

天然抗菌剂竹醋液的成分剖析及其在 洗发水中的应用研究

石磊¹, 黄玲², 刘桂梅³

(1. 广东轻工职业技术大学 轻工技术学院, 广东广州, 510300;

2. 佛山市安安美容保健品有限公司, 广东佛山, 528000;

3. 广东雅筑生物科技有限公司, 广东佛山, 528137)

摘要: 在消费者日益追求天然健康产品的趋势下, 竹醋液凭借其富含的生物活性成分成为了研究热点。本研究运用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对经过不同工艺处理的竹醋液样本进行了成分分析。其中, 经过蒸馏与吸附处理的竹醋液不仅组分安全, 而且具有良好的抑菌效果和温和的产品特性, 在洗发水等个人护理产品展现出了巨大的市场价值与应用潜力。

关键词: 竹醋; 气质联用分析; 抑菌性能; 鸡胚绒毛尿囊膜试验; 洗发水应用研究

作者简介: 石磊, 博士, 广东轻工职业技术大学副教授; 研究方向为化妆品原料的合成及其应用研究。

E-mail: shileinaoh@163.com。



随着消费者对个人护理产品安全性和功效性的日益重视, 寻找天然、高效且安全的抗菌成分成为化妆品行业的重要课题。竹醋液, 作为竹材热解过程的副产品, 富含多种有机酸、酚类化合物及其他生物活性物质, 展现出卓越的抗菌、抗氧化和消炎等功效, 使其成为创新型天然洗发水配方的理想原料^[1,2]。然而, 竹醋液成分的复杂性和生产工艺的差异性, 导致其成分存在较大变异, 给实际应用带来了挑战^[3-6]。为了充分发挥竹醋液的抗菌优势, 并确保其在洗发水配方中的安全性和有效性, 需要深入解析其成分组成, 并考察其在实际应用中的表现, 从而更好地推动竹醋液在个护产品中的广泛应用。

因此, 本研究旨在通过对不同工艺处理后的竹醋液组成成分分析及其在洗发水配方中的应用评估, 揭示竹醋液作为天然抗菌剂在洗发产品中的潜在价值。研究成果将为天然抗菌剂的品类拓展提供新知, 并为打造安全高效的天然洗发产品提供科学支撑与技术指导。

1. 实验部分

1.1 实验材料

竹醋原液: 采自福建省某竹炭生产厂, 未经任何处理。

竹醋蒸馏液: 使用实验室的用旋转蒸发器对竹醋原液进行减压蒸馏得到^[7]。

竹醋吸附液: 采用活性炭的柱层析吸附法对竹醋蒸馏液再次进行处理后得到^[8]。

1.2 仪器与试剂

台式pH计(型号: FiveEasy FE28, 上海梅特勒公司)、气-质联用仪(型号: TSQ Quantum XLS GC-MS, 美国ThermoFisher)、顶置悬臂式机械搅拌器(型号: RW20, 德国IKA)、高速分散机(型号: T25D, 德国IKA)。

1.3 竹醋液的总酸值测定

竹醋液样品的总酸值是通过《GB 12456-2021 食品安全国家标准 食品中总酸的测定》中的“酸碱指示剂滴定法”进行测定获得。

1.4 竹醋液的成分分析

采用溶剂萃取法进行处理: 将20 mL竹醋液置于分液漏斗里, 用乙酸乙酯进行萃取(每次20 mL, 萃取4次); 将乙酸乙酯萃取液合并, 并用无水硫酸钠进行干燥。之后, 将乙酸乙酯溶液过孔径为0.22 μm的有机膜, 所得样品避光密闭保存备用。

使用自动进样器将1 μL样品注入GC-MS系, 色谱柱为分离柱SUPELCO-WAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气为高纯氮气。电离方式EI, 电离能量70 eV, 扫描范围m/z 35-450。数据处理为使用NIST质谱数据库进行成分鉴定, 并通过内标法计算各成分的含量。

