPE8完全或部分替代AEO9可避免在低温下配制洗衣凝珠需烘物料的缺陷。

表1后两列是非离子表面活性剂溶液的相行为，显而易见，DPE8具有优异的溶解速率，相同条件下，DPE8的溶解时间仅为AEO9的1/32。众所周知，流动性较好的水溶性液体的溶解速率优于流动性较差的，而由凝点结果可知，DPE8的流动性最好，AEO9的流动性最差，复配体系DPE8-AEO9介于两者之间，这个结果佐证了溶解速率结果。上

表1 非离子表面活性剂的相行为

| 样品        | 凝点/ $^\circ\text{C}$ | 溶解时间/s | 凝胶相区间/% |
|-----------|----------------------|--------|---------|
| DPE8      | 2.0                  | 20     | 62~72   |
| AEO9      | 20.0                 | 650    | 25~75   |
| DPE8-AEO9 | 9.7                  | 50     | 57~73   |

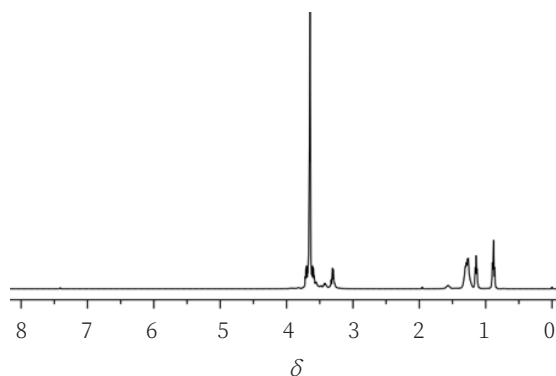


图1 DPE8的红外谱图（左）和氢核磁谱图（右）

述结果表明,引入PO链节可显著改善分子流动性的同时没有明显牺牲分子的水溶性<sup>[7-8]</sup>。因此,DPE8完全或部分替代AEO9可以提升洗衣凝珠的溶解速率,进而提升洗涤效果。

非离子表面活性剂水溶液在一定浓度范围内存在凝胶相,如表1第三列所示,DPE8的凝胶相区间最窄(62%~72%),这是由于PO的引入减弱了DPE8分子间的相互作用,不利于分子间形成空间网状结构,进而使DPE8的凝胶相区间变窄。另外,非离子表面活性剂的溶解过程就是局部从高浓度向低浓度过渡的过程,凝胶相区间较宽也不利于非离子表面活性剂的溶解,因此凝胶相区间的结果进一步佐证了溶解速率的事实。综上所述,与AEO9相比较,DPE8的相行为研究表明其具有替代AEO9用于洗衣凝珠产品的潜力。

### 2.3 非离子表面活性剂的性能

寻求具有低起泡性和低稳泡性的机洗用非离子表面活性剂已经成为研究者追求的目标,目前研究已经发现,众多的AEO系列非离子表面活性剂均具有低起泡性。如图2所示,非离子表面活性剂的泡沫体积均较低,其中引入PO链节有利于进一步降低非离子表面活性剂的起泡性以及稳泡性,这是由

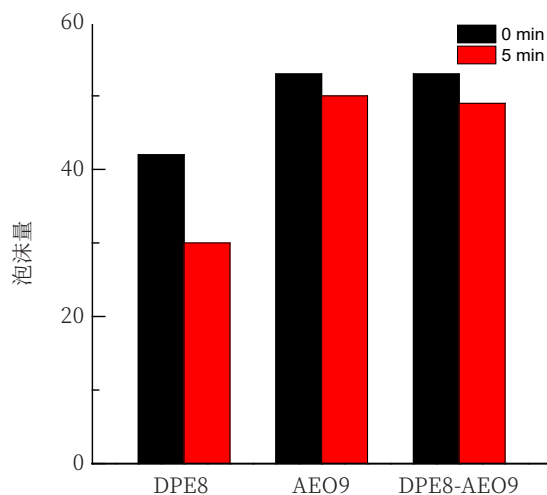


图2 非表面活性剂的泡沫性质

于PO链节甲基具有亲油性,减弱了分子间的相互作用,不仅降低了DPE8产生气泡的能力,而且导致气液表面上分子间的距离增大,降低了液膜的稳定性<sup>[8]</sup>。因此,PO链节使DPE8具有低起泡性和低稳泡性,使其具有应用于低泡洗涤剂产品的潜力。

乳化能力对表面活性剂去污具有指导作用,表面活性剂乳化能力越强,往往能够提高产品去除油污的效果。如图3所示,DPE8乳化液体石蜡的效果最佳,这是由于分子中些许PO链节具有亲油性,增强了DPE8分子与液体石蜡分子的相互作用,进而表现为乳化能力增强;而EO链节具有弱极性,其对液体石蜡的乳化能力弱于PO链节,进而表现为AEO9的乳化能力最弱;DPE8部分替代AEO9可以改善后者单一体系的乳化力。

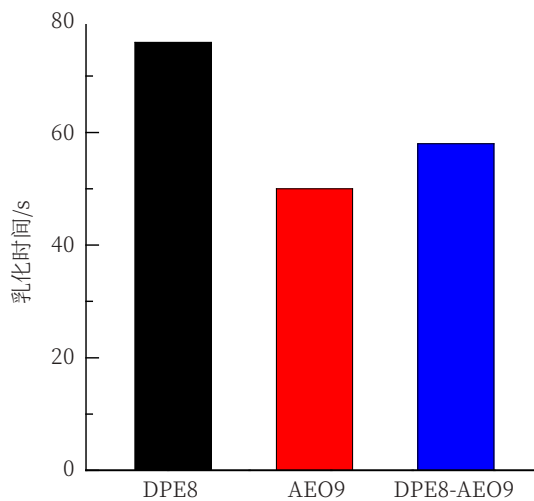


图3 非表面活性剂的乳化液体石蜡的能力

对于织物洗涤而言,高渗透力有利于提高洗涤效率,减少浸泡时间,达到节能的效果。如图4所示,DPE8的渗透性远优于AEO9,这是由于引入些许PO链节可以降低表面活性剂的表面张力,而纯EO单元的AEO9的水溶性更好,导致AEO9分子倾向于溶解在水相而不是吸附于织物表面。另外,与AEO9相比,DPE8的PO链节和支链烷基都更有利



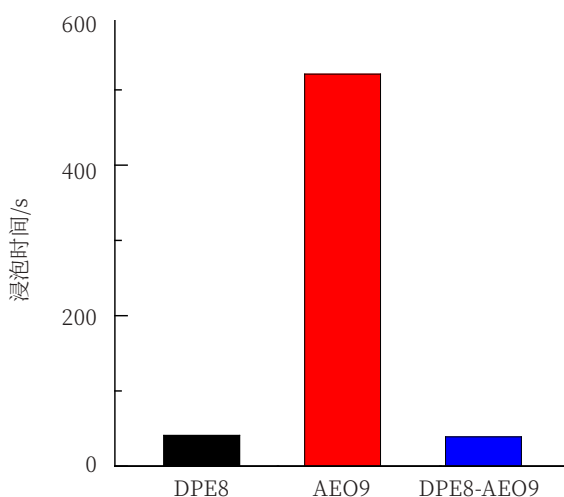


图4 非表面活性剂水溶液的渗透性

于提升产品的渗透性。因此, DPE8表现出极其优异的渗透性, 使其具有用于织物洗涤领域的潜力。

上述性能实验的结果表明, 本研究合成的DPE8具有比AEO9更优异的相行为; 并且其表现出更好的乳化力和渗透性以及更低的泡沫性和稳泡性, 这些性质显示了其具有在洗衣凝珠产品中部分或完全替代AEO9使用的潜力。

### 3 结论

(1) 以异构十醇和PO/EO为原料合成了一种新型异构醇醚非离子表面活性剂DPE8, 并采用红外和氢核磁共振对DPE8分子结构进行表征。

(2) 研究DPE8的相行为、泡沫、乳化力和渗透性等性质, 并与AEO9对比, 结果表明PO链节中甲基弱化了分子间的相互作用, 表现出优异的相行为; PO链的亲油性改善了DPE8的乳化力和渗透性以及泡沫性质。

(3) DPE8具有优良的乳化力和渗透性以及低泡沫性和低稳泡性, 表明其具有在洗衣凝珠产品中部分或完全替代AEO9使用的潜力。

### 参考文献

- [1] 韩富. 洗衣凝珠浅析[J]. 中国洗涤用品工业, 2019(6): 123-127.
- [2] 周佳, 刘悦. 浅谈洗衣凝珠高效解决方案[J]. 中国洗涤用品工业, 2019(6): 96-101.
- [3] 常宽, 曹光群. 洗衣凝珠产品的发展现状[J]. 中国洗涤用品工业, 2019(6): 111-116.
- [4] 黄煜璇, 蔡熙扬, 陆业昌. 含水量对洗衣凝珠的影响[J]. 中国洗涤用品工业, 2019(6): 43-47.
- [5] 李全伟, 李磊. 异构醇醚在超浓缩洗衣液中的应用探索[J]. 中国洗涤用品工业, 2017(2): 33-37.
- [6] 唐晓红, 吴崇珍, 李成未, 等. 脂肪醇聚氧乙烯醚的特性及应用[J]. 日用化学品科学, 2012(2): 22-24.
- [7] Chen J, Hu X Y, Fang Y, Liu H H, Xia Y M. Comparative study of conventional/ethoxylated/extended n-alkylsulfate surfactants [J]. Langmuir, 2019(35): 3116-3125.
- [8] 陈骥, 胡学一, 方云. 聚氧丙烯链对延展型表面活性剂的双亲性贡献[J]. 精细化工, 2019(8): 1560-1564.
- [9] Chen J, Hu X Y, Fang Y, et al. What dominates the interfacial properties of extended surfactants: Amphipathicity or surfactant shape [J]. J Colloid Interface Sci, 2019(547): 190-198.

## A Novel Non-ionic Surfactant for Laundry Capsule

Xu Jun, Fang Yin, Chen Ji, Yue Ruili, He Zhiqiang<sup>\*</sup>  
(Shanghai Dongda Chemical Co., Ltd, Shanghai, 200540)

**Abstract:** A novel non-ionic surfactant for laundry capsule, isodecyl polyether-8 (DPE8), was synthesized from isodecanol by alkoxylation. Molecular structure of DPE8 was confirmed by <sup>1</sup>H NMR. Phase behavior, foamability, emulsifying power and wetting ability of DPE8 were investigated in comparison to the reference conventional non-ionic surfactant, lauryl polyoxyethylene-9 ether (AEO9). It was found that DPE8 behaves lower condensation point, narrower concentration range of forming gel and faster dissolution rate compared to AEO9. Meanwhile, DPE8 shows low foam ability and foam stability; the emulsifying power of DPE8 is 1.4 times stronger than AEO9, and the wetting ability of the former is 40 times stronger than the latter. Therefore, DPE8 has the potential to replace AEO9 used in laundry capsule products.

**Keywords:** laundry capsule; nonionic surfactant; phase behavior; performance



## 增湿增香型织物柔软剂的研制

**摘要：**柔软剂不仅能使衣物变得柔软，还能带来愉悦香气，年轻人对“长效愉悦香气”的要求尤其高，最受欢迎的柔软剂香调是清新调和花香调。但构成香调的成分多是亲水性、易挥发物质，即便配合在柔软剂中，也很难在洗后被衣物吸附并保留在衣物中。为了解决该问题，本文以能够提高芳香成分吸附性和持续释放性的芳香前体为着眼点，探讨其在柔软剂中的应用。该芳香前体还能产生对水分有响应的清新香调和花香调，赋予柔软剂新的芳香价值和舒适香味。

**关键词：**衣物柔软剂；香料前体；吸附性；释放；香味

1962年日本首款衣用柔软剂“花王柔软剂”问世以来，柔软剂很快得到普及。现在日本柔软剂市场规模大约为1,140亿日元（据2017年日本经济产业省统计资料），75%~80%的消费者会选择使用柔软剂（花王对70岁以下人群调查）。在全自动洗衣机中洗涤衣物时，通常在使用衣用洗涤剂“洗涤程序”后的“漂洗程序”（设定二次漂洗时的第二次漂洗程序）中自动投入柔软剂，柔软剂的主要作用如下：

①改善衣物风格和穿着舒适感：柔软、蓬松、

轻盈、光滑；

②防静电：防止衣物噼啪作响、缠绕及灰尘附着；

③保持、保护纤维：抑制衣物起球及出现洗涤褶皱；

④为衣物增香：洗涤、穿着时有愉悦的香气；

⑤抗菌、防臭：抑制细菌繁殖，防止出现不愉快的气味。

随着消费者价值观和生活习惯的变化，具有这些功能的柔软剂使用目的近年来发生了很大变化，特别是44岁以下年轻人使用柔软剂目的变化尤为显



著。2011年，使用柔软剂的主要目的“为了愉悦的香气”完全逆转了原先“为了使衣物变得柔软”的基本使用目的。现在柔软剂的使用目的定位是“为了愉悦的香气”。最受欢迎的柔软剂香气是清新香调和花香调，以喜欢度高的绿香和花香为中心，各公司推出了多款香型的柔软剂。愉快的柔软剂香气场合也在不断变化中，消费者不仅能感受到洗涤完成后干燥衣物香气带来的成就感和满足感，而且开始希望柔软剂能长时间保留在衣物上，从穿着衣物时到脱下衣物时一直能享受衣物带来的愉悦香气。正是在这样的背景下，日本花王株式会社决定投身到柔软剂研制中。本文将介绍“从穿着到脱下衣物时都能感知到清新香气、花香香气柔软剂”的研发案例。

## 1 柔软剂的香气课题

### 1.1 原香气类型柔软剂

如前所述，近几年，消费者对穿着衣物时到脱下衣物后，能感知香气的留香型柔软剂需求开始增多。洗涤时，能使香气附着在衣物上的方法是使用柔软剂。柔软剂在洗涤程序最后的漂洗中投放在洗衣机中，可以说是非常合理的。柔软剂产品的主要组成是柔软基剂二链型阳离子表面活性剂、柔软助剂、稳定剂、调整剂、着香剂（香料成分）等。香料成分基本是低分子有机化合物，在水中的溶解度不高，因此，可使柔软剂产品中的香料溶解在表面活性剂中而分散。

近年来，为满足消费者对留香型柔软剂的高需求，市场原来的香型柔软剂要想长时间保持香气，就需要增加柔软剂中的香料配合量。但是，这种单纯提高香料配合量的香气型柔软剂在洗涤后无法在衣物上留香，消费者并不满意，或者香气虽然能长

时间保持，但刚洗完的衣物香气过浓，消费者对此也有怨言。为消费者提供“清新香调和花香调在穿着时到脱下衣物时一直保持愉悦的香气”（香调和香气持续），是柔软剂制造商面临的一个课题。

### 1.2 香料成分的性质

为何香料配合量高的香气型柔软剂难以为消费者提供符合要求的香气呢？这需从香料成分的性质寻找原因。

通常，按照调和香料的挥发性将其分为以下3种，这3种香调各有独特的香调特点：

①前调：挥发性高，易发散，主要有柑橘调、绿调、果香调等香调；

②中调：中等挥发性，主要有花香调、茉莉调、铃兰调等；

③后调：挥发性低，主要有木香调、麝香调、アニマリック调等。

此外，香料成分的亲水疏水性通常用水/正辛醇分配系数 $\log P_{ow}$ 表示。调和香料的构成与香料成分的亲水疏水性关系，一般前调大多属于低 $\log P_{ow}$ 香料，中调为中等 $\log P_{ow}$ 香料，后调大多是疏水性高的 $\log P_{ow}$ 香料。（这里的低 $\log P_{ow}=0\sim 2.5$ ，中等 $\log P_{ow}=2.5\sim 4.5$ ，高 $\log P_{ow}=4.5$ 以上）。

其中，消费者要求表现的“清新香调”和“花香调”，主要是前调至中调的低至中等 $\log P_{ow}$ 香料成分。其中前调香料由于挥发性高，通常是分子量小、包括醇类的花香成分。因此，希望在衣物上残留多的目标香料应该是挥发性高、香料中相对亲水性高的低 $\log P_{ow}$ 醇类香料。

柔软剂中使用的调和香料是由考虑到挥发性和亲水疏水性的数十种香料成分的混合物（图1），在柔软剂中可被阳离子表面活性剂分散。在漂洗程序中，调和香料会被水稀释大约1500~3000倍。日

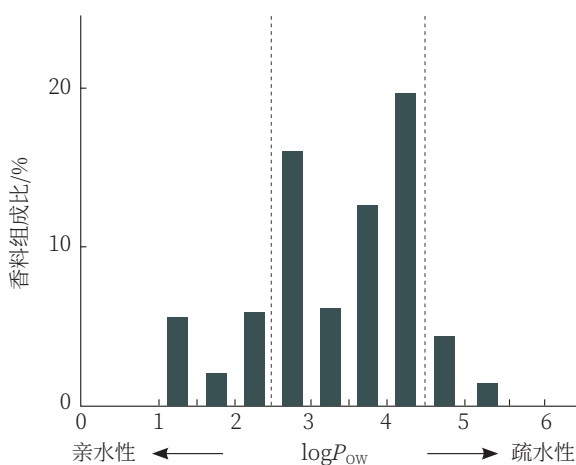


图1 调和香料的组成例

本花王株式会社的重久真季子等人对经大量水稀释的柔软剂漂洗液，研究了目标香料成分在衣物上的吸附程度。

在柔软剂基剂中配合各种香料，检测香料在棉质毛巾上的吸附率（图2）。实验结果表明，即使被柔软基剂可溶化后，香料的吸附性还是与与香料成分自身的亲水疏水性 $\log P_{ow}$ 有很大的依存性。高 $\log P_{ow}$ 的香料成分在模拟洗涤有大量水存在的稀释体系中，吸附在衣物上大约有6成香料。另外，低 $\log P_{ow}$ 香料成分在稀释体系中的衣物吸附率极低，即柔软剂中配合的清新香调、花香调香料成分在洗涤浴中难以吸附在衣物上，大部分香料会随漂洗水排放掉。鉴于这样的香料吸附特性，洗涤后对衣物

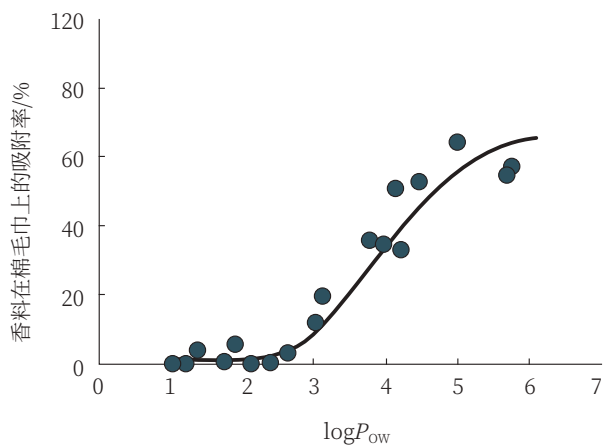


图2 香料在棉质毛巾上的吸附特性

吸附性高的厚重后调香气成了主角。能够理解在普通香料高配合量香型柔软剂中，难以实现消费者追求的“清新香调和花香调从穿着到脱下衣物时一直保持香气”的事实。

## 2 柔软剂的发香调控技术

### 2.1 自然界中香料前体的应用

如上所述，由于香料成分的吸附特性受香料成分的亲水疏水性支配，因此低 $\log P_{ow}$ 的醇类香料难以在衣物上保留。本研究从自然界中能释放清新香调和花香调的花朵结构着眼，展开香料留香性研究。散发香气成分的花朵利用叶片进行光合作用，生物合成单萜醇和芳香醇这样的香料。这些香料与同样经过光合作用生成的葡萄糖进行脱水缩合转变成配糖体化合物。醇类香料变成配糖体后水溶性提高，而且抑制了香料的散发，与水一同被运送至散发香气成分的部位——花瓣中。被运送至花瓣中的香料前体配糖体被酶水解，再次转变成醇类香料成分，从花瓣中散发出来。这种酶的活性可根据光、温度、湿度等环境变化而改变。例如，玫瑰香气的主要成分是香叶醇、芳樟醇、香茅醇等醇类，香料前体根据自然节律被酶降解，释放出清新香调和花香调，给人们带来愉悦的享受。

在柔软剂中同样能使醇类香料转变成香料前体后，有效输送至需要的地方，然后根据周围环境香料前体发生水解反应，释放清新香调和花香调。如果柔软剂中具有这样的结构，就可能产生消费者追求的香气世界。受到自然界花朵结构的启发，本研究着手开发发香调控技术。

### 2.2 利用香料前体的高吸附性扩大香调范围

本研究将醇类香料与含酯键的疏水性基剂脱水结合形成香料前体，对其在柔软剂中的应用作了探讨（图3）。



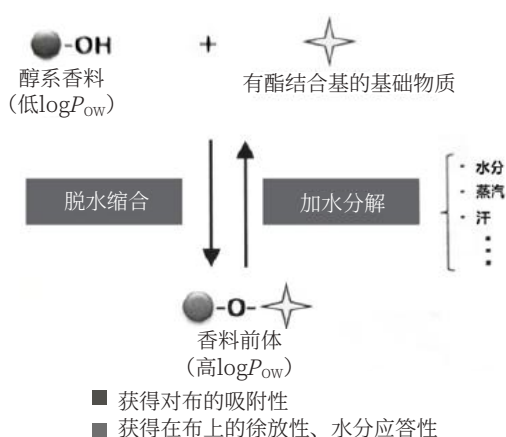


图3 香料前体在柔软剂中的应用

关于醇类香料与香料前体在衣物上的吸附性，本研究用与前面一样的检测方法进行了确认。前调醇类香料一般是低 $\log P_{ow}$ ，亲水性高，在洗涤中的吸附性极低，难以吸附在衣物上，很容易被水漂洗掉。但是，当疏水性基剂与酯结合后，香料变成了香料前体，分子变成疏水性， $\log P_{ow}$ 增高，洗涤中在衣物上的吸附性大幅提高（图4）。也就是说，原来洗涤中难以吸附在衣物上的香料成分变成香料前体后，由亲水性变成疏水性，从而提高了香料的输送效率，香料在衣物上的吸附度增高。

### 2.3 利用香料前体的缓释性持续增香

香气是挥发性物质，香气分子进入鼻腔，溶入鼻腔上段的嗅觉上皮黏膜，嗅觉细胞将电信号传达

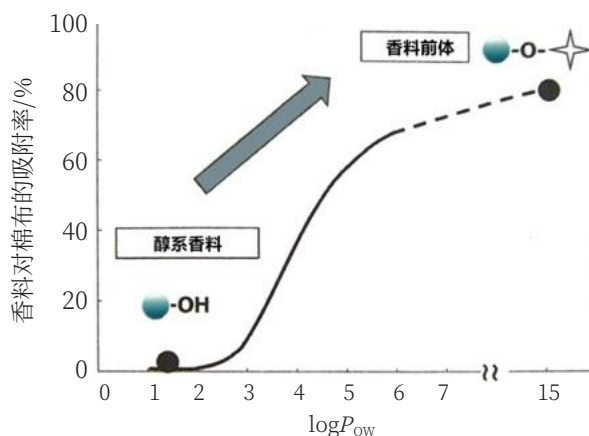


图4 香料前体对布的吸附性

至大脑，开始被大脑所识别。香料前体分子量大，挥发性极低，自身不是香气分子，即香料前体仅仅吸附在衣物上并不能使衣物增香。但是，香料前体与水分共同存在时会发生水解反应，产生醇类香料，并将香料成分释放出来，产生本来的清新香调和花香调。利用香料前体的这种性质，可能会实现柔软剂的香气“从穿着到脱下衣物时”长时间保持在衣物上的目的。

图5是用配合香料前体柔软剂处理的衣物香气强度的专业评价结果。香气强度评价分为10个等级，将普通消费者能识别的香气强度定为2级。香料前体本身没有香气，在从刚脱水到强度不过于强烈的范围内，至8 d后能识别的香气强度仍保持在2级以上。此外，对于干燥3 d后衣物上残留的香气成分进行分析，均检出了醇类香料与香料前体，表明衣物上的香料前体发生了缓慢水解，产生的醇类香料为衣物增加了香气。洗涤中衣物上吸附的香料前体因衣物所含水分和空气中的水分发生水解反应，成为产生醇类香料的供应源，可能使原来没有香气的前调香气长时间保持香味。

根据对从衣物一次洗涤到下次穿着的保管期间消费者洗涤行为的调研（花王2008年调查）数据，8成以上消费者的内衣、T恤等贴身衣物及毛巾类可

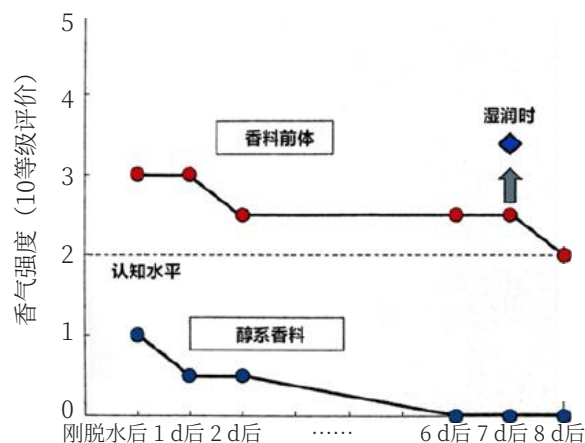


图5 用柔软剂处理后的衣物香气强度变化

以3~4 d洗涤一次,运动服和牛仔衣等外套可一周内洗涤一次。因此,脱水后8 d内能保持香气强度被认为是实现了“衣物从穿着到脱下时”保持香气的技术目标。

## 2.4 香料前体的水分应答性

自然界的香气变化是对酶反应作出的有机应答,忽然闻到香气是一种印象非常深刻的体验。另外,当我们身处感觉异味环境中,很快就会适应环境,变得“不会感觉”这种嗅觉刺激,这就是通常所说的嗅觉适应、疲劳。人的嗅觉,为了敏锐适应新刺激而具有高度感受性的调节能力。嗅觉适应、疲劳在某些实验中2~5 min内就会发生,当香味刺激停止时,同时间内就会恢复原来的嗅觉灵敏性。如果使柔软剂的香气长时间保持在一定强度内,由于嗅觉适应、疲劳,会逐渐变得不容易感觉到香气。本研究通过“改变”穿着时衣物上附着的香气,使人们容易感觉到香气,体验到印象更深的香气。

利用配合香料前体的柔软剂处理干燥衣物,使未反应的香料前体水解,生成醇类香料,聚积在衣物上。当向干燥衣物上喷洒适量水分时,从衣物上检测到醇类香料挥发量增加(图6)。香气官能评价也证实,香料前体具有香气强度增大及水分应答性的特长(图5)。这可以作如下解释:未反应的香料前体发生水解,产生了醇类香料,生成并聚集

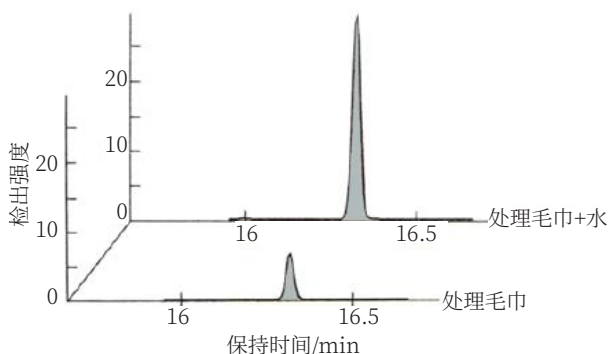


图6 湿润时挥发的醇系香料(利用顶空GC-MS分析)

在衣物上的醇类香料原本就是低 $\log P_{ow}$ 、高亲水性香料,属于高挥发性的前调香料,因此很容易随喷洒的水分一起挥发掉。

在实际生活场景中,冬天乘坐满员的电车和上下楼梯等日常活动,出汗的机会很多,可视作衣服内的湿度发生变化。利用香料前体对适应这样的衣服水分变化的水分应答性,每当接触水分时,从前调至中调的清新香气出现明显“变化”,在穿着衣物或使用时,能感觉到香气的场合比原先扩大。

## 2.5 产品中香料前体的稳定性

柔软剂是由柔软剂基剂二链型阳离子表面活性剂、香料等成分组成的,它大部分是水。柔软剂在洗涤中吸附在衣物上,发生水解反应,在穿着、使用及湿润时释放出香气的物质是香料前体,因此,人们担心香料前体在柔软剂中会发生水解。

本研究在40℃下对液体中的香料前体稳定性实施了加速保存实验。评价结果表明,一方面在非离子表面活性剂分散体系中香料前体会发生水解,香料前体残存率大大下降(图7)。另一方面,在柔软剂分散体系中则抑制了香料前体的水解反应,在20℃下的长期保存实验也显示具有高稳定性(图8)。柔软剂中的二链型阳离子表面活性剂形成了多层膜囊泡,可溶化香料(图9)。香料在阳离子

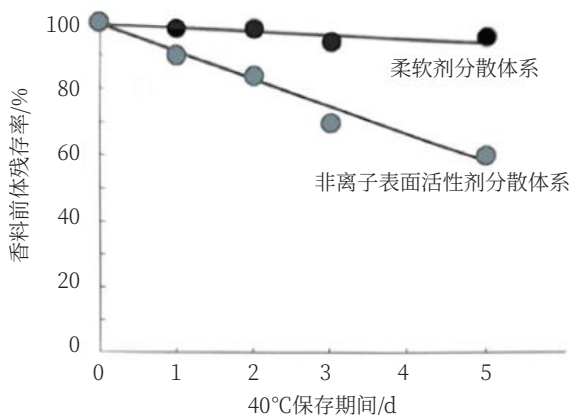


图7 香料前体的稳定性(40℃加速实验)

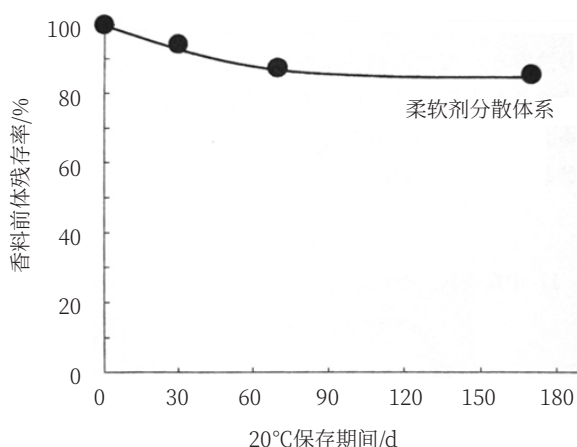


图8 香料前体的稳定性（长期实验）

表面活性剂形成的集体中的分配与疏水性有关，香料疏水性越高，香料在阳离子表面活性剂集体中的分配量越大。由于疏水性高的香料在集体深处溶化，因此高疏水性香料前体被分配在柔软剂形成的多层囊泡中，在囊泡深处溶化，减少了香料前体与水的接触机会，从而抑制了水解。因此，柔软剂中香料前体能够稳定保存。

### 3 结论

本研究介绍了利用香料前体的“清新香调和花香调，在衣物穿着到脱下时一直保持香气”衣物柔软剂的研制过程。构成受消费者欢迎香气的柔软剂

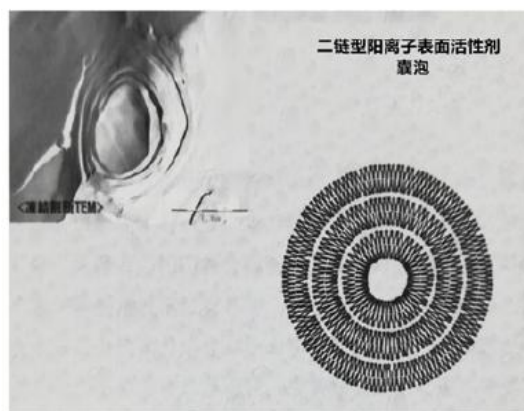


图9 柔软剂形成的集体

用醇类香料由于亲水性高，在洗涤中难以吸附在衣物上，属于不能在衣物上保留的香料。本研究利用醇类香料前体，成功研制成具有吸附性及缓释性的持久性香气。这是单独配合常规香料无法实现的。此外，湿润时香气强度增强的水分应答性是水解产生醇类香料的香料前体特有的性质，在担心出汗产生不愉快味道的场合，能够散发清新香气，从而提高人们的生活质量。

岳霄译自2019.8《Oil Chemists 'Society》，作者是日本花王株式会社的重久真季子（Makiko SHIGEHISA）、冈本好正（Yoshimasa OKAMOTO）。

## Development of the Fabric Softener with Scent Enhanced by Moisture

**Abstract:** At present, the softeners are used not only to soften clothes, but also to provide the scent tones, and "long-lasting favorite scent" is mainly required for young people. The preferred scent tones for softener are fresh and flowery. Many of the fragrance components are hydrophilic and volatile. Therefore, they were difficult to be adsorbed and remain on the clothes even if they were combined with the softener. In order to solve such a problem, this paper focuses on the fragrance-precursors which can improve the adsorption and sustained release of the fragrance components, and discussed their application in softeners. The fragrance-precursor also have the ability to create fresh and flowery scent responding to moisture, and they give the softener new fragrance value and comfortable fragrance.

