

# 生物表面活性剂在日化行业的研究及应用进展

侯彦秋, 潘有礼

(国家知识产权局专利局专利审查协作四川中心, 四川 成都 610213)

**摘要:** 综述了生物表面活性剂在日化行业的研究进展和用于日化行业的生物表面活性剂新产品, 探讨了生物表面活性剂在日化行业的应用优势及限制因素, 指出了应对措施并对其在日化行业的应用前景进行了展望。

**关键词:** 生物表面活性剂; 日化; 研究进展

**中图分类号:** TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7264 (2016) 09-0004-04

**DOI:** 10.13222/j.cnki.dc.2016.09.002

生物表面活性剂是指生物体产生的具有一定表面活性的代谢产物, 主要分为糖脂类、脂肽和脂蛋白类、磷脂和脂肪酸类、聚合表面活性剂类和微粒表面活性剂等5大类。生物表面活性剂与传统石油来源表面活性剂相比具有很多优势, 如生产原料来源广、表面活性高、乳化能力强、起泡性好、环境友好、能被生物完全降解、生物相容性好、不致敏和可消化等<sup>[1]</sup>。因此, 生物表面活性剂使用更加安全且对人体和环境的影响较小。

生物表面活性剂最初主要用于采油及其相关行业<sup>[2]</sup>, 但随着日化行业相关的安全和环保法规日益严格, 消费者对产品安全和环境保护意识逐步增强, 生物表面活性剂在日化产品中的应用进展迅速。

生物表面活性剂根据其化学结构可分为5类: ①糖脂类, 如鼠李糖脂、槐糖脂、甘露糖赤藓糖醇脂和蔗糖脂; ②酰基缩氨酸类, 如脂肽、脂蛋白和脂氨基酸; ③磷脂类, 如大豆磷脂、磷脂酰乙醇胺; ④脂肪酸类, 如甘油酯、脂肪酸、脂肪醇和蜡; ⑤高分子聚合物, 如脂多糖复合物、蛋白质-多糖复合物和脂杂多糖。目前用于日化产品的生物表面活性剂主要是糖脂类、脂肽和磷脂类, 笔者将着重介绍以上生物表面活性剂在日化领域的研究和应用进展。

## 1 研究概况

### 1.1 糖脂

大多数已知的生物表面活性剂属于糖脂类, 糖脂是由糖与1个或多个长链的或羟基化的脂肪酸组成的混合物。

#### 1.1.1 鼠李糖脂

鼠李糖脂是最常见、研究最广的糖脂类生物表面活性剂<sup>[3]</sup>, 它具有优异的表面活性, 对人体皮肤刺激性小, 对角质层渗透力强。

Bafghi等<sup>[4]</sup>将鼠李糖脂(质量分数10%, 铜绿假单胞菌发酵生产)复配体系与市售洗衣粉进行去污对比测试, 结果表明该配方(20 g/L)能去除织物表面87%的蛋白污渍和33%的油性污渍, 洗涤效果与市售洗衣粉接近。研究人员同时进行了该配方的生物降解测试, 结果表明其生物降解性良好。

付尧等<sup>[5]</sup>以无患子皂素水提水解液为底物, 接种铜绿假单胞菌发酵生产鼠李糖脂, 制得的复合产物具有较好的起泡性和泡沫稳定性, 质量稳定且纯度高, 可直接用于制备液体洗涤剂。

金黎等<sup>[6]</sup>研究了鼠李糖脂作为织物清洗剂的清洗效果, 结果表明鼠李糖脂(1 000 mg/L)对油污的清洗效果好,

收稿日期: 2016-06-20

作者简介: 侯彦秋(1989-), 女, 四川人, 硕士。

洗涤能力不易受离子强度的影响,抗硬水能力优于化学合成表面活性剂十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠,具有良好的生物降解性。此外,鼠李糖脂与市售洗衣粉复配后能够有效提升洗衣粉对油类和蛋白类污渍的去除效果(提升率为10%以上)。

