

甲基椰油酰基牛磺酸钠体系复配辅助表面活性剂对温和性和调理性的影响研究

林凤英, 刘思欣, 朱雅婷, 陈永录, 亓丰伟, 杨洁
(山东花物堂化妆品股份有限公司, 山东济南, 250101)

DOI:10.61369/CDCST.2026010005

摘 要: 以甲基椰油酰基牛磺酸钠为主表面活性剂, 复配不同的表面活性剂, 通过絮凝曲线、Zeta 电位、玉米醇溶蛋白溶解度、皮肤表面活性剂残留、RBC 溶血和鸡胚绒毛尿囊膜等测试研究复配的表面活性剂对香波整体的温和性和调理性的影响。测试结果显示: 相对于原体系, 复配非离子表面活性剂癸基葡糖苷 (Plantacare 2000 UP, APG) 能有效降低产品刺激性, 增强香波的调理效果, 复配的氨基酸表面活性剂中月桂酰肌氨酸钠表现较为突出, 而复配硫酸盐和磺酸盐体系会增强产品的刺激性, 同时对调理起到负向的调节作用。通过 Pearson 相关性分析, 玉米醇溶蛋白溶解性与絮凝透光率存在强相关性, 相关系数 $r=0.866$ ($P<0.01$); 皮肤表面活性剂残留量与 Zeta 电位也存在强相关性, 相关系数 $r=0.790$ ($P<0.05$)。



林凤英

关 键 词: 透明香波; 甲基椰油酰基牛磺酸钠; 表面活性剂; 温和性; 调理性

作者简介: 林凤英, 硕士, 工程师, 研究方向: 洗护领域, 就职于山东花物堂生物科技有限公司。E-mail: 277932539@qq.com。

近年来, “健康头皮+蓬松秀发”成为洗护发市场未来发展趋势, 消费者对洗发产品的安全性、温和性需求不断提高。目前洗发成分中的硫酸盐型表面活性剂, 因由石油化工原料衍生合成, 以其低廉的成本、丰富的泡沫和强大的清洁力一直占据着主流市场。但其潜在的缺点不可忽视, 比如皮肤刺激性较强、眼黏膜刺激性高, 生产过程中可能残留二噁烷高风险物质, 降解会产生一定的水生物毒性等。新型的温和型可替代方案相继出现, 比如使用氨基酸类、烷基糖苷类、两性离子类的表面活性剂作为主清洁剂, 其中甲基椰油酰基牛磺酸钠作为一种温和的阴离子表面活性剂, 因其优异的发泡性能、较低的皮肤刺激性及良好的生物降解性, 逐渐成为替代传统硫酸盐类表面活性剂的理想选择^[1]。

然而, 无论是哪种阴离子表面活性剂, 都是需要复配来提升产品的整体洗感和温和性, 才能针对多元化的场景需求开发出针对不同发质 (如油性、干性、受损发质) 的定制化产品。目前关于甲基椰油酰基牛磺酸钠在洗发水中的应用研究多集中于其单一性能评价, 而对其与不同辅助表面活性剂复配后的协同效应, 尤其是对体系温和性的影响及机制尚缺乏系统性探讨。本文以甲基椰油酰基牛磺酸钠作为主要的清洁剂, 兼顾配方成本的同时复配了其余八种不同类型的表面活性剂, 以期研究辅助表面活性剂的引入对配方温和性、调理性的影响, 研究复配的协同性, 为开发出高性能、低刺激的洗发水提供一定的理论依据和支持。

1. 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

瓜儿胶羟丙基三甲基氯化铵, JAGUAR EXCEL, wt% (质量分数)=92.5%, 亚什兰 (中国) 投资有限公司; 聚季铵盐-10, UCARE Polymer JR-400, wt%=100%, 陶氏化学 (上海) 有限公司; 柠檬酸, wt%=100%, 山东柠檬生化有限公司; 椰油酰胺丙基甜菜碱, TC-CAB 35FO, wt%=29.5%, 广州天赐高新材料股份有限公司; 十三烷醇聚醚硫酸钠, MARLINAT 337N, wt%=65%, 沙索 (中国) 化学有限公司; 月桂醇聚醚硫酸酯钠, RSAw ESB 70/ZA (AES), wt%=70%, 广东丽臣奥威实业有限公司; C14-16 烯烴磺酸钠, AINOLIN AOS-35, wt%=35%, 台湾新日化股份有限公司; 甲基椰油酰基牛磺酸钠, Napure C-HP, wt%=30%, 广州天赐高新材料股份有限公司; 癸基葡糖苷, Plantacare 2000 UP (APG), wt%=50%, 巴斯夫 (中国) 有限公司; 月桂酰肌氨酸钠, Eversoft™ S-12, wt%=30%, 南京华狮新材料有限公司; 椰油酰谷氨酸二钠, Eversoft™ UCS-30%, wt%=30%, 南京华狮新材料有限公司; 月桂醇聚醚磺基琥珀酸酯二钠, Euranaat LS3, wt%=40%, 优尔稀聚合物 (中国) 有限公司; 椰油酰氨基丙酸钠, Eversoft ACS, wt%=27.5%, 南京华狮新材料有限公司; 十二烷基硫酸钠, Texapon K-12 (SLS), wt%=100%, BASF (China) Co.Ltd.Shanghai; EDTA 二钠,

