

菌渍的形成及其给衣物清洗带来的挑战

汤鸣^{1,2*}, 刘玉祥^{1,2}, 耿可煜^{1,2}, 杨朴³, 丁雪梅^{2,3}, 徐健^{2,4}, 张雷^{2,5}

(1. 北京宝洁技术有限公司, 北京, 101312;
2. 宝洁全球织物护理研究院, 北京, 101312;
3. 东华大学服装与艺术设计学院, 上海, 200051;
4. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东青岛, 266101;
5. 天津大学化工学院生物化工系, 天津, 300072)

摘要: 衣物上的菌渍主要来源于细菌在污渍残留上生长和繁殖过程中产生的化合物以及这些化合物和污渍残留之间相互作用产生的混合产物, 菌渍的形成导致了衣物的污渍清洗难度增加及并产生发黄、粘腻、异味等问题, 是衣物洗涤的主要挑战之一。本文分析了菌渍的形成过程, 讨论了菌渍的形成原因、菌渍带来的清洗、发黄、变色、异味等问题, 提出了菌渍的预防和清洗策略, 以期为相关问题提供系统的解决思路。

关键词: 菌渍; 洗涤; 细菌; 污渍

作者简介: 汤鸣, 博士, 北京宝洁技术有限公司和宝洁全球织物护理研究院研发首席科学家。长期从事洗涤产品新技术和配方研究工作。E-mail: tang.mi.2@pg.com。



洗涤过程的污渍通常分为污渍和老旧渍。污渍是指因为意外而沾染到衣物表面的脏东西, 例如吃东西的时候溅到衣物上的食物, 汤汁或饮料等。而老旧渍是指衣物在使用过程中发生的总体泛黄, 变暗淡等。它没有固定的来源, 但是其形成对消费者造成了很大的困扰, 典型的如衣物变黄、显老旧, 有粘腻和异味等。中华环保基金会和清华大学调研的结果表明^[1], 有37%的消费者曾经因为衣物泛黄, 变暗淡而废弃衣物。同时研究表明, 通过延缓衣物老化而延长衣物使用寿命对环境保护具有显著的意义。因此探究老旧渍形成的机理, 以及有效的清洗方式将对设计高质量的洗涤产品很有帮助。

老旧渍的形成主要可以归结为污渍的化学反应和生物化学过程引起的变化。关于污渍的化学反应引起的变化研究较多, 特别是皮脂的化学成分变化引起的衣物泛黄、变旧等问题。Chi YS等^[2]认为人体分泌的皮脂中的甘油三酯、角鲨烯等氧化生成的有色物质会造成衣物颜色变化。虞雅伦等^[3,4]通过模拟人工皮脂的组成系统研究了皮脂老化对衣物黄变的影响, 发现高温、高湿和紫外等会加速这些污渍的自由基反应产生交联从而加速织物黄变。肖雨嫣等^[5]通过对真实领子进行分析, 筛选出甲基庚烯酮、香叶基丙酮和棕榈油酸等化合物, 并据此进行复现实验确认了它们对衣物黄变的影响。

另一方面, 微生物在洗涤过程中带来的老旧渍的问题也引起越来越多的研究兴趣。Abney, S^[6]等综合讨论了洗涤过程中微生物造成的卫生和异味控制问题, 并提出在洗涤过程中通过机械力、化学作用和温度等控制微生物。Malik

K^[7]认为微生物活动过程中会产生色素, 而这些色素的沉积会对织物的颜色造成影响。考虑到衣服上的污渍主要为蛋白类、糖类、脂类等, 都是利于细菌生长的营养成分, 故细菌在这些污渍上的活动产生的影响不容忽视, 因此系统地研究微生物带来的洗涤问题, 对洗涤产品的设计具有指导意义。为此, 本文把微生物在衣物污渍残留上生长繁殖, 改变污渍特性并产生新的化合物以及这些化合物与污渍之间互作形成的混合产物统称为菌渍。通过研究菌渍的形成、特性等, 本文探讨了如何提高衣物洗涤能力, 从而给消费者带来更卓越的消费体验。

1. 菌渍的形成对洗涤的影响

菌渍形成是因为微生物在衣物上的生长繁殖等活动, 其重要标志是生物膜的形成。生物膜又称生物被膜, 是微生物有组织生长的聚集体。它是微生物不可逆地附着于惰性或活性实体的表面, 繁殖、分化, 并分泌一些多糖蛋白、多糖基质、纤维蛋白、脂蛋白等多糖蛋白复合物, 将菌体群落包裹其中而形成的细菌聚集体膜状物。它是微生物群体为抵御外部环境, 建立适合种群生长而构建的^[8]。成熟的生物膜会释放出浮游状态的微生物, 分散到其他地方开始形成新的生物膜。牙菌斑, 厨房洗菜池下水口表面粘腻膜, 江河中石头表面的附着物等都是生活中肉眼可见的生物膜。对于织物而言, 如果污渍清洗不彻底为微生物提供了足够的营养基础, 在此基础上如果外部环境适合(例如梅雨季节在室内晾晒衣物让它们长时间处于高湿, 高