赢创工业公司<sup>[7]</sup>公开了一种用于头发和皮肤清洁的组合剂,所述组合剂的表面活性剂体系不含硫酸盐型和聚乙二醇型表面活性剂,含有的生物表面活性剂选自单聚、二聚或多聚鼠李糖脂或槐糖脂,该组合剂可应用于沐浴液、沐浴凝胶、洗发水、护发素、洁肤露或洁面乳。宝洁公司<sup>[8]</sup>公开了一种用于织物、餐具、硬表面和厨房油污的洗涤剂组合剂,其中含有0.1%~80%的表面活性剂包含鼠李糖脂、槐糖脂、脂蛋白、脂肽和磷脂等。

鼠李糖脂虽然具有优异的表面活性,但其产量低,因此研究大都围绕如何提高鼠李糖脂产量。巩志金等<sup>[9]</sup>为了开发一种相对安全的鼠李糖脂生产菌,将带有不同强度组成型合成启动子的鼠李糖基转移酶基因以单、中、高3种拷贝数分别在大肠杆菌ATCC 8739中异源表达,实现了不同产量的鼠李糖脂异源合成,利用筛选获得的工程菌发酵制得鼠李糖脂产量达1.24 g/L;杨明明等<sup>[10]</sup>采用发酵-渗透汽化耦合系统和分批补料式发酵系统培养*Pseudomonas aeruginosa* BC1制备鼠李糖脂,两轮发酵过程分别持续124 h和107 h,鼠李糖脂最终产量为1.3 g/L;Saikia等<sup>[11]</sup>通过调节发酵培养基的碳氮比得到鼠李糖脂最佳产量为0.8 g/L;Zhu等<sup>[12]</sup>通过调节分批补料式发酵培养基pH值及发酵罐搅拌速度使鼠李糖脂产量相较未优化前提高193%。

### 1.1.2 槐糖脂

槐糖脂<sup>[13]</sup>性质温和、毒性低,表面活性与烷基糖苷相当,产量较高,可生物降解且对环境友好,在化妆品和洗涤方面均有应用价值。

Hirata等<sup>[14]</sup>研究表明,槐糖脂优异的低泡性和清洗效果与市售合成表面活性剂相当,适合用于低泡型清洗剂。

联合利华公开的织物去污组合剂专利<sup>[15]</sup>包含糖脂生物表面活性剂,其可选自鼠李糖脂、槐糖脂、海藻糖脂和甘露糖赤藓糖醇脂;联合利华还申请了若干包含糖脂类生物表面活性剂的洗涤产品专利,涉及的专利公开号为EP2596087<sup>[16]</sup>、EP2756063<sup>[17]</sup>、EP2935549<sup>[18]</sup>、CN103025856<sup>[19]</sup>、CN103052703<sup>[20]</sup>和CN104968325<sup>[21]</sup>。

Ing等<sup>[22]</sup>介绍了一种对槐糖脂合成用菌株的改良方法,研究人员对利用*S.bombicola*酵母菌生产槐糖脂的生物合成路径进行了改良,使得槐糖脂分子中所有结构单元都能得以控制和按需裁制,改良后的微生物菌株对槐糖脂的生物合成能力已远超过天然菌株本身的合成能力。

张红蕊等<sup>[23]</sup>对铜离子对拟威克酵母*Y<sub>2A</sub>*槐糖脂产量及组成的影响进行了研究,结果发现Cu<sup>2+</sup>不但能够提高槐糖脂的产量,而且能够改变槐糖脂的组成。当Cu<sup>2+</sup>含量为10 mg/L,槐糖脂的产量达到152.25 g/L。通过TLC、FT-IR、HPLC、LC-MS对槐糖脂的组成进行分析,发现加入Cu<sup>2+</sup>后,内酯型槐糖脂含量降低而酸型槐糖脂含量增加。

### 1.1.3 其他

除了鼠李糖脂和槐糖脂外,蔗糖脂<sup>[24]</sup>可以改善化妆品的水洗性能,而甘露糖赤藓糖醇脂<sup>[25]</sup>对皮肤细胞具有类似神经酰胺的保湿作用。