**Keywords:** fabric softener; fragrance-precursor; adsorption; release; fluctuation scent





## 国内外微塑料法规现状

朱逸宁 徐项亮 何一波 田挺胜  
(纳爱斯浙江科技有限公司, 浙江杭州, 310051)

**摘 要:** 为了抵抗微塑料污染, 目前已有多个国家出台了正式法规来限制与禁止微塑料(微珠、塑料微珠)的使用。文章对微塑料做了详细介绍, 总结了各国微塑料法规的现状, 分析了我国微塑料法规存在的不足, 并对微塑料法规未来的发展进行了展望。

**关键词:** 微塑料; 法规; 现状; 不足

**中图分类号:** TQ649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-52-06

微塑料无处不在, 已造成全球性环境污染, 尤其对海洋生态系统和土壤生态系统都构成严重威胁。Eriksen等在对海洋中漂浮的塑料颗粒总数进行考察后, 发现小型微塑料(0.33~1.00 mm)和大型微塑料(1.01~4.75 mm)共约占海洋塑料碎片总数的92%<sup>[1]</sup>。Nizzetto等则指出土壤中的微塑料含量远高于海洋, 年输入量超过了海洋表层水的

总累积量<sup>[2]</sup>。

二十世纪中后期, 科学家们已发现微塑料的存在痕迹, Carpenter和Smith于1972年在西马尾藻海发现了许多经过风化作用形成的0.25~0.5 cm的塑料颗粒<sup>[3]</sup>, 但是“微塑料”概念的首次提出是在2004年<sup>[4]</sup>, 至此才引起了重视和警惕。与塑料袋、塑料瓶等大件塑料制品相比, 微塑料的危害源

于其微小体积，其易被生物体误食而转移到食物链中。Lusher等检查了英吉利海峡的504条鱼，发现36.5%的鱼体内存在微塑料<sup>[5]</sup>；而微塑料一旦被贻贝这类双壳类软体动物摄入，很可能会穿过肠道或保留在消化道中，影响消化系统<sup>[6]</sup>。再者，由于微塑料比表面积较大，对环境污染物的吸附能力相应增强；Lee等测量了疏水性有机化学物质（HOC）在微塑料和海水之间的分配系数，发现HOC对微塑料的亲水性更高，更易吸附到微塑料上<sup>[7]</sup>。此外，微塑料不易回收也不可降解，而且进入环境之后可以在外界条件下远距离迁移至江河湖海等地，导致污染范围不断扩大，个中危害可见一斑<sup>[8]</sup>。

目前，出台微塑料（或微珠、塑料微珠）相关法规或法条的国家包括美国、英国、法国、瑞典、韩国、加拿大、新西兰、意大利、比利时等，欧盟也拟议了《对故意添加的微塑料的限制提案》<sup>[9]</sup>。这些法规或法条除对微塑料（或微珠、塑料微珠）作出定义外，还标明了限制使用领域与禁止程度；但多数限制范围只集中在洗去型化妆品领域，而欧盟的拟议提案则将范围拓宽到医疗器械、部分农用化肥等产品上。

## 1 微塑料定义

国际上并未对微塑料作出统一定义，在叫法上也不尽相同，除了微塑料一词，还有微珠、塑料微珠、固体塑料颗粒等。不过在定义方面异曲同工，通常归类为有效直径小于5 mm的固体塑料颗粒，塑料为不溶于水也不可生物降解的合成聚合物。有学者将微塑料分为原生微塑料和次生微塑料<sup>[10]</sup>。原生微塑料指工业制造的微小塑料颗粒，包括添加在化妆品（牙膏、洗面奶、磨砂膏等）中起到增加摩擦等作用的去角质成分<sup>[11]</sup>、合成喷砂清洗或鼓风清

洗介质的工业磨料、塑料加工厂的生产废料。次生微塑料来源于中型塑料碎片或较大型塑料碎片经过物理、化学或生物作用降解形成。

欧盟化学品管理局（European Chemicals Agency, ECHA）对微塑料<sup>[9]</sup>的定义最为详细：微塑料是一种由含聚合物的固体颗粒组成的材料，可能添加其他成分；其中质量分数为1%以上的颗粒或纤维具有的规格为颗粒尺寸在1 nm至5 mm之间，纤维长度在3 nm至15 mm之间且长径比大于3；自然界中未经化学修饰或满足生物可降解标准的聚合物不属于微塑料。ECHA特意指明“聚合物的颗粒”有两种存在形式：①存在于任意成分颗粒表面的连续聚合物涂层（任何厚度），或②任意成分颗粒中聚合物含量≥1%（质量分数计）；区分①和②的原因为，相对于颗粒的总质量，封装或者涂布使用的聚合物质量可能<1%（质量分数计）。该提案中还提及了微珠，它是混合物中作为磨砂剂的微塑料，即用于去角质、抛光或清洁。

## 2 微塑料法规情况

### 2.1 美洲法规现状

#### 2.1.1 美国

2015年12月，美国修订《联邦食品、药品和化妆品法》，增添了一项与塑料微珠相关的法案，即“Microbead-Free Waters Act of 2015”<sup>[12]</sup>，禁止生产、进口或销售含有故意添加的塑料微珠的清洗型化妆品（包括牙膏），自2017年7月1日起，禁止制造；2018年7月1日起，禁止州际之间对该类产品的贸易往来。属于非处方药的化妆品的截止日期则各推迟一年。

其实早在2014年，伊利诺伊州已为塑料微珠立法<sup>[13]</sup>，由于一些术语的定义存在歧义和漏洞，该项

法案并没有得到大多数环保组织的认可。例如，法案将微珠定义为“任何故意添加的不可生物降解的固体塑料颗粒”，虽然排除了可生物降解塑料，但遗留了未指明如何界定可生物降解塑料的漏洞。随后，加利福尼亚州也制定了相关法案<sup>[14]</sup>，禁止在个人护理产品中使用任何塑料制成的微珠，但未包含化妆品、洗涤剂等。威斯康星州、缅因州等也都陆续立法禁止塑料微珠。

### 2.1.2 加拿大

加拿大在制订正式法规前，已进行多次磋商与审查，并将尺寸 $\leq 5\text{mm}$ 的塑料微珠归类为有毒物质<sup>[15]</sup>。2017年，“Microbeads in Toiletries Regulation”<sup>[16]</sup>正式通过，禁止洗漱用品中添加塑料微珠；洗漱用品是指任何为了清洁或卫生而使用的头发、皮肤、牙齿或口腔个人护理产品，包括去角质产品和任何在“Natural Health Products Regulations”<sup>[17]</sup>中定义为天然保健品或非处方药的产品。同时，明确禁止任何个人或制造商在2018年7月1日之后生产、进口或销售含微珠的洗漱用品（除天然保健品或非处方药外），天然保健品或非处方药从2019年7月1日起禁止销售。但含塑料微珠的洗漱用品因运输而途径加拿大的情况，不受法规限制。

## 2.2 欧洲法规现状

ECHA于2019年1月18日提出一项拟议限制提案<sup>[9]</sup>，意在2020年前全面禁止故意添加微塑料到化妆品、清洁剂、杀菌剂、部分农用化肥和医疗器械等产品中，但不包含药品以及油漆等工业场所使用产品。

正式提案可能会在2020年底前被批准，一旦法案生效，将不得把含微塑料 $\geq 0.01\%$ （质量分数）的混合物投放市场。借鉴多国已发布的微塑料禁令，

ECHA限制提案中对于相关术语、禁用范围等的描述更为详细，并为不同类型的产品设置了不同的过渡期，比如法规生效5年后适用于洗涤剂和保养产品。此外，附录文件中还提供了微塑料定义决策树以便判断某一物质或混合物是否应被限制。决策树分为4个等级，等级1a确认固体颗粒尺寸，等级1b识别是否存在聚合物，只有同时符合等级1a和1b的条件才可以前往等级2检查聚合物含量和存在形式；最终通过等级3判断是否限制该物质或混合物（图1）。

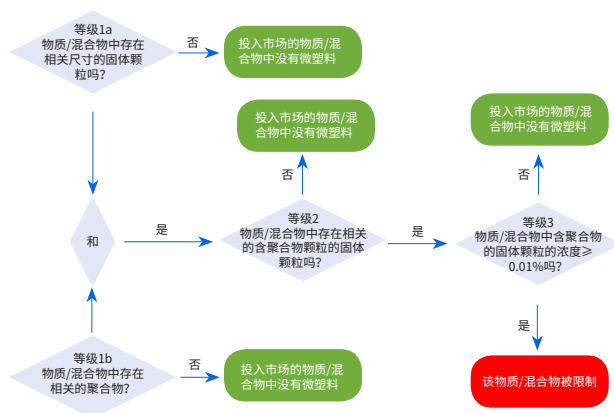


图1 微塑料定义决策树

### 2.2.1 英国

2015年，英国已有一部分化妆品、盥洗用品企业为了改善海洋污染，自觉退出使用塑料微珠的行列。而英格兰政府也自2016年宣布禁止在化妆品和个人护理产品中添加微珠的计划开始，不断向社会征求意见并在2018年1月发布禁令<sup>[18]</sup>。生产禁令于2018年1月9日起生效，销售禁令于2018年6月19日起生效。该法令禁止将微珠添加到洗去型个人护理产品中。洗去型产品特指使用结束时通过水清洗或漂洗，去除产品或残留物，而不是让产品在一段时间内冲洗或脱落、被磨损或被吸收；个人护理则为清洁、保护或加香相关人体部位（包括皮肤、



头发、指甲、牙齿或口腔等)的过程,使其维持现在、恢复原状或改变外观。英国政府在简述禁止微珠使用的理由时提及“英国每年销售的化妆品中约含680吨塑料微珠”,而这一禁令的颁布,将改善大量塑料微珠流入海洋的现状。作为欧洲地区第一个出台微珠使用禁令的国家,英国为塑料污染治理迈出了坚实的一步。

在英格兰率先作出行动之后,威尔士<sup>[19]</sup>、苏格兰<sup>[20]</sup>、北爱尔兰<sup>[21]</sup>也于2018年先后发布禁止生产和销售含塑料微珠的洗去型个人护理产品的法令。

### 2.2.2 法国

2017年3月6日,法国颁布了一项法令<sup>[22]</sup>,旨在从2018年1月1日起禁止出售用于去角质和清洁的含固体塑料颗粒的洗去型化妆品(天然来源的且不易在环境中留存、释放化学或生物活性成分、影响动物食物链的颗粒除外)。同时,环境部部长提供两份文件,一为天然来源颗粒的降解时间和条件,二为对环境、人类健康、动物食物链无害的天然来源颗粒分类清单。

### 2.2.3 瑞典

瑞典禁止在市场上出售含微塑料的洗去型化妆品的条例<sup>[23]</sup>已于2018年7月1日生效,但在此之前合法上市的现有化妆品库存可以延长销售期半年。该条例适用于具有清洁、去角质或抛光功能的微塑料;天然聚合物形成的微塑料得到豁免,并将天然聚合物定义为环境中自然产生的且其化学结构不会因经过化学或物理处理而改变的聚合物。此外,瑞典考虑扩大禁令所涵盖的限制范围至其他种类的化妆品或其他领域的产品。

## 2.3 其他地区法规现状

### 2.3.1 新西兰

新西兰微塑料禁用法规<sup>[24]</sup>在2018年6月7日正

式启用,该法规根据“Waste Minimisation Act 2008”第23条制定。被禁止制造、销售和使用的含微塑料产品包括洗去型清洁产品,如洗面奶、洗手液、闪光泡沫浴液、牙膏等;磨砂型清洁用品,如家用清洁剂、汽车清洁剂、工业清洁剂等。擦拭产品中的微珠、作为工艺材料出售的微珠、用于治疗目的的药品和医疗器械则不被禁止。

### 2.3.2 韩国

2016年9月29日,韩国食品药品安全部(MFDS)发布有关修订化妆品安全标准规定的预告。同年10月,MFDS向世界贸易组织(WTO)提交相关修改提案<sup>[25]</sup>。规定表明,韩国已于2017年7月开始全面禁止添加塑料微珠到化妆品中,次年禁止销售含塑料微珠的化妆品。韩国开展禁用塑料微珠的行动,不仅顺应时代需求,也为日后其他国家提供了借鉴和参考。

## 2.4 中国法规现状

我国目前处于微塑料污染防治工作的初期阶段。2017年,国家海洋环境监测中心依托海洋化学室成立了“海洋垃圾和微塑料研究中心”,开展与海洋垃圾和微塑料监管相关的技术、方法和管理对策研究,以及相关领域国际合作研究,为深度参与全球海洋垃圾和微塑料治理提供技术支撑和公益性服务。同年,国家生态和环境部门将塑料微珠添加剂以及含有塑料微珠的化妆品和清洁用品列入高污染、高环境风险清单。2019年8月,国家发改委在《产业结构调整指导目录(2019年本)》淘汰类产业中提到“含塑料微珠的日化用品到2020年12月31日禁止生产,到2022年12月31日禁止销售”,但并未对塑料微珠作出具体定义。2020年2月,深圳市计量质量检测研究院完成《化妆品中塑料微珠的测定》推荐性国家标准征求意见稿的编制,该标准于

2019年2月开始起草。此外，2020年4月，国家发展改革委同有关部门组织起草了《禁止、限制生产、销售和使用的塑料制品（征求意见稿）》，文稿中将含塑料微珠的日化产品纳入范围，具体指被刻意添加粒径小于5 mm的固体塑料颗粒且起到磨砂、去角质和清洁等作用的淋洗类化妆品和牙膏、牙粉。

我国作为塑料生产和消费大国，污染问题也尤为严重，限塑令实行至今已是第十二年，虽取得一定进展但存较大不足。虽然塑料的生产和使用、塑料垃圾的处置等方面均有相关政策出台，但因涉及多个部门而散落在多门法律中，没有专门统一的法规导致管理工作无法明确有效地进行。微塑料的治理也面临着同样的问题，我国环境保护事业仍然任重而道远。但从“绿水青山就是金山银山”的两山理论到“保护生态就是发展生产力”，相信随着国家对生态环境的重视程度，在微塑料管控方面的法规会越来越健全。



### 3 结语

由于微塑料潜藏着巨大危害，污染防治已是迫在眉睫，淘汰微塑料更是必然趋势。通过总结各国法规现状，可以发现，已实施的禁令多数只是禁止在洗去型化妆品和牙膏中添加微塑料，少数提及洗涤剂 and 清洁剂，仅有欧盟将限制范围扩展到杀菌剂、农用化肥、医疗器械等领域，且目前对于微塑料的定义较为模糊，通常仅仅限定其尺寸，而对其结构、性状等未有统一的限定。但随着对微塑料的深入研究，分析方法和测定方法的逐步成熟，相信微塑料法规也会趋于完善。

### 参考文献

- [1] Eriksen M, Lebreton L C M, Carson H S, et al. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea[J]. PLoS One, 2014, 9 (12):e111913.
- [2] Nizzetto L, Futter M, Langaas S. Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? [J]. Environ. Sci. Technol., 2016, 50, (20) :10777-10779.
- [3] Carpenter E J, Smith K L. Plastics on the Sargasso Sea Surface[J]. Science, 1972, 175:1240.
- [4] Thompson R C, Olsen Y, Mitchell R P, et al. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? [J]. Science, 2004, 301:838.
- [5] Lusher A L, McHugh M, Thompson R C. Occurrence of Microplastics in the Gastrointestinal Tract of Pelagic and Demersal Fish from the English Channel[J]. Mar. Pollut. Bull., 2013, 67(1-2): 94-99.
- [6] Browne M A, Dissanayake A, Galloway T S, et al. Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus edulis*[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13):5026-5031.
- [7] Lee H, Shim W J, Kwon J H. Sorption Capacity of Plastic Debris for Hydrophobic Organic Chemicals[J]. Science of the Total Environment, 2014(470-471): 1545-1552.
- [8] 刘治君, 杨凌肖, 王琼, 等. 微塑料在陆地水环境中的迁移转化与环境效应[J]. 环境科学与技术, 2018, 41:59-65.
- [9] European Chemicals Agency (ECHA). Proposal for A Restriction: Intentionally Added Microplastics - Annex XV Restriction Report[R]. 2019.
- [10] Andrady A L. Microplastics in the Marine Environment[J]. Mar.

- Pollut. Bull., 2011, 62:1596-1605.
- [11] Fendall L S, Sewell M A. Contributing to Marine Pollution by Washing Your Face: Microplastics in Facial Cleansers[J]. Mar. Pollut. Bull., 2009, 58:1225-1228.
- [12] America Congress Government. H.R.1321 Microbead-Free Waters Act of 2015[Z]. 2015.
- [13] Illinois, America. Legislative Bill SB2727[Z]. 2014.
- [14] California Legislative Information. Assembly Bill No. 888: An act to add Chapter 5.9 (commencing with Section 42360) to Part 3 of Division 30 of the Public Resources Code, relating to waste management (Plastic Microbeads Nuisance Prevention Law) [EB/OL]. [2015-10-08]. [http://leginfo.legislature.ca.gov/faces/billTextClient.xhtml?bill\\_id=201520160AB888](http://leginfo.legislature.ca.gov/faces/billTextClient.xhtml?bill_id=201520160AB888).
- [15] Government of Canada. Canadian Environmental Protection Act, 1999 - Schedule 1[EB/OL]. [2019-06-17]. <https://laws.justice.gc.ca/eng/acts/C-15.31/>.
- [16] Government of Canada. Microbeads in Toiletries Regulations SOR/2017-111[EB/OL]. [2018-01-01]. <https://laws.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2017-111/page-1.html#h-839338>.
- [17] Government of Canada. Natural Health Products Regulations SOR/2003-196[EB/OL]. [2018-10-17]. <https://laws.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2003-196/>.
- [18] United Kingdom. The Environmental Protection (Microbeads) (England) Regulations 2017[EB/OL]. [2017-10-28]. <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/tris/en/search/?trisaction=search.detail&year=2017&num=353>.
- [19] Wales, United Kingdom. The Environmental Protection (Microbeads) (Northern Wales) Regulations 2018[EB/OL]. [2018-01-29]. <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/tris/en/search/?trisaction=search.detail&year=2018&num=42>.
- [20] Scotland, United Kingdom. The Environmental Protection (Microbeads) (Scotland) Regulations 2018[EB/OL]. [2018-02-01]. <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/tris/en/search/?trisaction=search.detail&year=2018&num=48>.
- [21] Northern Ireland, United Kingdom. The Environmental Protection (Microbeads) (Northern Ireland) Regulations 2018[EB/OL]. [2018-05-10]. <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/tris/en/search/?trisaction=search.detail&year=2018&num=205>.
- [22] France. Decree prohibiting the placement on the market of rinse-off cosmetic products for exfoliation or cleaning that contain solid plastic particles, provided for in the third paragraph of point III of Article L541-10-5 of the Environmental Code[EB/OL]. [2016-10-12]. <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/tris/en/search/?trisaction=search.detail&year=2016&num=543>.
- [23] Sweden. Ordinance amending the Chemicals Products (Handling, Import and Export Prohibitions) Ordinance (1998:944)[EB/OL]. [2017-06-30]. <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/tris/en/search/?trisaction=search.detail&year=2017&num=284>.
- [24] New Zealand. Waste Minimisation (Microbeads) Regulations 2017[EB/OL]. [2017-12]. <http://www.legislation.govt.nz/regulation/public/2017/0291/latest/DLM7490715.html>.
- [25] Korea. Proposed Amendments to the "Regulation on Safety Standards etc of Cosmetics" [EB/OL]. [2016-10-06] <http://files.chemicalwatch.com/skmicrobeads.pdf>.

## Status of Regulations on Microplastics at Home and Abroad

Zhu Yining, Xu Xiangliang, He Yibo, Tian Tingsheng

( NICE Zhejiang Science and Technology Co., Ltd., Hangzhou 310051, Zhejiang )

**Abstract:** The environmental pollution caused by microplastics has aroused extensive concern that pollution prevention and control is the order of the day. For resisting the microplastics pollution, many countries have issued formal regulations to restrict and prohibit the use of microplastics (or microbeads, plastic microbeads). The aim of this paper is to summarize the status of microplastics regulations in different countries and to promote further understanding of microplastics.

**Keywords:** microplastics; regulations; status; insufficient





## 餐具净漂洗后残留洗涤剂含量的检测

王娟 雷敏 于文

(西安开米股份有限公司, 陕西西安, 710075)

**摘要:** 对用餐具净(洗洁精)洗涤后的两次漂洗水和碗上残留液进行收集、浓缩, 采用红外光谱法进行分析检测, 再通过谱图解析对比, 来判定洗涤剂是否有残留, 最终建立了一种准确性高、简便可靠、适用性广的检测方法。通过测定重复性、检出限, 验证了餐具净洗后洗涤剂残留的检测方法。实验结果表明重复性良好, 其检出限为0.0005%。

**关键词:** 洗涤剂; 餐具净(洗洁精); 红外光谱法

**中图分类号:** TQ649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-58-06

随着生活水平的提高, 各种洗涤剂应用越来越广泛, 餐具净或洗洁精由于具有良好的去油污效果, 广泛用于家庭及餐饮业的食具清洗消毒。现在人们的安全意识越来越健全, 尤其是对于直接入口的东西, 人们更重视其安全问题。对于餐具洗涤后餐具净是否有残留, 目前还没有统一的评判方法, 文献中也基本是对餐具净中阴离子表面活性剂的检

测方法<sup>[1-4]</sup>, 但是餐具净中不全是阴离子表面活性剂, 还有其他类型, 目前还没有查到关于餐具洗涤后餐具净残留的评价方法。

笔者采用红外光谱法, 对用餐具净(洗洁精)洗涤后两次漂洗水和碗上残留液的分析检测, 通过图谱对比判定洗涤剂是有否残留, 以期建立一种准确性高、简便可靠、适用性广的检测方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

仪器：AVATAR360红外光谱仪，Thermo Finnigan公司。

干燥箱：101型电热恒温干燥箱，北京科伟永鑫实验仪器设备厂。

KBr溴化钾盐窗片：25 mm×5 mm，天津博宇通达仪器有限公司。

白瓷碗：直径10.5~11.5 cm 20只。

超纯水：自制。

### 1.2 光谱条件

背景扫描次数：32；

空白扫描次数：32；

分辨率：4.0；

样本增益：1.0

镜速：0.6329

孔：100.00

制样方式：KBr涂片

### 1.3 待测溶液的配制

#### 1.3.1 餐具洗涤液的配制

称取餐具净（洗洁精）样品4.0000 g，用1000 mL超纯水溶解并稀释，备用。

#### 1.3.2 标准溶液0.01%的制备

称取餐具净（洗洁精）样品0.1000 g，用1000 mL超纯水溶解并稀释，备用。

#### 1.3.3 标准溶液0.005%的制备

称取餐具净（洗洁精）样品0.0500 g，用1000 mL超纯水溶解并稀释，备用。

#### 1.3.4 标准溶液0.001%的制备

称取餐具净（洗洁精）样品0.0100 g，用1000 mL超纯水溶解并稀释，备用。

#### 1.3.5 标准溶液0.0005%的制备

称取餐具净（洗洁精）样品0.0100 g，用2000 mL超纯水溶解并稀释，备用。

### 1.4 模拟洗碗

1.4.1 将准备好的20个碗依次放入餐具净洗涤液（1.3.1）中，确保每个碗里外都沾满洗涤液，取出备用。

1.4.2 向干净盆中倒入500 mL超纯水，将1.4.1中沾了洗涤液的碗依次放入水中漂洗，最后收集好漂洗水（第一次漂洗水）。

1.4.3 再次向干净盆中倒入500 mL超纯水，将1.4.2中漂洗一次后的碗依次放入水中漂洗，最后收集好漂洗水（第二次漂洗水）。

1.4.4 把经过两次漂洗的碗上残留液体收集，并用超纯水里外萃取，收集合并残留萃取液（第二次漂洗后碗上残留液）。

### 1.5 浓缩、检测、图谱比对

#### 1.5.1 浓缩

将1.3中各标准溶液和1.4模拟洗碗中收集的第一次漂洗水（1.4.2）、第二次漂洗水（1.4.3）及第二次碗上残留液（1.4.4）分别进行浓缩，在干燥箱中160℃烘去水分，备用。

#### 1.5.2 检测、图谱比对

将上述1.5.1浓缩好的样品进行KBr涂片，再进行红外光谱检测，并与相应的标准溶液图谱进行比对，最后判定是否有洗涤剂残留。

## 2 结果和讨论

### 2.1 碗的数量的选择

由于该方法是微量检测，为了加大检测准确度就必须增加碗的数量，但是碗太多也不利于操作，

所以由刚开始的10个碗调整为20个碗，并经过验证20个碗能够满足实验要求。

## 2.2 浓缩方案的选择

浓缩方案定为两个：一是干燥箱浓缩，干燥箱温度最初设置为120℃，由于浓缩时间太长，调整为140℃，又提高到160℃；二是电炉浓缩，电炉浓缩相对速度快，但是最后不好掌控，容易烧干，还需要专人全程观察，为简化操作，确定在160℃干燥箱浓缩。

## 2.3 样品的选择及溶液的收集

首先选择市售常见的5种餐具净（洗洁精）：两种普通餐具净（洗洁精），一种浓缩餐具净（洗洁精）和两种机洗餐具净（洗洁精）。分别收集模拟洗碗后第一次漂洗水（1.4.2）、第二次漂洗水（1.4.3）和第二次洗后碗上残留液（1.4.4），再进行浓缩、检测和图谱比对。

## 2.4 标准溶液的选择

由于本实验不能全定量分析，为了更准确地检测分析，将5种餐具净（洗洁精）配制成0.01%、0.005%、0.001% 3种浓度，图谱见图1，然后进行检测比对，达到半定量分析。实验结果见表1。

由表1中实验结果可知，该餐具净（洗洁精）溶液第二次漂洗后碗上残留液不含餐具净（洗洁精）洗涤剂。

## 2.5 检出限的确定

由于本实验配制了4个浓度标准溶液，分别是0.01%、0.005%、0.001%、0.0005%，均进行了检测分析，重复性良好，其中0.0005%浓度极低，

表1 标准溶液与漂洗水对比

| 标准溶液<br>浓度/% | 第一次<br>漂洗水 | 第二次<br>漂洗水 | 第二次漂洗后碗<br>上残留液 |
|--------------|------------|------------|-----------------|
| 0.01         | 相似         | 不同         | 不同              |
| 0.005        | 不同         | 不同         | 不同              |
| 0.001        | 不同         | 相似         | 不同              |

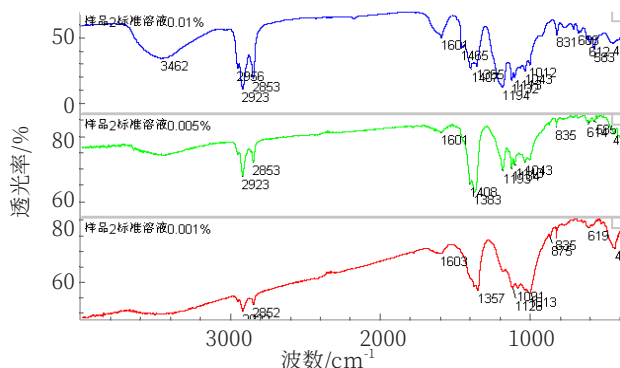


图1 样品2的标准溶液图谱

将此浓度定为检出限，本实验方法最低检出浓度为0.0005%。

## 2.6 重复性

将市售餐具净（洗洁精）样品2在不同时间进行6次模拟洗碗实验，分别把6组检测结果与标准图谱进行比对，实验结果见表2。

由表2中实验结果可知，方法误差小，重复性比较好。

## 2.7 市售样品的测试结果

将市售常见的5种餐具净（洗洁精）进行模拟洗碗，分别收集模拟洗碗后第一次漂洗水（1.4.2）、第二次漂洗水（1.4.3）和第二次洗后碗上残留液（1.4.4），再进行浓缩、检测，并与相应的标准溶液图谱比对，样品2的第二次漂洗水图谱见图2，检测结果见表3。

由表3中洗涤剂残留测试结果可知，5个市售样

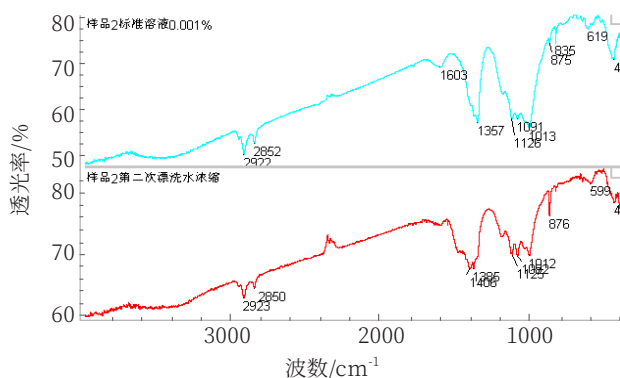


图2 样品2的第二次漂洗水图谱



表2 重复性实验

|          |          | 样品溶液/标准溶液浓度/% |       |       |
|----------|----------|---------------|-------|-------|
|          |          | 0.01          | 0.005 | 0.001 |
| 20190219 | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|          | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 相似    |
|          | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |
| 20190225 | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|          | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 相似    |
|          | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |
| 20190307 | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|          | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 相似    |
|          | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |
| 20190312 | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|          | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 相似    |
|          | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |
| 20190318 | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|          | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 相似    |
|          | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |
| 20190321 | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|          | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 相似    |
|          | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |

表3 餐具净（洗洁精）的残留测试结果

|        |          | 样品溶液/标准溶液浓度/% |       |       |
|--------|----------|---------------|-------|-------|
|        |          | 0.01          | 0.005 | 0.001 |
| 普通餐具净1 | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|        | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 不同    |
|        | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |
| 普通餐具净2 | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|        | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 相似    |
|        | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |
| 浓缩餐具净  | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|        | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 不同    |
|        | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |
| 机洗餐具净1 | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|        | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 不同    |
|        | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |
| 机洗餐具净2 | 第一次漂洗水   | 相似            | 不同    | 不同    |
|        | 第二次漂洗水   | 不同            | 不同    | 相似    |
|        | 第二次洗后残留液 | 不同            | 不同    | 不同    |

品在第二次漂洗后基本无残留，说明方法误差小，应用比较广，普通餐具净、浓缩餐具净和机洗餐具净都能检测。

## 2.8 阴离子表面活性剂的验证

将含有阴离子表面活性剂的餐具净残留测定用酸性指示剂法进行验证<sup>[5]</sup>，首先把十二烷基硫酸钠K12分别配制6.0、4.0、2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 三个标准溶液浓度；再分别向20 mL标准溶液中加入15 mL氯仿和10 mL酸性指示剂，振荡摇匀，静置分层，看下层氯仿溶液色泽；同时取20 mL漂洗水（或洗后碗上残留液）依照上述加入15 mL氯仿和10 mL酸性指示剂，振荡摇匀，静置分层，看下层氯仿溶液色泽；比较标准溶液和漂洗水的氯仿层色泽，见图3~图6。两种测试结果见表4。

由表4中样品1、样品2中阴离子表面活性剂测试结果可知，两种方法基本吻合。其中红外光谱法中0.01%浓度的标准溶液，按国标餐具净最低活性物15%含量换算<sup>[6]</sup>，相当于阴离子表面活性剂15  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；0.001%浓度的标准溶液相当于阴离子表面活性剂1.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

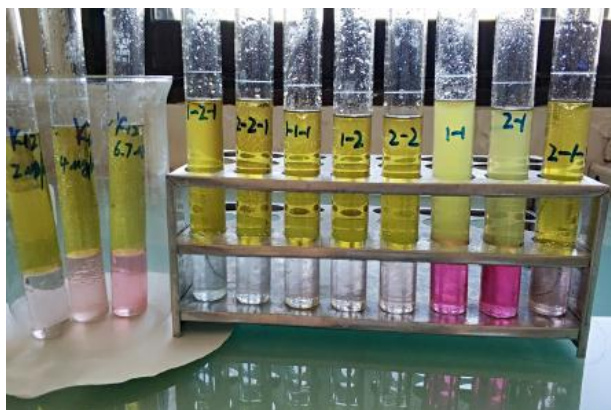


图3 酸性指示剂法测定洗涤剂残留

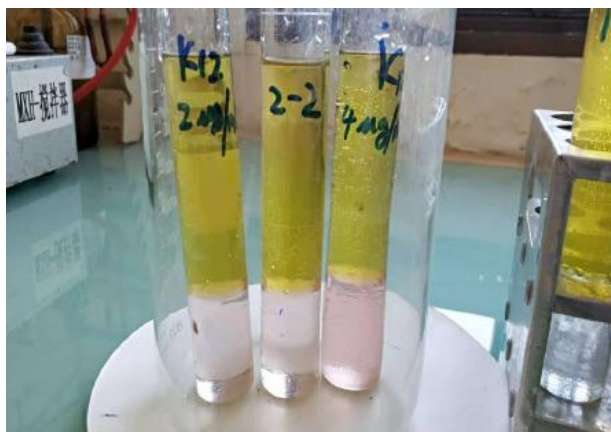


图4 样品2第二次漂洗水测定

表4 阴离子表面活性剂的测定

|                | 样品溶液/标准溶液浓度 | 第一次漂洗水                      | 第二次漂洗水 | 第二次洗后残留液 |
|----------------|-------------|-----------------------------|--------|----------|
| 红外光谱法          | 样品1         | 0.01%                       | 相似     | 不同       |
|                |             | 0.005%                      | 不同     | 不同       |
|                |             | 0.001%                      | 不同     | 不同       |
|                | 样品2         | 0.01%                       | 相似     | 不同       |
|                |             | 0.005%                      | 不同     | 不同       |
|                |             | 0.001%                      | 不同     | 不同       |
| 酸性指示剂法<br>(色泽) | 样品1         | 6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 大于     | 小于       |
|                |             | 4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 大于     | 小于       |
|                |             | 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 大于     | 小于       |
|                | 样品2         | 6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 大于     | 小于       |
|                |             | 4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 大于     | 小于       |
|                |             | 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 接近     | 小于       |

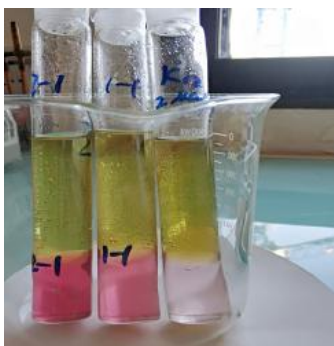


图5 样品1、样品2第一次漂洗水的测定

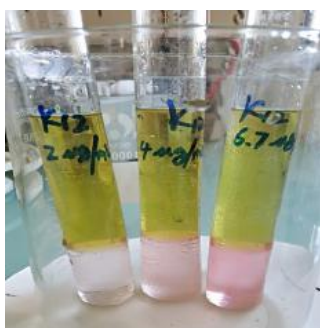


图6 标准溶液

### 3 结论

采用红外光谱法测定餐具净洗后洗涤剂残留的检测方法简便、迅速,应用范围广,不仅可以测阴离子表面活性剂,还能检测其他类型的洗涤剂。其最低检出限为0.0005%。此方法准确、可靠,可作为产品质量控制的检测方法。

### 参考文献

- [1] 段光顺,刘贵彬,聂文武,等.餐具表面残留阴离子表面活性剂测定方法的改进[J].中国卫生检验杂志,2013,23(3):774-775.
- [2] 王军,张勇.餐饮行业餐具中阴离子的测定探讨[J].上海预防医学,2010,22(11):568-569.
- [3] 杨阳,刘莉治.水中阴离子表面活性剂两种测定方法的比较[J].中国卫生检验杂志,2007,17(4):723-724.
- [4] 朱勤,武谷.餐具中残留阴离子合成洗涤剂检测方法的改进[J].中国食品卫生杂志,2012,24(4):342-344.
- [5] 中国国家标准化管理委员会.GB/T 24691—2009.果蔬清洗剂[s].2009.
- [6] 中国国家标准化管理委员会.GB 9985—2000.手洗餐具用洗涤剂[s].2000.