表1 复配洗发水的配方和组别

相别	商品名称	原料名称（缩写）	添加量（质量分数）/%								
			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
A	WATER	水	TO 100								
	JAGUAR EXCEL	瓜儿胶羟丙基三甲基氯化铵（EXCEL）	0.2								
	UCARE Polymer JR-400	聚季铵盐-10（JR400）	0.1								
	TC-CAB 35U	椰油酰胺丙基甜菜碱（CAB）	6								
B	Napure C-HP	甲基椰油酰基牛磺酸钠（HP）	21								
	Dissolvine Na2	EDTA 二钠	0.1								
	RSAW ESB 70/ZA	月桂醇聚醚硫酸酯钠（AES）	8.85	/	/	/	/	/	/	/	/
	AINOLIN AOS-35	C14-16 烯烴磺酸钠（AOS）	/	17.7	/	/	/	/	/	/	/
	Plantacare 2000 UP	癸基葡萄糖苷（APG）	/	/	12.4	/	/	/	/	/	/
	MARLINAT 337N	十三烷醇聚醚硫酸酯钠（337N）	/	/	/	9.5	/	/	/	/	/
	Eversoft™ ACS	椰油酰丙氨酸钠（ACS）	/	/	/	/	20.7	/	/	/	/
	Eversoft™ S-12	月桂酰肌氨酸钠（S12）	/	/	/	/	/	20.7	/	/	/
	Eversoft™ UCS-30	椰油酰谷氨酸二钠（UCS-30）	/	/	/	/	/	/	20.7	/	/
	Euranaat LS3	月桂醇聚醚磺基琥珀酸酯二钠（LS3）	/	/	/	/	/	/	/	15	/
C	苯甲酸钠 AR	苯甲酸钠	0.35								
	Phenoxyethanol P5	苯氧乙醇	0.35								
	香精	日用香精	0.4								
	SP VERSATHIX MBAL-LQ-(SG)	PEG-150 季戊四醇四硬脂酸脂（Ver）	0.5								
D	一水合柠檬酸	柠檬酸	适量（pH 统一：5.5~5.7）								

Dissolvine Na₂, wt% =100%，诺力昂化学品（宁波）有限公司；PEG-150 季戊四醇四硬脂酸脂，SP VERSATHIX MBAL-LQ-(SG), wt%=45%，禾大化学品（上海）有限公司；苯甲酸钠 AR, wt%=100%，西陇科学股份有限公司；苯氧乙醇，PHE-SP10, wt%=100%，Yokkaichi Chemical Co., Ltd.；氯化钠，wt%=100%，江西九二盐业有限责任公司；日用香精，wt%=100%，德之馨香精香料(南通)有限公司；氯化钠注射液，w/v%=0.9%，四川科伦百健安科技有限公司；靛蓝二磺酸钠，wt%=96%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；玉米醇溶蛋白，wt%=92%，上海源叶生物科技有限公司；SPF 级白来航鸡，新兴大华农禽有限公司；普通级新西兰白色家兔，广东省医学实验动物中心(三水基地)提供，实验动物生产许可证号:SCXK(粤)2023-0035，质量合格证号:N0.44411600016916。

HH-4 型数显恒温水浴锅，上海力辰邦西仪器科技有限公司；OS-50 Micra-MIX 型搅拌机，上海利捷科学仪器有限公司；BSA3202S 电子天平，赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；HwS-24 型电热恒温水浴锅，上海一恒科技有限公司；RW20 型搅拌机，德国 IKA；DNP-9272A 电热恒温培养箱，上海鸿都电子科技有限公司；BK-POL 偏光显微镜，重庆奥特光学仪器有限责任公司；TP300 数显温度计、SANXIN PHB-3 PH 计，上海三信仪表厂；MIR-554L-PC 低温恒温培养箱，松下电器（中国）有限公司；WQ-352 孵化器，顶峰机械设备有限公司；SW-CJ-VS1 型单人垂直室用超净台，无锡易纯净化设备有限公司；GRM-51A 罗氏泡沫仪，上海隆拓仪器设备有限公司；Antera 3D 皮肤色素分析仪，上海怡宽实业有限公司；SPX-350F 生化培养箱，上海丙林电子科技有限公司；DT5-4B 立式低速离心机，河北医众医疗器械有限

公司; zetaser PRO 纳米粒度电位仪, 马尔文帕纳科; UPT-K1800全自动凯氏定氮仪, 北京优谱通用科技有限公司; RZYQ-052紫外分光光度计, 上海仪电分析仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 透明香波的制备方法

常温下, 将A相加入锅中均质, 搅拌分散均匀, 缓慢升温; 升温至60℃左右时依次加入B相搅拌, 逐渐升温至85℃左右, 保温搅拌10min, 开启降温; 降温至45℃时加入C相原料充分搅拌混合均匀后, 再加入D相原料调节香波pH值至5.5~5.7, 备用。

1.2.2 絮凝曲线测试

洗发过程中随着洗发水的稀释, 添加在洗发水中的阳离子调理剂与起清洁作用的阴离子表面活性剂由于电荷吸引形成絮凝物, 在揉搓冲洗的过程中吸附在带有负电荷的头发表面, 从而在揉搓及冲洗时提高头发顺滑感和梳理性, 并减少头发的打结、断裂、脱落。分光光度法分析的原理是利用物质对不同波长的光呈现选择性吸收现象来进行物质的定性和定量分析。根据相对测量原理先设定参比样品蒸馏水的透射比为100%, 再测量待测样品的透射比, 从而达到分析的目的。测得的透射比与待测样品的浓度之间关系, 在一定范围内符合朗伯-比耳定律。

洗发水稀释倍数分别为: 3、5、7、10、15、20、30、40、50、60倍; 设定紫外可见分光光度在420nm, 稀释搅拌均匀的洗发水需要再在30s内进行透过率测试; 样品放入卡槽内读数并记录, 读数间隔的时间需要相同; (絮凝产生的絮胶会沉淀, 导致读数一直变动) 测试样品需遵从: 稀(大稀释倍数60)-稠(小稀释倍数3), 记录不同稀释倍数下透过率数值并分析。