1.5 竹醋液吸附液的抑菌和杀菌性能测试

先用氢氧化钠将竹醋液吸附液的pH值调至4~5, 继而其最小抑菌浓度(MIC)和最低杀菌浓度(MBC)的测试方法是依据卫生部2002年版《消毒技术规范》中的“2.1.8.4最小抑菌浓度测定试验(营养肉汤稀释法)”^[9]。

1.6 竹醋吸附液的鸡胚绒毛尿囊膜试验

先用氢氧化钠将竹醋吸附液的 pH 值调至 4~5，继而按团体标准《T/SHRH011-2018 化妆品 眼刺激性测试 鸡胚绒毛尿囊膜试验》开展竹醋吸附液的刺激性测试和评分。

1.7 添加竹醋液的洗发水样品制备

洗发水配方见表 1，其样品由实验室自行制备。具体的配制步骤如下：先在常温下加入水、羟丙基瓜儿胶羟丙基三甲基氯化铵和聚季铵盐-10，低速均质 3 分钟，接着加入 EDTA-2Na，于 70°C 下中速搅拌混合；随后加入 AES 和 CMEA，升温至 85°C 搅拌使其溶解，再添加 B 相余下的各项成分；之后将 C 相各组分加热至 55°C 进行预溶，然后将其加入上述溶液中；再接着加入 D 相各组分，并通过添加 NaOH 把 pH 值调整至约 4~5 的范围，以促使其透明溶解；当反应液温度降至 45°C 时，逐步加入 E 项各组分；最后按照所需的黏度水平适量添加 NaCl，一旦达到目标黏度，即可冷却并出料。

表 1. 添加竹醋吸附液的去屑洗发水配方

相	INCI 名	配比 %
A 相	去离子水	余项
	羟丙基瓜儿胶羟丙基三甲基氯化铵	0.12
	阳离子羟纤维素 (聚季铵盐-10)	0.15
	EDTA-2Na	0.1
B 相	脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠 (AES)	16
	椰油酸单乙醇酰胺 (CMEA)	0.9
	N-(2,5-二氧代-4-咪唑啉啶基)尿素 (尿囊素)	0.15
C 相	泛醇	0.15
	薄荷脑	0.2
	去离子水	5
	吡啶酮乙醇胺盐 (OCT)	0.2
D 相	月桂酰两性基乙酸钠	2.5
	月桂酰肌氨酸钠	3
	月桂基羟磺基甜菜碱	4
	竹醋	5
	氢氧化钠溶液 (30%)	0.5
E 相	水溶色素	0.001
	香精	0.05
	聚季铵盐-7	1
	苯甲酸钠	0.5
F 相	苯氧乙醇、乙基己基甘油 (PE9010)	0.5
	氯化钠	0.35

1.8 人体功效评价测试

参考 2015 版《化妆品安全技术规范》筛选出健康受试者 35 例，均为 18~45 岁，无严重系统疾病、无免疫缺陷或自身免疫性疾病。受试者的选择遵守伦理学原则要求，所有受试者的测试均必须出于受试者本人自愿，并在测试前

签署知情同意书。

同时，受试者的产品使用频率为 1~2 天/次，并且每次洗发时应当取适量样品轻揉头发和头皮，然后用清水冲洗干净，持续 21 天。在第 21 天时完成感官评价问卷，按照自身感受对此款洗发水的使用感、功效满意度等方面进行评价。

2. 实验结果与分析

2.1 竹醋样品的理化分析

表 2. 三种竹醋液样品的理化性能分析

样品名称	pH 值	总酸度	气味	外观
竹醋原液	2.01	15.30%	竹焦味	暗红色液体
竹醋蒸馏液	1.97	13.95%	酸味	淡黄色透明液体
竹醋吸附液	1.94	13.13%	酸味	无色透明液体

由上述表格可知，三种竹醋液的 pH 值差异不大，然而竹醋吸附液的总酸度稍有下降。同时，竹醋蒸馏液和竹醋吸附液的焦味消失，转而呈现出竹醋特有的酸味。这或许是因为竹醋原液中的部分成分在蒸馏以及活性炭吸附的过程中被去除。此外，经过蒸馏操作和活性炭吸附处理后，竹醋吸附液在外观和透明度方面均有显著提升，大幅提升了其在个人护理产品中的应用前景。