## Detection of Detergent Residue after Dishwashing

Wang Juan, Lei Min, Yu Wen  
(Xi'an Kaimi Co., Ltd., Xi'an 710075, Shanxi China)

**Abstract:** The two rinsing waters and its residual liquid, after being washed with tableware detergent, were collected and concentrated, and analyzed by infrared spectroscopy, through spectrogram analysis and comparison to determine whether the detergent remained. Finally, a detection method with high accuracy, simplicity, reliability and wide applicability was established. By measuring the repeatability and the detection limit, the detection method of the detergent residue after the dishwashing was verified. The experimental results showed that the repeatability was good, and the detection limit was 0.0005%.

**Keywords:** detergent; tableware detergent; infrared spectroscopy





## 脂肽类生物表面活性剂研究概况

蔡京荣 吕佳佳

(阳煤丰喜泉稷能源有限公司, 山西运城, 043200)

**摘 要:** 脂肽是一类微生物源的表面活性剂, 在各领域具有良好的应用潜力。文章对脂肽的化学结构、理化性质、生产菌种、生物合成机理、主要应用、研究重点进行了论述。同时指出, 居高不下的生产成本是当前制约脂肽发展的主要因素。未来研究的重点, 将紧紧围绕如何提高产量和降低成本而展开。一是在菌株的筛选方面, 应用基因改造和诱变技术, 获得产量更高、遗传性更稳定的高产菌株; 二是开发更适合工业化生产的分离纯化技术; 三是进一步拓宽廉价原材料的范围, 降低生产成本; 四是更深入的研究脂肽的结构、活性, 为脂肽的开发应用创造更广阔的前景。

**关键词:** 生物表面活性剂; 脂肽; 研究; 概况

**中图分类号:** TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-64-09

脂肽类生物表面活性剂是由Aaima等于1968年首次在枯草芽孢杆菌的代谢物中发现<sup>[1]</sup>。随后人们对脂肽展开了广泛研究, 脂肽类物质通常为混合物, 其化学机构中包含非极性疏水基和极性亲水基, 二者以化学键连接, 结构不对称, 具有较强的极性,

水油两亲, 可大幅降低表面和界面张力<sup>[2]</sup>, 随着研究深入, 人们发现脂肽还具有抗菌、抗病毒、抗肿瘤、杀虫等多种生物功能<sup>[3]</sup>, 在食品工业、石油工业、农业、医药工业等领域具有广阔的应用前景。

由于分离纯化难度大、生产成本高等因素的制

约,绝大多数脂肽尚处于实验室研究阶段,目前的主要研究集中在化学结构的鉴定方面。因此,挖掘新型高效的脂肽类物质,使其充分发挥其多元化的功能,具有重要的科学意义和实际应用价值。

国际上对脂肽有关理论和应用的研究已开展多年,国内有关研究整体上仍处于起步阶段,本文从化学结构、理化性质、分离和纯化、主要应用、研究现状等方面对脂肽的研究概况作出综述,以期对相关研究提供借鉴。

## 1 脂肽的结构和性质

### 1.1 化学结构

脂肽类生物表面活性剂(LBS)一般经过两个步骤生成,首先由非核糖体肽合成酶直接识别、缩合氨基酸而形成亲水性肽链,然后生成的肽链与疏水性脂肪酸链连接为脂肽。由于肽链和脂肪酸种类繁多,结构复杂,所以脂肽的种类和结构具有丰富的多样性。目前,多数报道的脂肽以环状和线性两种结构为主<sup>[4]</sup>。

#### 1.1.1 环状脂肽

根据脂肪酸链与肽链的成环、接环以及离环的连接方式可将环脂肽分为3种类型。其中,脂肪酸的羟基或氨基与肽链氨基酸的C-端连接,脂肪酸的羧基与氨基酸N-端连接,共同组成了脂肪酸成环的环脂肽<sup>[5]</sup>;由于脂肪酸成环的位置的不同又可细分为 $\beta$ -羟基脂肪酸成环的环脂肽、 $\beta$ -氨基脂肪酸成环的环脂肽和 $\alpha$ -氨基脂肪酸成环的环脂肽。

##### (1) $\beta$ -羟基脂肪酸成环的环脂肽

$\beta$ -羟基脂肪酸成环结构的典型代表是莎梵婷系(Surfactins)脂肽。脂肪酸链上的碳原子和 $\beta$ -羟基与7个氨基酸的肽链以内酯键组成环状结构。主要包括莎梵婷、地衣素、短小酸素和Kannurin等

脂肽类化合物。

##### (2) $\beta$ -氨基脂肪酸成环的脂肽

$\beta$ -氨基脂肪酸成环结构的典型代表是伊枯草菌素系,包括杆菌肽素、抗霉枯草菌素、伊枯草菌素、杆菌霉素等。Iturins是由7肽与含C<sub>14</sub>~C<sub>17</sub>的 $\beta$ -氨基脂肪酸链通过酰胺键相连而成的一类环脂肽。

##### (3) $\alpha$ -氨基脂肪酸成环的脂肽

典型的 $\alpha$ -氨基脂肪酸的环状脂肽有环状四肽(Trapoxins) A和B,可阻碍NIH3T3细胞转化,起到抗肿瘤作用。

### 1.1.2 线性脂肽

线形脂肽指氨基酸顺次连为线形、首尾不相接且不存在环状结构的脂肽。如产紫晶链孢囊菌亚种发酵液中发现的TAN 1511 (A~C)<sup>[6]</sup>;由螺旋鱼腥藻分泌的螺旋形素。

## 1.2 脂肽的性质

### 1.2.1 理化性质

目前,在脂肽类生物表面活性剂中研究较多的是表面活性素(Surfactin),它是目前已发现的生物表面活性剂中表面活性最强的一种,CMC仅为25 mg/L,但可将水的表面张力降至27 mN/m,可将水/十六烷的界面张力降至1 mN/m。枯草芽孢杆菌BS5产生的Surfactin,在pH>5时就可溶解于水,也可溶解于乙醇、丙酮、甲醇、丁醇、氯仿等有机溶剂,于100℃加热1 h仍具有良好的稳定性。

李蔚等<sup>[7]</sup>用地衣芽孢杆菌株产生的一种脂肽类表面活性剂,其CMC为30.0 mg/L,可耐高温和高浓度盐,pH适应范围较广,对原油具有较强的乳化、增溶、脱附和降黏作用。

尹华等<sup>[8]</sup>由假单胞菌XD-1菌株所产生的表面活性剂为脂肽类和糖脂类混合物,其CMC为50 mg/L,在pH=6.0时表现出最佳活性。

### 1.2.2 生物活性

#### (1) 抗菌活性

脂肽对革兰氏阳性、阴性菌和真菌均具有高效广谱的杀菌作用。自2003年至今,已有十多种脂肽抗生素参与临床研究或上市。例如Polymixin,一种具备抗内毒素活性的特异性药物,是临床上治疗严重感染泛耐药鲍曼不动杆菌和假单胞菌的特效抗生素,用于预防医院重症监护病房及血液病房等区域交叉感染疾病的发生,可被囊性纤维患者经静脉注射或经雾化吸入来防治呼吸道感染<sup>[9]</sup>。

#### (2) 抗支原体

脂肽具有抗支原体作用,可用于疫苗及免疫调节分子等方面。例如Surfactin与细胞膜上磷脂和胆固醇具很强的亲和力,所以具有丰富磷脂和胆固醇的支原体比哺乳动物细胞对Surfactin更敏感<sup>[10]</sup>,因此Surfactin对支原体的繁殖有很强的抑制作用,在临床上与常规抗原混合使用起到抗支原体的功效。

#### (3) 抗炎活性

脂肽具有抗炎作用。例如Surfactin能选择性的抑制非洲绿猴肾上皮细胞磷脂酶A2的活性,抑制了炎症介质花生四烯酸的释放,阻止炎症的发展。

Taichi等<sup>[11]</sup>研究发现,Surfactin C1能够选择性的抑制脂多糖信号的转导,可以作为一种潜在的药物来源,用来治疗由脂多糖诱发的疾病,如革兰阴性菌白血病和牙周炎等。

#### (4) 抗病毒活性

脂肽可与病毒脂包膜的相互作用,进而破坏病毒的结构,对DNA病毒、传染性法氏囊病毒、痘疫病毒或者逆转录酶病毒等具有直接灭活作用。

例如Surfactin对单纯疱疹病毒、鼠脑心肌炎病毒、疱疹性口炎病毒、猿免疫缺陷病毒、猪细小病毒等病毒表现出不同程度的抑制效果<sup>[12]</sup>,对伪狂

犬病病毒和新城疫病毒具有直接抑制效果。

#### (5) 抗肿瘤活性

脂肽能够破坏肿瘤细胞的线粒体膜,激活半胱天冬酶从而诱导细胞凋亡,进而表现出抗肿瘤的活性,对人乳腺癌细胞、宫颈癌细胞、肝癌细胞、肺癌细胞和直肠癌细胞具有杀伤作用<sup>[13]</sup>。

Lee等<sup>[14]</sup>研究发现,Surfactin对癌细胞具有特异的杀伤作用,但不伤害正常活体细胞。

Wang等<sup>[15]</sup>研究发现脂肽能够使肿瘤细胞静止在G1期,诱导肿瘤细胞凋亡,对人白血病细胞(K562)表现出杀伤作用。

## 2 脂肽的生物合成、分离纯化和结构鉴定方法

### 2.1 脂肽的主要生产菌种

自然界中酵母菌、真菌、细菌等多种微生物都可以产生脂肽,目前已发现的主要有隐杆菌属、类芽孢杆菌属、梭菌属、游动放线菌属、芽孢杆菌属、假单胞菌属、沙雷氏菌属、镰孢霉属、链霉菌属、节杆菌属、分支杆菌属、短杆菌属和解硫胺素芽孢杆菌属<sup>[16-22]</sup>等,包含陆地和海洋微生物。

### 2.2 脂肽的生物合成

Grangemard等<sup>[23]</sup>最早研究了枯草芽孢杆菌产生脂肽的机制,随后有关研究陆续展开,人们发现,与脂肽类物质化学结构的多样性相反,各种脂肽的生物合成机制基本上是由独立合成的肽和脂质部分的缩合产生,以环脂肽为例,简述如下:

环脂肽是由非核糖体肽合成酶(NRPS)复合体以非核糖体多肽的方式催化合成。NRPS是多模块酶识别,每个模块允许在一个特定的肽部分氨基酸的掺入,从而激活,修饰和链接氨基酸中间体到产生的肽<sup>[24]</sup>。典型的模块域包括腺苷化结构域、巯基化功能域、缩合功能域和硫酯酶结构域4部分。



合成酶在模块上有效分部，每个模块依次将相应氨基酸组合到多肽链中。所以非核糖体多肽化化合物的结构多样化往往伴随着重要的生物学活性。

2.2.1 肽段的生物合成

具有氨基酸激活功能的A结构域从底物中结合特定的氨基酸，由底物氨基酸的腺苷酸反应激活转化为氨酰腺苷酸，然后氨酰腺苷酸与T结构域的磷酸泛酰巯基辅基的巯基以共价方式结合形成硫酯键，组成后的氨酰-S-载体复合体上的氨基与C结构域的肽酰基的酰基进行亲核反应，形成新肽键，延长了一个氨基酸的肽酰载体复合物进入下一个肽酰形成的反应。在完成肽链的延伸后，TE域终止合成肽链，将肽链释放下来，并进行环化。

2.2.2 脂质体部分的生物合成

脂肽脂质部分的生物合成是由数个模块耦合来完成，对肽链的脂肪酸键进行活化。Marahiel等学者将其归纳为5个步骤<sup>[25]</sup>，首先，域的酰基辅酶A连接酶耦合的辅酶A脂肪酸。活性脂肪酸后，转移到第一个域的酰基载体蛋白辅因子，同时，一个丙二酰辅酶A固定到ACP2域。丙二酰基硫酯的催化酮

的缩合合成酶结构域导致一酮酯的形成。酮酯转化为氨基酸的转氨基脂肪酸。氨基脂肪酸可以通过缩合结构域转移到硫醚化域。它可以连接到一个氨基转移酶的固定肽部分的氨基酸生物合成的第一个模块。最终实现合成、脂肽可修改特定酶的糖基化或卤化的合成酶相关。

2.3 脂肽的分离纯化和结构鉴定

对脂肽的分离纯化，通常采用浓HCl或(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>沉淀得脂肽粗提物，再通过薄层层析、凝胶色谱层析、反向高效液相（HPLC）等技术手段进一步分离纯化<sup>[26]</sup>。

最早研究脂肽各肽片段的组成及顺序往往通过Edman 酶解法和氨基酸分析仪<sup>[27]</sup>。随着分析技术的革新，以二级质谱和二维核磁共振为代表的质谱技术广泛用于脂肽氨基酸顺序及其结构的鉴定<sup>[28]</sup>，例如，源后衰变-基质辅助激光解吸飞行时间串联质谱、线性离子阱-轨道间串联质谱、电喷雾离子源电离三重四级杆飞行时间串联质谱和快速原子轰击质谱等新一代的质谱技术已应用到脂肽结构分析中。

在脂肽的研究发展进程中，不断涌现出新的更高

表1 部分脂肽的分离纯化方法

| 方法       | 分离条件  | 目标产物               |
|----------|---|--------------------|
| 酸沉淀      | 浓HCl, (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 脂肽粗品               |
| 有机溶剂萃取   | 具有疏水末端，溶于有机溶剂   | 脂肽粗品               |
| 超滤       | Amicon XM-50 膜  | Surfactin          |
| 活性炭/焦炭吸附 | 活性炭/焦炭  | Surfactin/Viacosin |
| 树脂吸附     | 吸附树脂XAD-7, 离子交换树脂AG1-X4                               | Surfactin          |
| 膜吸附      | 聚偏氟乙烯中空纤维膜  | Surfactin          |
| 泡沫分离     | 泡沫分离收集装置  | Mycosubtilin       |
| 吸附色谱     | 硅胶, XAD-2 树脂  | LichenysinA        |
| 凝胶色谱     | Sephadex LH-20, SephadexG-50柱                         | Surfactin          |
| 高效液相色谱   | Bondapak C <sub>18</sub> 柱                            | IturinA            |
| 常压反相色谱   | ODS C <sub>18</sub> 填充的反相柱 (50 μm, 3.0 cm×10 cm)      | Surfactin          |

效的分离纯化和结构分析方法。1994年 Peypoux等人通过二级质谱和二维核磁共振发现了SurfactinAla4; Moyne等<sup>[29]</sup>采用 $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ 沉淀、阴离子交换层析、凝胶层析、SDS-PAGE电泳、等电电泳和质谱技术掌握到Bacillomycin D的结构信息; 孙力军等<sup>[30]</sup>通过甲醇提取、离子交换层析、反向HPLC、LC-MS和ESI/MS/CID等方法分离到了Fengycin、Iturins和Surfactins; Ye等<sup>[31]</sup>通过浓HCl沉淀、甲醇萃取和MALDI-TOF-MS/MS质谱分析的方法确定了Iturin存在于*Bacillus* sp. B47产物中。

### 3 脂肽的主要应用

#### 3.1 食品工业

脂肽在食品工业中常作为乳化剂、分散剂、稳定剂等使用。Nitschke等<sup>[32]</sup>发现脂肽作用于乳化大豆油及椰子油, 具有良好的乳化稳定性; Surfactins应用于大麦和肉制品中, 不仅能改善含淀粉类产品的质地和保质时间, 乳化部分破碎的脂肪组织, 还能起到抗腐败菌、抗病原菌的能力, 是潜在的天然食品防腐剂。

#### 3.2 石油工业

脂肽在油层中能明显降低油/水的表/界面张力, 使油类乳化和降粘, 促进油/石分离, 达到驱油、提高石油采收率的目的, 也能用于漏油处理、清除原油中的沥青质和防止结蜡、清洗油罐中污泥和清洗后的原油回收等方面<sup>[33]</sup>。

Schaller等<sup>[34]</sup>发现Surfactins在极端的油藏环境下也能保持很好的表面活性, 可提高沙裹油的回收率, 进而提高石油采收率; Youssef等<sup>[35]</sup>发现脂肽可以开采出砂岩岩心中的捕集油, 表明脂肽在微生物采油中的应用是可行的, 且具有在极性条件下

应用的潜力。

### 3.3 环境保护

#### 3.3.1 降解多环芳烃

菲是在环境中难以被降解去除的多环芳烃。章慧<sup>[36]</sup>发现脂肽用于降解菲污染的体系时, 对于菲降解菌不会产生毒害作用, 相反在一定程度上可促进微生物的生长, 提高菲的降解速率; 在处理炼油厂废水中烷烃的过程中, 将脂肽生物表面活性剂加入到活化污泥处理池中可显著提高生物降解的效率。

#### 3.3.2 除重金属离子

脂肽可通过降低表面张力, 促进重金属离子与土壤或水体分离, 加强重金属离子与脂肽的络合作用。大多数脂肽对带正电的金属阳离子具有很好的螯合作用, 可作为浮选捕收剂与带电胶粒相吸以除去有毒金属离子, 除去如  $\text{Zn}(\text{II})$ 、P-B、Cu、Cd 和Cr(VI)等土壤和水体中的金属离子, 解决了处理浮选收集剂毒性的问题。

#### 3.3.3 降解有害农药

在农药污染的土壤中添加脂肽生物表面活性剂或培养表面活性剂产生菌, 能显著降解有害成分。在土壤中添加生物表面活性剂降解硫丹杀虫剂, 可以使降解率提高30%~45%<sup>[37]</sup>。

### 3.4 日化领域

脂肽具有良好的乳化和抗菌性能, 对人体的生理适应性较强, 在化妆品中常用作分散剂、柔软剂和增溶剂, 对人体无累积毒害作用。在抗皱类化妆品中, 用作乳化剂, 能起到保湿的作用<sup>[38]</sup>; 应用于清洗类化妆品中可起到清洗、起泡和杀菌的作用, 在使产品具有良好的起泡性和洗净能力的同时, 对眼睛和皮肤无刺激反应; 还可以改善产品的形态和对温度的适应性<sup>[39]</sup>。

### 3.5 纺织工业

脂肽性能优良而且环保无毒，作为皂洗剂用于纺织加工中比皂片能更好地去除纺织品浮色<sup>[40]</sup>；作为匀染剂有助于完善纺织品染色工艺的效果；作为柔软剂可有效改善羊毛产品的柔软性；另外，脂肽在纺织加工中还可起到分散、抗静电、渗透、洗净和润湿等功能，以取代化学合成表面活性剂在纺织工业的应用。

## 4 脂肽目前研究重点

尽管能产生脂肽的微生物资源非常丰富，但是真正达到生产水平的并不多，主要有枯草芽胞杆菌生产的Surfactin、Iturin和Fengycin<sup>[41]</sup>；玫瑰孢链霉菌生产的Daptomycin；地衣芽胞杆菌生产的Lichenyishin；短小芽胞杆菌生产Pumilacidin、Esperin<sup>[42]</sup>。

脂肽通常通过微生物在水混溶或不混溶底物上发酵来产生，产量低一直是其瓶颈，营养底物、接种量、pH值、温度和曝气等条件均可影响脂肽的生产。因此，脂肽产量的提高可以通过优化发酵条件和选育过量生产的微生物突变体来实现。另外，菌种本身的生产能力也是不容忽视的问题，有些菌株产脂肽的水平对环境变化过于敏感，使其生产和应用受到了极大限制。

### 4.1 使用低成本原料

在大多脂肽数生产中，原材料成本约占生产总成本的30%~40%<sup>[43]</sup>。利用农业副产品等低成本的原材料作为底物来生产脂肽，可以显著降低生产成本<sup>[44]</sup>。据文献报道，木薯废水、植物来源的油、石油废物、淀粉物质、乳酸乳清和酿酒废物等各种廉价原料均可以作为底物来生产脂肽<sup>[45]</sup>。

Makkar等<sup>[46]</sup>发现向日葵油饼能显著提高伊枯

草素A的生产量。Seghal等<sup>[47]</sup>使用工农业固体废料或残渣来优化海洋放线菌金黄色短杆菌MSA13的生物表面活性剂的生产，使产量增加到原始条件的3倍，而且还产生了新的脂肽。

### 4.2 使用突变体和重组菌株

突变体是实现提高脂肽产量的重要手段。闫冬等<sup>[48]</sup>通过亚硝基胍诱变多粘类芽胞杆菌，使其产生的抗菌脂肽是原来的1.71倍。李光等<sup>[49]</sup>采用利用常压室温等离子体对枯草芽胞杆菌E7进行快速诱变，获得的突变菌株SF90-5所产生的Surfactin的产量是原来的5倍。

目前，高通量筛选技术已经应用于脂肽高产突变株的筛选，主要是利用氯化十六烷基吡啶-溴百里酚蓝(CPC-BTB)显色原理来检测脂肽的含量<sup>[50]</sup>，利用96孔板来替代传统的摇瓶筛选，提高了筛选效率。除了利用突变体提高产量外，基因重组技术已经在获得高产脂肽菌株方面取得了一定的效果。Leclerc等<sup>[51]</sup>利用来源于金黄色葡萄球菌质粒pUB110的复制基因repU的组成型启动子替代枯草芽胞杆菌ATCC 6633操纵子的天然启动子获得了重组菌株BBG100，使抗霉枯草菌素的产量比野生型提高了15倍，其产量提其产量提高的效率远远高于常规诱变。

### 4.3 脂肽的提取和纯化

脂肽需要从发酵液中分离纯化后方能付诸应用，但生产过程中产生的泡沫使分离纯化非常困难。Jauregi等<sup>[52]</sup>用壳聚糖固定芽胞杆菌属细胞，解决了有氧生产脂肽过程中的发泡问题。固定细胞可以在搅拌式发酵罐中重复使用，既可维持高脂肽产量，又能使脂肽的回收变得简单易行，从而达到部分纯化和浓缩脂肽的目的，分流出的泡沫体对许多石油样品显示出高表面活性，该方法相对易操作、



成本低、并且对环境友好。

混合盐析、酸沉淀和超滤等多种下游处理技术联用是目前脂肽分离的主要手段，但是多种技术联用会导致产品回收率降低<sup>[53]</sup>，因此改良下游的分离提纯工艺依然是脂肽生产亟待解决的问题。硅胶柱层析虽然可以有效的分离某些脂肽，但是分离过程中用到的某些有机溶剂会明显降低脂肽的活性，因此分离过程中应尽量减少有机溶剂的使用。Khondee等<sup>[54]</sup>通过两步超滤法提取产物中的脂肽，根据脂肽聚集形成胶束的大小来选择最合适的MWCO膜，不但程序简单，回收率高，而且得到的表面活性素纯度可达94%，抗霉枯草菌素纯度可达90.02%。

## 5 结语

虽然脂肽类生物表面活性剂具有优秀的表面活性和抗菌、抗病毒、抗肿瘤等诸多生物活性，在石油、食品、医药、日化等领域有望获得广泛的应用，但由于居高不下的成本限制，大部分脂肽仍处于实验室研究阶段，离工业化生产和商业化应用尚有很大的距离，尤其是我国，对脂肽类的研究起步较晚，有关研究尚不成熟。但我们相信，随着生物技术（工程）、基因工程以及有关分析测试手段的不断进步和发展，对脂肽类研究将会不断深入，人们将更深入的认识脂

肽的生产调控机制，分子结构，进而通过构建基因工程菌和优化培养条件、改善分离工艺、拓宽原材料范围，不断提高脂肽的产量，降低其成本，早日实现工业化生产和商业化应用。

## 参考文献

- [1] 邹德勇,张永娜,杜春梅. 微生物源脂肽的研究进展[J]. 农学学报,2017,7(9):68-73.
- [2] Gerhardt H,Sievers-Engler A,Jahanshah G,et al. Methods for the comprehensive structural elucidation of constitution and stereochemistry of lipopeptides[J]. Journal of Chromatography A,2015,1428:280-291.
- [3] Inès M,Dhouha G. Lipopeptide surfactants:Production, recovery and pore forming capacity[J]. Peptides,2015,71(5):100-112.
- [4] 刘向阳, 杨世忠, 牟伯中,等. 微生物脂肽的结构[J]. 生物技术通报, 2005(4):90-95.
- [5] 李俊峰, 刘丽. 脂肽类表面活性剂的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2015, 32(1):12-15.
- [6] Takizawa M,Hida T,Horiguchi T,et al. TAN-1511 A,B and C,microbial lipopeptides with G-CSF and GM-CSF inducing activity[J]. The Journal of antibiotics,1995,48(7):579-588.
- [7] 李蔚, 刘如林, 刘春林, 等. 一种脂肽类生物表面活性剂的产生及特性研究[J]. 日用化学工业, 2004,34(6):350-352.
- [8] 尹华, 谢丹平. 假单胞菌XD-1( Pseudomonas XD-1)的产表面活性剂性能研究[J]. 环境科学学报,2005,25(2):220- 225.
- [9] 陈冠容.多粘菌素临床应用进展及应对超级细菌[J]. 医药导报, 2011, 30(2):135-140.
- [10] Pey P F. Recent trends in biochemistry of surfactin[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,1999,51: 553-563.
- [11] Aichi T,Osamu O,Yoko I,et al. Inhibition of lipopolysaccharide activity by a bacterial cyclic lipopeptide surfactin [J]. J Antibiot,2006,59:35-43.