1.2.3 Zeta 电位测定

将洗发水稀释10倍, 搅拌均匀后超声5min, 频率为40KHZ。移取2mL润洗样品池, 再移取1mL放在样品池里, 上机测试。实验样品连续测3次, 计算Zeta电位绝对值的RSD, $RSD \leq 5\%$ 表明高质量; $RSD \leq 10\%$ 表明可接受; $RSD > 15\%$ 表明低质量。理想状态下应呈现单峰、对称、尖锐的峰形。高质量: 主峰高耸, 半峰宽窄, 基线平稳。低质量: 峰形宽钝、拖尾、分裂或多峰(非预期多组分样品), 表明样品不均一或测量不稳定。

1.2.4 玉米醇溶蛋白测试

配制待测洗发水为10%的浓度, 取50g加入足量的

玉米醇溶蛋白(Zein), 在25℃、300r/min条件下统一搅拌120 min。10~15 min 观察一次, 视情况添加 Zein, 确保溶液中有足量的未溶解 Zein, 实验最终使用的 Zein 在1.0~1.5g之间。搅拌结束后静置过夜, 用单层滤纸分别过滤3次, 最终参考 GB 5009.5-2016法用凯氏定氮法测定滤液中氮的质量浓度, 以 % 记。另取 50 g, 不添加 Zein 做空白实验。 $\text{Zein 值}(\%) = \text{待测表面活性剂滤液中氮的质量浓度} - \text{空白实验滤液中氮的质量浓度}$ 。刺激强度分类^[2]: (1)Zein 值大于 0.4% 溶液的表面活性剂为“强刺激性”, 此类表面活性剂对 Zein 增溶的能力比较强。(2)zein 值在 0.2%~0.4% 溶液的表面活性剂为“低刺激性”。(3)Zein 值小于 0.2% 溶液的表面活性剂为“无刺激性”, 此类表面活性剂促使 Zein 溶解的作用微弱。

1.2.5 表面活性剂残留测试

测试原理: 靛蓝二磺酸钠(俗称靛蓝胭脂红)是一种酸性染色剂, 靛蓝胭脂红可通过疏水作用或与角蛋白的极性基团结合。它可以使皮肤表面的蛋白质染色变蓝, 已经和表面活性剂结合的皮肤表面的蛋白质不会染色变蓝, 所以表面活性剂在皮肤表面残留越多, 染料着色强度越低。表面活性剂/染料结合的指示值主要为 b^* 值, b^* 值越低, 皮肤越蓝; ΔE , 表示总色差大小, 该值越大, 说明和初始颜色差别越大。每组样品测试3人, 测量时间点分别是 T_0 (染色前)、 T_1 (染色后)。阳性对照使用2%SLS, A1-A9样品涂样操作: 将斑贴纸贴放在前臂内侧每个测试区域, 用注射器吸取0.3mL的样品溶液(稀释5倍)于斑贴纸上, 停留10min。擦拭样品后用10mL清水在30s清洗该测试区域, 擦干, 休息5min。染色操作: 将斑贴纸贴放在每个测试区域, 用注射器吸取0.25mL的1%的靛蓝胭脂红染料水溶液于斑贴纸上, 贴于相同的受试部位, 并停留2min, 用10mL清水在30s清洗该测试区域, 擦干休息20min; 使用相机采集受试者前臂图像, 并使用仪器 antera3D 测试受试者测试区域的皮肤颜色。色差 ΔE 值越大, 说明染色前后的肤色差异大, b^* 值差值绝对值越大, 说明染色前后的皮肤颜色的蓝色越深, 说明皮肤表面的表活残留越小。

1.2.6 鸡胚绒毛尿囊膜测试

根据 SN/T2329-2009 化妆品眼刺激/腐蚀性的鸡胚绒毛尿囊膜试验及 RZ-SP3-046 化妆品眼刺激/腐蚀性的鸡胚绒毛尿囊膜试验测试, 采用 ES 终点评分法判断, 测试香波稀释浓度为1%。

CAM制备：购买0 d龄鸡胚，孵化至9 d龄时，检查并弃去缺陷鸡胚。在正常鸡胚蛋壳表面标记气室位置，剥去蛋壳部分，暴露白色蛋膜；小心用镊子去除内膜，确保血管膜不受损。

终点评分法：每组至少6只鸡胚，取受试物0.3 mL直接滴加于CAM表面，观察CAM反应情况。作用3 min后，用生理盐水轻轻冲洗去除受试物，并在冲洗后约30 s内观察出血、凝血、血管融解3种反应及程度。

终点评分法（ES）：每只鸡胚记分=每只鸡胚观察到的出血、凝血、血管融解程度的和；ES=6只鸡胚得分的数学总和的平均值，刺激性结果如表2所示。

表2 终点评分法结果评价

终点评分法 ES	刺激性分类
ES ≤ 12	无 / 轻刺激性
12 < ES < 16	中度刺激性
ES ≥ 16	强刺激性、腐蚀性

1.2.7 RBC红血球细胞溶血测试

2%红细胞悬浮制备：由家兔耳中央动脉采血，放入含玻璃珠的三角烧瓶中震荡10分钟，除去纤维蛋白原，形成脱纤血液。取脱纤血液加入10倍体积的0.9%氯化钠溶液，摇匀，1200r/min离心15min，除去上清液，沉淀的红细胞再用0.9%氯化钠溶液按上述方法洗涤3次，至上清液不显红色。将所得红细胞用0.9%氯化钠溶液配成2%的红细胞悬液，供实验使用。

实验方法：取洁净试管7只，各受试物分别测试5个梯度浓度（0.2%、0.1%、0.05%、0.025%、0.01%），另设阴性对照管和阳性对照管。按下表所示依次加入2%红细胞悬液、0.9%氯化钠溶液或蒸馏水，混匀后，立即置37℃的恒温箱中进行温育。开始每隔15分钟观察1次，1小时后，每隔1小时观察1次，观察3小时。按下列顺序加入各种溶液（见表3）：