## 1.2 脂肽

脂肽通常是由氨基或羟基脂肪酸与肽链或肽环构成的一类生物表面活性剂,根据其结构特征分为环状脂肽和线性脂肽。

Mukhejee等<sup>[26]</sup>将环状脂肽生物表面活性剂加入洗衣粉配方,研究表明环状脂肽与洗衣粉原料兼容性好,配方稳定,能显著增强洗衣粉的洗涤能力。邹青青等<sup>[27]</sup>介绍了一种新型生物表面活性剂枯草菌脂肽钠,该表面活性剂目前已经成功量产并应用于化妆品及洗涤剂等领域。戴超等<sup>[28]</sup>对脂肽类生物表面活性剂的乳化性进行了研究,结果表明Surfactin溶液的表张力随盐浓度升高逐渐降低并最终稳定在34 mN/m,在pH值为2~12,浊度法测得Surfactin亲水亲油平衡值为14,为其在化妆品中的应用提供数据参考。

中国科学院等离子体物理研究所的专利<sup>[29]</sup>公开了一种新型脂肽类生物表面活性剂的制备方法及应用,研究人员利用枯草芽孢杆菌株进行微生物液体发酵生产脂肽类生物表面活性剂,对所需的液体培养基进行了优化,将获得的发酵液进行离心处理除去菌体,将上层清液酸化后提取粗提物,粗提物经溶剂抽提后再酸化收集沉淀,真空离心干燥后得到提纯品,再次纯化获得高纯品。酸化粗提物和提纯品可以应用于化妆品和洗涤剂。

## 1.3 磷脂

磷脂<sup>[30]</sup>是生物细胞的重要成分,在细胞代谢和细胞膜渗

透性调节方面起着重要作用。大多数磷脂具有良好的乳化性、抗氧化性及分散性，可作为保湿剂添加在化妆品中，还可以用于提高化妆品的分散性。

人皮肤角质层具有极强的屏障作用，大分子功能性成分难以通透。将功能性成分装进脂质体囊泡中，由于脂质体与生物膜结构相似，功能性成分在脂质体的携带下透过角质层停留在表皮到真皮之间。在化妆品制剂中，一些功能性成分如果只是简单的和其他基质原料混合在一起，由于物质间的相互作用，这些功能性成分部分失活，从而达不到预期效果。如果将这些成分放置于脂质体中，同其他原料分隔开，可大大提高其稳定性<sup>[31]</sup>。

上海应用技术学院<sup>[32]</sup>公开了一种磷脂表面活性剂多重结构脂质体及其制备方法，制备的脂质体对皮肤有良好的保湿性和渗透性。该脂质体既可作为化妆品的配方助剂，又可作为活性物载体，添加该脂质体的化妆品也更安全可靠。

## 2 生物表面活性剂新产品

### 2.1 鼠李糖脂类

Logos Technologies公司<sup>[33]</sup>利用鼠李糖脂生产了NatSurFact系列可生物降解的表面活性剂，不同等级可满足客户需求。该公司每周可生产1 kg的活性物质，原料为天然油脂等，可用于生产化妆品和个人清洁产品。虽然产量不大，但产品价格昂贵。该公司还开通了在线销售平台，客户可根据需求在网上购买。

GlycoSurf公司<sup>[34]</sup>生产的鼠李糖脂，其纯度可达95%以上，主要应用于药妆。GlycoSurf和Logos Technologies区别在于，前者使用化学合成工艺生产制备鼠李糖脂，后者使用微生物发酵工艺。该公司拥有专门的鼠李糖供应商，原料充足，并努力简化鼠李糖脂生产工艺，以进一步降低成本。

### 2.2 槐糖脂类

赢创<sup>[35]</sup>供应槐糖脂生物表面活性剂Rewoform SL 446，该产品中内酯和酸的比率进行了精确调整，比市售同类产品具有更好的发泡性、脱脂性和耐硬水性等，适合用于餐具洗涤剂 and 硬表面清洁剂。

花王公司将槐糖脂作为保湿剂用于化妆品中<sup>[36]</sup>。Allied Carbon Solutions公司<sup>[37]</sup>经过对槐糖脂的多年研究，开发了利用马府油树种生产槐糖脂的工艺。Saraya公司利用葡萄糖及大豆油生产槐糖脂，推出了含槐糖脂的新型清洁剂。

法国Soliance公司利用槐糖脂生产的槐糖脂衍生物具有温和的杀菌功效，可高效抑制痤疮丙酸杆菌及乳酸杆菌，用于除体臭产品的生产<sup>[38]</sup>。Soliance公司在2013年推出的化妆品原料，其中绿色增溶剂Sophgreen的主要成分是槐糖脂<sup>[39]</sup>。