- [12] Vollenbroich D, Ozel M, Vater J, et al. Mechanism of inactivation of enveloped viruses by the biosurfactant surfactin from *Bacillus subtilis*[J]. *Biologicals*, 1997, 25(3): 289-297.
- [13] Conlon J, Kim J. A protease inhibitor of the Kunitz family from skin secretions of the tomato frog, *Dyscophus guineti*[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2000, 279(3): 961-964.
- [14] Lee J H, Nam S H, Seo W T, et al. The production of Surfaetin during the fermentation of eheonggukjang by potential probiotic *Bacillus subtilis* CSY19 1 and the resultant growth suppression of MCF-7 human breast cancer cells[J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(4): 1347-1354.
- [15] Wang C L, Ng T B, Yuan F, et al. Induction of apoptosis in human leukemia K562 cells by cyclic lipopeptide from *Bacillus subtilis* natto T-2[J]. *Peptides*, 2007, 28(7): 1344-1350.
- [16] Huang E, Yousef A E. The lipopeptide antibiotic paenibacterin binds to the bacterial outer membrane and exerts bactericidal activity through cytoplasmic membrane damage[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2014, 80(9): 2700-2704.
- [17] Sugawara K, Numata K, Konishi M, et al. Empedopeptin, a new depsipeptide antibiotic. II. Structure determination[J]. *The Journal of antibiotics*, 1984, 37(9): 958-964.
- [18] Washio K, Lim S P, Roongsawang N, et al. Identification and characterization of the genes responsible for the production of the cyclic lipopeptide arthrofactin by *Pseudomonas*[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2010, 74(5): 992-999.
- [19] Gu  ret S M, Meier P, Roth H J, et al. Cyclic carbo-isosteric depsipeptides and peptides as a novel class of peptidomimetics[J]. *Organic Letters*, 2014, 16(5): 1502-1505.
- [20] Kiho T, Nakayama M, Yasuda K, et al. Structure-activity relationships of globomycin analogues as antibiotics[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2004, 12(2): 337-361.
- [21] Vilela W F, Fonseca S G, Fantinatti-Garboggini F, et al. Production and Properties of a Surface-Active Lipopeptide Produced by a New Marine Brevibacterium luteolum Strain[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2014, 174(6): 2245-2256.
- [22] Sharafi H, Abdoli M, Hajfarajollah H, et al. First report of a lipopeptide biosurfactant from thermophilic bacterium *Aneurinibacillus thermoaerophilus* MK01 newly isolated from municipal landfill site[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2014, 173(5): 1236-1249.
- [23] Grangemard I, Bonmatin J M, Bernillon J, et al. Lichenysins G, a novel family of lipopeptide biosurfactants from *Bacillus licheniformis* IM 1307: Production, isolation and structural evaluation by NMR and mass spectrometry[J]. *Journal of Antibiotics*, 1999, 30(38): 363-373.
- [24] Koglin A, Walsh C T. Structural insights into nonribosomal peptide enzymatic assembly lines [J]. *Nat Prod Rep*, 2009, 26(8): 987-1000.
- [25] Marahiel M A, Str  chelhaus T, Mootz H D. Modular peptide synthetases involved in nonribosomal peptide synthesis[J]. *Chemical reviews*, 1997, 97(7): 2651-2674.
- [26] 夏焕章, 熊宗贵. 生物技术制药[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 259-274.
- [27] 杨世忠, 牟伯中, 吕应年, 等. 环脂肽氨基酸顺序的质谱测定[J]. *化学学报*, 2004, (21): 2200-2204.
- [28] 熊汉琴, 蔡燕飞, 郭真真, 等. 芽孢杆菌脂肽类抗生素的研究进展[J]. *湖北农业科学*, 2015, 54(12): 2817-2820.
- [29] Moyne A L, Shelby R, Cleveland T E. Bacillomycin D: an iturin with antifungal activity against *Aspergillus flavus*[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2001, 90: 622-629.
- [30] 孙力军. 植物内生菌 *Bacillus amyloliquefaciens* ES-2 的分离筛选及其抗菌物质的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2006.
- [31] Ye Y F, Li Q Q, Fu G, et al. Identification of antifungal substance (Iturin A2) produced by *Bacillus subtilis* B47 and its effect on Southern Corn Leaf Blight[J]. *Journal of Integrative Agriehure*, 2012, 11(1): 90-99.
- [32] Nitschke M, Pastore G M. Production and properties of a surfactant obtained from *Bacillus subtilis* grown on cassava wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(2): 336-341.
- [33] 张翠竹, 梁凤来. 一种脂肽类生物表面活性剂的理化性质及其对原油的作用[J]. *油田化学*, 2000, 17 (2): 172-176.
- [34] Schaller K D, Fox S L, et al. Characterization of surfactin from *Bacillus subtilis* for application as an agent for enhanced oil recovery[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2004, 113(16): 827-836.
- [35] Youssef N, Simpson D R. In situ biosurfactant production by *Bacillus* strains injected into a limestone petroleum reservoir[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 73(4): 1239-1247.
- [36] 章慧. 生物表面活性剂协同菲降解菌增强电力去除砂土中的菲[D]. 福建: 华南理工大学, 2013: 50-52.
- [37] Qian C D, Wu X C, Teng Y, et al. Battacin (Octapeptin B5), a new cyclic lipopeptide antibiotic from *Paenibacillus tianmuenensis* active against multidrug-resistant gram-negative bacteria[J]. *Antimicrob Agents Chemother*, 2012, 56(3): 1458-1465.
- [38] Hajare S N, Subramanian M, Gautam S, et al. Induction of apoptosis in human cancer cells by a *Bacillus* lipopeptide bacillomycin D[J]. *Biochimie*, 2013, 95(9): 1722-1731.
- [39] JaB-Ba S V, Prakash A, Dravid S M, et al. Antillatoxin, a novel lipopeptide, enhances neurite outgrowth in immature cerebocortical neurons through activation of voltage-gated sodium channels[J]. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 2010, 332(3): 698-709.
- [40] 吴建国, 王岚. 脂肽类生物表面活性剂在皂洗中的应用[J]. *山东纺织科技*, 2011, 52(4): 30-33.
- [41] Lee M H, Lee J, Nam Y D, et al. Characterization of antimicrobial lipopeptides produced by *Bacillus* sp. LM7 isolated from

- chungkookjang,a Korean traditional fermented soybean food[J]. International Journal of Food Microbiology,2016,221:12-18.
- [42] Kusmiatun A,Rusmana I,Budiarti S. Characterization of bacteriophage specific to *Bacillus pumilus*,from Ciapus River in Bogor,West Java,Indonesia[J]. Hayati Journal of Biosciences,2015,22(1):27-33.
- [43] Rangarajan V,Clarke K G. Towards bacterial lipopeptide products for specific applications-a review of appropriate downstream processing schemes[J]. Process Biochemistry, 2016,51:2176-2185.
- [44] Kumar P N,Swapna T H,Khan M Y,et al. Statistical optimization of antifungal iturin A production from *Bacillus amyloliquefaciens* RHNK22 using agro- industrial wastes[J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2015,370(6):636-640.
- [45] Nitschke M,Pastore G M. Production and properties of a surfactant obtained from *Bacillus subtilis* grown on cassava wastewater[J]. Bioresource Technology,2006,97(2): 336-341.
- [46] Makkar R,Cameotra S. An update on the use of unconventional substrates for biosurfactant production and their new applications[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 58(4):428-434.
- [47] Seghal K G,Anto T T,Selvin J,et al. Optimization and characterization of a new lipopeptide biosurfactant produced by marine *Brevibacterium aureum* MSA13 in solid state culture[J]. Bioresource Technology,2010,101(7):2389-2396.
- [48] 闫冬, 别小妹.多粘类芽胞杆菌JSa-9高产LI-F类抗菌脂肽突变株的选育[J].核农学报, 2014, 28(10):1737-1743.
- [49] 李光, 唐小玲, 韦璇, 等. surfactin高产菌株的等离体诱变及其高通量筛选[J].食品与发酵工业, 2017(2): 67-72.
- [50] Biniarz P, ukaszewicz M,Janek T. Screening concepts, characterization and structural analysis of microbial- derived bioactive lipopeptides:a review[J]. Critical Reviews in Biotechnology,2016(1):1-18.
- [51] Leclère V,Béchet M,Adam A,et al. Mycosubtilin overproduction by *Bacillus subtilis* BBG100 enhances the organism's antagonistic and biocontrol activities[J]. Applied &Environmental Microbiology, 2005,71(8):4577-4584.
- [52] Jauregi P,Coutte F,Catiau L. Micelle size characterization of lipopeptides produced by *B. subtilis*, and their recovery by the twostep ultrafiltration process[J]. Separation & Purification Technology, 2013,104(5):175-182.
- [53] Mani P, Sivakumar P, Balan S S. Economic production and oil recovery efficiency of a lipopeptide biosurfactant from a novel marine bacterium *Bacillus simplex*[J]. Achievements in the Life Sciences, 2016,10(1):102-110.
- [54] Khondee N,Tathong S,Pinyakong O,et al. Lipopeptide biosurfactant production by chitosan- immobilized *Bacillus* sp. GY19 and their recovery by foam fractionation[J]. Biochemical Engineering Journal, 2015,93:47-54.

## Research Situation Of Lipopeptide Biosurfactants

Cai Jingrong, Lv Jiajia

(Yangmei Fengxi Quanjia Energy Company Ltd, Yuncheng 043200)

**Abstract:** Lipopeptide is a kind of biosurfactant synthesized by microorganisms, which has greater application potential in various fields. The chemical structure, physicochemical properties, producing strains, biosynthetic mechanism, main application, research emphasis of the lipopeptide are summarized. The article pointed out that the main factor restricting the development of lipopeptide is its high production cost. How to increase yield and reduce cost is the research emphasis of the lipopeptide biosurfactants in future. High-producing strain with stable hereditary should be selected through gene modification and mutation techniques. New separation and purification technology more suitable for industrial production should be developed. Cheap raw materials should be enriched in order to further reduce production cost. The structure, activity of the lipopeptide should be further studied, and application field of the lipopeptide was hoped to be further expanded.

**Keywords:** biosurfactant; lipopeptide; research; situation





## 岩藻多糖在化妆品中的应用功效研究进展

宁兴燕 张茂超 孙占一 张宗培 申培丽\*

(青岛明月海藻集团有限公司 海藻活性物质国家重点实验室, 山东青岛, 266400)

**摘 要:** 岩藻多糖也称褐藻糖胶、褐藻多糖硫酸酯、岩藻聚糖硫酸酯等, 是一种水溶性硫酸杂多糖。岩藻多糖在褐藻物质中占干重的1%~10%, 是一种含量低、活性高的海藻多糖, 主要由含硫酸基岩藻糖组成, 伴有少量半乳糖、甘露糖、木糖、阿拉伯糖、糖醛酸等。岩藻多糖在海藻的自然生长过程中起到保湿、抗紫外线损伤、抗氧化等功效。作为海带等褐藻独有的海洋源纯天然多糖, 其易溶于水、无毒副作用, 广泛应用于食品、化妆品、生物医用材料等健康领域。文章主要概述岩藻多糖在化妆品上的应用功效研究进展及其相关的作用机制, 为其在化妆品领域的开发提供参考。

**关键词:** 岩藻多糖; 功效; 化妆品; 应用; 研究进展

**中图分类号:** TQ658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-73-08

海洋多糖作为生物体内重要的生物大分子, 具有多种多样的生物活性, 应用在护肤品中具有较好的保湿性能<sup>[1]</sup>。其中岩藻多糖是广泛存在于褐藻表面的黏滑成分, 是一种水溶性杂多糖, 主要有两种

类型骨架, 分别是以重复的C-1,3 键结合的 $\alpha$ -L-岩藻糖和以C-1,3 键、C-1,4 键交替结合的 $\alpha$ -L-岩藻糖(如图1所示)。

岩藻多糖独特的化学结构赋予其多种生物活性, 包括抗氧化、抗炎、抗凝、抗病毒、促进组织再生和抗癌作用<sup>[2-4]</sup>, 以及螯合重金属离子、亲水等

基金项目: 青岛市博士后应用研究项目。

\*为通讯作者。

理化特性,使其易于被添加到乳液、膏类制剂中。从褐藻中提取的岩藻多糖因其独特理化性能和多种健康功效,可作为活性成分用于化妆品或药妆品开发。本文综述了岩藻多糖在化妆品中的应用功效研究进展及相关作用机制,为岩藻多糖在化妆品领域的开发提供参考。

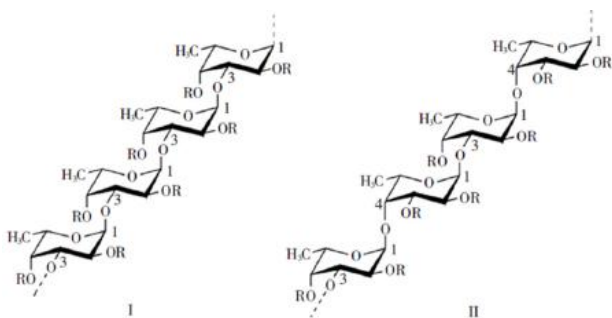


图1 褐藻中的两种岩藻多糖结构<sup>[5]</sup>

## 1 岩藻多糖多样功效

岩藻多糖的多种生物活性已经通过体内或体外实验被证实。

### 1.1 防治炎症相关疾病

研究证实,岩藻多糖可以防治某些与炎症反应相关的疾病。Xu等<sup>[5]</sup>研究了低分子量岩藻多糖对动脉粥样硬化小鼠的抗炎作用及其机理。实验结果表明,低分子量岩藻多糖可以调节炎症细胞因子(如IL-6, IL-10, p-JNK和细胞周期蛋白D1)的产生和表达,降低甘油三酸酯和氧化性低密度脂蛋白的水平,从而改善炎症反应的发生。Takahashi等<sup>[6]</sup>针对晚期癌症患者进行了一项探索性临床研究,结果显示短时间内给予岩藻多糖治疗后,包括白细胞介素-1 $\beta$ 、肿瘤坏死因子- $\alpha$ 、IL-6在内的重要促炎细胞因子水平显著降低。

### 1.2 抗凝血活性

岩藻多糖具有高抗凝血活性。就岩藻多糖的抗凝特性而言,应考虑其主要结构特征,包括单糖组

成、硫酸化程度、分子量以及糖苷键的类型。硫酸基数比单糖残基的个数多——被证明对岩藻多糖的抗凝活性至关重要<sup>[7-8]</sup>。Mansour等<sup>[9]</sup>研究了海参岩藻多糖的抗凝血活性。通过激活部分凝血酶活性,以及存在抗凝血酶和肝素辅因子的情况下,对体外凝血酶的抑制作用来测量海参岩藻多糖的抗凝血活性。研究显示,此海参岩藻多糖表现出高的抗凝血作用,它的抗凝血活性基本上由肝素辅因子介导,少部分由抗凝血酶介导,它们的半数抑制浓度分别为0.16  $\mu\text{g/mL}$ 和0.5  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 1.3 抗病毒活性

岩藻多糖具有抗病毒活性,Sun等<sup>[10]</sup>对源自海带的两种低分子量岩藻多糖的抗病毒和免疫调节活性进行了研究。结果显示,两种岩藻多糖在高剂量下均具有显著的体外抗病毒活性;在体内,低分子量岩藻多糖可以延长病毒感染小鼠的存活时间,并且可以显著改善病毒感染小鼠的肺指数。通过分析实验组和对照组小鼠的胸腺指数、脾脏指数、吞噬指数和半溶血素值,表明低分子量岩藻多糖可以通过提高免疫器官的质量、改善免疫细胞的吞噬作用和增强体液免疫来发挥抗病毒作用。Sun等<sup>[11]</sup>研究了提取自Sargassum henslowianum的两种岩藻多糖SHAP-1、SHAP-2的抗病毒活性。噬斑减少实验结果显示,SHAP-1、SHAP-2对单纯疱疹病毒1型的半数抑制浓度分别是0.89  $\mu\text{g/mL}$ 和0.82  $\mu\text{g/mL}$ ,而对单纯疱疹病毒2型的半数抑制浓度均低至0.48  $\mu\text{g/mL}$ 。Sun等分析了岩藻多糖的抗病毒机制可能是通过阻止单纯疱疹病毒体吸附宿主细胞来实现的。

### 1.4 增强免疫力

Lee等<sup>[12]</sup>研究了富含岩藻多糖的裙带提取物对环磷酰胺诱导的免疫抑制小鼠的免疫修复活性。研究显示,富含岩藻多糖的裙带提取物能够将环磷酰

胺诱导的免疫抑制小鼠的免疫力恢复到正常水平。这与细胞频率的增加以及自然杀伤细胞、T细胞的功能性激活密切相关。Gora等<sup>[13]</sup>研究发现,富含岩藻多糖的海藻提取物是roeoita Labeo幼鱼的潜在免疫刺激剂。

### 1.5 抗癌活性

岩藻多糖可以抑制某些肿瘤细胞的增殖并诱导其凋亡,He等<sup>[14]</sup>评估了岩藻多糖在人乳腺癌MCF-7细胞中的抗癌潜力。研究发现来自岩藻多糖治疗的大鼠的条件血清可显著抑制乳腺癌细胞增殖,促进细胞凋亡,同时细胞迁移和侵袭也显著减少。所观察到的条件血清的作用与E-钙黏蛋白的上调和基质金属蛋白酶9的下调有关。岩藻多糖处理的条件血清可以抑制MCF-7细胞的增殖并促进其凋亡。细胞入侵和迁移受到抑制,可能是通过减少上皮-间质转化(EMT)过程实现的。Roza等<sup>[15]</sup>对来自褐藻Padina boryana的岩藻多糖的体外抗癌活性进行了研究,结果显示岩藻多糖浓度在400  $\mu\text{g/mL}$ 以下均无细胞毒性,并且浓度在200  $\mu\text{g/mL}$ 时抑制癌细胞集落的形成。Palanisamy等<sup>[16]</sup>研究了分离自*Sargassum polycystum*的岩藻多糖,体外实验显示,高岩藻多糖组分表现出自由基清除活性以及诱导癌细胞凋亡活性,证实了其对人乳腺癌和结肠癌细胞系的抗氧化和抗癌特性。彭雍博等<sup>[17]</sup>对提取自日本厚叶海带的岩藻多糖进行研究,发现其对肝癌细胞、肺癌细胞和结肠癌细胞均具有抑制活性,表明日本厚叶海带岩藻多糖具有发展成为有效的天然抗肿瘤药物的潜力。

### 1.6 促进组织再生

岩藻多糖可以促进组织再生, Kim等<sup>[18]</sup>首先进行了体外研究,确认了岩藻多糖对人间充质干细胞中成骨细胞分化的作用,进一步的体内研究发现岩

藻多糖在颅骨缺损的兔模型中加速了新血管的形成并部分促进了骨的形成。

## 2 岩藻多糖在化妆品中的应用功效

关于岩藻多糖在化妆品中的应用功效研究也已经有较全面的报道,本文主要围绕其以下几个方面进行综述。

### 2.1 吸湿与保湿功效

多糖的多羟基以及空间网络结构决定大多数多糖具有一定的黏度和较好的成膜性,可以在皮肤表面形成一层均匀的薄膜,从而具备保湿功效<sup>[19]</sup>。Liu B Y等<sup>[20]</sup>对提取的羊栖菜岩藻多糖保湿性能进行研究,发现在相对湿度为43%和81%的条件下,羊栖菜岩藻多糖粗提取物(crude extract offucoidan from *S.fusiform*, CEFSF)的短效吸湿性(8 h)优于甘油、丁二醇及海藻酸钠;质量分数为1%的CEFSF溶液的保湿性能优于质量分数为1%的丁二醇或海藻酸钠溶液,与质量分数为5%的甘油溶液相当。皮肤水分含量测定和经表皮水分散失速率测定结果表明:质量分数为5%的CEFSF溶液具有良好的保湿效果。孔繁东等<sup>[21]</sup>以丙三醇、山梨醇为参照物,对裙带菜孢子中提取的岩藻多糖进行吸湿、保湿性能的初步研究,结果显示,岩藻多糖具有良好的保湿性能,可作为化妆品的保湿剂加以开发。胡佩红等以甘油和山梨醇为参照物,分别在两种相对湿度下考察了岩藻多糖粗品和较纯品的吸湿、保湿率以及随时间的变化情况,并且探讨了保湿剂的选择原则。结果表明,岩藻多糖具有一定程度的吸湿性和较持久的保湿性,尤其在较干燥环境下,保湿性优于甘油和山梨醇<sup>[22]</sup>。陶传云等<sup>[23]</sup>对海黍子中提取的3种岩藻多糖(SK1, SK2和SK3)的保湿性能进行研究,SK1和SK2的吸湿活性分别高出透明质



酸钠22.32%和2.38%，3种岩藻多糖的保湿率分别比甘油大35.88%，27.96%和22.31%，且相对分子质量越大，保湿与吸湿活性越大。Cha等<sup>[24]</sup>研究了用于功能性美容剂的岩藻多糖的性质。岩藻多糖是从裙带菜孢子叶*Undaria pinnatifida*中提取获得。为了测试岩藻多糖作为化妆品材料的可能性，对其进行了保水性测定。结果显示，岩藻多糖的保水性能高于透明质酸，而透明质酸优于传统保湿剂，其中，随着岩藻多糖分子量的降低，岩藻多糖的保水性略有增加。岩藻多糖的MTT毒性实验显示即使在100  $\mu\text{g/mL}$ 时细胞存活率也为92.7%，表明岩藻多糖因其低毒性和皮肤刺激而适用于敏感性皮肤。以上研究表明，岩藻多糖具有良好的保湿性能，且其保湿性能优于传统保湿剂。

## 2.2 抗氧化功效

皮肤的衰老是一个复杂的过程，自由基学说认为，过氧化作用是造成人体皮肤老化的根本原因，而过氧化作用主要是由氧自由基造成的<sup>[25-26]</sup>，而活性氧自由基是细胞代谢过程中不断生成的生理代谢物。

大量的研究表明，岩藻多糖在体外实验中有显著的抗氧化活性，它是一种优良的天然抗氧化剂，对于防止自由基介导的疾病有巨大的潜力。岩藻多糖对超氧阴离子自由基清除作用最强，其次是对羟自由基，对1,1-二苯基-2-苦肟基（DPPH）影响最小。分子量越大的岩藻多糖，其抗氧化活性反而越低，在一定范围内，岩藻糖硫酸根的含量与其清除超氧自由基的能力是成正比关系的<sup>[27]</sup>。贲永光等<sup>[28]</sup>研究海带中提取的岩藻多糖对羟基、超氧阴离子和DPPH自由基的清除作用，并比较它们的清除自由基能力。在一定范围内，岩藻多糖对DPPH自由基、 $\cdot\text{OH}$ 自由基、 $\text{O}_2^-$ 自由基的清除率会随着岩藻多糖的浓度增加而迅速增加，且增加趋势会逐渐趋

于平缓。当其浓度增加到6.752  $\mu\text{g/mL}$ ，对DPPH自由基的清除率达到最大值59.1%。当其浓度增加到7.596  $\mu\text{g/mL}$ 时，对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的清除率达到最大值81.8%。当其浓度增加到74.16  $\mu\text{g/mL}$ 时，对 $\text{O}_2^-$ 自由基的清除率达到最大值80.8%。这些结果表明，岩藻多糖对DPPH自由基、羟自由基、超氧阴离子自由基都有一定的清除能力，且随着岩藻多糖浓度的增加，清除率有明显的上升趋势，达到某一个极限值。其中对超氧阴离子自由基的清除作用明显弱于DPPH自由基和羟自由基。Fernando等从斯里兰卡收获的尚未开发的褐藻*Chnoospora minima* (CMF) 和*Sargassum polycystum* (SPF) 中纯化岩藻多糖，并评估它们作为化妆品的属性。纯化的岩藻多糖中均检测到相对较高的硫酸基含量。通过实验评价岩藻多糖的抗氧化效果，结果表明CMF和SPF均显示对DPPH和烷基的清除活性，这有助于抵消氧化应激<sup>[29]</sup>。Cha等研究了从裙带菜孢子叶*Undaria pinnatifida*中提取获得的岩藻多糖的抗氧化性能。DPPH实验结果显示，岩藻多糖在低浓度下即显示出与维生素C相似的抗氧化能力<sup>[24]</sup>。Park等研究了从裙带菜*Undaria pinnatifida*提取的低分子量岩藻多糖对皮肤伤口的影响。实验结果显示，低分子量岩藻多糖处理组大鼠脂质过氧化反应减少并且抗氧化活性增加<sup>[30]</sup>。Putra等<sup>[31]</sup>研究了来源于*Sargassum* sp.的岩藻多糖的浓度对护肤乳液抗氧化活性的影响，实验结果表明含岩藻多糖的护肤品的抗氧化活性较弱，而储存30 d可提高其抗氧化活性。以上研究表明，岩藻多糖可通过自由基清除作用发挥抗氧化活性，且不同来源的岩藻多糖抗氧化活性强弱有差异。

## 2.3 抗炎功效

炎症是一种重要的生物学反应，它是由多种

刺激和有害条件引起的，包括紫外线照射、刺激物、感染或细胞损伤<sup>[32-34]</sup>。暴露在紫外线下可诱导DNA损伤和活性氧物质的产生，其通过炎症的信号传导途径和细胞外基质重塑蛋白、胶原蛋白和基质金属蛋白酶（MMP）的调节引起皮肤光老化。Kim等<sup>[35]</sup>以小鼠为模型研究低分子量的岩藻多糖对紫外照射引起的光老化的保护作用，结果显示，低分子量岩藻多糖可使皮肤促炎酶活性降低，而抗炎细胞因子IL-10水平显著增加。Fernando等从*Chnoospora minima* (CMF) 和 *Sargassum polycystum* (SPF)中纯化岩藻多糖，通过实验评价岩藻多糖的抗炎效果，结果表明CMF和SPF均可剂量依赖性地减轻脂多糖刺激的RAW 264.7巨噬细胞的炎症反应<sup>[29]</sup>，从而起到抗辐射的作用。岩藻多糖也是趋化因子受体CXCR4的有效抑制剂，可抑制过敏性皮肤炎症模型中嗜酸性粒细胞的积聚，具有应用于晒后修复化妆品的潜力<sup>[36]</sup>。以上研究表明，岩藻多糖可以增加抗炎细胞因子水平，减轻炎症反应，抑制嗜酸性粒细胞的积聚，具有较好的抗炎效果。

## 2.4 美白、抗皱与抗辐射

决定皮肤色调的主要因素是皮肤内的黑色素，黑色素的生成主要与酪氨酸酶、多巴醌互变异构酶及5，6-二羟基吲哚-2-羧酸氧化酶的作用有关；另外，致使肤色变黑的物理因素主要是紫外线的辐射作用<sup>[37]</sup>。岩藻多糖具有皮肤美白效果，并通过增加水合作用来维持皮肤的弹性<sup>[36]</sup>。

从表皮细胞和结缔组织的损伤判断，皱纹是皮肤老化的迹象之一。由成纤维细胞产生的胶原蛋白和弹性蛋白纤维是纤维结缔组织中的两种主要成分，其保持人体皮肤的光滑外观。胶原蛋白和弹性蛋白纤维的降解主要由胶原酶和丝氨酸蛋白酶

(MMP)介导，丝氨酸蛋白酶又包括弹性蛋白酶。因此，评估对胶原酶和弹性蛋白酶的抑制活性是评估物质抗皱纹潜力的一般方法<sup>[29]</sup>。

岩藻多糖是著名的胶原酶和弹性蛋白酶的有效抑制剂，并具有通过激活其抑制剂来下调MMP的能力。Fernando等<sup>[38-39]</sup>从CMF和SPF中纯化岩藻多糖，通过实验评价岩藻多糖的酶抑制效果，结果表明CMF岩藻多糖和SPF岩藻多糖都能剂量依赖性地降低胶原酶和弹性蛋白酶的活性，这两种酶负责降解纤维结缔组织，而纤维结缔组织可以保持皮肤的舒适和光滑，因此岩藻多糖表现出作为抗皱药妆成分的潜力。相比之下，SPF岩藻多糖的弹性蛋白酶抑制活性高于CMF岩藻多糖<sup>[29]</sup>。另外，CMF岩藻多糖和SPF岩藻多糖可抑制B16F10角质形成细胞中的酪氨酸酶和黑色素合成，表明其有作为增白剂的潜质<sup>[29]</sup>。以上研究表明，岩藻多糖通过发挥酶抑制作用而表现出较好的美白、抗皱与抗辐射功效。

## 2.5 修护皮肤组织功效

皮肤的弹性、光滑度等外观在一定程度上是由构成皮肤细胞的增殖和分化所决定的，而这一过程受到了皮肤内各种细胞因子的综合调节，例如表皮生长因子能促进皮肤表皮细胞的新陈代谢，碱性成纤维细胞生长因子能促进成纤维细胞和表皮细胞代谢、增殖、生长和分化，促进弹性纤维细胞的发育及增强其功能<sup>[40]</sup>。Robert等<sup>[41]</sup>通过形态计量学方法测试了以岩藻糖多糖作为活性成分的制剂对皮肤表面微浮雕的影响，并对治疗前和治疗4周后的结果进行比较。其可以在20位年龄在39至71岁之间的女性志愿者身上证明，使用上述制剂治疗4周后，20位志愿者中有17位皮肤表面的起伏有了显著改善，她们的皮肤状态趋于年轻化。结果表明，用富含岩藻糖的多糖制剂进行治疗可以减缓人类皮肤的衰老，甚

至可以逆转年龄依赖性的皮肤改变。研究证实, 岩藻多糖有助于产生各类细胞生长因子。Péterszegi<sup>[42]</sup>等研究发现, 在体外细胞培养液中添加岩藻多糖, 能够促进纤维细胞的增殖分化。以上研究表明, 岩藻多糖可通过促进纤维细胞的增殖分化而起到修护皮肤组织, 使皮肤呈现年轻态的作用。

## 2.6 其他功效

岩藻多糖还具有应用到化妆品中的其他优势, 纯化的岩藻多糖可以很容易掺入乳霜和乳液中, 使化妆品具有增加真皮成纤维细胞和胶原紧密度的作用, 另外还通过抑制基质酶和抗炎活性起到抗衰老的作用<sup>[43]</sup>。

## 3 展望

岩藻多糖因其理化特性和生理活性, 广泛应用于功能食品、保健品和医药领域, 在化妆品上应用还处于基础研究探索阶段。随着科学技术的不断进步, 通过生物、医药、化工、材料等技术的集成进一步验证岩藻多糖在化妆品上的应用功效, 明确其结构和功效相关性、阐明其作用机制, 为岩藻多糖在高端领域应用提供理论依据。充分挖掘岩藻多糖在化妆品领域应用的巨大潜力, 扩大海藻资源在健康产品领域的广泛应用, 造福人类健康。

## 参考文献

- [1] Cumashi A, Ushakova N A, Preobrazhenskaya M E, et al. A comparative study of the anti-inflammatory, anticoagulant, antiangiogenic and antiadhesive activities of nine different fucoidans from brown seaweeds[J]. Glycobiology, 2007, 17: 541-552.
- [2] Berteau O, Mulloy B. Sulfated fucans, fresh perspectives: structures, functions, and biological properties of sulfated fucans and an overview of enzymes active toward this class of polysaccharide[J]. Glycobiology, 2003, 13(6): 29R-40R.
- [3] Senthilkumar K, Manivasagan P, Venkatesan J, et al. Brown seaweed fucoidan: biological activity and apoptosis, growth

- signaling mechanism in cancer[J]. International journal of biological macromolecules, 2013, 60: 366-374.
- [4] Ashayerizadeh O, Dastar B, Pourashouri P. Study of antioxidant and antibacterial activities of depolymerized fucoidans extracted from *Sargassum tenerrimum*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 151:1259-1266.
- [5] Xu Y J, Xu J, Ge K L, et al. Anti-inflammatory effect of low molecular weight fucoidan from *Saccharina japonica* on atherosclerosis in apoE-knockout mice.[J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 118:365-374.
- [6] Takahashi H, Kawaguchi M, Kitamura K, et al. An Exploratory Study on the Anti-inflammatory Effects of Fucoidan in Relation to Quality of Life in Advanced Cancer Patients[J]. Integrative Cancer Therapies, 2018, 17(2):1-9.
- [7] Pomin V H, Pereira M S, Valente A P, et al. Selective cleavage and anticoagulant activity of a sulfated fucan: stereospecific removal of a 2-sulfate ester from the polysaccharide by mild acid hydrolysis, preparation of oligosaccharides, and heparin cofactor II-dependent anticoagulant activity[J]. Glycobiology, 2004(4):4.
- [8] Ustyuzhanina, Nadezhda, Ushakova, et al. Influence of Fucoidans on hemostatic system [J]. Marine Drugs, 2013, 11(7):2444-2458.
- [9] Mansour M B, Balti R, Yacoubi L, et al. Primary structure and anticoagulant activity of fucoidan from the sea cucumber *Holothuria polii*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121: 1145-1153.
- [10] Sun T, Zhang X, Miao Y, et al. Studies on antiviral and immuno-regulation activity of low molecular weight fucoidan from *Laminaria japonica*[J]. Journal of Ocean University of China, 2018, 17(03): 705-711.
- [11] Sun Q L, Li Y N, Long Q, et al. Structural characterization and antiviral activity of two fucoidans from the brown algae *Sargassum henslowianum*. [J]. Carbohydrate polymers, 2020, 229.
- [12] Lee H H, Cho Y J, Kim G H, et al. Undaria pinnatifida fucoidan-rich extract recovers immunity of immunosuppressed mice[J]. Microbiol Biotechnol, 2020, 30:1-9.
- [13] Gora A H, Sahu N P, Sahoo S, et al. Effect of dietary *Sargassum wightii* and its fucoidan-rich extract on growth, immunity, disease resistance and antimicrobial peptide gene expression in *Labeo rohita*[J]. International Aquatic Research, 2018, 10(2):115-131.
- [14] He X J, Xue M L, Jiang S L, et al. Fucoidan promotes apoptosis and inhibits EMT of breast cancer cells.[J]. Biological & pharmaceutical bulletin, 2019, 42(3):442-447.
- [15] Roza V U, Stanislav D, Anastasyuka, et al. Structural characteristics and anticancer activity in vitro of fucoidan from brown alga *Padina boryana*[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 184: 260-268.
- [16] Palanisamy S, Vinosha M, Muthushanmugam Manikandakrishnan, et al. Investigation of antioxidant and anticancer potential of



- fucoidan from *Sargassum polycystum*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 116:151-161.
- [17] 彭雍博, 宋悦凡, 武龙, 等. 厚叶海带岩藻聚糖硫酸酯分离纯化及其体外肿瘤抑制活性研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(17): 283-287.
- [18] Kim B S, Yang S S, You H K, et al. Fucoidan - induced osteogenic differentiation promotes angiogenesis by inducing vascular endothelial growth factor secretion and accelerates bone repair[J]. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 2018, 12(3):e1311-e1324.
- [19] 赵峡, 杨海, 于广利, 等. 海洋多糖保湿乳剂的制备研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2007, 37(4): 4.
- [20] Liu B Y, Liu X, Wu F J, et al. Extraction process optimization and moisturizing performance of fucoidan from *Sargassum fusiforme*[J]. *Medicinal Plant*, 2018, 9(3):21-24,30.
- [21] 孔繁东, 王晓虎, 谭奇敏. 裙带菜孢子中褐藻糖胶的提取及其吸湿、保湿性能的评价[J]. *食品工业*, 2012(2): 56-58.
- [22] 胡佩红, 张淑平. 褐藻糖胶吸湿、保湿性能的研究[J]. *精细与专用化学品*, 2006, 14(3): 23-25.
- [23] 陶传云, 周革非, 马伟伟. 海黍子褐藻糖胶的分离及抗氧化与保湿活性[J]. *食品工业*, 2018(4): 225-229.
- [24] Cha S H, Lee J S, Kim Y S, et al. Properties of fucoidan as raw materials of water-holding cream and cosmetics[J]. *Korean Chemical Engineering Research*, 2010, 48(1): 27-32.
- [25] Cuzzocrea S, Riley D P, Caputi A P, et al. Antioxidant therapy: a new pharmacological approach in shock, inflammation, and ischemia/reperfusion injury[J]. *Pharmacological reviews*, 2001, 53(1): 135-159.
- [26] Yoshimaru T, Suzuki Y, Inoue T, et al. Extracellular superoxide released from mitochondria mediates mast cell death by advanced glycation end products[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)/Molecular Cell Research*, 2008, 1783(12): 2332-2343.
- [27] Wang J, Zhang Q, Zhang Z, et al. Antioxidant activity of sulfated polysaccharide fractions extracted from *Laminaria japonica*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, 42(2): 127-132.
- [28] 贲永光, 钟红茂, 李康, 等. 海带褐藻糖胶对自由基的清除作用研究[J]. *时珍国医国药*, 2011, 22(9): 2210-2211.
- [29] Fernando I P S, Sanjeewa K K A, Samarakoon K W, et al. The potential of fucoidans from *Chnoospora minima* and *Sargassum polycystum* in cosmetics: antioxidant, anti-inflammatory, skin-whitening, and antiwrinkle activities[J]. *Journal of applied phycology*, 2018, 30(6): 3223-3232.
- [30] Park J H, Choi S H, Park S J, et al. Promoting wound healing using low molecular weight fucoidan in a full-thickness dermal excision rat model[J]. *Marine drugs*, 2017, 15(4): 112.
- [31] Putra R C D, Alamsjah M A, Sulmartiwi L. Effect of fucoidan



- concentration from *Sargassum* sp. on skin lotion antioxidant activities[J]. IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 2020: 012149.
- [32] Askenasy N. Interferon and tumor necrosis factor as humoral mechanisms coupling hematopoietic activity to inflammation and injury[J]. Blood Reviews, 2015, 29(1): 11-15.
- [33] Lee S J, Lee K B, Son Y H, et al. Transglutaminase 2 mediates UV-induced skin inflammation by enhancing inflammatory cytokine production[J]. Cell death & disease, 2017, 8(10): e3148.
- [34] Almeida C B, Kato G J, Conran N, et al. Inflammation and Sickle Cell Anemia[J]. Sickle Cell Anemia, 2016, 177-211.
- [35] Kim Y I, Oh W S, Song P, et al. Anti-Photoaging Effects of low molecular-weight fucoidan on ultraviolet B-Irradiated mice[J]. Marine drugs, 2018, 16(8): 286.
- [36] Teixeira M M, Hellewell P G. The effect of the selectin binding polysaccharide fucoidin on eosinophil recruitment in vivo[J]. British journal of pharmacology, 1997, 120(6): 1059-1066.
- [37] 黄菊. 紫外线防护剂[J]. 日用化学品科学, 2008, 31(7):44-45.
- [38] Fitton J, Dell'Acqua G, Gardiner V A, et al. Topical benefits of two fucoidan-rich extracts from marine macroalgae[J]. Cosmetics, 2015, 2(2): 66-81.
- [39] Vo T S, Kim S K. Cosmeceutical compounds from marine sources[J]. Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000: 1-17.
- [40] 刘新, 王令充, 吴皓. 与护肤功能相关的海洋多糖研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(5):372-375.
- [41] Robert C, Robert A M, Robert L. Effect of a fucose-rich polysaccharide preparation on the age-dependent evolution of the skin surface micro-relief[J]. Pathologie Biologie, 2003, 51(10): 586-590.
- [42] Péterszegi G, Isnard N, Robert A M, et al. Studies on skin aging. Preparation and properties of fucose-rich oligo- and polysaccharides. Effect on fibroblast proliferation and survival[J]. Biomedicine & pharmacotherapy, 2003, 57(5-6): 187-194.
- [43] Fitton J H, Irhimeh M, Falk N. Macroalgal fucoidan extracts: a new opportunity for marine cosmetics[J]. Cosmetics and toiletries, 2007, 122(8): 55.