表3 加样规则

	试管号					阴性对照	阳性对照
	1	2	3	4	5		
2%红细胞悬液 /mL	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
生理盐水 /mL	—	—	—	—	—	2.5	0
蒸馏水 /mL	—	—	—	—	—	0	2.5
待测液 /mL	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	—	—
受试物浓度 /% (v/v)	0.2	0.1	0.05	0.025	0.01	—	—

结果观察及判定：若试验中的溶液呈澄明红色，管底无细胞残留或有少量红细胞残留，表明有溶血发生；如红细胞全部下沉，上清液体无色澄明，表明无溶血发生。若溶液中有棕红色或红棕色絮状沉淀，振摇后不分散，表明

有红细胞凝聚发生

1.2.8 数据处理与分析

用EXCEL软件进行统计分析，计算样品参数的均值、标准差等。结果应用SPSS 22分析软件，进行正态分布检验，如符合正态分布，组间比较采用独立样本t检验，否则采用两个独立样本秩和检验，统计方法均采用双尾检验，检验水准 $\alpha=0.05$ 。相关性分析采用Pearson检验法；显著性标注方法：“n.s.”表示无统计学差异， $P>0.05$ ；“*”表示有显著性差异， $P<0.05$ ；“**”表示极显著性差异， $P<0.01$ ；“***”表示有高度显著性差异， $P<0.001$ 。

2. 结果与讨论

2.1 不同辅助表面活性剂对絮凝的影响

透光率越低，表示絮凝量越高。从图1可以看出，在甲牛体系中，除了空白组A9（也可称为原体系），所有辅助表活在稀释倍数5倍时存在最佳的絮凝量，随着稀释倍数的升高，絮凝量逐渐降低。整体絮凝量较高的是A7（UCS-30）、A3（APG）、中等絮凝量的分别是A6（S-12）、A5（ACS）、A9（空白组）、A8（LS3），低等絮凝量的分别是A7（337N）、A2（AOS）、A1（AES）。趋势与揭蓬^[3]的研究基本一致，复合氨基酸表面活性剂配制的香波体系在洗发前期能迅速产生絮凝，提高阳离子调理剂及硅油等活性物的沉积效率。

王鹏^[4]等研究表明生成絮胶的难易程度与临界胶束浓度(cmc)有关，cmc越大，越难形成胶束，因此等浓度下，越难增溶阳离子，从而在洗发水稀释过程中越容易形成絮胶析出。椰油酰谷氨酸二钠有两个亲水头基且CPP≈0.2^[5]，显著低于单链单电荷表面活性剂，癸基葡糖苷有一个比较大的葡糖苷头基，与甲牛和CAB复合形成的胶束不够紧密，一旦稀释，表面活性剂胶束被迅速破坏，阴离子单体及部分暴露较多负电荷的胶束很快与高分子阳离子吸附，快速从溶液中絮凝出来。JOHNSON E S^[6]等人研究认为具有较短链或支链的表面活剂使胶束稳定性更低，十三烷醇聚醚硫酸酯钠(337N)属于异构化的表面活性剂，正如图1所示，其絮凝高于直连结构的月桂醇聚醚硫酸酯钠(AES)。A6（S-12）、A5（ACS）絮凝曲线非常接近，主要是由于碳链分布以C12为主，同时临界堆积参数（CPP≈0.34-0.35）也相近所致。

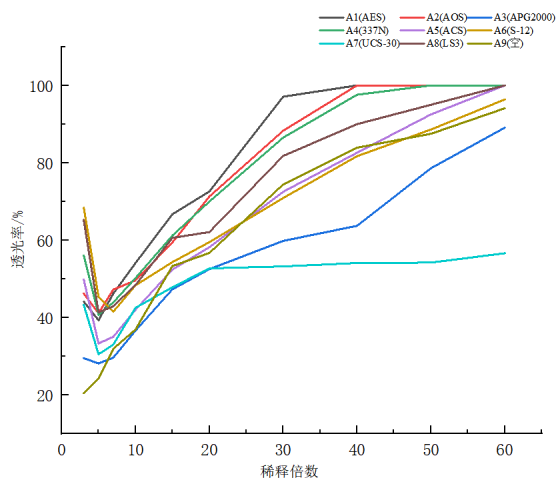


图1 不同辅助表面活性剂的絮凝曲线

表4 不同辅助表面活性剂对 Zeta 电位的影响

实验组	辅助表面活性剂	Zeta/mV	10% 絮凝透光率/%
A1	月桂醇聚醚硫酸酯钠 (AES)	-20.55 ± 1.16*	54.1
A2	C14-16 烯基磺酸钠 (AOS)	-19.9 ± 1.23*	49.6
A3	癸基葡糖苷 (APG)	-15.8 ± 0.74*	36.6
A4	十三烷醇聚醚硫酸酯钠 (337N)	-21.22 ± 0.44**	50.2
A5	椰油酰丙氨酸钠 (ACS)	-17.02 ± 1.28n.s.	42
A6	月桂酰肌氨酸钠 (S12)	-15.09 ± 2.54*	48.3
A7	椰油酰谷氨酸二钠 (UCS-30)	-15.96 ± 0.53*	42.5
A8	月桂醇聚醚磺基琥珀酸二钠 (LS3)	-13.08 ± 3.50**	48.4
A9	(空白)	-17.49 ± 0.72	36.9