2.2 气质联用分析

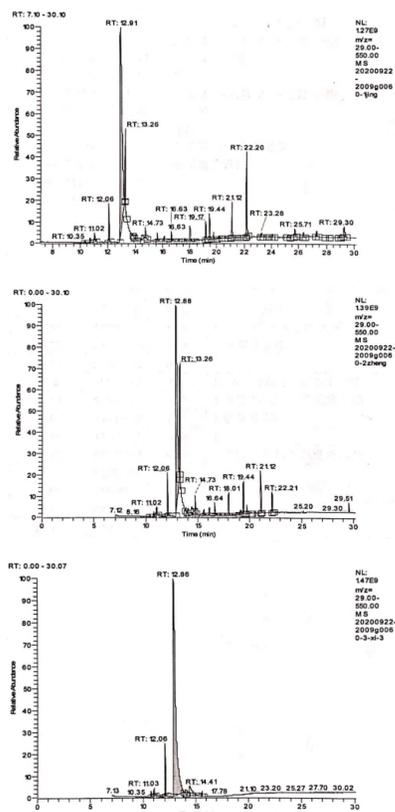


图 1. (1) 醋液原液、(2) 竹醋蒸馏液和 (3) 竹醋吸附液的 GC-MS 分析色谱图

表3. 三种竹醋液的组分对照表

序号	化合物	%		
		静置液	蒸馏液	吸附液
1	2-甲基二氢-3-呋喃	0.16	0.22	
2	3-羟基丁酮	0.46	0.54	0.52
3	羟基丙酮	1.27	1.22	1.03
4	2-羟基异丁酸甲酯		0.13	0.09
5	环氧丙基甲基醚		0.16	0.08
6	1-羟基丁酮	3.72	4.13	4.14
7	醋酸	56.07	63.10	88.57
8	糠醛	6.41	9.58	
9	2-乙酰呋喃	0.22	0.32	
10	1-羟基-2-丁酮醋酸酯	0.40	0.40	0.25
11	丙酸	1.26	1.97	4.92
12	5-甲基糠醛	1.09	1.59	
13	4-羟基丁酸	0.89	0.55	0.39
14	2, 5-二氢-3, 5-二甲基-3-呋喃酮	0.15	0.17	
15	3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	0.62	0.75	
16	4, 5-二甲基-4-己烯-3-酮	1.05	1.41	
17	二甲基马来酸酐	0.17	0.19	
18	2, 4-二甲基-1, 3-环戊二酮	0.20	0.20	
19	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.36	0.26	
20	2-甲氧基苯酚	1.17	1.73	
21	2-羟基-3-乙基-2-环戊烯-1-酮	0.11	0.14	
22	4-甲基-2-甲氧基苯酚		0.17	
23	麦芽酚	1.65	0.45	
24	苯酚	2.30	2.83	
25	4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.69	0.98	
26	4-甲基苯酚	0.45	0.20	
27	甲基苯酚异构体之一		0.09	
28	4-乙基苯酚	3.01	3.62	
29	5-甲醇基糠醛醋酸酯	0.16		
30	苯并-1-4-二氧六环	0.26		
31	2, 6-二甲氧基苯酚	8.23	1.93	
32	1, 2, 4-三甲氧基苯	0.51		
33	辛酸烯丙酯	0.35		
34	2, 3-二氢苯并呋喃	0.21		
35	5, 叔丁基-1, 2, 3-苯三酚	0.42		
36	1, 1-二苯基丙烷	0.23		
37	5-羟甲基糠醛	1.29		
38	2, 6-二甲氧基-4-烯丙基苯酚	0.63		
39	3-羟基-4-甲氧基苯甲醛	0.89		
40	4-甲氧基苯甲酸甲酯	0.32		
41	4-乙酰氧基-3-甲氧基苯乙酮	0.27		
42	(3-甲氧基-4-羟基苄基)甲基酮	1.79		