艺康公司推出了含有槐糖脂的清洁剂，比利时Ecove和韩国MG Intobio等都进行槐糖脂的商业化生产，德国汉高公司也已经在欧洲和美国利用槐糖脂生产玻璃清洁产品<sup>[40]</sup>。

### 2.3 其他

禾大公司<sup>[41]</sup>生产了一种用于硬表面清洗的新型生物表面活性剂NatraSense AG-810，该产品采用冷加工处理，可以代替多种表面活性剂，能快速降低界面张力以增加去污效果。

科莱恩公司<sup>[42]</sup>利用葡萄糖生产糖基表面活性剂GlucoPure，该产品可以调节配方的起泡性能，可用于洗手液和沐浴液产品中。GlucoPure与传统表面活性剂和其他糖基表面活性剂相比，清洁性能更好，性质更温和。

斯泰潘和Elevance合作生产出首个表面活性剂产品STEPOSOLMET-10U，该产品利用天然原料生产，易于生物降解，HLB值低，可用作厨房除油剂。

## 3 结语

虽然市场上已经出现多种含有生物表面活性剂的日化产品，但其销量并不大，主要原因为：生产工艺复杂，研发和纯化成本高；大多采用发酵工艺，生产周期长，生产加工过程产率低；供应商较少，供应量不稳定。随着生物表面活性剂生物工程相关技术不断发展，生物表面活性剂的生产成本将得到有效地控制，应用范围将进一步扩大，生物表面活性剂可能成为化学合成表面活性剂的替代品或升级换代产品。

### 参考文献：

- [1] 王雁, 安秋凤. 表面活性剂的安全性问题[J]. 日用化学科学, 2008, 23(1): 28-31.
- [2] 李蔚, 刘如林, 刘春林, 等. 一种脂肪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, 380.
- [3] SOBERON-CHAVEZ G, LEPINE F, DEZIEL E. Production of rhamnolipids by *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2005, 68(6): 718-725.
- [4] KHAJE BAFGHI M, FAZAEIPOOR M H. Application of Rhamnolipid in the Formulation of a Detergent[J]. Journal of

Surfactants and Detergents, 2012, 15(6): 679-684.

[5] 付尧, 赵丹青, 孙达峰, 等. 无患子皂素水提液发酵精制联产表面活性剂鼠李糖脂[J]. 化工进展, 2014, 33(10): 2739-2743.

[6] 金黎, 宋志荣, 孟琴. 鼠李糖脂作为织物洗涤剂的应用研究[J]. 日用化学工业, 2013, 43(5): 346-349.

[7] EVONIK INDUSTRIES AG. Aqueous hair and skin cleaning compositions comprising biosurfactants: 20140349902[P]. 2014-11-27.

[8] PROCTER & GAMBLE CO. Detergent composition, useful to treat fabric, dishes, and other cooking surfaces, or hard surfaces, comprises surfactant system comprising isoprenoid-based surfactant and non-isoprenoid-derived surfactants, and adjunct cleaning additive: 2014148375[P]. 2014-05-29.

[9] 巩志金, 彭彦峰, 张煜婷, 等. 产鼠李糖脂生物表面活性剂大肠杆菌的构建与优化[J]. 生物工程学报, 2015, 31(7): 1050-1062.

[10] 杨明明, 刘文磊, 张燕, 等. 菌株 *Pseudomonas aeruginosa* BC1 发酵-渗透汽化耦合制备鼠李糖脂[J]. 精细化工, 2016, 33(3): 289-294.

[11] SAIKIA R R, DEKA H, GOSWAMI D, et al. Achieving the best yield in glycolipid biosurfactant preparation by selecting the proper carbon /nitrogen ratio[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2014, 17(3): 563-571.

[12] ZHU L, YANG X, XUE C, et al. Enhanced rhamnolipids production by *Pseudomonas aeruginosa* based on a pH stage-controlled fed-batch fermentation process[J]. Bioresource Technology, 2012, 117: 208-213.

[13] INGE N A, VAN B, KAREN S, et al. Microbial production and application of sophorolipids [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2007, 76: 23-34.

[14] HIRATA Y, RYU M, ODA Y, et al. Novel characteristics of sophorolipids, yeast glycolipid biosurfactants, as biodegradable low-foaming surfactants[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2009, 108(2): 142-146.