温环境下），微生物生长就有可能造成大量生长和繁殖形成生物膜、细菌代谢产物复合体等，最终形成菌渍。典型的如长时间处于阴暗潮湿环境下的浴巾毛巾等摸起来有粘腻感，就是织物表面形成生物膜的表征之一。图1是利用SEM观察到的经过一段时间使用后的日本消费者毛巾表面生物膜结构。生物膜的这些结构特点大大增加了菌渍的洗涤难度。同时，生物膜的多糖，蛋白等带来的粘腻性的增加^[8,9]，在洗涤过程和穿着的时候容易粘附尘土，颗粒以及有机物分子，进一步增加洗涤难度。

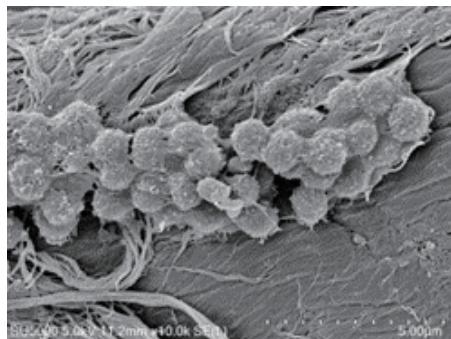


图1 织物表面的生物膜（样品采自日本消费者使用的毛巾）

为了了解菌渍对织物表面性质的影响，我们将两片纯棉布片（JB-00）分别放入到加菌和不加菌的蛋白多糖溶液中，震荡培养两天后取出晾干，测接触角。结果如图2所示，菌渍的形成显著地增加了污渍表面的疏水性，而相对于亲水的污渍，疏水性的污渍洗涤起来会更困难。

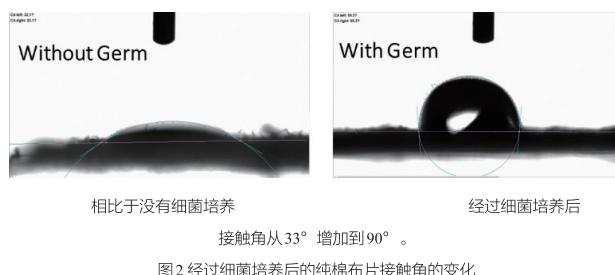


图2 经过细菌培养后的纯棉布片接触角的变化

图3显示了在巧克力布丁污渍上培养了细菌之后（右），与没有细菌培养（左）经过相同的条件洗涤后的洗涤结果。经过细菌培养后的污渍被洗涤的污渍量明显减少。这进一步表明菌渍的形成会明显增加洗涤难度。



图3 未经过细菌培养（左）与经过细菌培养（右）的巧克力布丁污渍洗涤后残余污渍量的比较

综上可见细菌的代谢活动产物和污渍分子之间的相互作用既提高了污渍本身的清洗难度，又增加了污渍的复杂性，从而让菌渍清洗变得更加困难。

2. 菌渍带来的衣物发黄、变色问题

细菌的新陈代谢不仅会改变污渍的性质而且它的代谢产物本身也会带来新的菌渍成分。例如细菌新陈代谢过程中会分泌一些色素分子。这些分子附着在衣物上会造成衣物变黄、变暗。常见的如金黄色葡萄球菌可以产生金黄色的色素分子（*Staphyloxanthin*或*Zeaxanthin*），铜绿假单胞菌可以产生蓝绿色的色素分子（*Pyocyanin*），黄单胞菌可以产生黄色的色素分子（*Xanthomonadin*）等^[7]。

从衣物使用过程看，人体的皮腺每天分泌出的复杂混合物^[10]会附着到衣物上形成皮脂污渍。皮腺包括汗腺和皮脂腺。皮脂腺排出的是皮脂，其中甘油三酯、二甘油三酯和游离脂肪酸占总体的57%，其次是蜡酯(26%)、角鲨烯(12%)，最低的是胆固醇^[11, 12]。这些成分和汗液中的盐，乳酸，氨基酸等能为微生物生长提供营养条件，促进菌渍的形成。研究表明将穿着过的衣服片在汗液琼脂平板上培养一段时间后，衣服上会有明显的发黄变色^[10]。这也是为什么在皮脂汗液分泌较多的领口，袖口，腋下等衣服部位，会更容易形成带有颜色的菌渍。