2.2 不同辅助表面活性剂对 Zeta 电位的影响

Morris^[7]等研究表明表面活性剂在皮肤上的残留与体系的 Zeta 电位密切相关,当表面活性剂与蛋白质结合时,它们会在蛋白质骨架上形成胶束状聚集体,这种结构可能具有与胶束状结构相似或成比例的电荷特性,且表面活性剂胶束(负)Zeta 电位的大小增加,皮肤渗透程度增加。Zeta 绝对值越大表示静电排斥力越大,在洗发水中可以理解为絮凝强度会减弱,洗发水稀释 10%后导致胶束部分解离。测试结果如表4所示:Zeta 绝对值较高(19.9~21.22mV)的是 A4(337N)、A1(AES)、A2(AOS)、这三个辅助表面活性剂的絮凝如图1所示也是最弱的;Zeta 绝对值在

17.02~17.49mV之间的是 A9(空白组)、A5(ACS),絮凝强度处于中间;Zeta 绝对值在 15.09~15.96mV 之间的分别是 A7(UCS-30)、A3(APG)、A6(S12),Zeta 绝对值最低的是 A8(LS3),但是 A8 絮凝强度不是最弱的,排在 A1、A2、A4 之后。通过与 A9 组进行显著性分析,所有的辅助表面活性剂中只有 A5(ACS)与原体系 A9 的 Zeta 无显著性差异性;图2 Zeta 曲线中,A8(LS3)峰出现了分裂和多峰,说明此时的电荷分布极其不稳定,在测试的 3s 时间内絮凝过程较为迅速。通过 Pearson 相关系数分析显示 Zeta 电位值与 10% 浓度下的絮凝透光率相关系数 r 是 -0.412,相关性弱($P > 0.05$),没有对应关系。

2.3 不同辅助表面活性剂对醇溶蛋白的影响

Zein 由于其独特的氨基酸结构,几乎不溶于水。若 Zein 与表面活性剂相互作用,蛋白质结构变化,其在水中的溶解度将会随之增加,二者之间的相互作用越强,水溶性增加越明显,由此反映出表面活性剂对皮肤的刺激性越大^[8]。

从图3可以看出,A3辅助表面活性剂 APG 组(0.137%)和 A9 空白组(0.138%)对玉米醇溶蛋白的溶解性能最低,属于无刺激性,剩余的属于低刺激性,其中 AOS 的溶解性最高(0.349%),其次是 AES(0.314%)、337N(0.304%)、S12(0.296%)、ACS(0.285%)、LS3(0.272%)、UCS-30(0.271%),三种氨基酸辅助表面活性剂降低刺激性差异不大。

A1-A8 中阴离子表面活性物含量均是 12.50%,A1-A9 两性表面活性剂活性物含量是 1.8%,A9 的阴离子表面活性物含量只有 6.30%。整体而言,阴离子表面活性剂含量越高,溶液的 CMC 就越高,体现出更强的刺激性。A9(APG)和 A2(空白组)相比,在阴离子表面活性剂含量接近的情况下,提高非离子表面活性剂的含量,可以降低配方的整体刺激性,这与邓正巧^[9]等人的研究结果一致。非离子表面活性剂没有静电斥力,靠糖苷极性基团形成的氢键溶于水,更

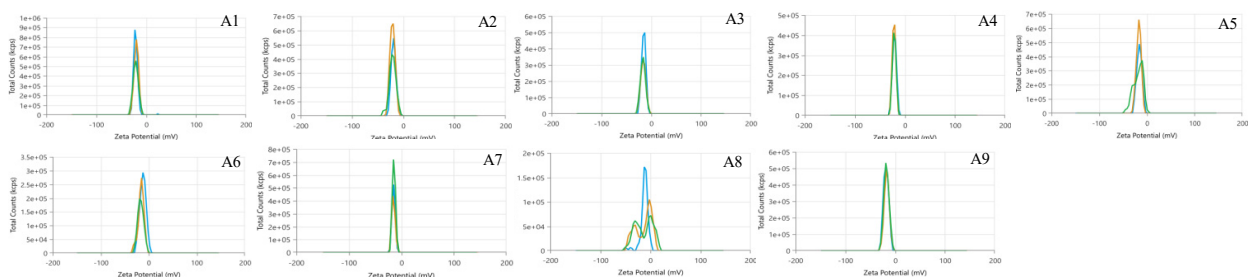


图2 不同辅助表面活性剂的 Zeta 电位图

易聚集,与阴离子和两性表活形成直径较大、表面电荷接近中性的胶束,同时形成的胶束粒径一般比较大^[10,11],稀释后也具有一定的空间位阻效应,有效阻隔阴离子单体对蛋白的溶解,故而醇溶蛋白较低。

有意思的是同等样品浓度下玉米醇溶蛋白含氮量和絮凝的透光率趋势非常相似,透光率越低表示絮凝形成胶团越密集,此时阳离子调理剂周围聚集了大部分的胶束、半胶束和游离的阴离子表面活性剂,使得游离在溶液中的阴离子表面活性剂浓度降低,导致于 Zein 的进一步作用减弱。通过 Pearson 相关性分析,相关系数为 0.866 ($P < 0.01$),具有强相关性。

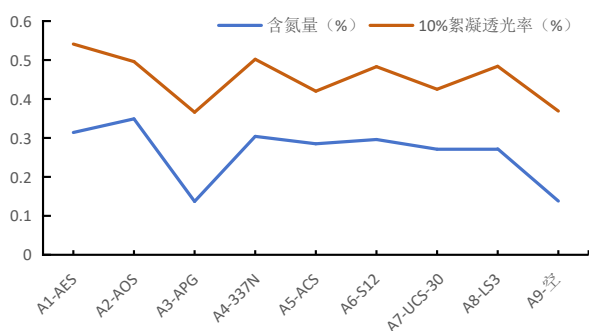


图3 不同辅助表面活性剂对玉米醇溶蛋白的溶解性

2.4 不同辅助表面活性剂对皮肤表面活性剂残留量的影响

洗发过程中表面活性剂不可能全部冲走,部分会吸附渗透至头皮角质层内,造成表面活性剂在人体皮肤的残留,而残留会对角质层乃至皮肤深层产生长期的负面影响,如造成皮肤过度干燥、炎症等^[12]。表面活性剂残留的原因一是与皮肤蛋白某些带电荷的部分结合,二是部分表面活性剂疏水端的碳链渗透皮肤深层,插入脂质层造成残留^[13-16]。