由图1和表3可得知,竹醋液的主要成分涵盖有机酸、酚类、酮类、醇类以及酯类等其他组分。其中,通过GC-MS分析鉴定出42种成分,占出峰总面积的98%以上。其中,乙酸的含量最高,约占总峰面积的50%以上。与此同时,相较于竹醋原液,竹醋蒸馏液中低沸点成分(例如乙酸)的相对含量显著增加,而高沸点成分(如酚类)的含量则有所减少。另外,在经过活性炭吸附处理后,竹醋吸附液中的成分发生了明显变化,其乙酸含量进一步提升至89%,而酚类、醛类等潜在刺激性成分近乎完全被去除。结合表2所述,竹醋吸附液在烟熏味和透明度等方面均得到了大幅度改善,因此其在个人护理产品中的应用潜力最大。鉴于此,后续将针对竹醋吸附液展开抑菌性、刺激性等性能测试以及产品应用研究。

2.3 竹醋蒸馏液的抑菌性能测试

表4. 竹醋蒸馏液对不同微生物的抑菌杀菌测试结果

微生物名称	最小抑菌浓度 mg/kg	最小杀菌浓度 mg/kg
大肠杆菌	0.8%	1.2%
金黄色葡萄球菌	0.5%	1.0%
铜绿假单胞菌	0.6%	1.2%
白色念珠菌	1.6%	—
黑曲霉	1.6%	—

注:“—”代表其测试数据不理想。

由上表可知,竹醋吸附液对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等细菌都具有良好的抑菌与杀菌性能,而对白色念珠菌和黑曲霉等真菌的抑制活性则明显较弱。这是因为竹醋吸附液的主要活性成分为乙酸、丙酸等有机酸类化合物,而这些有机酸类化合物已被证实能够在体外有效抑制细菌生物膜的形成,并具备清除已形成细菌生物膜的能力^[10]。因此,相较于对真菌的影响,竹醋吸附液在抑制细菌生长方面能展现出更为显著的效果。

2.4 竹醋蒸馏液的刺激性测试

表5. 鸡胚试验结果的评分表

序号	测试样品	平均评分	刺激性评价
1	1%竹醋吸附液	0	无刺激性
2	5%竹醋吸附液	0	无刺激性
3	10%竹醋吸附液	3	轻微刺激性
4	20%竹醋吸附液	6	轻微刺激性
5	25%竹醋吸附液	6	轻微刺激性
6	30%竹醋吸附液	12	轻微刺激性
7	50%竹醋吸附液	15	中等刺激性
8	100%竹醋吸附液	15	中等刺激性
9	1%卡松	18	严重刺激性
10	1%己内酰胺(DMDM)	14	中等刺激性

将竹醋吸附液用生理盐水稀释到一定浓度后,依据《T/SHRH011-2018化妆品眼刺激性测试鸡胚绒毛尿囊膜试验》所述方法开展进行刺激性测试。如表5所示,相比于卡松和机内酰胺等合成类抑菌成分,竹醋吸附液明显更为温和,并且在浓度为5%以下时表现为无刺激性,即便浓度达25%时也仅仅表现为轻微刺激性。

2.5 在洗发水中的应用

在制备出添加5% (质量分数) 竹醋吸附液的洗发水样品后,我们对其进行了稳定性评估,涵盖高温稳定性与低温稳定性测试。结果表明(见表6),在所有测试条件下,洗发水样品均未出现分层、颜色改变或产生异味等异常情况;这意味着竹醋吸附液与洗发水配方中其他成分都具备良好的相容性。

表6 竹醋洗发水样品的稳定性测试结果

项目	样品变化	pH值变化	黏度变化
高温稳定性: (40±1)℃保持24h, 恢复至室温后	无分层现象、 无颜色变化、 无气味变化	始终保持 为4.9	初始为7900cp, 之后为7700cp
低温稳定性: (-8±2)℃保持24 h,恢复室温后	无分层现象、 无颜色变化、 无气味变化	始终保持 4.9	初始为7900cp 之后为8000cp

表7 使用洗发水21天后受试者自评结果

评估指标	满意度/%
产品的气味	51
产品的泡沫量	91
湿发时头发顺滑度	86
干发后头发顺滑度	83
干发后头发光泽度	91
干发后头发蓬松感	89
干发后头发滋润度	83
干发后头发柔软感	86
干发后头发清爽感	91
改善头发干枯毛糙	80
改善头皮油腻	86
改善头皮屑	100
产品温和不刺激	97