随着时间的推移，菌渍会慢慢累积，颜色也越来越明显，从不可见到底部。图4显示了将接种了金黄色葡萄球菌的布片放到营养琼脂平板上培养，布片随着时间的颜色变化。可以看到随着细菌的活动时间增长，菌渍越来越明显。因此，为了抑制菌渍的形成，需要及时把穿着和使用过的衣物清洗干净。



图4 接种金黄色葡萄球菌后布片颜色随着时间的变化

3. 菌渍带来的异味问题

异味问题是洗涤过程中常见的另外一个问题。通过对有严重菌渍的消费者毛巾分析研究表明，可以被确认的和

异味有关的分子超过40种^[13]。人体产生的皮脂和汗液等分泌物是异味产生的主要化合物来源。从皮脂到异味分子有两条典型的路径：一个是化学氧化；另外一个是细菌的生物代谢。例如史春薇等人^[14]研究发现，油酸能被氧化生成的反应物有壬酸、壬二酸和壬醛等异味物质。从长链脂肪酸甘油酯到短链脂肪酸细菌的代谢作用产生的短链脂肪酸，醛，酮和醇及硫化物都可能带来异味。由于洗涤过程不彻底产生的污渍残留以衣物洗衣机之间的交叉污染，或者衣物在使用过程中带来的污渍（人体皮脂、汗液等）都可能为细菌提供营养导致细菌数量和活跃度增加从而产生异味分子^[15]。合适的温度和湿度会进一步增加细菌的活跃度从而产生更多的异味分子。这是室内晾晒和阴雨天异味增加的主要原因之一^[16]。

和吸附到衣物上的异味不同，菌渍的异味一旦形成就很难被去除。并且随着衣物所处的环境有利于细菌的活跃度提高，异味会更浓烈。例如在高温潮湿的环境下（如梅雨季节），由于菌渍的成分有利于微生物生长，衣物的异味会更严重。

4. 菌渍的预防和洗涤

菌渍的形成和组分的复杂性使得它的清洗也比较复杂。在衣物使用过程中，最有效的清洁方式是每次洗涤过程都进行充分的洗涤，尽可能减少污渍残留，从而避免细菌的过度生长和繁殖生成菌渍。特别是在湿热的环境下，即使少量的污渍残留也可能造成细菌的大量繁殖从而形成菌渍。因此在梅雨季节需要增加洗涤频率和洗涤剂的用量。同时使用有效的抑菌技术^[17]也可以降低细菌活跃度减缓菌渍的形成。

菌渍中的生物膜一旦形成就很难去除。如果直接去除生物膜一般需要使用很强的漂白剂，如在医疗领域，次氯酸由于其强效破坏细菌生物膜结构能力和广谱的抗微生物活性而被广泛应用。但是次氯酸对衣物的颜色和力学性能有明显的破坏作用，所以只用于专业洗涤中洗涤白色的衣物。而普通的过氧化氢漂白剂如爆炸盐或彩漂组分在室温和较低浓度下效果非常有限。

菌渍的另外一个洗涤策略是针对菌渍生存的底物进行洗涤。图5显示了在巧克力布丁污渍底物上生长的菌渍可以通过复合酶系统提高它的洗涤能力。针对皮脂等容易残留和形成菌渍的底物，可以通过特殊的表面活性剂和高分

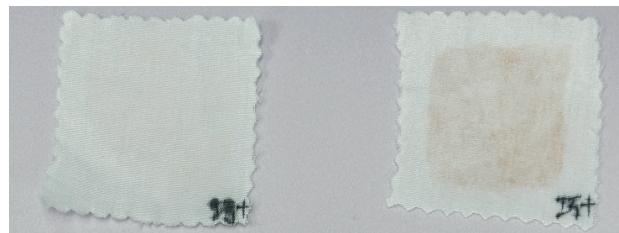


图5 经添加复合酶系统洗涤剂1（左）与未添加复合酶系统洗涤剂2（右）洗涤后菌渍残余量的比较

子系统的设计来提高油脂和皮脂类污渍的洗涤能力^[18]。

5. 结语

菌渍带来衣物发黄、粘腻和异味等问题给消费者日常生活带来明显影响。通过对菌渍形成的机理和性质研究表明，细菌在菌渍残留上的新陈代谢活动是造成菌渍的主要原因。细菌的代谢产物造成的菌渍的表面性质的变化及产生的色素带来的新的菌渍问题增加了洗涤的难度和复杂性。细菌生长带来的生物膜的问题会让洗涤过程变得非常困难。在这个过程中，菌渍及菌渍残留是细菌生长的营养基础。因此，在洗涤过程充分、彻底的洗涤，尽量少地防止菌渍在衣物上的残留是防止衣物发黄、和产生粘腻和异味问题的根本。同时有效地控制细菌的活性，如使用有效的抑菌成分降低产生异味的细菌的活性也可以有效地降低由细菌新陈代谢带来的菌渍问题。当菌渍形成后，需要针对菌渍的底物和细菌代谢产物设计合理的洗涤配方进行充分的洗涤才能使衣物经过反复使用和洗涤还保持不发黄、没有异味和粘腻感。通过对菌渍形成的有效控制和清洗，在提升消费者的体验的同时还可以减少衣物使用过程中的非损伤性废弃，降低衣物在使用过程中对环境的影响。