[15] CONOPCO INC DBA UNILEVER. Fabric stain removal composition used for removal of stain from stained fabric, comprises enzyme(s) and arginine compound(s): 2935550[P]. 2015-10-28.

[16] CONOPCO INC DBA UNILEVER. Composition, useful as e.g. laundry detergent to remove fatty soils (beef fat) from laundry (cotton cloth) and to clean substrate, comprises rhamnolipids (mono-rhamnolipids), lipase, synthetic anionic surfactant and soil release polymer: 2596087[P]. 2013-05-29.

[17] HINDUSTAN UNILEVER LTD. Enzymatic detergent composition useful for treating substrate, where the substrate comprises a fabric, comprises combination of a surfactant system, one or more enzymes, and one or more lignin compounds: 2756063[P]. 2014-07-23.

[18] CONOPCO INC DBA UNILEVER. Fabric stain removal

composition useful for removing a stain from stained fabric comprises arginine compound and surfactant: 2935549[P]. 2015-10-28.

[19] 荷兰联合利华有限公司. 包含生物表面活性剂和酶的洗涤剂组合物: 103025856[P]. 2013-04-03.

[20] 荷兰联合利华有限公司. 包含生物表面活性剂和脂肪酶的洗涤剂组合物: 103052703[P]. 2013-04-17.

[21] 荷兰联合利华有限公司. 具有改进的美观和感觉性质的组合物: 104968325[P]. 2015-10-07.

[22] INGE V B, WIM S. 来源于微生物的生物表面活性剂[J]. 中国洗涤用品工业, 2015, 2: 29-32.

[23] 张红蕊, 刘跃, 伏圣秘, 等. 铜离子对拟威克酵母 Y2A 槐糖脂产量及组成的影响[J]. 山东轻工业学院学报, 2013, 27(4): 45-48.

[24] 马歌丽, 彭新榜, 马翠卿, 等. 生物表面活性剂及其应用[J]. 中国生物工程杂志, 2003, 23(5): 42-45.

[25] MORITA T, KITAGAWA M, KITAMOTO D, et al. A yeast glycolipid biosurfactant, mannosylerythritol lipid, shows potential moisturizing activity toward cultured human skin cells: The recovery effect of MEL-A on the SDS-damaged human skin cells [J]. Oleo Science, 2009, 58: 639-642.

[26] MUKHERJEE. A Potential application of cyclic lipopeptide biosurfactants produced by *Bacillus subtilis* strains in laundry detergent formulations [J]. Letters in Applied Microbiology, 2007, 45(3): 330-335.

[27] 邹清青, 欧阳琛琛, 堀川贵生, 等. 具有环状肽结构的生物表面活性剂——枯草菌脂肽钠[J]. 中国洗涤用品工业, 2016, 2: 50.

[28] 戴超, 郭芳芳, 陆兆新, 等. 脂肽类生物表面活性剂 Surfactin 的乳化性[J]. 食品科学, 2015, 36(15): 40-44.

[29] 中国科学院等离子体物理研究所. 新型脂肽类生物表面活性剂 surfactin 的制备方法及应用: 101041846[P]. 2007-09-26.

[30] 王小梅, 黄少烈, 李小兵. 磷脂体系的开发与应用[J]. 广州大学学报(自然科学版) 2003, 2(6): 527-531.

[31] 杨桂明, 谷健梅. 脂质体技术在化妆品制剂中的应用[J]. 中国美容医学, 2009, 18(3): 396-398.

[32] 上海应用技术学院. 一种磷脂表面活性剂多重结构脂质体及其制备方法: 105213207[P]. 2016-01-06.

[33] Logos Technologies unveils rhamnolipid-based biodegradable surfactant range [J]. Focus on Surfactants, 2014, 2014(8): 2.

[34] GlycoSurf finalizes licence agreement to produce sugar-based surfactants for cosmetics [J]. Focus on Surfactants, 2015, 2015(5): 3.

[35] DORIS DE GUZMAN. Evonik offers sophorolipid biosurfactants [EB-OL]. <http://greenchemicalsblog.com/2015/05/08/evonik-offers-sophorolipid-biosurfactants/>.

(下转第 14 页)