从图4可以看出,△E值从高到低分别是A6(S12)、A7(UCS30)、A3(APG)、A8(LS3)、A5(ACS)、A9(空白)、A4(337N)、A1(AES)、A2(AOS),b值绝对值从高到低分别是A6(S12)、A3(APG)、A7(UCS30)、A8(LS3)、A5(ACS)、A4(337N)、A9(空白)、A1(AES)、A2(AOS),两种色差值表征表面活性剂残留量趋势基本一致。残留量中部分氨基酸表面活性剂<烷基糖苷APG<阴离子表面活性剂。通过与A9的b值绝对值进行组间差异性分析,阴离子表面活性剂中AES、AOS、337N在残留量上面与其有显著性差异,其余组别与A9空白组无显著性差异。

在空白组基础上增加了阴离子表活不意味着表活残留

量也增加,特别是添加了氨基酸和糖苷类表活反而能降低皮肤表面活性剂残留,这非常有利于配方开发。而添加了硫酸盐,磺酸盐类辅助表面活性剂反使得残留量增加,另外随着疏水基团碳链的增长,与皮肤的吸附能力增强,AOS的碳链在C14-16之间,337N虽然碳链比AES多一个碳,但是由于其是支链结构,空间位阻加大与蛋白的静电吸附会稍减弱,整体比AES吸附量少一点。这可能是20%样品浓度下辅助表活AOS插入脂质双分子层结构的最佳能力,一旦嵌入角质层疏水区域的流动性就会增加,进而导致了一个更松散、更具渗透性的结构,蛋白变性能力加强。

当然残留量除了与复配的表活类型有关外,还胶束浓度,Zeta值有关,Morris等^[17]研究表明且Zeta电位增加(负值)残留渗透也随之增加,AES、AOS、337N三个阴离子辅助表面活性剂中Zeta电位值较高,同时皮肤残留量也是最高的,也与Limeng Liu^[17]表述的电荷密度-渗透相关性模型,阴离子表面活性剂因高电荷密度易破坏脂质双层,导致皮肤残留量增加结果是类似的。图5的残留量b值绝对值与Zeta值进行Pearson分析,相关性系数是0.790 ($P < 0.05$),相关性较强。Zeta越高代表静电斥力作用较大,此时体系中游离出的单体和亚胶束很大程度会渗透至皮肤深层造成蛋白变性。

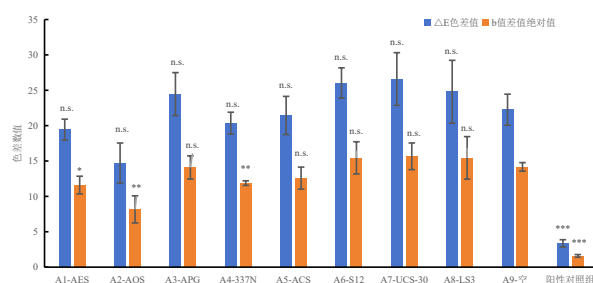


图4 不同辅助表面活性剂的表活残留量

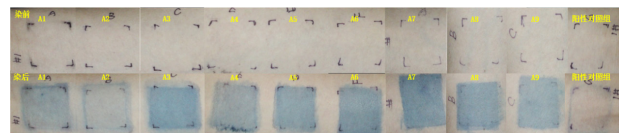


图5 不同辅助表面活性剂的皮肤表面活性剂残留示例 (其中1个受试者)

2.5 不同辅助表面活性剂对洗发水细胞溶血性和鸡胚刺激性的影响

评价表面活性剂温和性的方法有多种,目前尚缺少统一标准。目前通用的温和性评价方法主要分为活体试验(in vivo test)和离体试验(in vitro test)两大类。初于动物保护的需要,2013年3月,欧盟最终全面禁止动物试验化妆品,离体试验则以体外细胞或蛋白模拟生物体,观察表

面活性剂对离体蛋白或细胞的作用，从而推断对活体组织的作用程度，最常用的两种离体试验方法为 **red blood corpuscle test**（**RBC test**）和 **Zein test**，另外鸡胚绒毛尿囊膜试验是一种较早被采用的眼刺激性体外评估方法，测试通过观察已受精鸡蛋的脉管系统对一小滴表面活性剂溶液的反应来模拟溶液对人眼结膜组织的潜在影响。

从表5可以看出甲牛做主表面活性剂，复配其他表面活性剂，不一定就能降低刺激性，其中 **RBC** 溶血可以看出 **A1**（**AES**）和 **A2**（**AOS**）在 0.05% 呈澄明红色，管底无细胞残留，发生溶血，其余 **A3-A9** 均在 0.1% 时发生溶血，且出现溶血的样品浓度是 **A1** 和 **A2** 的 2 倍，**A3-A9** 其余浓度在观察期内红细胞全部下沉，上清液体无色澄明，表明其余剂量无溶血发生。如果从 **RBC** 数据判断，复配了氨基酸表面活性剂及月桂醇聚醚磺基琥珀酸酯二钠（**LS3**）、烷基糖苷（**APG**）及异构化的十三烷醇聚醚硫酸钠（**337N**）不会增加产品的刺激性，复配了月桂醇聚醚硫酸酯钠（**AES**）和 **C14-16** 烯烴磺酸钠（**AOS**）反而会增加产品的刺激性。

鸡胚绒毛尿囊膜测试实验中 **A2**（**AOS**）、**A5**（**ACS**）、**A7**（**UCS30**）、**A8**（**LS3**）出现了中度刺激性，其余为无 / 轻刺激性，这与 **RBC** 溶血并没有一一对应关系，也与皮肤表面活性剂的残留没有对应关系，特别是 **A7**（**UCS30**）表