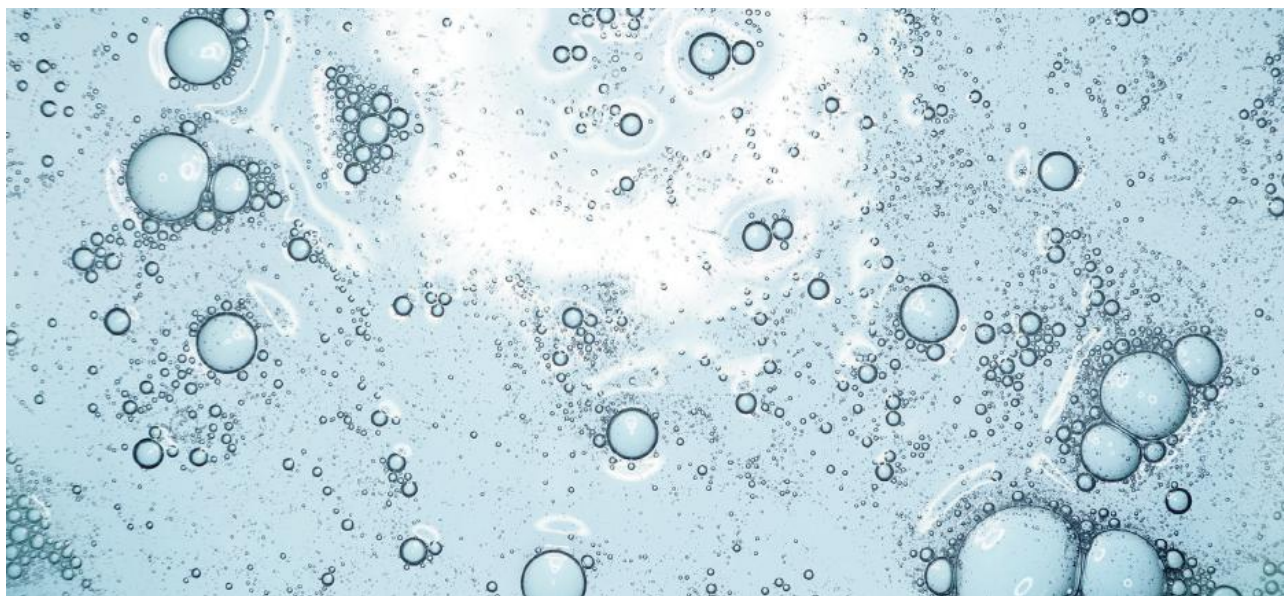
## Advances in the Efficacy Application of Fucoidan in Cosmetics

Ning Xingyan, Zhang Maochao, Sun Zhanyi, Zhang Zongpei, Shen Peili\*

(Qingdao Bright Moon Seaweed Group Co.,LTD., State Key Laboratory of Bioactive Sesweed Substances, Qingdao 266400, China)

**Abstract:** Fucoidan is also known as Fucoidan Sulfate. It is a water-soluble heterosulfate polysaccharide. Fucoidan accounts for 1% -10% of the dry weight of brown algae biomass. It is a low content and highly active seaweed polysaccharide and mainly composed of sulfate-containing fucose, with a small amount of galactose, mannose, xylose, arabinose, uronic acid, etc. In the natural growth process of seaweed polysaccharides, it plays a role in moisturizing, anti-ultraviolet and antioxidant. As the ocean-source natural natural polysaccharide exclusively owned by brown algae such as seaweed, the water solubility and non-toxic side effects of the fucoidan enable its wide application in hygiene fields such as food, cosmetics and biomedical materials. The paper mainly summarizes the application development of fucoidan in cosmetics and related mechanism to provide reference for cosmetics research and development.

**Keywords:** fucoidan; efficacy; cosmetics; application; research progress



# 微乳液的基本理论及应用

杨 哲 郭 爽 张永民

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡, 214122)

**摘 要:** 从不同角度介绍了微乳液的性质并将其与乳液做了对比, 对微乳液的类型和形成机理进行了简要说明, 概括了微乳液的制备方法和表征手段, 并选取微乳液的部分应用展开介绍, 最后对微乳液的发展进行了总结和展望。

**关键词:** 微乳液; 机理; 制备; 表征; 应用

**中图分类号:** TQ649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-81-09

## 1 微乳液和乳液

微乳液是将一定比例的油、水和表面活性剂(通常还需要加入助表面活性剂)混合形成的体系。1943年Schulman和Hoar<sup>[1]</sup>发现油和水在一定的阴离子表面活性剂以及醇类助表面活性剂的作用下可以自发形成透明的均相液体, 这是有关微乳液的首次公开报道。直到1959年Schulman等<sup>[2]</sup>将其命名为微乳液。在微乳液诞生之前, 人们已经发现

了乳液, 乳液是由水相和油相均匀混合而成的热力学不稳定体系, 如果在其中添加第三种组分, 如表面活性剂则可使乳液长时间保持稳定, 延长其存在的时间。

在自然状态下, 油和水是分层的, 即便加入了第三种组分使其更加稳定, 乳液仍是热力学不稳定体系。乳液可根据连续相的不同分为水包油(O/W)型和油包水(W/O)型。水包油(O/W)型是将油滴分



散在水相中，油包水(W/O)型则相反。此外还有多重乳液，是由两种或以上不互溶的液相组成的乳液，相当于普通乳液分散相质点中又包含了更细小的分散相质点，如水包油包水(W/O/W)型和油包水包油(O/W/O)型等。微乳液同乳液一样也分为水包油(O/W)型和油包水(W/O)型，同时还有双连续型。3种类型的示意图如图1所示。

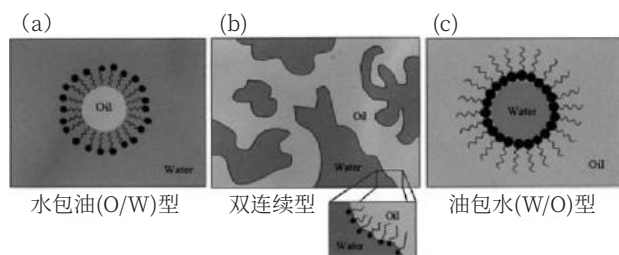


图1 3种不同类型的微乳液<sup>[3]</sup>

双连续型微乳液是介于水包油型和油包水型微乳液两者之间的一种状态，体系的水相和油相都是处于动态的连续相，油水界面的净曲率为零。微乳液是处于热力学稳定状态的体系，在合适的油水比和表面活性剂以及助表面活性剂存在下，微乳液可自发形成。

微乳液和乳液的主要区别在于：微乳液是热力学稳定的体系，其分散相质点比乳液小的多，通常在10~100 nm，且外观呈透明或者半透明的状态；而乳液是热力学不稳定的体系，分散相粒径大于100 nm，质点大且不均匀，外观不透明，经离心可发生分层。乳液和微乳液的区分如表1所示。

## 2 微乳液的形成机理

Winsor<sup>[4]</sup>对微乳液的类型进行了归类，其中Winsor I型为水相与过量的油相组成的O/W型微乳液，Winsor II型为油相与过量的水相组成的W/O型微乳液，Winsor III型为过量的水相和过量的油

表1 乳液和微乳液的比较

|      | 乳液       | 微乳液          |
|------|----------|--------------|
| 粒径   | 大于100 nm | 10~100 nm    |
| 形状   | 球状       | 球状或不规则形状     |
| 液体外观 | 不透明      | 透明或半透明       |
| 组成   | 互不相溶的液相  | 互不相溶的液相      |
|      | 表面活性剂    | 表面活性剂、助表面活性剂 |
| 稳定性  | 热力学不稳定   | 热力学稳定        |

相组成的双连续型微乳液，Winsor IV型为单相微乳体系。Winsor微乳液如图2所示。

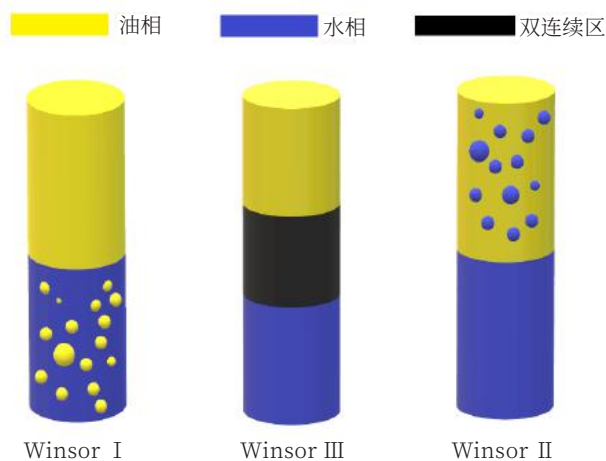


图2 Winsor微乳液类型示意图

对于微乳液的形成目前主要有4种理论，分别是瞬时负界面张力理论、双重膜理论、几何排列理论和R比理论。

### 2.1 瞬时负界面张力理论

1977年Schulman和Prince<sup>[5]</sup>提出了瞬时负界面张力理论，他们认为在油、水以及表面活性剂存在的情况下，油水界面张力会大大降低，从而形成普通的乳液，但还不足以形成微乳液，而助表面活性剂的加入，会和表面活性剂分子在油水界面形成混合吸附膜，随着助表面活性剂进一步加入，在某

一瞬间油水界面张力会降至零甚至负值,这时体系会产生更多的乳液颗粒以扩大油水界面积,以抵消界面张力的负值,这便使乳液滴变得非常小,从而形成微乳液。如果乳液滴发生凝结合并,那么界面张力则又变回负值,这又促使乳液滴分散为更为细小的微乳液滴,这很好地解释了微乳液的形成过程和微乳液的稳定性。但是瞬时负界面张力理论难以解释乳液形成的类型,并且界面张力为负值也难以通过实验进行验证。

## 2.2 双重膜理论

1955年Bowcott和Schulman等<sup>[6]</sup>提出了双重膜理论或称之为混合膜理论。该理论认为,表面活性剂是作为第三相引入到油水界面中的,而助表面活性剂的加入极大地改善了界面膜的柔韧度,使界面膜易于向某一项弯曲形成微乳液。微乳液形成的类型取决于表面活性剂和油相及水相的作用强度。表面活性剂作为吸附层在油和水两个界面分别存在膜压和界面张力,膜压和界面张力的强弱决定了微乳液形成的类型。结果是膜压高的一侧界面积增大,凸液面指向膜压高的一侧,膜压低的一侧界面积减少,凹页面指向该侧,所在相被另一相所包裹。此过程直到两侧的压力差相等为止。

## 2.3 几何排列理论

1977年Robbins等<sup>[7]</sup>从两亲分子在油水界面的排列出发提出了几何排列理论,解释了微乳液类型形成的机理。该理论类似于双重膜理论的基础,认为两亲分子的亲水头和疏水尾端分别与水相和油相形成均匀的界面膜,在油水界面之间形成双重膜。为了解释微乳液形成的类型,引入了填充系数 $\frac{v}{a_o l_c}$ ,其中 $v$ 指的是疏水尾端的体积, $a_o$ 是亲水头的截面积, $l_c$ 是疏水端的链长。因此微乳液的类型取决于亲水头和疏水尾端的溶胀度。当填充系数等于1时,油水界面的曲率为0,当填充系数大于1时,则说明疏

水尾端是溶胀的,具有比较大的油溶性,那么会形成W/O型微乳液。反过来如果填充系数小于1,则说明亲水头有较大的水溶性,此时会形成O/W型微乳液。

## 2.4 R比理论

Bourrel和Schechter等<sup>[8]</sup>在1998年提出了R比理论,该理论从表面活性剂和油相、水相之间的作用力出发,得出微乳液形成的类型取决于体系各物质作用力相互叠加的结果。该理论提出了内聚比的概念将其定义为R:

$$R = \frac{A_{co} - A_{oo} - A_{\pi}}{A_{cw} - A_{ww} - A_{hh}}$$

这里把表面活性剂、水、油之间的相互作用统称之为内聚能, $A_{cw}$ 、 $A_{ww}$ 、 $A_{hh}$ 分别为表面活性剂与水、水分子之间、表面活性剂亲水基之间的内聚能。 $A_{co}$ 、 $A_{oo}$ 、 $A_{\pi}$ 分别表示表面活性剂亲油基与油之间、油分子之间、表面活性剂亲油基之间的内聚能。当 $R=1$ 时表面活性剂界面区域不向任何一方向弯曲。当 $R>1$ 时,表面活性剂界面向油相铺展,油相成为连续相,此时形成W/O型微乳液。同理当 $R<1$ 时,水相成为连续相,此时凸液面指向水相,形成O/W型微乳液。

## 3 微乳液的制备方法

微乳液的制备方法有Schulman法、Shah法、相转变温度法(PIT法)。

### 3.1 Schulman法

Schulman法<sup>[1]</sup>是先将一定比例的油、水、表面活性剂混合均匀,再向体系中缓慢滴加助表面活性剂,直到某一瞬间体系变得透明便形成了微乳液。一般随着助表面活性剂浓度的增加,体系会从Winsor I型的O/W型微乳液,过渡到Winsor III型双连续型微乳液,最后成为Winsor II型的W/O型微乳液。

### 3.2 Shah法

Shah法<sup>[9]</sup>是将水缓慢滴入到由表面活性剂、助表面活性剂、油组成的混合体系当中，不断加水直到溶液变得澄清透明，此时就是形成了微乳液。如果继续加水，体系会变得不透明出现浑浊或者分层。

### 3.3 PIT法

Shinoda<sup>[10]</sup>在1964年提出PIT法制备微乳液。对于非离子表面活性剂，温度可使其亲水/亲油性发生改变，在低温下非离子表面活性剂是亲水性的，而在高温下会转变为亲油性。在用非离子表面活性剂制备微乳液时，低温下非离子表面活性剂溶于水形成O/W型微乳液，随着温度升高，体系发生了连续相的转变，高温下则会转变为W/O型微乳液。连续相发生转变时的温度，称为相转变温度即PIT。在相转变温度下形成的微乳液，其油水界面的净曲率为零。在使用非离子表面活性剂作为乳化剂时，温度就成为微乳液类型的重要因素，而离子型表面活性剂对温度不敏感，则不适用于该方法。

## 4 微乳液的表征方法

### 4.1 光散射法

当分散相的粒径小于光的波长时会产生散射光，散射光的强度和分散相的大小以及分布有关，因此可以通过散射光来反映乳液的粒径及其分布情况。对于微乳液，其粒径(10~100 nm)小于白光波长(380~780 nm)，因此微乳液是透明的，由于蓝光的波长较短，更易发生散射，这使得微乳液从外观上是有蓝光的。普通乳液的粒径通常分布在(1~10 μm)，远大于可见光波长，不能发生散射，所以外观呈不透明状。通过光散射法，用肉眼可大致判断体系是否形成了微乳液。除此之外，光散射法可以得出微乳液滴的粒径、结构以及分布情况，如动态光散射法(DLS)可以得到微乳液的流体动力学

半径以及微乳液颗粒分布的变化，小角度X射线散射法能够得到微乳液的大小、形状和分布情况等。

### 4.2 电导率法

对于普通乳液可以用电导率的强度判断乳液的类型，通常W/O型乳液的电导率较弱，O/W型乳液的电导率较强。而微乳液则出现反常，对于W/O型微乳液，随着水的不断加入，体系的电导率会逐渐升高，当接近双连续区时，电导率的增速会放缓，达到连续相转变后，体系变成O/W型微乳液，电导率会急速下降。在向双连续区过渡的过程中，微乳液颗粒之间会发生离子交换或渗透现象<sup>[11]</sup>。由此，可以根据电导率判断出是否为微乳液以及微乳液的类型

### 4.3 电子显微镜法

Schulman在1959年将电子显微镜技术应用于微乳液的研究<sup>[2]</sup>，现已将扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)应用于微乳液的研究，两者可对微乳液形貌进行观测。受制于普通电镜制样需要进行脱水干燥，近年来发展的低温透射电子显微镜(Cryo-TEM)和冷冻刻蚀电子显微镜(FE-TEM)使微乳液的微观表征手段更加丰富。低温透射电镜可以在液体样品冷冻状态下观察样品的微观形貌和内部结构，冷冻刻蚀电镜是将样品在经过液氮冷冻后，在真空中断解，可以观察样品在冷冻状态下的断裂面，由此清晰得到微乳液的微观分布结构。

### 4.4 离心沉降法

离心沉降法是初步区分普通乳液和微乳液的一个简单方法。由于普通乳液分散质点较大，用实验室普通离心机进行离心后油相和水相会出现分层而微乳液在同样的离心方式下不会出现油水分层，利用这个特性可以判断是否形成了微乳液。微乳液在超高速离心后虽然也会出现暂时的相分层，但撤除离心场后便很快复原到初始的状态，微乳液的粒径微小，受到重力的作用小，因此靠布朗运动扩散开



来,这也是微乳液稳定性好的原因。

#### 4.5 相图法

相图法是研究微乳液平衡相组成的简单有效的方法之一,常用的相图法有Winsor相图法<sup>[12]</sup>、三元相图法和鱼状相图法<sup>[13]</sup>,绘制出相图后只需根据相图中相应的区域,便能快速得到相应区域所代表的体系。由于微乳液中常含有表面活性剂,则需要绘制四元相图,而为了研究方便,研究微乳液常使用拟三元相图,即把表面活性剂和助表面活性剂作为一个相绘制成三元相图以方便问题的研究。

除了以上几种方法,常用的微乳液表征手段有目测法、流变法、荧光探针法、光谱法和核磁共振(NMR)法等,如目测法可根据普通乳液是不透明的,微乳液是透明的来初步区分乳液和微乳液;用流变法可根据黏度来判断是否形成了微乳液。这些方法都是研究微乳液体系的有效方法并且可以互相补充和印证。

### 5 微乳液的应用

#### 5.1 微乳液在食品行业的应用

1994年4月,美国化学会第199届年会上,首次将微乳液和食品联系起来,并召开了专题研讨会<sup>[11]</sup>,此后有关食品微乳液的研究有了快速发展。随着人们生活水平的提高,功能性食品受到市场的欢迎。很多功能食品中需要添加不同种类具有生物活性的物质,由于这些生物活性物质大多水溶性较差,从而导致其在食品中的含量很低。如果将这些物质包载在微乳液的内相中,就可以使它们在食品中的分散性提高,得到高质量的食物。同样的方法也可以用在食用色素上。一些天然色素,如辣椒红素、胡萝卜素、番茄红素和叶黄素等天然色素在水中溶解性很差,如果将其载于微乳液中,使其分散均匀,就可以解决天然色素的使用问题。另外微乳液在食

品的抗菌抗氧化方面也有很好的应用前景。张赧彬等<sup>[14]</sup>将肉桂精油和不同防腐剂配制成复合微乳体系,研究了不同配方的肉桂油微乳液对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制效果,复合微乳液体系很好地解决了肉桂精油水溶性差和易挥发的问题。结果表明,0.5% Nisin 水溶液作为水相的微乳液对酱卤牛肉的抑菌效果最好。马雪松等<sup>[15]</sup>将紫甘薯色素和助表面活性剂作为水相,将辛酸癸酸甘油三酯和混合表面活性剂作为油相,制成了稳定性良好的油包水型微乳液,解决了紫甘薯色素由于油溶性差而限制其作为食品色素使用的问题。实验以丙三醇作为助表面活性剂,得出当丙三醇浓度为50%时增溶水相的效果最好,实验固定油相和表面活性剂的量,得出当水和紫甘薯色素质量比为10:1时,微乳体系中最大增溶水相质量为3.73 g,且加入NaOH后,在混合表面活性剂含量较低的情况下便可以促进水相的增溶(图3)。

#### 5.2 微乳液在制药行业的应用

一些天然药物如姜黄素、芹菜素等在水中的溶解性较差,若利用微乳技术做成O/W型乳液,作为药物载体<sup>[16]</sup>,则可以使这些药物均匀分散在水中,做成口服液、注射液使人体均匀吸收。对于油溶性的药物则可以将载体替换成W/O型微乳液,提高药物的利用率。Wang等<sup>[17]</sup>将Brij-97、异丙醇、乙酸乙酯和姜黄素配制成微乳液体系,得到包载姜黄素的O/W型微乳液,使姜黄素分散在油中,提高了其活性,微乳液具有较高的稳定性。实验绘制了Brij-97/异丙醇/乙酸乙酯/水体系在25℃下的相图(图4a)。研究发现姜黄素的性质与表面活性剂和油的比例有关。当微乳液的配方为M1'(表活:油=7:3;w(水)=80%;姜黄素=1.00 mg/mL)时,姜黄素具有更好的稳定性和明显地清除超氧自由基的能力(图4b)。

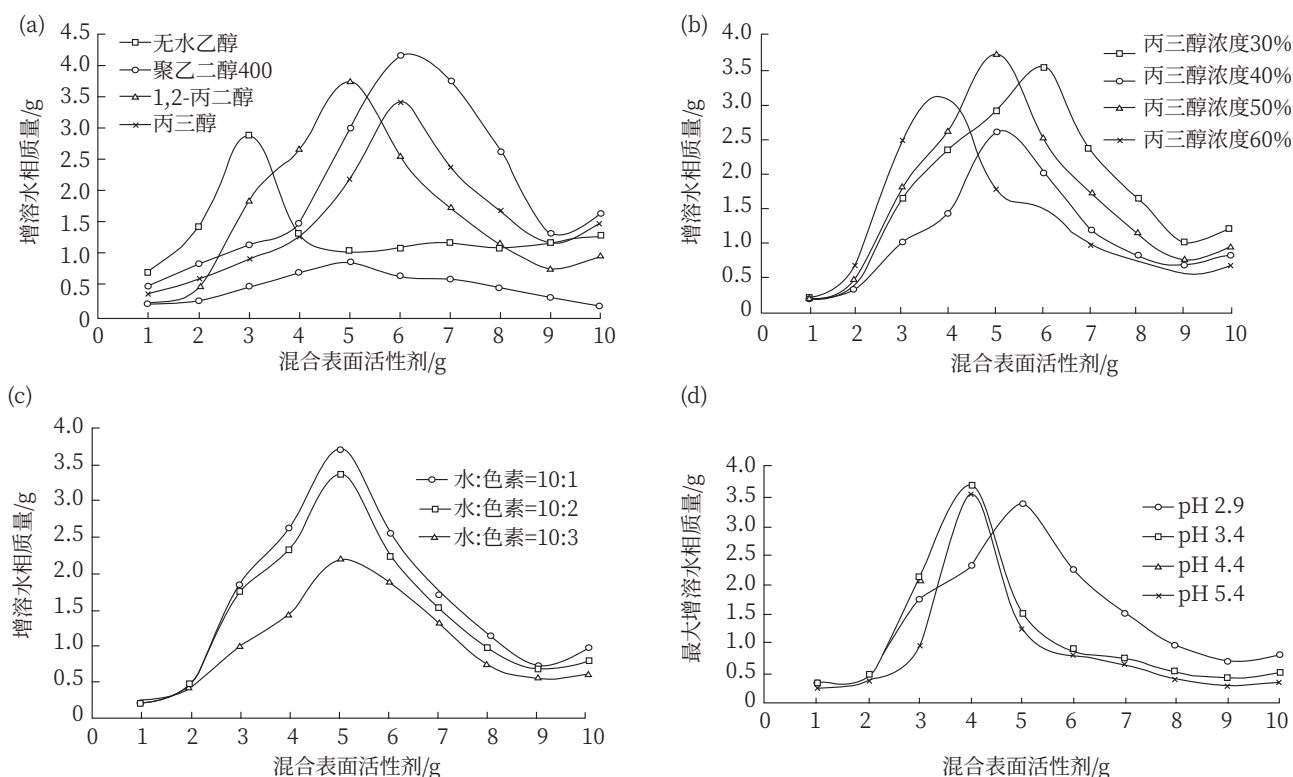


图3 4种因素对增溶水相的影响 (a) 不同的助表面活性剂; (b) 助表面活性剂的浓度; (c) 水和色素的比值; (d) pH<sup>[15]</sup>

在农药方面，由于微乳是热力学稳定体系，所以用微乳技术制成的农药不易发生分层或破乳现象，相比于普通乳液，微乳液黏度低，不易黏附在容器壁上，容易喷洒，高分散的微乳液也提高了农药的活性，微乳技术在农药上的应用提高了农药的使用效率，增强了农药的效果。魏宏图等<sup>[18]</sup>以烷基糖苷(APG)和脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐(AEC)复配作为表面活性剂，以正丁醇和正丙醇作为助表面活性剂，月桂酸甲酯为溶剂制备出负载了4.5%的高效氯氰菊酯农药，并对微乳液农药的润湿铺展和稳定性机理进行了研究。

### 5.3 微乳液在石油开采上的应用

石油经过一次、二次开采后，岩层中仍富集了大量的原油，剩余量约占总开采量的70%，原油和岩层之间由于存在界面张力、黏度、润湿性等诸多

因素导致这部分原油不能得到有效开采。利用微乳技术进行第三次开采是将表面活性剂、水注入油井形成微乳，之后使其破乳，使油水分离得到原油。微乳的形成大大降低了原油的黏度，使其流动性增强易于开采。黄贤斌等<sup>[19]</sup>利用混合表面活性剂和十四烯及氯化钠溶液配制成微乳液除油剂，绘制出了表面活性剂混合物/十四烯/氯化钠溶液的拟三相图，得到除油剂的合适配方点。研究得出在一定比例范围内，除油效果随着除油剂和钻屑质量比增大而变好。所配制的除油剂用以处理含油钻屑，并且可以对回收的油和除油剂进行二次利用。文章还对除油机理进行简单探讨。

Ferreira等<sup>[20]</sup>提出了一种以甘油为极性相的微乳液配方并用以提高采油率，该配方以DBB-7107和DBB-7191作为表面活性剂，异丙醇为助表面活

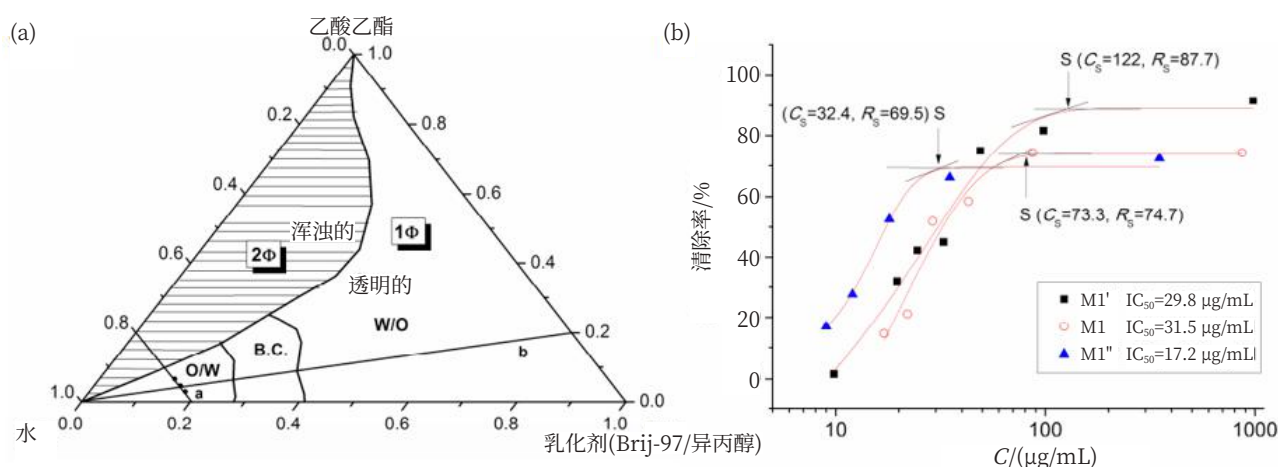


图4 (a) 微乳体系相图; (b) 不同配方的姜黄素微乳液清除超氧自由基的能力<sup>[17]</sup>

性剂, 松油和甘油分别作为油相和极性相, 并得到一种油包水型的微乳体系。该课题分别研究了以甘油和水作为极性相构成的微乳液对残油回收性能, 回收率测试表明, 以甘油作为极性相的微乳对残油的回收率高达的49%, 而含水的微乳液仅回收了约36%的残油(图5)。