参考文献

- [1] 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影响调研报告 [M]. 2019.
- [2] CHI Y S, OBENDORF S K. Aging of oily soils on textiles. Chemical changes upon oxidation and interaction with textile fibers [J]. Journal of Surfactants Detergents, 1998, 1(3): 371–80.
- [3] YU Y, CAI M, ZHOU L, et al. Study on the aging and yellowing properties of sebum-soiled cotton fabrics [J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(2): 305–9.
- [4] 虞雅伦, 蔡慕远, 邵建中. 人体皮脂组分角鲨烯污化棉织物的老化黄变性能 [J]. 纺织学报, 2016, 37(03): 87–91.
- [5] 肖雨嫣, 任泽华, 张婧, 等. 衣物黄变组分的检测与试样的复现制备 [J]. 丝绸, 2022, 59(11): 40–6.

- [6]ABNEY S E, IJAZ M K, MCKINNEY J, et al. Laundry Hygiene and Odor Control: State of the Science [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2021, 87(14).
- [7]MALIK K, TOKKAS J, GOYAL S. Microbial Pigments: A review [J]. International Journal of Microbial Resource Technology, 2012.
- [8]FLEMMING H C, WINGENDER J. The biofilm matrix [J]. Nature Reviews Microbiology, 2010, 8(9): 623–33.
- [9]PAMP S J, GJERMANSEN M, TOLKER-NIELSEN T. The Biofilm Matrix – A Sticky Framework [J]. 2007.
- [10]TSUCHIYA Y, OHTA J, ISHIDA Y, et al. Cloth colorization caused by microbial biofilm [J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2008, 64(2): 216–22.
- [11]THODY A J, SHUSTER S. Control And Function Of Sebaceous Glands [J]. Physiological Reviews, 1989, 69(2): 383–416.
- [12]SATO K, LEIDAL R, SATO F. MORPHOLOGY AND DEVELOPMENT OF AN APOECCRINE SWEAT GLAND IN HUMAN AXILLAE [J]. American Journal of Physiology, 1987, 252(1): R166–R80.
- [13]北京宝洁技术有限公司根据 GCMS 和评香师综合评测的结果 [M]//北京宝洁技术有限公司. 北京.
- [14]史春薇, 闫玉玲, 殷文字. 壬二酸联合氧化法的合成与反应机理初探 [J]. 化工科技, 2009, 17(01): 16–9.
- [15]CHANG Y, WANG X. Sweat and odor in sportswear– A review [J]. iScience, 2023, 26(7).
- [16]VAN HERREWEGHEN F, AMBERG C, MARQUES R, et al. Biological and Chemical Processes that Lead to Textile Malodour Development [J]. Microorganisms, 2020, 8(11).
- [17]大谷良平 et al; 布地を洗濯する方法 ; JP.
- [18]汤鸣. 第41届(2021)中国洗涤用品行业年会报告 [M]. 南京. 2021.

Formation of Germ Stains and the Associated Challenges on Laundry

Tang Ming^{1,2*}, Liu Yu-xiang^{1,2}, Geng Ke-yu^{1,2}, Yang Pu³, Ding Xue-mei^{2,3}, Xu Jian^{2,4}, Zhang Lei^{2,5}

(1. P&G Technology (Beijing) Co., Ltd., Beijing, 101312;

2. P&G Global Fabric Care Academy of Research, Beijing, 101312;

3. Fashion & Art Design Institute, Donghua University, Shanghai, 200051;

4. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266101;

5. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin, 300072)

Abstract : Germ contamination poses one of the primary challenges in laundry washing. This is mainly attributed to compounds generated during the growth and reproduction of bacteria on stain residues as well as the interactions between these compounds and the residues. The formation of germ stains also leads to increased difficulty in stain removal and problems such as yellowing, stickiness, and unpleasant odors in fabrics. This paper not only comprehensively analyzes and discusses the related issues in the laundering process, but also proposes the concept of “Germ stains”, aiming to offer systematic solutions to addressing these challenges.

Keywords : germ stain; laundry; germ; stain