面活性剂残留较少，但是鸡胚绒毛尿囊膜实验数据并不是最低的。表面活性剂对皮肤的刺激性主要是通过溶出性、渗透性、反应性三个因素引起的，同时受到分子结构、分子量、疏水链长、是否引入酰胺基团、**PEG** 基团、水解蛋白、离子基团的极性、复配表面活性剂后胶束紧密度、胶束大小、胶束形态等多方面的影响，也说明洗发水的温和性评价是复杂的并且没有统一标准的。某一项的体外测试或许只能代表一种类型的刺激，在筛选时表面活性剂时需要综合选择、必要时还需联合多种方法测试表征。

3. 结论

以椰油酰甲基牛磺酸钠作为主要表面活性剂，固定椰油酰胺丙基甜菜碱两性表面活性剂，复配其余八种辅助表面，研究复配后洗发产品的温和性和调理性，结果表明：

（1）复配不同的表面活性剂絮凝表现完全不同，絮凝会直接影响活性物的沉积，影响干湿梳调理效果，同时絮凝也不是越多越好，过多的絮胶沉积可能会在肤感上产生黏腻感，可以根据絮凝曲线灵活调整阳离子的添加量。非离子表面活性剂烷基糖苷 **APG** 和 **UCS30** 可以大大增强体系的絮凝量；**ACS** 和 **S12** 不会影响原体系的絮凝，不增强

表5 辅助表面活性剂对 RBC 溶血、鸡胚刺激性的影响

实验组	辅助表面活性剂	RBC溶血受试物浓度/%（v/v）							鸡胚 ES	
		0.2	0.1	0.05	0.025	0.01	阴性对照	阳性对照	终点评分	刺激性分类
A1	AES	+	+	+	-	-			11	无 / 轻刺激性
A2	AOS	+	+	+	-	-			13	中度刺激性
A3	APG	+	+	-	-	-			11	无 / 轻刺激性
A4	337N	+	+	-	-	-			11	无 / 轻刺激性
A5	ACS	+	+	-	-	-	-	+	13	中度刺激性
A6	S12	+	+	-	-	-			9	无 / 轻刺激性
A7	UCS30	+	+	-	-	-			13	中度刺激性
A8	LS3	+	+	-	-	-			14	中度刺激性
A9	空白	+	+	-	-	-			12	无 / 轻刺激性

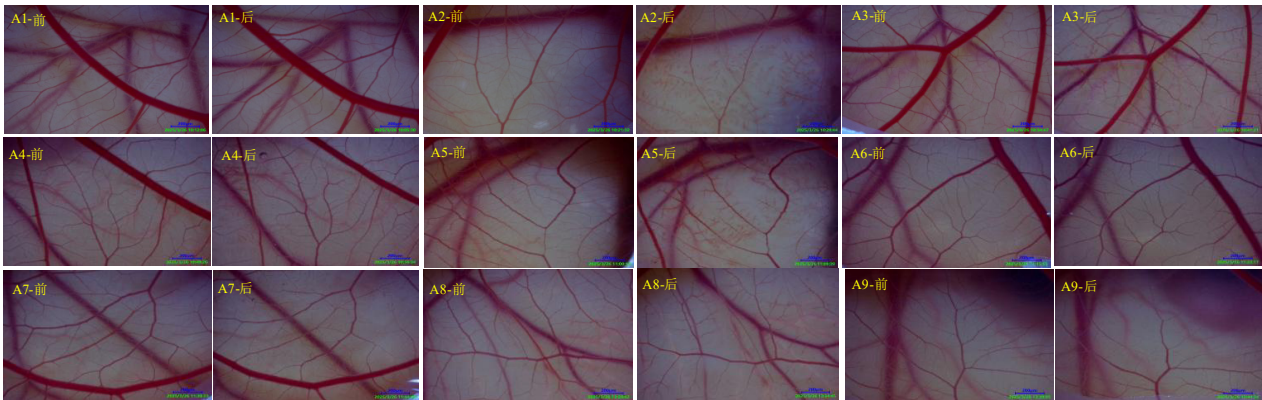


图6 不同辅助表面活性剂鸡胚绒毛尿囊膜测试前后对比图（每组1只鸡胚示例）

也不降低；硫酸盐和磺酸盐阴离子表活的加入会大大降低原体系的絮凝量。

(2) Zeta 绝对值越大代表稀释液中静电斥力越大,说明体系中游离表面活性剂单体较多,复配表面活性剂后,硫酸盐和磺酸盐阴离子表面活性剂提升了原体系的 Zeta,其余均能降低原体系的 Zeta 值,表面活性剂残留量与 Zeta 值有较强的相关性,残留量越高, Zeta 越强。

(3) 玉米醇溶蛋白测试表明复配阴离子表面活性剂均会使原体系的玉米醇溶蛋白溶解度增加,增加皮肤的刺激性,尤其增加磺酸盐和硫酸盐,磺酸盐中以 AOS 溶解性最高,琥珀酸盐和氨基酸盐增强溶解度类似;增加非离子表面活性剂 APG 不会增强原体系醇溶蛋白的溶解度。同时玉米醇溶蛋白溶解含氮量与 10% 的絮凝透光率时间存在一定的强相关性。

(4) 皮肤上残留的表面活性剂直接影响刺激性,残留越多,刺激性越强。阴离子表面活性剂中磺酸盐和硫酸盐均增强了原体系的表面活性剂残留量,其中 AOS 残留量最高,其次是 AES 和 337N,非离子表面活性剂 APG 和氨基酸类表活(S12、UCS-30)、琥珀酸盐均能降低原体系表面活性剂残留,降低整体刺激性。