#### 5.4 微乳液在化妆品中的应用

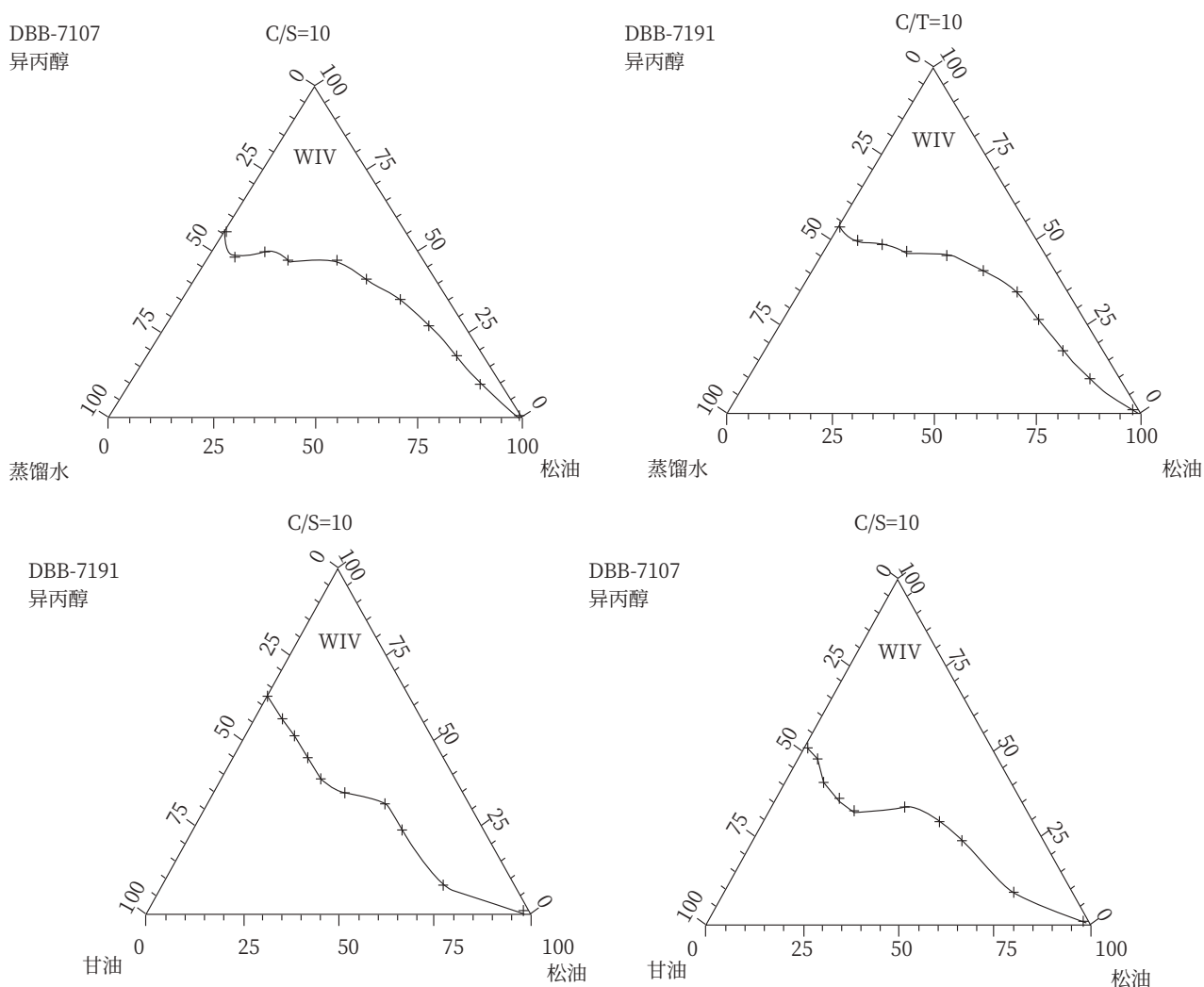
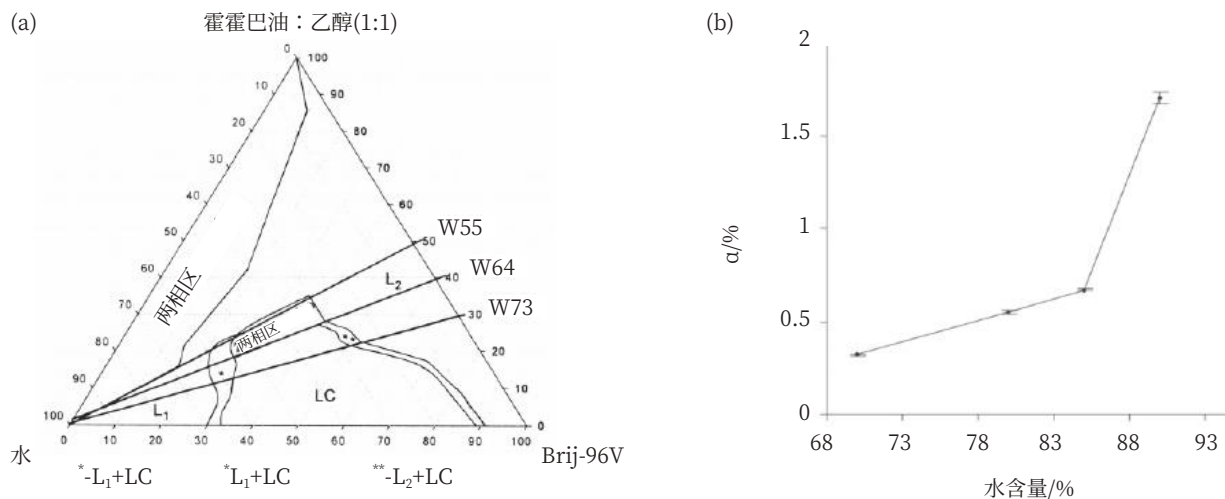
化妆品大多是乳液, 因为使用乳液比直接使用油对皮肤更有亲和性, 使皮肤感觉更加舒适。如果将化妆品制成微乳液, 则可以使有效成分更加均匀的分散在皮肤上, 提高化妆品的使用效率。另外由于微乳液粒径较小, 这使其更容易渗透到皮肤角质层中<sup>[21]</sup>, 从而提高化妆品的效果。微乳液的增溶效果要高于乳液, 能提高油性成分的含量, 且稳定性好, 不易分层, 这极大地提高了化妆品的性能。微乳液作为透明的体系, 无论从视觉上还是感官上都优于普通乳液的化妆品。毛露甜等<sup>[22]</sup>研究了聚硅氧烷季铵盐微乳液在化妆品中的抑菌效果, 探究了微乳液的最低抑菌浓度, 得出聚硅氧烷季铵盐微乳液具有长效的杀菌能力, 具有良好的化妆品防腐效果。Dartnell等<sup>[23]</sup>报道了一种以聚乙二醇为表面活

性剂, 聚甘油酯和烷基磷酸酯为助表面活性剂的无乙醇水溶性的香精微乳液, 所形成的微乳液能够使香精很好地增溶到化妆品中, 并提高化妆品的舒适感。番茄红素是一种重要的抗氧化剂, 在水相和油相中溶解度都很低。Nissim等<sup>[24]</sup>尝试将番茄红素溶解在由水、霍霍巴油、己醇和非离子表面活性剂Brij-96V构成的微乳液中, 结果表明番茄红素在含95%水的O/W乳液中的溶解度比荷荷巴油中溶解度大20倍, 对番茄红素增溶效果显著(图6)。

#### 6 结语

自微乳液首次公开报道的70余年来, 微乳液的基本理论不断得到发展, 日趋完善。由于其良好的增溶性和稳定性, 微乳液技术在食品、药品、化妆品等领域有着非常广阔的应用前景, 除文中所述, 微乳液还可以应用于涂料工业、纳米材料、环境污染、洗涤、燃料等诸多方面。为顺应人们对健康生活要求, 微乳技术也势必会迎合这一潮流, 向着安全、绿色、环保的方向发展。随着微乳液技术的发展以及快速变化的市场需求, 可以预测微乳会和更多行业结合, 开发出新的技术和产品供人们使用。




 图5 分别以甘油和水作为微乳极性相所绘制出的微乳相图<sup>[20]</sup>

 图6 (a) 霍霍巴油/乙醇/Brij-96V/水微乳系统在25°C处的拟三相图；(b) 25°C时水包油微乳液随沿稀释线对番茄红素的增溶效率<sup>[24]</sup>

## 参考文献

- [1] Hoar T P, Schulman J H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle [J]. *Nature*, 1943, 152(3847): 102-103.
- [2] Schulman J H, Stoeckenius W, Prince L M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(10): 1677-1680.
- [3] 付婷婷. 番茄红素微乳的制备及特性研究[D]. 江南大学, 2012.
- [4] Winsor P A. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes [J]. *Trans Faraday Soc*, 1948, 44: 376-398.
- [5] Prince L. Microemulsions theory and practice [M]. Academic Press, 1977.
- [6] Bowcott J, Schulman J. H. Emulsions control of droplet size and phase continuity in transparent oil-water dispersions stabilized with soap and alcohol [J]. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1955, 59(4): 283-290.
- [7] Robbins M L. Micellization solubilization and microemulsion [M]. New York: Plenum Press, 1977.
- [8] Bourrel M, Schechter R S. Surfactant science series [M]. New York: Plenum Press, 1988.
- [9] Shah D O, Hamlin R M. Structure of water in microemulsions: electrical, birefringence, and nuclear magnetic resonance studies [J]. *Science*, 1971, 171(3970): 483-485.
- [10] Shinoda K, Arai H. The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(12): 3485-3490.
- [11] 崔正刚. 微乳化技术及应用[M]. 中国轻工业出版社, 1999.
- [12] Winsor P A. An electrical effect in liquid crystalline solutions containing amphiphilic salts [J]. *Nature*, 1954, 173(4393): 81.
- [13] Kunieda H, Kōzō Shinoda. Solution behavior and hydrophile-lipophile balance temperature in the aerosol OT-isooctane-brine system: correlation between microemulsions and ultralow interfacial tensions [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1980, 75(2): 601-606.
- [14] 张赞彬, 李维迪, 王一非, 等. 肉桂精油复合微乳体系构建及其在酱牛肉加工中的应用[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(08): 156-162, 133.
- [15] 马雪松, 吕晓玲. 油包水型紫甘薯色素微乳液的制备[J]. *食品工业*, 2015, 36(10): 141-145.
- [16] 董爽爽. 生物相容微乳液的构筑及载药研究[D]. 山东师范大学, 2018.
- [17] Wang Z N, Guo F M, Lu J, et al. Preparation and Properties of Brij97-Based Curcumin-Encapsulated O/W Microemulsions[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 924: 10-17.
- [18] 魏宏图, 王万绪, 杜志平, 等. 环境友好型高效氯氰菊酯微乳剂的相行为和性能[J]. *农药*, 2015, 54(7): 507-511, 515.
- [19] 黄贤斌, 蒋官澄, 万伟, 等. 含油钴屑微乳状液除油剂的研制及机理[J]. *石油学报*, 2016, 37(6): 815-820.
- [20] Ferreira G F D, Souza D R Q, Lima R A, et al. Novel glycerin-based microemulsion formulation for enhanced oil recovery[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 167: 674-681.
- [21] Boonme P. Applications of microemulsions in cosmetics [J]. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 2008, 6(4): 223-228.
- [22] 毛露甜, 王绍芬, 钟玉华. 聚硅氧烷季铵盐微乳液在化妆品中的抑菌效果[J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(4): 325-327.
- [23] Dartnell N, Breda B. Microemulsion containing a perfuming concentrate and corresponding product: European, EP0516508 [P]. 1992-05-20.
- [24] Nissim G, Marina S, Arnon S. Solubilization of lycopene in jojoba oil microemulsion [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2004, 81(9): 873-877.

## Basic Theories and Applications of Microemulsions

Yang Zhe, Guo Shuang, Zhang Yongmin

(School of Chemistry and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** This paper introduces the properties of microemulsions from various angles and compares them with emulsions. The types and formation mechanisms of microemulsions are briefly generalized, the preparation methods and characterization techniques are laconically summed up, partial applications are presented in details, and finally the development of microemulsions is summarized and prospected.

**Keywords:** microemulsions; mechanisms; preparation; characterization; applications



## 香皂后加工技术

刘伟毅 李乔铭

(上海制皂有限公司, 上海, 200090)

**摘要:** 简述了香皂发展进程和特性, 阐明了香皂后加工技术, 香皂工艺流程及控制, 成型工艺及设备, 提出了香皂生产工艺创新和发展方向。

**关键词:** 香皂; 油脂; 后加工技术; 工艺; 设备

**中图分类号:** TQ649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-90-04

皂类产品的生产具有悠久的历史。大约在公元前2500年前就有用油脂和含有碳酸钾的植物灰制取钾皂, 并且用这种肥皂洗涤羊毛的记录。19世纪以来, 由于路布兰 (Le Blane) 制碱法的发展, 香皂的生产进入了工业化的阶段, 到20世纪中期达到鼎盛时期。

现在, 香皂是每个家庭都普遍使用的一种传统的洗涤用品。目前, 香皂依然是部分人群的生活必需品。香皂一般为固体块状产品, 但也有膏状和液体产品。香皂的使用对象不同于洗衣皂, 它一般是针对人体的皮肤, 比如洗手、洗脸和洗澡等。近年

来, 随着人们生活水平的提高, 不仅要求其具有洁肤的功能, 而且要具有护肤、美容、杀菌、祛臭等一些新的功能。

因此, 香皂领域也发生了不少变化, 首先是液体产品如浴胶、浴露、液体皂和面部清洁剂的广泛应用; 其次是越来越多的无皂清洗块和所谓的复合皂, 即皂和表面活性剂复合制品进入人们的家庭, 这些产品逐步进入原属于香皂的市场份额; 第三制皂工艺也在变化, 传统的大锅煮皂已经逐步被自动化、智能化的连续制造工艺所取代。

本文主要简述在固体香皂的生产过程中, 香皂



后加工这个特别重要的生产阶段，不仅包括将许多不同而且大都是功能添加剂、产品关键原料和香精加入皂粒中，还需要高度专门化的加工设备和许多加工的技术诀窍和工艺关键控制点。这些技术和设备都是获得消费者认可的优质产品和品牌所不可缺少的特点和特性。

## 1 香皂的后加工技术

香皂的质量主要与其皂基组成有关，即与其所使用的油脂原料组成有关。针对油脂这种制皂的原料。不同的油脂由于脂肪酸组成不同，制成的香皂质地也是不同的。如软性油脂生产的皂是软的易溶的皂；而硬性油脂生产的皂是硬皂，这种皂在水中溶解难一些，溶解的时间相对长一些。牛油和棕榈油是硬性油脂，也是制造香皂的主要原料，欧洲主要用牛油，东南亚、非洲主要用棕榈油。这两种油脂可使香皂质地较硬，使用时间较长。但仅用这两种油脂还不够，皂的泡沫性能不好，所以还要配入一定量的棕榈仁油或椰子油。这两种油含有较多的月桂酸和肉豆蔻酸，制成的皂溶解性和发泡性能都很好。

传统的高质量香皂一直由80%牛油和20%椰子油混合皂化后制成。至今这个配比一直没有改变，这样制成的香皂具有一定的硬度、适当延长的使用寿命、良好的泡沫性能，放在皂盒中产生的“皂糊”最少。

近年来，有些用于化妆的、温和的香皂，加入了一定量的“富脂剂”。这种香皂中牛油和椰子油比例为1:1，或者3:2。这种用于化妆的香皂通常含有5%左右的富脂剂。富脂剂有多种，经常用的富脂剂是精制的椰子油脂脂肪酸，这是一种非常有效的富脂剂，可以中和皂中存在的少量的游离碱。除富脂剂以外，香皂中还要加入适量的抗氧化剂、金属离子螯合剂等，以有效地防止香皂因长期储存造成的“酸败”。

在完成皂基的制作后，会进入香皂的成型加工阶段。在香皂的成型加工阶段前期，皂粒中可以添加多种添加剂以赋予香皂特殊的性能。这些添加剂包括皮肤柔软剂、润湿剂、遮光剂、钙皂分散剂、香精及各种功能添加剂及药用成分等。这些添加剂加入后经过简单的搅拌混合后，会进行精制/研磨均化，保证皂基和添加剂的充分混合。而在添加剂的加入后，由于强烈的机械作用，皂粒的温度也有所提高，可塑性也因此增加。而随着温度的降低，这种可塑性也随之降低。因此，在成型阶段，设备的强度要求很高，应经得起香皂的高强度挤压。

在确保制皂设备的强度后，香皂成型生产线包括一系列的步骤，针对不同的皂这些步骤的顺序可能有所不同，但这些步骤是必不可缺的。这些步骤包括：添加剂的捏合、精制/研磨、压条、切割、打印、包装和装箱。

### 1.1 捏合

其中在第一步的添加剂混合阶段，通常被称为添加剂的捏合，即将皂粒和添加剂一起放入带有桨式或涡轮式搅拌混合器中。混合时长一般在5 min左右，搅拌的时间一定要充分，否则容易导致添加剂和皂粒混合不均，添加剂只留在皂粒的表面。捏合机是由两个相切的西格玛桨叶和出料挤出螺杆组成，两个西格玛桨叶的选装产生强烈的混合/捏合作用。混合/捏合作用通过西格玛桨叶的反向旋转（一个桨叶的旋转速度是另一个的两倍）产生，在捏合混合器中经常采用连续或半连续的加料步骤，将添加剂通过一定精度的计量泵输入；粉体可直接称入或制成浆液加入，如果浆液中含有可溶的固体，应保证一定的温度将其溶解后加入<sup>[1]</sup>。

若液体添加剂的量超过3%~4%时，皂粒的表面可能会过湿造成后加工困难，这种情况下，需要皂粒有较大的表面积和较低的含水量；或者，在干燥前，将这些添加剂加入皂基，这就需要这些添加

剂具有一定的热稳定性，即在140℃时也能保证稳定，不分解也不反应。

## 1.2 精制/研磨

当皂粒和添加剂经过预先混合后，会进入精制/研磨操作，精制，一般会通过精制机进行。精制机由一个大的螺旋蜗杆和水冷却圆柱形夹套组成，蜗杆装在夹套桶内。研磨后的皂料会经由蜗杆的挤压通过一个多孔罩板，呈面条状被挤压，再由蜗杆带动刀片切下，送入下一道工序，也可在多孔罩板前装上金属筛网，可以去除一些污物、大的硬质粒子和干粒皂等。精制机的操作是连续的，一般也装有多种仪表控制和记录各项操作参数。

研磨，用研磨机来完成。研磨机一般会由3~5个密封得很好、间距很小的轧辊组成，每个轧辊都和冷却水相同，由水温控制皂料温度，一般在30~40℃，拌料经过研磨机被压成薄片状，轧辊强力的剪切力使其进一步混合。获得足够多的塑性，塑性合适程度对于其后的工序和打印是极为重要的。而充分研磨后的皂料可以大大减少硬质粒子和干皂粒的量，可以避免使用过程的“砂粒感”。

现代化的研磨机是高度自动化的，装有多种仪表来指示控制各种参数，如进出水温、轧辊间的空隙距离以及能量负荷等。其中温度控制是最重要的，会影响皂料的可塑性和相转变。三根滚筒V字排列，研磨效果好，皂料更加密实，设计有510°的总接触表面积，要比传统三辊研磨机高。同时确保没有香皂掉落，不会发生香皂污染，能实现最优化的温度控制。3台电机带动3根滚筒，代替之前的齿轮，操作方便，免于更换齿轮配件。

香皂的精制/研磨是挤压和剪切的联合作用，精制/研磨的目的有3点：①产生完全均匀和均质的产品；②消除低溶解度的硬颗粒来改善香皂的使用手感；③通过晶相结构的改变，来提高产品的泡沫，溶解度和硬度<sup>[2]</sup>。

## 1.3 压条

当经过精制/研磨的料体完全均质后，具有可塑性的皂料会通过真空压条进行压条操作。压条的目的是精制/研磨得皂料经真空压条机压成组织紧密均匀、表面光洁的皂条。

真空压条机由上下两台压条机构成，中间有一只真空室，俗称双联真空压条机。上压条机除有一定的碾压作用外，主要是封住真空。采用真空压条机主要可以避免空气混入皂料，产生剖面白芯。真空压条机以上下压条机铸造成一体，也可以双蜗杆装在一个真空压条机，并且以15~25 r/min的转速旋转，将皂料挤压到一个锥形的腔中，再经过一个与皂直径相同的“门”中挤出。在挤压过程中，皂料不断被压缩，密度增加，体积也相应缩小。皂料的特性是选择单蜗杆和双蜗杆压条及蜗杆压缩比的关键。

挤压机装有速度控制器。炮头与螺杆顶端间一般装有孔径6~15 mm的多孔板，不同孔径主要是用于调节出条速度。使用孔径小的多孔板，出条的阻力大，碾压作用亦大。反之碾压作用小。在挤压机的锥形腔，出口炮头装有加热装置，使皂料表面具有一定的温度，这样可以改善压条后皂的外观。

此处影响香皂挤压程度的不利因素很多，其中包括与出条机有关的工况和操作。例如螺杆与圆筒之间的间隙由于长期磨损会变大，挤压程度可能会由于香皂被返送至进料斗而严重降低。其他还有使用不正确的螺杆速度和冷却水的温度，多孔压力板后的筛孔堵塞等。出条速率受皂基组成影响极大，特别是油脂混合物组成、水含量、电解质含量（尤其是氯化钠）、添加剂品种和用量。某些香精对香皂塑性影响极大，要生产优质香皂必须考虑所有这些因素。

现代化的挤压机是完全自动化的，而且是可以遥控的，产量每小时可达1000~6000 kg。挤压机和其余成型设备一致，所有部件应采用不锈钢或合金钢制成，以防止重金属混入成品皂中。螺旋蜗杆

应由较软的硅-铝合金制成，具有一定的韧性，以免万一遇到坚硬的物体也不至于损坏。

近期外观新颖、形态多样的香皂品种也在不断上市，加速了产品的升级换代。国际市场上香皂品种已琳琅满目，主要有利用压条机真空室固态添加剂分配器，生产的可视添加物的功能香皂，还有采用压条机筒体固体-液体（捏合）法、多孔板液体注入法，生产的彩纹及大理石花纹的香皂等<sup>[3]</sup>。

### 1.4 切块

切块，从螺旋挤压机出来的连续、均质、塑性的皂条被送进简单切块机切成一定尺寸供打印用的皂块。固定和手动调链机械多刃的切割机被由电子/气动和完全电子化的切块机替代。由于电子技术的不断推进，切块机操作速度和精度也在不断提高。

### 1.5 打印

打印实际上是香皂后加工的最后阶段。经切块的出条皂坯，可先经表面冷却，也可不冷却，用两块印模压成成品皂，香皂打印机的种类很多，从简单手工操作或半自动操作的到全自动的连续高速打印机，其产量300~400块/分钟，香皂重量20~400克。所用打印机的类型是根据其产量和所需印模的种类选择，在一定程度上还取决于最终产品质量。

### 1.6 包装

包装：市场上的香皂采用纸盒包装、枕式包

装、透明包装材料、捆绑包装。专业化妆品，礼品，新奇的香皂是打褶包装，拉伸膜裹包，双层片膜包装。电商包装包裹，高价位的香皂也用特殊纸盒包装。包装新材料新工艺不断涌现。香皂包装设备，纸盒包装机，枕式包装机、香皂进料（传输）系统，以及现有的新颖香皂包装系统达到每分钟600块的包装速度。自动化智能化的包装机及包装形式在不断增长。

最后则是装箱完成。

## 2 结语

针对香皂的原料配比、各种油脂的差别和制皂的后加工技术进行了阐述。在未来的发展趋势中，复合型的油脂配方，更多不同功能添加剂的加入都会逐渐提高香皂加工的技术要求。随着科技发展，香皂行业面临多种洗涤用品的挑战——香皂的改性改质，产品趋向功能性和专用化以及商品形态多样化。唯有发展和创新才能满足人们对香皂产品的要求。

### 参考文献

- [1] 刘伟毅.中性皂的性能与配方机理[J].中国洗涤用品工业, 2017(4):43.
- [2] L.Spitz, Inc. Bar Soap[M]. USA:AOCS Press, 2008:1.
- [3] L.Spitz, Inc. Manufacture of Multicolored and Multicomponent Soaps[M]. USA: AOCS Press, 2008:6.

## Soap Post Processing Technology

Liu Weiye, Li Qiaoming

(Shanghai Soap Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 200090)

**Abstract:** The paper briefly reviewed the development history and characteristics of soap, illuminated post-processing technology on soap, soap processing technology and control, forming technology and equipment, and proposed the innovation and development direction of soap production.

**Keywords:** soap; fat; post-processing technology; process; equipment





## 常见氨基酸表面活性剂与十二烷基硫酸钠复配体系的刺激性评价

何陵玲 龚秋君 张毅

(广东嘉丹婷日用品有限公司, 广东肇庆, 526238)

**摘 要:** 将氨基酸表面活性剂(AAS)及3种常用表面活性剂分别与十二烷基硫酸钠按15%总活性物含量进行两两复配, 并通过红细胞溶血实验(RBC)对复配体系进行刺激性评价。结果表明, 复配体系的刺激性与原料的纯度及表面活性剂的类型有关。在单表面活性剂体系中, 椰油酰谷氨酸二钠(UCS)刺激性最小, 月桂酰两性乙酸钠(ML)比椰油酰胺丙酸钠(ACS)和椰油酰甘氨酸钠(YCS)更温和。但在两两复配体系中, 月桂酰肌氨酸钠(S-12)对十二烷基硫酸钠的降刺激效果优于UCS, 而且ML对十二烷基硫酸钠的降刺激效果明显弱于AAS。

**关键词:** 氨基酸表面活性剂; 十二烷基硫酸钠; 红细胞溶血实验

**中图分类号:** TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-94-06

表面活性剂是由亲水基团和亲油基团两种不同的极性组成的化合物, 其应用范围非常广, 几乎渗透所有的技术经济部门, 如化妆品、洗涤、材料等行业。2011年调查的102批化妆品产品中, 洗发水的表面活性剂十二烷基硫酸酯钠的使用频率最高,

达48.1%<sup>[1]</sup>。表面活性剂与皮肤中角蛋白作用导致角质层肿胀, 产生刺激; 有文献研究不同表面活性剂产生的蛋白膨胀相对指数, 其中十二烷基硫酸钠指数最大; 在对皮肤中有益胆甾醇的清除能力中, 十二烷基硫酸钠仅位于烷基糖苷之后<sup>[2]</sup>。十二烷基

硫酸钠成本低，配伍性好，但刺激性比较大。

氨基酸表面活性剂（AAS）是一类亲油基团与一种或多种氨基酸亲水基团组成的表面活性剂，可降解，刺激性低，对人体和环境友好，在人体内能被酶分解成脂肪酸和氨基酸这些体内含有的物质<sup>[3-4]</sup>，另外在多个研究中均发现AAS尤其是酰基氨基酸表面活性剂对多种微生物有抑制功效<sup>[5-6]</sup>。性能方面，AAS具有良好的发泡稳泡、乳化、耐硬水、润湿等特点，但其成本较高。因此在实际应用上复配体系具有重要的研究价值，一方面可以协同增效，提高体系各种性能，另一方面可以减少刺激，降低成本<sup>[7]</sup>。张邦全等<sup>[8]</sup>将椰油酰基牛磺酸钠与十二烷基硫酸钠进行对比，发现椰油酰基甲基牛磺酸钠的更为温和安全，而十二烷基硫酸钠起泡性增稠性更好，因此提出可将两者复配取长补短。谢林等<sup>[9]</sup>以椰油酰胺丙酸钠及椰油酰胺丙基甜菜碱作为主表活，并与其他表面活性剂、增稠剂进行复配制得了清洁力优、泡沫细腻稳定、无紧绷感的弱酸性温和洁面乳。王宽等<sup>[10]</sup>将月桂酰肌氨酸钠与椰油酰胺丙基甜菜碱及烷基糖苷（APG）进行复配，当椰油酰胺丙基甜菜碱的用量大于等于月桂酰肌氨酸钠时，体系黏度超过3000 MPa·s。

DaNan等<sup>[11]</sup>通过急性口服毒性实验表明椰油酰基甘氨酸钠与椰油酰基甘氨酸钾均无毒；急性皮肤毒性和急性眼睛刺激测试显示，两者是无急性刺激的、温和的表面活性剂，初级生物降解达99%以上。王石等<sup>[12]</sup>以月桂酰肌氨酸钠、月桂酰胺丙基甜菜碱及丁二醇月桂酸酯三元复配体系制备透明洗发香波，5%的洗发香波水溶液进行斑贴24 h实验，未出现水肿红斑等刺激性反应。

目前，对AAS的泡沫及增稠方面的研究较多，但对AAS复配十二烷基硫酸钠的刺激性基本没有研究。因此笔者主要对4种AAS（月桂酰肌氨酸钠、

椰油酰谷氨酸二钠、椰油酰甘氨酸钠和椰油酰胺丙酸钠）与十二烷基硫酸钠复配所得的体系进行刺激性研究，并对比其他常用表面活性剂与十二烷基硫酸钠复配体系，为更好地适应市场开发新表面活性剂复配方案提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

月桂酰肌氨酸钠（S-12），椰油酰谷氨酸二钠（UCS），椰油酰甘氨酸钠（YCS），椰油酰胺丙酸钠（ACS），活性物含量均为30%，化妆品级别，采购于中狮；柠檬酸，采购于英轩；十二烷基硫酸钠（K12），化妆品级别，活性物含量≥92%，采购于BASF；月桂基葡糖苷（APG），月桂酰两性乙酸钠（ML），活性物均为含量30%，采购于BASF；甲基椰油酰基牛磺酸钠（SCMT），活性物含量为35%，采购于德高；98%N-月桂酰肌氨酸，分析纯级别，99.5%十二烷基硫酸钠（SDS），分析纯级别，购买于麦克林；4%兔红细胞，购买于广州鸿泉生物科技有限公司；0天无特定病原体SPF种级鸡蛋，新兴大华农禽蛋有限公司；孵化器，德州市德城区孵化设备制造厂。

雷磁pH计，上海仪电科学仪器股份有限公司；TU-1810DSPC紫外可见分光光度计，北京普析通用仪器有限责任公司；IKA高速数显搅拌机，艾卡（广州）仪器设备有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品配制

控制体系总表面活性剂含量为15%，复配分析纯级别月桂酰肌氨酸钠与十二烷基硫酸钠，控制质量比例分别为0:15、10:5、7.5:7.5、5:10、0:15，分别配制样品200 g，用柠檬酸调节pH到5.2~5.4。

控制体系总表面活性剂含量为15%，复配化妆品级别氨基酸表面活性剂（S-12、ACS、UCS和YCS）与十二烷基硫酸钠，控制质量比例分别为0:15、10:5、7.5:7.5、5:10、0:15，分别配制样品200 g，用柠檬酸调节pH到5.2~5.4。

控制体系总表面活性剂含量为15%，复配其他3种表面活性剂（APG、ML和SCMT）与十二烷基硫酸钠，控制质量比例分别为0:15、10:5、7.5:7.5、5:10、0:15，配制样品200 g，用柠檬酸调节pH为5.2~5.4，均如表1所示。

表1 配方配比表

| 配方编号            | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 水               | To 100         |                |                |                |                |
| AAS/APG/ML/SCMT | 15             | 10             | 7.5            | 5              | 0              |
| 十二烷基硫酸钠         | 0              | 5              | 7.5            | 10             | 15             |
| 柠檬酸             | 适量调pH至5.2~5.4  |                |                |                |                |

### 1.2.2 红细胞溶血实验（RBC）方法

用PBS配制10 mg/mL的样品，后续稀释溶剂依然采用PBS。通过预实验，选择合适的稀释倍数，每个受试样品约设置5~6个浓度梯度，每个浓度设置三个平行组，并以PBS溶液作为阴性对照，0.1 mg/mL SDS作阳性对照进行溶血测定。于离心管中加入2 mL待测液和2 mL 1%兔红细胞（用PBS进行稀释），轻轻混匀。37℃孵育30 min后，2000 r/min离心10 min，测定上清液在540 nm，560 nm及575 nm处的吸光度值。按下列公式计算溶血率（%）、血红蛋白变性指数（DI,%）及L/D值。

$$\text{溶血率} = \frac{\text{受试物组}A_{560} - \text{阴性对照组}A_{560}}{\text{阳性对照组}A_{560} - \text{阴性对照组}A_{560}} \times 100\%$$

$$\text{血红细胞变性参数DI} = 100\% \times (R_1 - R_2) / (R_1 - R_3)$$

$$L/D = LD_{50} / DI$$

其中 $R_1$ 为空白对照蒸馏水的离心上清液 $A_{575}/A_{540}$ 值； $R_2$ 为样品组离心上清液 $A_{575}/A_{540}$ 值； $R_3$ 为阳性对照离心上清液 $A_{575}/A_{540}$ 值。 $LD_{50}$ 为50%红细胞发生溶血时的样品浓度。

根据L/D值进行刺激性分级，如下表。

表2 RBC结果评价

| L/D值                | 刺激等级        |
|---------------------|-------------|
| $L/D \geq 100$      | 无刺激性（I级）    |
| $10 \leq L/D < 100$ | 微弱刺激性（II级）  |
| $1 \leq L/D < 10$   | 轻度刺激性（III级） |
| $0.1 \leq L/D < 1$  | 中度刺激性（IV级）  |
| $L/D < 0.1$         | 严重刺激性（V级）   |