随后,我们进行了一项为期21天的消费者试用研究。在产品试用期间,未发现任何参与者有皮肤红疹、瘙痒或

过敏反应,这一结果进一步验证了竹醋吸附液的广泛适用性和安全性。尽管有部分志愿者对产品的气味表示不满,但绝大多数参与者对该洗发水产品给出了正面评价。尤为值得一提的是,众多消费者指出该洗发水有效缓解了头皮瘙痒和头皮屑问题,这一成效很可能得益于竹醋吸附液的抗菌作用。

3. 结论

本研究系统考察了不同工艺对竹醋液成分的影响,厘清了处理方法与成分组成的关联。通过精准评估竹醋吸附液在洗发水中的应用性能,为其作为洗发水原料的可行性提供了有力的科学依据。为期21天的消费者调研数据表明,添加竹醋吸附液的洗发水样品显著改善了头皮的健康状况,尤其在缓解头皮瘙痒和抑制头屑生成方面效果突出。基于上述发现,本研究不仅证实了竹醋液作为天然抗菌剂的有效性,还为创新、温和且高效的洗护产品研发奠定了理论基础,同时有望促进竹醋液在个人护理领域的进一步应用和市场拓展。

参考文献

- [1] 潘琴,江洁,许英梅等. 木醋液的制备及其应用研究进展[J]. 大连民族大学学报, 2020, 22(01): 9-15.
- [2] 段建军,翟相升,杨华胜等. 竹醋液在洗护产品中的应用研究[J]. 日用化学科学, 2019, 42(04): 18-22.
- [3] 柏明娥,陈,庄晓伟. 不同精制工艺对竹醋液理化性质的影响[J]. 林产化工通讯, 2005, (02): 25-27.
- [4] 张文标,李文珠,方伟等. 不同竹种竹醋液组分分析[J]. 世界竹藤通讯, 2008, 6(06): 1-5.
- [5] 刘庆,童森森,马建义. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析竹醋液挥发性化合物[J]. 浙江农林大学学报, 2014, 31(02): 308-314.
- [6] 张宏,李文珠,张文标等. 2种精制竹醋液组分及含量的分析比较[J]. 竹子研究汇刊, 2014, 33(03): 32-37.
- [7] 邹小明,钱俊青,卢时勇. 竹醋液馏分抑菌性能研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(3): 33-37.
- [8] 张晶晶,周楚仪,吴春香等. 不同活性炭对竹醋液的脱色脱臭应用研究[J]. 宝鸡文理学院学报(自然科学版), 2012, 32(02): 34-41.
- [9] 谷爱军,于文. 抗(抑)菌剂最小抑菌浓度测定的应用研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2020, (Z1): 42-45.
- [10] 高欣欣,金正花,陈欣欣等. 乙酸抗菌生物膜作用的研究进展[J]. 中华烧伤杂志, 2016, 32(6): 382-384.

Study on the Composition of Natural Antibacterial Bamboo Vinegar and Its Application in Shampoo

Shi Lei¹, Huang Ling², Liu Guimei³

(1. School of Light Chemical Engineering Technology, Guangdong Industry Polytechnic University, Guangzhou, Guangdong, 510300;

2. Foshan An'an Beauty and Health Care Products Co., Ltd., Foshan, Guangdong, 528000;

3. Guangdong Yazhu Biotechnology Co., Ltd., Foshan, Guangdong, 528137)

Abstract : With the increasing demand for natural and healthy products, bamboo vinegar has attracted great attention due to its abundant bioactive components. In this study, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the components of bamboo vinegar samples that processed by different techniques. Among them, the adsorption liquid of bamboo vinegar obtained using distillation and adsorption not only has high safety, but also is mild and has good antibacterial effects. Therefore, it has significant commercial value and promising applications in personal care products such as shampoo.

Keywords : bamboo vinegar; GC-MS analysis; antibacterial performance; chicken embryo chorioallantoic membrane test; shampoo application