(5) 鸡胚测试中,并没有规律性,复配的表面活性剂中 AOS、ACS、UCS30、LS3 会增强刺激性,其余与原体系一致,均是无/轻刺激性;而在 RBC 溶血测试中仅 AES 和 AOS 两种阴离子表面活性剂的溶血浓度较低,其余均是 0.1% 才观察到溶血。

在用椰油酰甲基牛磺酸做主表复配表面活性剂中非离子表面活性剂 APG 无论是絮凝、Zeta、醇溶蛋白溶解性、皮肤表面活性剂残留、RBC 溶血、鸡胚刺激中都表现较为优异,其次是氨基酸和琥珀酸表面活性剂,较差的硫酸盐和磺酸盐,尤其是 AOS 整体的刺激性较大。当然洗发产品开发时不仅需要平衡温和性和调理性,还需要做到良好的清洁力、发泡性等指标,同时温和性的影响除了复配的表面活性剂外还可以通过添加亲水性的赋脂剂、保湿剂、高分子增稠剂等调节,后续还会做持续的研究。

参考文献

- [1] 陈梅,李真真,许明力.椰油酰甲基牛磺酸牛磺酸钠的性能研究[J].中国洗涤用品工业,2023(11):12-25.
- [2] 董银卯,斯晓帆,彭金乱.用玉米醇溶蛋白测试表面活性剂的刺激性[J].日用化学工业,2002(5):59-61.
- [3] 揭蓬.调理香波的絮凝性研究[J].中国洗涤用品工业,2007(1):73-76.
- [4] 王鹏,李东华,张利萍.阳离子瓜尔胶和阴离子表面活性剂相互作用的研究[J].中国洗涤用品工业,2015(8):51-54.
- [5] MASAHIRO TAKEHARA. Properties and applications of amino acid based surfactants[J]. Colloids and Surfaces, 1989, 38(1): 149-167.
- [6] JOHNSON E S, CHANG D W, SCHWARTZ J R, et al. Enhanced piroctone olamine retention from shampoo for superior anti-dandruff efficacy[J]. International Journal of Cosmetic Science, 2023, 45(2): 236-245.
- [7] MORRIS SAV, THOMPSON RT, GLENN RW, et al. Mechanisms of anionic surfactant penetration into human skin: Investigating monomer, micelle and submicellar aggregate penetration theories[J]. International Journal of Cosmetic Science, 2019, 41(1): 55-66.
- [8] 欧泽亮,王坦,贾泽宝,等.用玉米醇溶蛋白测试法研究洗发香波的刺激性[J].日用化学科学,2013,36(12):33-35,42.
- [9] 邓正巧,刘聪颖.玉米醇溶蛋白法在洗发水刺激性研究中的应用[J].日用化学科学,2021,44(12):14-17.
- [10] 刘晓晨,汤小芹,张国栋.表面活性剂胶束体系的粒径大小及温和性研究[J].日用化学科学,2024,47(12):68-71.
- [11] KARS A D R. Chemistry and technology of surfactants[M]. John Wiley & Sons, 2008.
- [12] 秦尧,闫加雷,钱景茹,等.表面活性剂在人体皮肤的残留研究[J].日用化学科学,2023,46(6):59-63+70.
- [13] BROMBERG L, LIU X, WANG I, et al. Control of human skin wettability using the pH of anionic surfactant solution treatments[J]. Colloids & Surfaces Bio Interfaces, 2017, 157: 366-372.
- [14] EMMANUELLE L, STEOHANIE B, YVES C, et al. Surfactants have multifold effects on skin barrier function[J]. European Journal of Dermatology, 2015, 25: 424-435.
- [15] HOPPEL M, KWIZDA K, BAURECHT D, et al. The effect of a damaged skin barrier on percutaneous absorption of SDS and skin hydration investigated by confocal Raman spectroscopy[J]. Experimental Dermatology, 2016, 25(5): 390-392.
- [16] HOPPEL M, HOLPER E, BAURECHT D, et al. Monitoring the distribution of surfactants in the stratum corneum by combined ATR-FTIR and tape-stripping experiments[J]. Skin Pharmacology and Physiology, 2015, 28(3): 167-175.
- [17] Limeng Liu. Penetration of Surfactants into Skin[J]. Journal Of Cosmetic Science, 2020, 71(2): 91-109.

Effects of Co-Surfactants on Mildness and Conditioning in Sodium Methyl Cocoyl Taurate-Based Shampoo Systems

Lin Feng-ying, Liu Si-xin, Zhu Ya-ting, Chen Yong-lu, Qi Feng-wei, Yang Jie
(Shandong Huawutang Cosmetics Co., Ltd., Jinnan 250101, China)

Abstract : This study investigated the effects of combining methyl cocoyl taurate (the primary surfactant) with different co-surfactants on the overall mildness and conditioning performance of shampoo systems. The formulations were evaluated through flocculation curves, zeta potential measurements, zein solubility tests, skin surfactant residue analysis, RBC hemolysis assays, and chorioallantoic membrane (HET-CAM) test. The test results show that compared with the original system, the compound nonionic surfactant alkyl glycoside (APG) can significantly reduced irritation and improved conditioning effects. Among the amino acid-based surfactants, sodium lauroyl sarcosinate exhibited the most notable performance. In contrast, formulations containing sulfate or sulfonate-based surfactants increased irritation and negatively impacted conditioning properties. Through Pearson correlation analysis, a strong correlation was observed between the solubility of zein and flocculation transmittance, with a correlation coefficient of $r^* = 0.866$ ($P < 0.01$). Similarly, a strong correlation was identified between surfactant residue on the skin surface and Zeta potential, yielding a correlation coefficient of $r^* = 0.790$ ($P < 0.05$).

Keywords : transparent shampoo; sodium methyl cocoyl taurate; surfactant; mildness; conditioning performance