## 2 实验结果及分析

### 2.1 分析纯级别与化妆品级别复配刺激性比较

图1为在控制总活性物含量为15%的情况下，对比分析纯级别及化妆品级别的月桂酰肌氨酸钠与十二烷基硫酸钠复配体系的刺激性，L/D值越大，表示其样品越温和。由图可知，当体系为15%的月

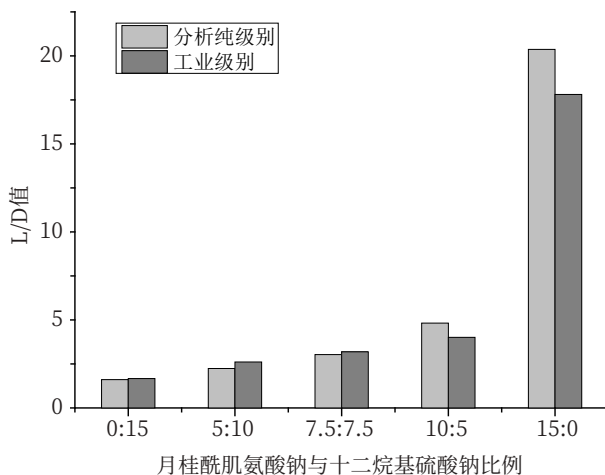


图1 分析纯级别与化妆品级别配方的RBC评价



桂酰肌氨酸钠时, 分析纯级别的L/D值为20.37, 化妆品级别L/D值为17.81, 均属于微弱刺激性; 体系中有15%十二烷基硫酸钠, 分析纯级别的L/D值为1.61, 化妆品级别的L/D值为1.67, 属于轻度刺激性。随着月桂酰肌氨酸钠含量的增大, 体系越温和, 但分析纯与化妆品级别刺激性相差逐渐增大。

在十二烷基硫酸钠含量较多时, 不同级别体系的刺激性较为接近, 这可能是因为化妆品级别十二烷基硫酸钠纯度较高, 杂质较少; 当月桂酰肌氨酸钠含量较多时, 不同级别体系的刺激性相差变大, 这可能是化妆品级别的月桂酰肌氨酸钠活性物含量为30%, 纯度不高, 添加的其他物质或杂质较多, 对刺激性的影响较大。

## 2.2 化妆品级别AAS与十二烷基硫酸钠复配刺激性测定

图2为在控制总活性物含量为15%的情况下, 对比4种氨基酸表面活性剂含量的安全性。随着AAS比例的增大, 体系越温和。其体系的刺激性与AAS类型有关, 氨基酸表面活性剂越温和, 与十二烷基硫酸钠复配的体系越温和。

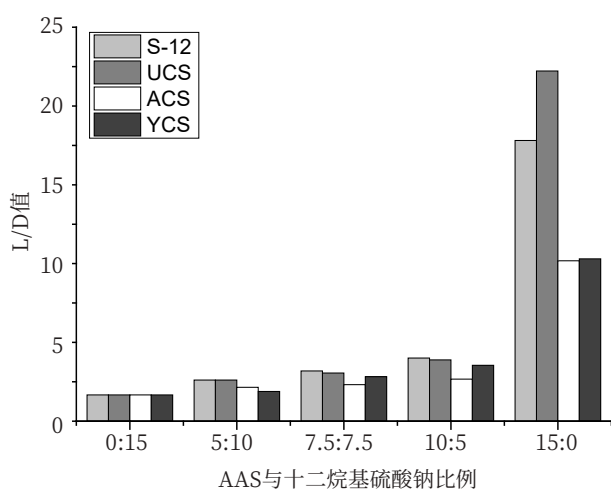


图2 半氨基酸表面活性剂体系RBC评价

由纯AAS体系的L/D值可知, 4种AAS刺激性从大到小为: ACS>YCS>S-12>UCS。15%AAS的L/D值分别为10.18, 10.3, 20.37和22.22, 均属于微弱刺激性。刘彩云等<sup>[13]</sup>用鸡胚绒毛尿囊膜实验法(HET-CAM)测定AAS及常见表面活性剂的刺激性, ACS、S-12和YCS表现的刺激性基本一致, 本次实验中S-12比ACS和YCS更温和, 结果可能与测定方法及原理不同有关, HET-CAM通过血管化透明的绒毛尿囊膜出现出血、充血和蛋白变性等现象进行测定, RBC通过细胞溶解和蛋白变性为检测指标模拟Draiz实验<sup>[14]</sup>, 但这两种方法中3种AAS均表现出轻/微弱刺激性。

4种AAS与十二烷基硫酸钠复配均能提高其温和性, 但图中可看出4种AAS中, ACS的降刺激效果最差, S-12的降刺激效果最好, 因此研发配方时可考虑将S-12与十二烷基硫酸钠进行复配达到降刺激效果。

## 2.3 其他常用表面活性剂体系与十二烷基硫酸钠复配刺激性测定

图3为总表面活性剂含量为15%, 表面活性剂(APG、ML和SCMT)与十二烷基硫酸钠复配体系在RBC实验中表现的刺激性。由图可知, 这3种表面活性剂的刺激性大小由大到小为APG>SCMT>ML。从单个表面活性剂上看, 15%APG, SCMT和ML的L/D值为依次是3.18、3.67和11.86, APG和SCMT属于轻度刺激性, ML属于微弱刺激性, ML比ACS和YCS更温和点。

在与十二烷基硫酸钠复配的体系中, 这3种复配体系与AAS和十二烷基硫酸钠复配的趋势基本一致, 随着十二烷基硫酸钠含量的减少, 体系表现的越来越温和。只有当ML与十二烷基硫酸钠复配时且比例为5:10和7.5:7.5时, 体系刺激性微变大。这

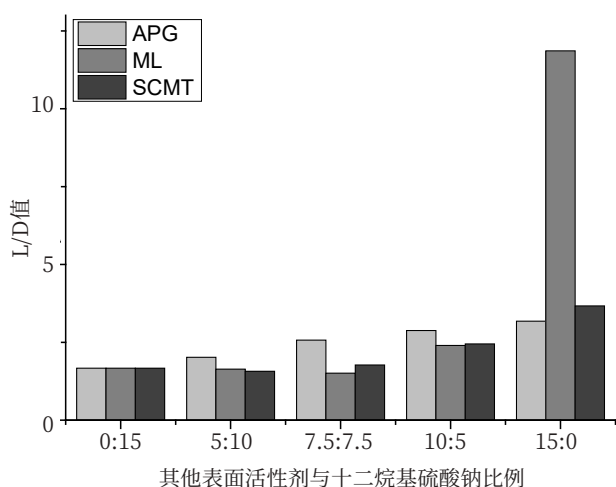


图3 其他表面活性剂体系RBC评价

3种表面活性剂与十二烷基硫酸钠复配时，降刺激效果从大到小依次为APG、SCMT和ML，说明可能单个表面活性剂的刺激性不一定在与其他表面活性剂复配的降刺激效果完全一致。但这3种表面活性剂的降刺激效果不如所测定的4种AAS。通过ML

与4种AAS与十二烷基硫酸钠复配的结果可知，虽然ML比ACS和YCS更温和，但降刺激效果并没有这4种AAS好，因此建议配方研发时，可以优先考虑AAS与十二烷基硫酸钠复配。

### 3 结论

通过RBC实验评价不同氨基酸表面活性剂与十二烷基硫酸钠复配的刺激性，发现控制总表面活性剂含量为15%，随着氨基酸表面活性剂含量的增大越温和；同时对比了分析纯级别和化妆品级别的十二烷基硫酸钠和月桂酰肌氨酸钠的刺激性差异，月桂酰肌氨酸钠的分析纯级别比化妆品级别温和，可见原料纯度对体系的刺激性有一定影响。单一表面活性剂体系温和性由大到小依次是UCS>S-12>ML>YCS>ACS>SCMT>APG，值得注意的是，虽然S-12温和性差于UCS，但是其对十二烷基硫酸



钠的降刺激效果优于UCS；同时，ML温和程度高于ACS和YCS，但是其对十二烷基硫酸钠的降刺激效果差于AAS。在含有十二烷基硫酸钠的配方体系中，对比本实验涉及的几种表面活性剂，可优先选择S-12与之进行复配，具有一定的降刺激效果。

### 参考文献

- [1] 周泽琳, 冯俊, 李勤. 化妆品原料使用频率情况调查[J]. 香料香精化妆品, 2011(6): 29-32.
- [2] 宋银银, 鹿桂乾, 张利萍. 婴儿皮肤用清洗剂的现状研究[J]. 日用化学科学, 2020, 43(5): 44-51.
- [3] 肖进新. 氨基酸表面活性剂的合成、性质及工业应用(待续)[J]. 日用化学科学, 2018, 41(9): 9-16.
- [4] 杨璐. N-酰基氨基酸型表面活性剂合成及应用研究进展[J]. 化工技术与开发, 2007, 36(10): 24-27.
- [5] 曲荣君, 刘庆俭, 孙言志, 等. 氨基酸类表面活性剂的抗菌活性研究[J]. 日用化学工业, 1996(5): 15-16.
- [6] 石莹莹. N-酰基氨基酸表面活性剂的性能及应用研究进展[J]. 河南化工, 2016, 33(2): 16-18.
- [7] Wang G Y, Wang Y Y, Wang X H. Aggregation behaviors of mixed systems for imidazole based ionic liquid surfactant and Triton X-100[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 232: 55-61.
- [8] 张邦全, 王绍政, 陈欣. 椰油酰基甲基牛磺酸钠的泡沫特性应用探讨[J]. 口腔护理用品工业, 2011, 21(02): 17-18.
- [9] 谢琳, 张羽, 曹国庆, 等. 温和氨基酸类表面活性剂泡沫洁面乳的制备[J]. 广州化学, 2018, 43(6): 41-45.
- [10] 王宽, 孙吉龙, 李泽勇. 月桂酰肌氨酸钠自增稠体系的研究[J]. 日用化学工业, 2018, 48(12): 680-683.
- [11] DaNan Y, Lee S M, Jo S H, et al. 环境友好型氨基酸表面活性剂的制备及与洗涤相关界面性能的评价[J]. 中国洗涤用品工业, 2019, (5): 43-53.
- [12] 王石, 方兆华, 冯小玲, 等. 氨基酸表面活性剂三元复配体系的应用研究[J]. 日用化学科学, 2019, 42(2): 17-21.
- [13] 刘彩云, 吴培诚, 梁高卫, 等. 鸡胚绒毛尿囊膜试验评估氨基酸表面活性剂与常规表面活性剂的眼刺激性[J]. 日用化学科学, 2015, 38(12): 39-41.
- [14] 杨彦. 表面活性剂在个人清洁产品中的刺激性研究[J]. 广东化工, 2015, 42(6): 116-117.

## Review on the Irritation Property of Common Amino Acid Surfactants and Sodium Dodecyl Sulfate Complex System

He Lingling, Gong Qitjun, Zhang Yi

(Guangdong Jiadanting Commodity Co., Ltd., Zhaoqing 526238, Guangdong)

**Abstract:** Maintaining the total active surfactant content to be 15%, we combined amino acid surfactants and other 3 common surfactants with sodium dodecyl sulfate respectively. The irritation of the complex system was judged by red blood cell haemolysis test (RBC). The results showed that the irritation of the complex system was related to the purity of the raw materials and the type of surfactant. In single surfactant system, disodium cocoyl glutamate(UCS)'s irritation value was the smallest, and sodium lauroamphoacetate (ML) is more gentle than sodium cocoyl alaninate(ACS) and sodium cocoyl glycinate(YCS). However, the ability of decreasing irritation of sodium lauroyl sarcosinate(S-12) on sodium dodecyl sulfate was superior to UCS, and the ability of decreasing irritation of ML on sodium dodecyl sulfate was significantly weaker than AAS.

**Keywords:** amino acid surfactant; sodium dodecyl sulfate; red blood cell haemolysis test





## 国内洗涤盐的发展现状及前景

吴荣荣 李根容\* 龙 梅 郭 阳

(国家洗涤用品质量监督检验中心 重庆市计量质量检测研究院, 重庆, 401123)

**摘 要:**精制盐与少量清洁表面活性剂、中草药等复配, 可以研制出不同功能的洗涤盐, 是洗涤产品发展的重要方向之一, 同时洗涤盐也是盐业多元化发展的重要方向。文章综述了洗涤盐的发展现状, 重点阐述了餐具洗涤盐、健美盐、盐牙膏的产品特点, 研发现状及应用领域, 以期为洗涤盐行业的进一步开发和应用提供参考。

**关键词:**洗涤剂; 洗涤盐; 绿色健康; 发展现状; 前景

**中图分类号:** TQ649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2701 (2020) 08-100-06

中国原盐消费主要是两碱工业用盐, 食盐消费量受人口及减盐消费意识影响, 多年来未曾有大的变化, 2017年盐业体制改革以来, 食盐批发平均价格不到盐业体制改革之前的40%, 供大于求, 低价

倾销是盐行业真实写照。与欧美发达国家相比, 我国原盐的消费结构在盐化工方面的比例较大, 化工用盐占比73%, 食用盐占16%, 其他占11%, 中国原盐消费结构过于依赖于化工用盐, 原盐消费结构较单一, 产品创新的结构和层次与欧美国家相比, 还有较大差距。盐行业要走出困境, 突破行业发展

\* 为通讯作者。

瓶颈，提升盐产品附加值，只得通过产品和产业不断创新，通过“多用盐”来扩展盐的需求<sup>[1]</sup>。

洗涤盐属于家用洗涤剂类产品，也是盐行业拓展最具前景的方向之一。随着人民生活水平的提高，家用洗涤剂已成为人民生活不可缺少的一部分。家用洗涤剂主要成分是表面活性剂（如十二烷基苯磺酸钠）、助洗剂（如4A沸石，碳酸钠，硅酸盐，水玻璃等）、漂白剂（如过硼酸钠）、辅助剂（包括酶、抗再沉积剂、泡沫稳定与调节剂、荧光增白剂、赋香剂等）<sup>[2]</sup>。目前市场在售的洗涤剂中的去污能力主要依赖表面活性剂，一般是采用低成本石油基的表面活性物质，研究表明，这些表面活性剂可以渗入人体，沾在皮肤上的洗涤剂中大约有0.5%会渗入血液，皮肤上若有伤口则渗透力提高10倍以上。进入人体内的化学洗涤剂毒素可使血液中钙离子浓度下降，血液酸化，人容易疲倦。这些毒素会降低肝脏的排毒功能，使原本该排出体外的毒素淤积在体内，造成人体免疫力下降，肝细胞发生病变，容易诱发癌症<sup>[3]</sup>。近年来，人们对洗涤剂的追求不仅仅满足于其清洁能力，绿色健康的洗涤剂更受到大家的关注<sup>[4-5]</sup>。由中国洗涤用品工业协会倡导的洗涤剂绿色化和浓缩化的发展，得到了行业的积极响应，洗涤剂的绿色化、浓缩化成为当前洗涤行业发展的主要趋势。

洗涤盐的出现满足了人们对绿色健康的家用洗涤剂的渴望。洗涤盐是以精制盐为基础，添加清洗助剂或少量表面活性剂制作而成，利用盐溶液具有的强电解质和高渗透压属性，在去污的同时使细菌脱水死亡，起到杀菌的作用。产品大多采用天然动、植物提取物及合成物的表面活性物质，代替传统的石油基活性剂物质，结合添加其他安全合规助剂，使产品既能去污，还能抑制大

肠杆菌、沙门氏菌等细菌的产生，达到绿色、安全、洁净、无残留的作用。该产品形态主要为固态（颗粒、粉状、片状），方便携带，制备原料简单，安全性高，能满足消费者对产品的环保性和安全性的要求。目前，市场上已有的洗涤盐产品主要有餐具洗涤盐、健美盐以及盐牙膏等，受到一部分特殊消费群体的青睐。

## 1 餐具洗涤盐

餐具洗涤盐为新兴的餐具洗涤剂产品，近年来盐行业餐具洗涤盐产品的研发、生产如火如荼，产品销售已形成一定市场。其中，果蔬洗涤盐发展最为迅速。果蔬洗涤盐主要用于清除瓜果、蔬菜表面的残留农药、污物等。水果蔬菜是消费者不可缺少的副食品，其在田间生长期和采后因受到多种病虫害的危害，需要使用农药对病虫害进行控制。虽然我国对农药的使用有严格的规定，但实际上在对果蔬产品进行检测时，常常发现农药残留超标的情况，这主要是由于生产者用的农药过多，或者采摘时间离施药时间的间隔过近，在它们表面残留有大量的农药及其代谢物、降解物以及有毒杂质等物质残存，有的甚至侵入了果蔬内部，不易被清水洗掉。人体若长期食用这些被农药污染的瓜果蔬菜，必会造成有害物质在体内积聚，给人体健康带来潜在威胁，重者还会出现食物中毒，危及生命。目前，市面上常见的果蔬清洗剂普遍含有大量的烷基苯磺酸盐、烯基磺酸盐等添加剂，虽然这些碱性有机盐添加剂去污能力强，但存在使用成本高、去除农药效果差、皮肤刺激性强等缺点<sup>[6-8]</sup>。盐水溶液因具有较高的渗透压，不仅可以洗涤去除果蔬表面的农药残留，还可以加速溶出果蔬内部的农药残留，同时去除水果表面的人工蜡，且不破坏果蔬的营养成分<sup>[9]</sup>。

随着社会的发展, 农业上的农药品种也发生了变化, 针对农药种类多、复杂等特性, 通过利用盐与绿色活性成分复配研制出果蔬洗涤盐, 可以达到去除果蔬残留农药的目的<sup>[10-12]</sup>。

过碳酸钠是洗涤剂研制过程中常用的辅助原料, 其具有碳酸钠和过氧化氢的双重性质, 在碱性溶液中因过氧化氢进行原子团反应生成水和氧, 生成的氧具有漂白作用, 从而显示出极强的漂白性。在洗涤剂中加入适量的过碳酸钠可有效提高其去污能力且对人体皮肤无损伤作用, 有关文献也有报道过碳酸钠对蔬果中的有机磷和拟除虫菊酯类农药有明显的降解效果<sup>[13-14]</sup>。可将过碳酸钠加入到食用盐中, 并配以其他助剂制成果蔬洗涤盐, 经过实验检测, 表明该产品可有效去除果蔬中的残留农药, 其去除农残效果好于市售洗洁精, 过碳酸钠在水溶液中最终分解为碳酸钠、水、氧气, 安全无毒, 不会对人体造成伤害和环境污染<sup>[15]</sup>。烷基糖苷是由糖的半缩醛羟基同醇羟基在酸性催化剂作用下脱水而生成的化合物, 其配伍性能好, 耐强碱和电解质, 有良好的增稠能力, 与皮肤相溶性好, 而且无毒、无刺激、易生物降解, 是新一代温和、绿色、环保型非离子型表面活性剂。以食盐为主要原料, 通过与烷基糖苷的复配, 附加少量其他表面活性剂, 制备出的绿色果蔬洗涤盐洗涤效果显著, 对农药的去除效果优, 部分被农药污染的果蔬用果蔬洗涤盐清洗后农药残留量远低于国家最高残留限量<sup>[16]</sup>。近年来, 有人研发出一种泡腾片果蔬洗涤盐产品, 其以氯化钠为主要原料, 添加少量的绿色、植物型表面活性剂以及有抗菌作用的精油, 产品对残留农药氯氰菊酯的去除率达到89%, 而且对致病菌有很强的抑菌作用, 具有高效去除农残、抑菌、安全和使用方便等特点, 与同类的液体果蔬洗涤剂相比, 更加

符合绿色、环保、安全、便捷的市场需求, 具有广阔的市场前景<sup>[17]</sup>。

## 2 健美盐

现代人对生活用品的需求层次越来越高, 由以前的一般化转为优质和高档化。人们在挑选日用品时, 也十分看重日用品的组成成分。像穿衣服讲究自然、随意一样, 日用品则讲究成分的天然含量。健美盐顺理成章地成为肌肤保养的佳品, 因为它天然的成份、清淡的香气、迷人的色彩, 超凡的功效, 成为很多爱美人士的护肤新宠。健美盐包括沐浴盐、足浴盐和洗发盐, 在经济发达国家, 健美盐作为生活的享受品, 已被充分开发, 市场相当成熟, 竞争也十分激烈。其中美国、日本、荷兰、德国等国家开发研制比较早, 拥有一批名牌产品。在我国华东地区和沿海省份上世纪80年代开始开发洗盐产品, 目前已有一定市场占有率<sup>[18-20]</sup>。健美盐不仅有较高的经济效益, 且有较好的社会效益, 其开发前景广阔。

### 2.1 沐浴盐

盐性质稳定, 溶液呈中性, 具有消毒、消炎、止痒、防腐等功效, 对皮肤作用温和, 易加色加香。沐浴盐利用此特性, 以盐为主要成分, 适当添加皮肤保护及营养成分和保湿剂复配而成, 它可以改善皮肤肤质, 不仅能消炎抗菌, 还可以促进血液循环, 清除皮肤中的死亡细胞和角质层, 延缓皮肤衰老, 使之细腻光滑。浴盐经磨擦后, 由于盐的渗透作用, 可深入皮肤, 带出水分及微细物质, 起到减肥的效果。2004年, 李云等以侏罗纪地层的古代原盐为基料, 配以天然保湿因子、洁肤因子、发泡因子以及化妆品用色素、天然花香果香和矿物质等研制的沐浴盐, 保湿洁肤效果甚佳, 且色彩、香味



丰富多样，受到很多海内外消费者的喜爱<sup>[21]</sup>。吴晓燕等人经过多次实验，以3种类型的4种表面活性剂经过复配并与原盐配伍，加入一定配比的珠光剂、增稠剂、保湿剂、精油、调理剂、防腐剂等改善产品的性能，研制出的一种新型沐浴盐乳，以深层洁肤，改善皮肤的免疫力和抵抗力，重整肌肤微循环，调整皮肤敏感状况，滋润、舒缓皮肤。用后令肌肤紧实，柔滑，满足了消费者的切身需求，受到大量消费者的追捧<sup>[22]</sup>。在沐浴盐中加入中草药，可以治疗暗疮等皮肤病，更加丰富了沐浴盐的功能<sup>[23]</sup>。

## 2.2 足浴盐

经调查，许多人有晚上泡脚的习惯，而且很多人足部都有疾患，如脚气、脚臭等，在人们的保健意识不断增强的今天，用足浴盐泡脚达到预防足病，健脚强身作用的快捷方式应该会被越来越多的人所接受。以盐为主要成份和载体，复配其他常用足部皮肤治疗、保健的化学药剂，以增强产品的消毒、止痒、除脚臭等功效。产品用于足浴后，能使足部皮肤洁净、舒爽，还能止痒、杀菌抑菌、除脚臭、脚气、去湿气、软化脚皮等<sup>[24]</sup>。足浴盐主要有两大配方，一类是保暖型的，选用艾叶、干姜、辣椒等中草药提取物，此类中草药具有治疗皮肤瘙痒、杀菌活血、通经活血、祛风散寒等作用；另一类是清凉型的，选用薄荷、甘草、石榴皮等中草药提取物，这类中草药具有清热燥湿、解毒疗疮、杀虫止痒、收缩汗腺等功效，其提取物具有活血、除臭的作用，并可以抗皮肤老化与粗糙。两种配方配以精制盐、少量清洁表面活性剂和香精。中草药的加入不是直接和载体盐在热水中浸泡，而是采用提取物按一定比例和盐复配后使用，这样通过药液浸泡扩张肌肤毛孔，使药液渗入机体内，有效成分直接在体内发挥治疗作用，使疾病得以治疗<sup>[25]</sup>。原盐中加入冬

虫夏草、人参、佛肚花等中药，可有效缓解疲劳，促进睡眠，是很多上班族的首选足浴盐<sup>[26]</sup>。

## 2.3 洗发盐

据统计，80%以上的成年人都存在脱发、头皮屑、头油的困扰，针对这一消费需求，当前市面上很多防止脱发、头皮屑、头油的产品层出不穷。中医认为，发为血之余，脱发的根由在于人体肝肾不足、气血两亏。用盐水洗头，可清洁头发，清除头屑，能固住发根，减少脱发，盐有深层清洁、杀菌排毒、舒经活血、收敛皮脂腺的作用。以精海盐为主料，配伍白鲜皮浆、薄荷浆液、红景天、何首乌等不同中草药，研制出的洗发盐可有效除头痒、去屑、防脱发<sup>[27-29]</sup>，同时还能帮助修复滋养头皮，改善发质，活化发根，提升毛囊的再生力，促进头发生长<sup>[30]</sup>。

## 3 盐牙膏

自古以来，人们就有用盐粉护理牙齿的习惯，西周《礼记》里曾记载“鸡初鸣，咸盥漱”就提到了用咸水漱口。在《红楼梦》中，也记载贾宝玉每天清晨有用盐粉擦牙的习惯。用盐刷牙除了能够杀菌消毒以外，还可以治疗牙龈出血，消炎止疼，解毒凉血，同时还可以稳固牙齿<sup>[31]</sup>。现代人改进了古代用盐直接漱口的方式，将盐加入到刷牙用的牙膏中，发挥盐和原牙膏其他成分的多重作用。《中国药典》记载：青盐性咸沉降，具有清热凉血作用，用于牙龈肿痛出血，为“清火降火之物”。青盐，是从盐湖中直接采出的盐和以盐湖卤水为原料在盐田中晒制而成的盐，可作食用盐、食物防腐剂，其性味寒、咸、无毒，可治泻热、凉血、赤舌出血、牙痛等，用青盐为原料制备的牙膏，可预防牙龈上火<sup>[32]</sup>。竹盐也是当前盐牙膏经常用到的盐种。竹盐

是将日晒盐装入青竹中，两端以天然黄土封口，以松树为燃料，经1000~1500℃高温煅烧后提炼出来的物质。高温煅烧后，竹盐中会混有竹炭，竹炭是具有很强的吸附作用的，可以吸附牙齿上及牙缝中的牙渍，比如烟渍、茶渍等等，同时还可以保持口气的清新。相较于普通的盐，其营养成分更加丰富，竹盐中含有非常丰富的微量元素，比普通食盐含量要多，杀菌消毒效果更好，而且还可以防止牙菌斑的产生，避免牙齿问题的产生。现代人对口腔保健的要求越来越高，盐牙膏因其特殊的功效而逐渐受到消费者的青睐。

#### 4 结语

洗涤盐在几百年前就流行于日本上层社会，其实，早在20世纪80年代国内就出现了第一支洗涤盐产品。但由于洗涤盐产品受盐业垄断经营的影响，生产企业多为国内传统的制盐企业，与成熟的洗涤产品企业相比，无论资金、品牌、渠道、营销和宣传等方面均处于劣势，因此，近年来洗涤盐发展较缓慢。随着生活质量的不断提高，人们对健康环保、时尚美享、精神愉悦的需求也日益突显。在追求健康时尚和美的同时，挑选和使用日用品就成为日常生活中重要的组成部分，日用品的类型、功能、质量、品牌、成份、是否环保等等都是人们关注的问题<sup>[33]</sup>。洗涤盐作为洗涤产品家族中的一员，首先，其含有纯天然的原料成分。洗涤盐是以海盐或矿盐为主要成分，海盐采用传统日晒制盐工艺制成，纯天然无污染，内含丰富的对人体有益的各种微量元素和矿物质；矿盐多指井矿盐，是以富含各种微量元素的盐卤为主要原料，采用真空制盐设备精炼而成的千米深井矿盐精华。其次，洗涤盐给国内人们带来了一个崭新的、健康的、自然时尚的

消费观和高品质的生活理念，人们想要的已不单单是普通的健康需求，而是一种鲜明的功能特点和超值的感受。而洗涤盐恰恰传承了一种近自然的健康、一种时尚、一种文化、一种生活中不可或缺的元素。再次，洗涤盐提供了相对稳定的利润空间。洗涤盐的主要成分是盐，是制盐企业的主营产品，从经济的角度考虑，其主要原料的成本低于其他洗涤产品生产商，产品在市场上更具竞争力。最后，目前，我国盐业消费结构单一，缺乏市场弹性的产品，洗涤盐的发展将会促进我国盐业多元化发展。综上，秉承绿色健康的洗涤理念<sup>[34]</sup>，洗涤盐将会再次成为洗涤产业的新宠，同时也是盐业多元化发展的着眼点。

#### 参考文献

- [1] 傅强. 盐业多元化经营优先发展方向探讨[J]. 浙江盐业, 2008(2):10-12.
- [2] 朱本宏. 一种果蔬洗涤盐研制[J]. 中国井矿盐, 2015, 46(4):10-14.
- [3] 赵文红, 江城梅. 家用洗涤剂毒性作用及对食品污染的研究现状[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(1):88-90.
- [4] 沈兵兵. 洗涤剂绿色化升级的机遇和挑战[J]. 日用化学品科学, 2016(9):1-3.
- [5] 张少雄, 曾晖, 黄平. 液体织物洗涤剂产品开发方向探讨[J]. 中国洗涤用品工业, 2019(12):93-96.
- [6] 张亚琼, 罗金凤, 王磊. 不同清洗剂对叶类蔬菜五种残留农药的洗涤效果研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(17):110-114.
- [7] 王鹏, 马松艳, 郭丽. 果蔬清洗剂的研发与应用[J]. 绥化学院学报, 2013(2):156-158.
- [8] 杨丽梅, 刘烨, 吴融权. 精盐果蔬洗涤剂产品的研究及应用[J]. 中国井矿盐, 2014, 45(4):5-6.
- [9] 许建岭. 果蔬洗涤盐, 健康新选择[J]. 中国盐业, 2014(9):52-54.
- [10] 宗荣凤, 刘文卫, 梅建新. 蔬果洗涤剂对农药残留去除率的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(4):441-442.
- [11] 张锐, 张玉鑫, 白文. 不同洗涤处理对叶菜中农药残留去除效果比较[J]. 农业科技与装备, 2010(5):30-34.
- [12] 徐俊辉. 果蔬洗涤盐对农药残留洗除率的研究[J]. 盐科学与化工, 2019, 48(2):39-43.
- [13] 吴勇勇, 吴运军, 黄勤安, 等. 过碳酸钠对有机磷农药的降解效果[J]. 安庆师范学院学报, 2001, 7(1):37-39.
- [14] 刁振和, 李国森. 过碳酸钠在洗涤剂配方中的应用[J]. 日用化学工业, 1984(6):23-27.

- [15] 陈磊, 戴克洋. 过碳酸钠在果蔬洗涤盐中的应用[J]. 中国井矿盐, 2011, 42(2):7-8.
- [16] 黄炳海, 杨则恒. 果蔬洗涤盐的研制[J]. 盐业与化工, 2015, 44(12):43-45.
- [17] 杨丽梅, 刘焯. 果蔬洗涤盐泡腾片的开发[J]. 中国井矿盐, 2017, 48(4):4-5.
- [18] 陈刚, 郁正娟, 吴利, 等. 系列健美盐的开发研究[J]. 海湖盐与化工, 2003, 32(1):30-31.
- [19] 王忠彬, 徐寿植. 沐浴盐、洗涤盐的研究开发[J]. 苏盐科技, 2000(3):10-11.
- [20] 尉勤. 漫谈浴盐[J]. 浙江盐业, 1999(3):22-24.
- [21] 李云, 荀春, 王怡. 沐浴盐、足浴盐的研究开发[J]. 云南化工, 2004, 31(2):49-50.
- [22] 吴晓燕, 钟磊. 沐浴盐乳的开发研究[J]. 盐业与化工, 2011, 40(5):23-24.
- [23] 韩存海. 可有效去除面部暗疮的洗浴盐及制备方法: CN 105687049 A[P]. 2016-06-22.
- [24] 赵善林. 足浴盐的开发研究[J]. 苏盐科技, 2005(4):5-7.
- [25] 王怡, 荀春, 杨亚玲. 足浴盐中草药提取物中总黄酮含量测定[J]. 中国井矿盐, 2005, 36(5):40-42.
- [26] 王忠喜. 可消除疲劳的足浴盐及制备方法: CN 105833096 A[P]. 2016-08-10.
- [27] 王牌. 一种除头痒防脱发的洗发盐: CN 105560094 A[P]. 2016-05-10.
- [28] 胡鹏. 富含矿物微量元素的洗发盐及制备方法: CN 105434275 A[P]. 2016-03-30.
- [29] 杨亚玲, 刘谋盛等. 一种含无机盐及重要的去屑止痒洗发乳液及其制备方法: CN 101249058 A[P]. 2008-08-27.
- [30] 胡鹏. 能滋养头皮的洗发盐及制备方法: CN 105496932 A[P]. 2016-04-20.
- [31] 张兰. 浅谈盐牙膏的配方设计[J]. 浙江盐业, 2014(4):28-33.
- [32] 荣先萍. 一种具有预防口腔上火作用的咸味牙膏: CN 103385828 A[P]. 2013-11-13.
- [33] 张兰. 国内沐浴盐产品的市场分析与营销探索[J]. 浙江盐业, 2009(1):28-34.
- [34] 李清泉, 张辉. 液体洗涤剂的绿色浓缩化[J]. 中国洗涤用品工业, 2017(4):79-82.

## Development Status and Prospect of Domestic Washing Salt

Wu Rongrong, Li Genrong\*, Long Mei, Guo Yang

(National Center of Quality Supervision & Inspection on Washing Products (Chongqing), Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401123, China)

**Abstract:** Refined salt combined with a small amount of cleansing surfactants, Chinese herbal medicines, etc., can develop different functions of washing salt, which is one of the most important directions for the development of washing products. At the same time, washing salt is also an important direction for the development of the salt industry. The article summarizes the current status of the development of washing salt, focusing on the product characteristics, research and development status and application areas of tableware washing salt, bodybuilding salt and salt toothpaste, in order to provide a reference for the further development and application of washing salt industry.

**Keywords:** detergent; washing salt; green and healthy; development status; prospect





# 上海索凯实业有限公司 广州宁和化工有限公司

绿色、环保、专业

——日化、工业清洗、商用清洗原料供应商

## ◎ 产品推荐

### SL7 香精增溶剂

SL7 是一款非离子表面活性剂，耐高碱 (NaOH 40 % 以上)、耐强酸 (HCl30% 以上不分解)、无残留，可完全降解。是一款用于极端体系下的低泡润湿剂、增效剂。另外它也是一款香精增溶剂，在增溶香精的同时，增效其他表活，广泛的应用在洗衣液、柔软剂等产品里。

在加入香精的情况下，往往会带来对产品体系粘度的影响，SL7 能够很好的解决这类情况。以下为配制含有和不含 SL7G 1.5% 的不同加香量的浓缩柔软剂的样品，同时放置在 -20℃ 下 24 小时，然后取出恢复至室温下粘度的变化：



### SL4 洗衣片崩解剂

SL4 可以用在洗衣片中，与洗衣片中的无机盐、螯合剂、表面活性剂有机结合，帮助洗衣片在水中快速溶解。同时，它也可以用于快速无残留清洗中，特别是玻璃清洗剂中，清洗过后光亮、无残留。

### MSA 新型低腐蚀有机强酸

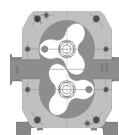
甲基磺酸是一种新型的低腐蚀非氧化性有机强酸，具有无色、无味、无泡，无毒对环境无污染，对水垢、盐类溶解度高、速度快，尤其是对金属不腐蚀，可防止设备的损坏，广泛适用于食品设备清洗、锅炉清洗、环保洁厕剂、金属除锈剂、酸性脱脂等酸性清洗中。

### SKYIN HDN 重垢剥离剂

SKYIN HDN 是一款具有超强渗透力的重垢剥离剂，能快速瓦解剥离各类污垢；酸碱稳定，超高的活性，只需要一点点便能瞬间降低界面张力，可溶于水和溶剂中，对重油垢、顽垢有特效。在洗衣液中，没有难闻的气味，无需添加香精掩盖，是一种很好的增效剂，特别适用于中性油烟净、衣领净、皮具清洗、除胶剂、机油清洗、轮胎去除剂，酸性清洗剂等产品中。

上海索凯实业有限公司 (工业清洗部)  
上海市长宁区中山西路 999 号 909 室  
021-32503668 (转 216) 32503669  
www.skyin.com.cn

广州宁和化工有限公司 (工业清洗部)  
广州市科学城科学大道 112 号 A1-1602  
020-38815699 020-38816919



莱敦泵业

LIGHTEN PUMP

## 高效率，高可靠性

我们将提供超出您期望的服务  
为您提供全方位的无微不至的支持

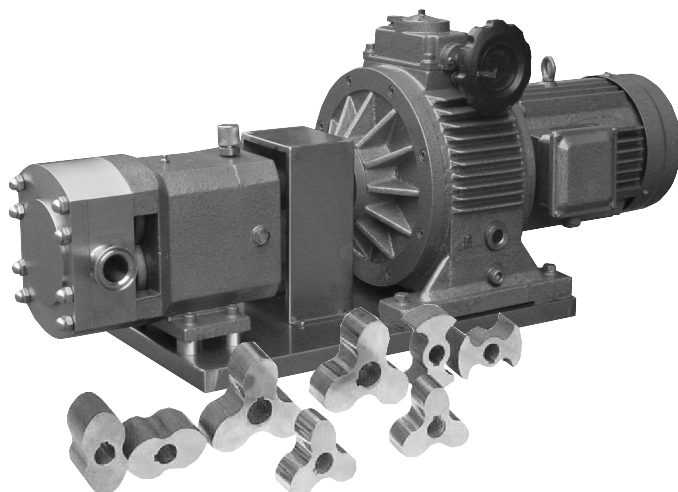
物料输送、混合、均质的解决方案

## 高黏度物料输送泵 — 转子泵

专业制造 值得信赖

转子泵是各种膏状物质和敏感物质输送的优良输送选择。

专业的流体设备的制造商，提供从 30L/h~100000L/h 的全系列的转子泵，我们拥有多年的设计、制造、应用的经验，用户涉及乳品、饮料、果汁、糖果、冷食、化妆品、调味品、化工等各行各业，用户遍及全国。拥有丰富的使用经验和雄厚的技术支持。



### 技术参数：

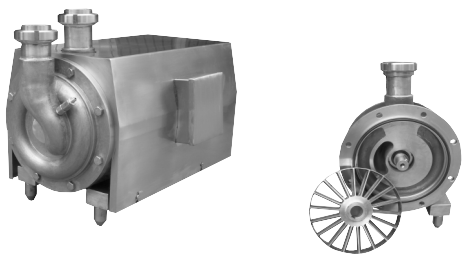
最大输出流量：100,000L/h

最小输出流量：30L/h

最高输送物料粘度：1,000,000CPS

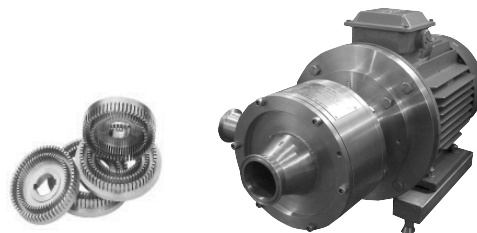
最高输出压力：15Bar

### 超大流量的自吸泵



五大系列的自吸泵，流量从 5000L/H-45000L/H, 最高扬程 40m。是目前国内制作最大的自吸泵之一，所有材料均为 316L。

### 混合、分散、均质、输送一次完成：



高速分散乳化机又称离心式均质机，具有能耗低、输送能力大、在线式、几乎无维护的特点，工作中能够使混合、分散、均质、输送的工序一次完成。在线处理量最高达 40000L/H，处理后的物料的细度可达 2~10um。

欢迎来电，或登陆我们的网站，了解更多详细内容。

工厂地址：上海市祁连山路 1518 号  
联系电话：021-54976700, 54979909  
传真：021-54979909 邮编：200436  
**WWW.LIGHTEN-PUMP.COM**  
**E-mail:lobepump@126.com**

更专业 更可靠

**上海莱敦机械设备有限公司**

SHANGHAI LIGHTEN MACHINERY EQUIPMENT CO., LTD.





湖南丽臣奥威实业有限公司  
Hunan Resun-Auway Industrial Co.,Ltd.

## 国内专业的 表面活性剂生产厂家

- 1985 年从意大利引进磺化产品 AES 生产线。
- 1995 年与英国奥布莱·威尔逊公司合资，率先在国内推出 AES 铵盐系列产品。
- 2000 年成功地开发了复合铵盐系列产品。
- 2003 年底成功地推出月桂基硫酸三乙醇胺盐和  $\alpha$ - 烯基磺酸钠产品。
- 2002 年、2003 年、2004 年和 2007 年相继建成四套设计能力为 3.8 吨/小时的磺化装置。
- 2011 年上海奥威日化有限公司 3.8 万吨磺化装置建成投产，其中年产 1 万吨 K12 系列产品。

### 产品应用

十二烷基硫酸钠是月桂基硫酸钠固体，是以窄馏分脂肪醇为主要原料，通过连续的  $\text{SO}_3$  硫酸化， $\text{NaOH}$  中和而得到产品。

可应用于以下方面：

作为发泡剂应用于牙膏以及液体盥洗产品中，如香波和泡沫浴液。  
作为乳化剂 / 润湿剂，用途很广。

### 公司简介

湖南丽臣奥威实业有限公司是国内从事表面活性剂产品生产的专业厂家。磺化产品及各类表面活性剂生产总能力达到 18 万吨以上。这些表面活性剂产品广泛应用于洗涤剂、个人护理用品和农业化学品领域。



Hunan Resun-Auway Industrial Co.,Ltd.

湖南丽臣奥威实业有限公司

1 LiuyangHe Road, Changsha, Hunan Province, China

中国·湖南·长沙，浏阳河路 1 号

Tel: (86) 0731-82840068/82840069, Fax: (86) 0731-82840065

<http://www.resun-auway.com>

Shanghai Auway Daily Chemicals Co., Ltd.

上海奥威日化有限公司

398, Qiushi Road, Jinshanwei Town, Jinshan District, Shanghai, China

上海金山区金山卫镇秋实路 398 号

Tel: (86) 021-37903988, Fax: (86) 021-37903992





# 中国日用化学工业信息中心 2020 年期刊征订



## 日用化学工业

邮发代号: 2-328 / 月刊  
全年订价: 360元

## 日用化学用品科学

邮发代号: 22-43 / 月刊  
全年订价: 360元



### 订阅方式



1. 请至当地邮局订阅
2. 请与中国日用化学工业信息中心发行部联系订阅(需另付邮挂费)  
联系人: 卫海军 电话/传真: 0351-4085741 电邮: info@ridci.cn

# 琥珀<sup>®</sup>香料

## 健康生活

### 家居芳香文化的引领者



厦门琥珀香料有限公司

Xiamen Amber Fragrances Co., Ltd

地址：福建省厦门市同安工业集中区同安园308号

电话：86-0592-5032591 传真：86-0592-5032210

了解更多琥珀详情请登入：[www.xmhupo.com](http://www.xmhupo.com)



# 专注日化包装全案服务21年

Whole solution service provider of global intelligent daily chemical preparation factory



DGP-Z-13DSL双排直列活塞式灌装机



YG-B系列导流槽压盖机



XG-4E 型全自动旋转式旋盖机



XG-10BG/8BG/4BG 泵盖旋盖机



全自动灌装压导流槽一体机



XG-6B系列全自动非金属旋转式旋盖机



非金属瓶模回转环线包装流水线 配置: JP-1瓶模回转工作台、DGP-24X-SL非金属旋转塑料电脑灌装机、XG-8E全自动旋转式旋盖机、SG-1D全自动上盖机、TM-01自动脱模机

江苏汤姆集团---江苏约翰包装科技有限公司  
Jiangsu TOM Group---Jiangsu John Packaging Technology Co., Ltd.



全国热线电话: 400 100 0228

地址: 常州市金坛区儒林镇园区西路99号

业务电话: 18206113558

网址: www.cn-tom.com

投诉电话: 0519-86480588 13327883888 (董事长)

汤姆集团子公司-江苏汤姆森智能装备有限公司

地址: 常州市金坛区儒林镇园区西路99号

项目总投资3亿元 | 用地100亩 | 建筑面积85558㎡

新投入进口数控机床、加工中心、数控车床、数控钻床、大型激光切割等各类设备6000万元





# 专利文摘

Patent

赵静 整理

## 一种茶油手工皂及其制备方法

申请公布号: CN111363640A

申请公布日: 2020.07.03

申请号: 202010286575X

申请日: 2020.04.13

申请人: 湖南润农生态茶油有限公司

发明人: 田海林; 唐婷; 李忠和; 程伟; 李春兰

本发明涉及茶油皂技术领域, 尤其涉及一种茶油手工皂, 其特征在于, 其所用原料按重量份计包括: 茶油50~60份、椰子油15~20份、棕榈油12~16份、甜杏仁油8~12份、氢氧化钠5~10份、茶枯5~10份和绿茶1~3份, 本发明的茶油手工皂硬度适中, 清洗力强, 泡沫细腻、丰富, 性能温和, 清凉爽肤, 保湿滋润效果理想, 其组分均来自于天然植物的提取物, 不含任何激素, 无副作用, 具有较高的使用安全性, 不仅有较强的洗涤作用, 还有护肤作用, 且其碱性小, 其清香自然的茶香让人使用后可提神、调节情绪。

## 一种清洗剂组合物制备工艺

申请公布号: CN111363637A

申请公布日: 2020.07.03

申请号: 2020103519595

申请日: 2020.04.28

申请人: 上海华翰生物科技股份有限公司

发明人: 刘晓阳

本发明涉及一种清洗剂组合物制备工艺, 所述工艺包括以下步骤。一、表面活性剂混合物的配置将表面活性剂与水按照1: 1的质量比充分混合, 得到表面活性剂混合物。二、清洗剂组合物制备, 在35~45℃的条件下, 将硅酸酯、酸盐加入表面活性剂混合物中, 使得pH值为2~5, 在500~2000 r/min的转速下搅拌12~36 h, 静置12~24 h, 取上层

清液继续加入螯合剂、剩余的水, 调整pH值至7~9, 在500~2000 r/min的转速下搅拌12~36 h, 得到清洗剂组合物。本发明的制备得到的清洗剂组合物具有更好的洗涤效果。

## 一种含Siltouch的护肤型免洗消毒液和制备方法

申请公布号: CN111358714A

申请公布日: 2020.07.03

申请号: 202010305409X

申请日: 2020.04.17

申请人: 广州荣创优品科技有限公司

发明人: 颜丽平; 程忆春

本发明是一种含Siltouch的护肤型免洗消毒液及其制备方法, 所述免洗消毒液按质量百分比, 包括以下组分, 消毒剂0.001%~0.1%, 润肤剂0.1%~3%, Aculyn Siltouch Rheology Modifier 0.5%~5%, 95%酒精50%~75%, 余量是水。本发明通过在乙醇中添加Aculyn Siltouch Rheology Modifier, 并优化了其与润肤剂的重量比, 达到了手感顺滑不黏腻、保护皮肤无刺激的效果。

## 一种牙膏及其制备方法

申请公布号: CN111358725A

申请公布日: 2020.07.03

申请号: 2020103186489

申请日: 2020.04.21

申请人: 斯耐奇(武汉)智能科技有限公司

发明人: 曾上

本发明提供一种牙膏及其制备方法, 涉及清洁用品技术领域。其包括按重量份数计的以下组分: 牙齿保护剂0.1~3份、保湿剂15~65份、清洁剂1~5份、摩擦剂5~15份、甜味剂2~10份、增稠剂0.5~5份、稳定剂0.1~4份、酶制剂0.1~5份和清凉剂0.2~5份。本发明提供的牙膏以保湿剂、清洁剂、摩擦剂和甜味剂为主要原料, 辅以牙齿保护剂、增稠剂、稳定剂、酶制剂和清凉剂, 采用绿色环保的原材料制得, 安全健康。采用上述原料制得的牙膏, 不仅可以对牙齿健康起到呵护作用, 还能够提升和改善牙膏的口感和品质, 使用户的体验感更佳。

### 一种织物洗涤剂及其制备方法和应用

申请公布号: CN111304022A

申请公布日: 2020.06.19

申请号: 2020102938017

申请日: 2020.04.15

申请人: 廊坊佰美生物科技有限公司

发明人: 付东青; 杨冬梅; 付东振

本发明提供一种织物洗涤剂及其制备方法和应用。所述织物洗涤剂包括二氧化硫脲、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、助洗剂和元明粉。所述织物洗涤剂能有效的去除织物上的顽固药渍,还可以有效清除医疗织物上大多数的蛋白类污渍、颗粒性污渍、人体脂肪渍以及非药渍类色素污渍,同时提高洗涤效率,并节约洗涤成本。

### 一种厨房重油污清洁剂及其制备方法

申请公布号: CN111349526A

申请公布日: 2020.06.30

申请号: 2020102939999

申请日: 2020.04.15

申请人: 惠州兆婷化妆品有限公司

发明人: 黄清海; 邹博龙

本发明属于日化领域。一种厨房重油污清洁剂,包括以下按重量百分比计算的组分:椰油酰羟乙磺酸酯钠1%~10%、脂肪醇聚氧乙烯醚9.1%~20%、椰油酰胺丙基甜菜碱1%~5%、防腐剂0.5%~2%、抗氧化剂0.05%~0.2%、增溶剂0.1%~1%、香精0.1%~1%、螯合剂0.05%~0.2%以及余量的水。本发明清洁剂温和、低刺激,绿色环保,渗透性好,去污能力强,可快速高效去除厨房重油污。

### 一种功效牙膏及制备方法

申请公布号: CN111358724A

申请公布日: 2020.07.03

申请号: 2020103100651

申请日: 2020.04.20

申请人: 平措绕吉

发明人: 平措绕吉

本发明涉及一种功效牙膏,牙膏中具有包括竹叶黄酮、雪茶提取物、雪莲花提取物、红景天提取物、灵芝提取物在

内的天然植物活性成分和具有雪花石、食用盐、禹粮石粉、玄晶石粉、蛇含石粉在内的天然矿物活性成分。由于添加了多种天然药用植物/矿物的活性成分,可以预防各种口腔及牙周疾病;且牙膏在不损伤牙釉的条件下使得牙齿更加洁白,对牙齿表面的细菌进行有效清洁,降低细菌及其产物而危及到周围器官的健康;通过实验证明并比较普通的牙膏,本品能很好地预防、治疗龋齿。

### 一种中药强效洗发露

申请公布号: CN111358736A

申请公布日: 2020.07.03

申请号: 2020103305401

申请日: 2020.04.24

申请人: 廖美林

发明人: 廖美林

本发明公开了一种中药强效洗发露,由以下重量组分的成分组成:野生何首乌40~60份、墨旱莲8~16份、桑葚8~16份、人参8~16份、槐花6~10份、西红花6~10份、威灵仙3~5份、川芎1~5份;在加工时,先对野生何首乌加水进行煎煮,在药液中加入高粱酒混合获得药酒;静止保存药酒一定时间后,将其余材料加入药酒中,并重新加水进行煎煮,最终滤去药渣,获得浓缩液,浓缩液兑水稀释,获得最终的洗发水;本发明所提供的洗发露中选用的中药成分,容易被头皮吸收,扩张头皮皮下微血管,提升供血,进而滋养毛囊,保障头发的正常生长,避免脱落与变白;所选用的原材料均为常见材料,成本投入低,同时制作步骤简单,方便大规模推广生产。

### 一种皮肤屏障修护复合物、护肤乳液及其制备方法

申请公布号: CN111317701A

申请公布日: 2020.06.23

申请号: 202010255854X

申请日: 2020.04.02

申请人: 广州一一生物技术有限公司

发明人: 温伟红; 徐洁琼; 容惠; 姚文玉

本发明提供一种皮肤屏障修护复合物、护肤乳液及其制备方法。所述皮肤屏障修护复合物包括:修复皮肤屏障的组合物、积雪草提取物、库拉索芦荟叶提取物、熊果叶提取

物、胀果甘草根提取物和燕麦蛋白提取物；所述修复皮肤屏障的组合物包括：海茴香愈伤组织培养物滤液、四氢甲基嘧啶羧酸和水解红藻提取物。所述皮肤屏障修护复合物不仅具有修护肌肤屏障的功效，还能抵御过量自由基、提高肌肤自身抗氧化能力，抑制黑色素沉着，促进肌肤的新陈代谢。由所述皮肤屏障修护复合物制备得到的护肤乳液美白修护功效明显，能够有效改善皮肤光老化，帮助细胞糖化逆转，促进皮肤胶原蛋白，具有减缓皮肤老化、改善色斑、美白提亮、减少皱纹的功效。

### 一种婴童用多效修护油及其制备方法

申请公布号：CN111265437A

申请公布日：2020.06.12

申请号：2020102801616

申请日：2020.04.10

申请人：中山爱护日用品有限公司

发明人：丘北泳；麦康；黄友艳

本发明涉及多效修护油及其制备方法，属于日用护肤领域。一种婴童用多效修护油及其制备方法，组分（以质量分数计）包括辛酸/癩酸甘油三酯30%~50%，谷维素0.02%~0.2%，植物甾醇低芥酸菜子油甘油酯类0.2%~2%，棕榈酸乙基己酯15%~25%，红没药醇0.02%~0.2%，生育酚乙酸酯0.1%~1%，百花玉屏油5%~15%，益存油5%~15%，环聚二甲基硅氧烷10%~30%。本发明利用基础油（辛酸/癩酸甘油三酯，棕榈酸乙基己酯）在皮肤表面可以形成一层油膜，将有效物溶于基础油中，溶解在油膜的有效物就可以缓慢释放作用于皮肤上，从而既可以长效隔离有害物，又可以长效舒缓修护肌肤。

### 含有金佛手-玫瑰精油微胶囊的抑菌洗手液及其制备方法

申请公布号：CN111281819A

申请公布日：2020.06.16

申请号：2020102534494

申请日：2020.04.02

申请人：上海应用技术大学

发明人：易封萍；吕晨媛；金如月；朴栖西

本发明公开一种含有金佛手玫瑰精油微胶囊的天然抑菌洗手液及制备方法，由清洁剂、乳化剂、保湿剂、黏度控制

剂、抗炎剂、天然抑菌剂、抗氧化剂、螯合剂、pH调节剂、抗静电剂、着色剂和去离子水组成。所述天然抑菌剂为冷榨佛手精油、玫瑰精油两种成分复配后制成的微胶囊。本发明制备方法即先用总量55%的去离子水将清洁剂、抗氧化剂和抗静电剂加热至80℃搅拌溶解，而后冷却至50℃加入乳化剂和保湿剂，冷却至40℃加入螯合剂、抗炎剂和着色剂，自然冷却至25℃加入黏度控制剂、pH调节剂、天然抑菌剂和剩余的去离子水，混匀后静置24h即得抑菌洗手液。该抑菌洗手液具有很好的抑菌效果，且避免合成抗菌剂对皮肤的伤害；并在洗手去污的同时滋润保湿手部皮肤，洗后不紧绷并伴有天然的柠檬和花香气，使用感极佳。

### 一种基于芽孢的重金属清洁皂及其制备方法

申请公布号：CN111334382A

申请公布日：2020.06.26

申请号：2020103074360

申请日：2020.04.17

申请人：江西理工大学

发明人：潘涛；邱鑫；宋秋华；李敏；倪嘉媛；董伟

本发明提供一种基于芽孢的重金属清洁皂，包括如下制备原料及其质量百分含量：植物皂基89%~91%、甘油2.5%~4%、活性炭固定化芽孢干粉1%~3%、水4%~6%。本发明属于日化用品技术领域，本发明提供了一种基于芽孢的重金属清洁皂，可对皮肤表面和纹理中的重金属进行有效清洁，避免或减轻了重金属对矿冶工人健康的危害。

### 一种洗碗机及其控制方法

申请公布号：CN111329421A

申请公布日：2020.06.26

申请号：2020103018977

申请日：2020.04.16

申请人：佛山市顺德区美的洗涤电器制造有限公司

发明人：唐轲；蔡延涛；刘闪闪；余胜民；敖顺；李翔

本申请适用于洗碗机技术领域，提供一种洗碗机及其控制方法。本申请实施例通过在检测到洗涤程序启动操作时，分别获取洗碗机的每个碗篮的重量；然后根据每个碗篮的重量，确定与所有碗篮对应的洗涤时序；进而根据所述洗涤时序，启动对应的洗涤程序对所有碗篮中的餐具进行洗涤，可



以根据碗篮的重量，自动启动对应的洗涤程序对餐具进行洗涤，能够实现预期的洗涤效果且易于操作，还能节省洗涤时间、电能和水资源。

### 一种含过氧化氢银离子的消毒剂及其制备方法

申请公布号：CN111345316A

申请公布日：2020.06.30

申请号：2020103657097

申请日：2020.04.30

申请人：浙江施维康生物医学材料有限公司

发明人：严敬华

本申请属于消毒剂技术领域，具体涉及一种含过氧化氢银离子的消毒剂及其制备方法。其原料包括：还原剂8~12 mL，银盐8~10 mL，含内酰胺基聚合物和/或琥珀酸烷基酯磺酸钠3~5 g，过氧化氢70~90 mL，聚乙二醇与脂肪醇缩合物2~4 g，水补充至1000 mL。本申请所述的消毒剂具有优异的杀菌性能，稳定性好，可用于任何物体表面，包括但不限于人体皮肤、瓷砖、墙壁、地板、合金、浴室、玻璃、桌面、灶台、洗涤池、马桶、衣服、窗帘、被单、床上用品、沙发、冰箱、冰柜、洗衣机、微波炉、拖把、塑料、橡胶等，还可以进行空气消毒，例如室内环境受到悬浮颗粒上沾染的病原，如细菌、病毒等。

### 具有护发功能的纯天然染发剂及其制备方法

申请公布号：CN111346032A

申请公布日：2020.06.30

申请号：2020103829144

申请日：2020.05.08

申请人：刘子涵

发明人：刘子涵

本发明公开了一种具有护发功能的纯天然染发剂及其制备方法，所述染发剂包括以下原料：天然色素5~50份，纳米包裹载体5~30份，何首乌提取物1~10份，皂荚树提取物5~20份，人参提取物1~10份，氨基酸1~10份，维生素C 0.1~10份，天然渗透剂1~10份，天然芳香剂0~3份，天然增稠剂0~10份，天然乳化剂0~10份，水0~50份。本发明的染发剂的染色牢固，耐洗涤能力强，不易掉色，色泽自然；本发明的染发剂纯天然，不含防腐剂和化学添加剂，安全高效，对头皮和人体无不良刺激和副作用。

### 一种免洗手凝胶的制备方法

申请公布号：CN111228201A

申请公布日：2020.06.05

申请号：2020103092852

申请日：2020.04.20

申请人：山东朱氏药业集团有限公司

发明人：王素丹；王腾；朱坤福

本发明提供一种免洗手凝胶的制备方法，包括如下步骤：向主要有效成分溶液内按比例加入增稠剂胶体，成均一稳定的黏稠状胶体，得成品免洗手凝胶；所述免洗手凝胶，按质量百分由以下成分组成：乙醇、苕索氯胺、表面活性剂、增稠剂粉、植物复方抑菌组合物、山茶籽油、中和剂、纯水余量；所述植物复方抑菌组合物由野菊花提取物、蒲公英提取物、艾草提取物、板蓝根提取物、库拉索芦荟提取物、苦参提取物组成。本发明的有益效果在于：配制好的成品凝胶应该均一稳定，有持久稳定的消毒效果，能快速杀灭金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、化脓性球菌等常见的致病菌。茶籽油，富含及其亲肤的油酸成分，特别添加库拉索芦荟，温和清洁，水嫩柔滑。

### 一种生姜温和去屑洗发水及其制备方法

申请公布号：CN111329825A

申请公布日：2020.06.26

申请号：2020102960330

申请日：2020.04.15

申请人：广州聚泽生物科技有限公司

发明人：刘寒；曹景涛

本发明公开了一种生姜温和去屑洗发水，所述生姜温和去屑洗发水由以下原料制成：阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、珠光片、生姜组合物、对羟基苯乙酮、聚乙二醇 7椰油基甘油酯、己二醇、香柠檬果提取物、白桦树皮提取物、柠檬黄、日落黄、去离子水。本发明所述的生姜温和去屑洗发水具有极好的去屑效果，且温和不刺激；本发明所述的生姜组合物能够显著提升生姜温和去屑洗发水的去屑效果，且温和无刺激；本发明所述的生姜组合物中的刺激抑制因子、N 酰基谷氨酸盐与癸基葡萄糖苷能够协同降低生姜提取物的刺激性，且具有协同作用，生姜组合物中的生姜提取物和吡啶酮乙醇胺盐具有协同去屑的效果。

# 洗涤剂用 荧光增白剂 应用方案



new

新型民用 洗衣粉 用液体 荧光增白剂

Heliya® BLF-SL

Heliya® BLF-SL: 能够在所有类型的洗衣粉中使用, 可在洗涤剂生产工艺如喷雾干燥、无塔成型、附聚成型及干混等任何环节加入。

|                                   |   |   |
|-----------------------------------|---|---|
| 化学名称: 二苯乙烯磺酸衍生物                   | 离子性: 阴离子  | 建议用量: 普通洗衣粉 0.04 - 0.20% 浓缩洗衣粉 0.20 - 0.80% |
| 化学稳定性: 在通常的家庭洗涤条件下对酸、碱稳定。         | 物理状态: 本白色至淡黄色水分散浆状                              | 最大吸收波长: 347nm (0.01N 氢氧化钠水溶液中)              |
| 粘度 (25°C) (Brookfield): <800 mPaS | 生态及毒理数据: 属实际无毒物质, 对皮肤及粘膜组织无刺激性, 具体数据参见相关的 MSDS。 |   |

- ✓ 无需事先化料, 可非常方便地直接配入洗衣粉料浆中
- ✓ 液体产品避免操作环境的粉尘污染, 节能降耗更环保
- ✓ 可用泵输送到配料釜, 更适合自动化生产工艺
- ✓ 纳米级别产品在配液中分散性好, 容易得到更高白度
- ✓ 可对洗衣粉粉体及洗涤织物同时增白, 无需复配其它产品
- ✓ 适应 20 - 80°C 低温至高温的洗涤温度
- ✓ 耐硬水离子, 更适应山区及北方地区水质
- ✓ 亲和非离子表面活性剂
- ✓ 适合无磷液洗, 更符合环保洗涤的理念



※ 亦有民用洗衣粉用粉体荧光增白剂 Heliya® BLF, 欢迎垂询!

new

新型民用 洗衣液 用液体 荧光增白剂

Heliya® FBM-EL High Conc.

Heliya® FBM-EL High Conc.: 能够在所有类型的液体洗涤剂中使用, 可以在生产工艺的任何环节配入。

|                                 |   |                       |
|---------------------------------|---|-----------------------|
| 化学名称: 二苯乙烯二磺酸衍生物                | 离子性: 阴离子  | 建议用量: 0.1 - 1.0%      |
| 化学稳定性: 在通常家庭和工业洗涤条件下对酸、碱稳定。     | 物理状态: 琥珀色液体                                     | 最大吸收波长: 348nm (去离子水中) |
| 水中溶解性: 可在室温下与去离子水互溶 (质量分数 <42%) | 生态及毒理数据: 属实际无毒物质, 对皮肤及粘膜组织无刺激性, 具体数据参见相关的 MSDS。 |                       |

- ✓ 可直接冷配, 无需加热, 减少能耗, 避免粉尘污染
- ✓ 低荧光特性, 液洗专用! 成品外观不会产生强烈荧光
- ✓ 液体产品贮存及使用非常稳定, 对织物增白更均匀更明亮
- ✓ 适应 20 - 60°C 低温至中温的洗涤温度
- ✓ 耐硬水离子, 更适应山区及北方地区水质
- ✓ 易溶于非离子表面活性剂
- ✓ 适合无磷液洗, 更符合环保洗涤的理念



定向产品

(合丽亚化工可提供专业的荧光增白剂产品定制服务, 欢迎垂询!)

Heliya® BLF — 新型强效分散型荧光增白剂, 较低用量下即可对洗衣粉的粉体白度及织物白度明显提升, 适合在低温至高温条件下洗涤, 可用于工业洗涤剂

Heliya® CDT / Heliya® CDT-L — 可用于阳离子表面活性剂专用荧光增白剂, 它解决了普通洗涤剂用增白剂遇阳离子杀菌剂会形成絮状物的缺点

Heliya® UVF / Heliya® UVT-L — 织物洗涤剂用全波段紫外线防护剂, 可增强织物对皮肤的防晒保护能力, 保护织物上对紫外线敏感的染料, 减缓其光褪色



合丽亚是专业的纤维素纤维增白技术提供商，致力于 **荧光增白剂领域** 以及 **紫外线吸收剂领域** 相关产品及技术解决方案的研发和创新，同时在纺织印染、洗涤剂、造纸、涂料及个人洗护用品等领域为客户提供更具有竞争力的创新产品及整体解决方案。合丽亚坚持围绕客户需求持续创新，加大研发创新投入，厚积薄发，致力推动全球荧光增白剂及紫外线吸收剂的进步与发展。

## 企业发展时间线

### DEVELOPMENT TIMELINE







Heliya

荧光增白剂

**专业专注 恒以创新**

做增白剂领域的好工匠!



上海合丽亚日化技术有限公司  
Shanghai Heliya H&PC Technology Co.,Ltd.

上海祁连山南路2891弄100号B502室  
www.heliya.com.cn

021-52696509/13501888856  
zyc@heliya.com.cn (技术支持)