

化妆品 天然功能成分

王建新 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

化妆品天然功能成分/王建新编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 8

ISBN 978-7-5025-9239-4

I. 化… II. 王… III. 化妆品-化学成分-研究.
IV. TQ658

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 102637 号

化妆品天然功能成分

王建新 编著

责任编辑: 靳星瑞

文字编辑: 向东

责任校对: 战河红

封面设计: 关飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 28½ 字数 613 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9239-4

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

化妆品的功能性和安全性是化妆品发展研究中的两个最重要的课题。要提高和保证化妆品的功能性，就必须开发和研究新的功能性材料。但随之而来的问题是这些材料的安全性如何得到保证，因此功能的开发和它们的安全性是矛盾着的两个方面。

将具有独特功能和生物活性的化合物，从天然原料中提取出来并用于化妆品，可能是解决此矛盾的最好和最便捷的方法。天然产物，包括药食同源的食品、中草药等在我国已有几千年的外敷内服记载，从中已积累了大量的药效记录，对它们的用量、安全性和副作用也有很多验证，这是任何一个合成药物或添加剂无法与之相比的。

然而现代科学需要更深层次地了解天然产物的成分和药理之间的关系，这就是早就提倡的中药现代化的目标之一。因此必须强调的是，本书提到的天然功能活性成分基本是一相对纯化和富集的产品，这种制品也称为活性成分或活性单体，这是与传统中药方剂的最重要区别。以现代分子生物学为基础的皮肤生理学已揭示了皮肤新陈代谢的生物化学过程，以西药药理学理论为基础的检测体系可以比较科学地从化合物分子结构的角度去验证活性单体成分与皮肤的作用机理。近来的研究和应用证明，功能性化妆品的新亮点和新产品基本以天然功能活性成分的发现和应用为主。

以天然成分为化妆品功能性原料的优点有以下几方面。

(1) 大大提高了有效活性物的浓度。大多数的临床数据表明，天然活性物的疗效明显，针对性强，丝毫不在合成药物之下。

(2) 长期使用无副作用或副作用极小，特别适用于预防性的化妆品和美容品。

(3) 由于在精制过程中除去了与天然功能成分共存的糖分、油脂等营养成分，这些成分是微生物得以生长的营养物质。因此功能成分的精制有利于化妆品的防腐，也可以以此除去残留农药。

(4) 在精制过程中除去了色素和刺激性气味，适合在化妆品中使用。

(5) 提供了可供检测的功能活性物的含量和测定指标，与国际化妆品的要求接轨。

(6) 有利于进一步的药理研究，有利于植物药源的开拓。

(7) 由于是天然物质，容易为皮肤吸收和消化，不致在体内产生沉积。

(8) 化妆品安全性检测的费用低。

本书以化学结构分类法列出章节，这是由于许多天然功能成分的作用和功效与他们的结构有很大的关系。在各自独立的单元中，集中介绍各天然功能成分的化学结构、天然来源、检测方法、提取分离、临床药理、毒副作用、化妆品应用和配伍等。力求做到以新的天然功能性化合物为主，对于一些成熟产品，则以新开发的应用为主，以期与现代的研究同步。本书中的部分内容，在本人十年前的拙作《天然活性化妆品》中也有述及，但此领域发展迅速，我们对相关内容也作了补充、更新。

天然功能性成分在化妆品中的应用是当代的一个新课题，它涉及化学化工、生物

化学、药理学、皮肤科学、植物学、中草药化学、化妆品科学等多种学科，本人学识有限，不及一一求教每一方面专家，疏漏之处难免，恳请读者批评指正。

本书承蒙江南大学曹光群先生审阅，江南大学孙婧、李鹏飞、薛仪芬、赵寒冬、方志凯、王锡远、沈巍等参加了编排工作，在此表示感谢。

江南大学
王建新
2006年10月

目 录

第一章 氨基酸、肽和蛋白质功能成分	1
第一节 氨基酸类功能成分	1
一、碱性氨基酸	1
二、酸性氨基酸	6
三、中性氨基酸	8
第二节 肽类功能性成分	15
一、寡肽类成分	16
二、多肽类成分	19
三、活性肽研究和进展	21
第三节 蛋白质类功能成分	22
一、清蛋白类成分	24
二、球蛋白类成分	27
三、谷蛋白类成分	29
四、硬蛋白类成分	30
五、核蛋白类成分	37
六、磷蛋白类成分	39
七、糖蛋白活性成分	41
八、脂蛋白类成分	48
九、色蛋白类成分	49
参考文献	50
第二章 酶类功能成分	55
第一节 氧化还原酶	55
第二节 水解酶	64
一、碳水化合物水解酶	64
二、蛋白质水解酶	68
三、脂肪水解酶	74
第三节 转移酶	75
参考文献	77
第三章 糖类功能成分	79
第一节 单糖类活性成分	79
第二节 寡糖类活性成分	85
第三节 多糖类活性成分	91
一、植物类多糖	92
二、动物类多糖	102
第四节 糖苷化合物	109
参考文献	111
第四章 有机酸类功能成分	115
第一节 饱和脂肪酸功能成分	115
第二节 不饱和脂肪酸功能成分	119
一、单烯酸成分	119
二、双烯酸成分	121
三、三烯酸成分	122
四、多烯酸成分	122
第三节 芳香族有机酸成分	124
一、肉桂酸类有机芳香酸成分	124
二、其他有机芳香酸成分	131
第四节 脂类成分	133
一、磷脂类成分	133
二、酰胺类成分	137
三、其他有机酸衍生物成分	142
参考文献	146
第五章 生物碱类功能成分	149
第一节 异喹啉类生物碱成分	149
第二节 吲哚类生物碱成分	154
第三节 吡啶类生物碱成分	159
第四节 嘌呤类生物碱成分	161
第五节 其他生物碱类成分	167
一、脂肪链型	167
二、单杂环型	169
三、多环化合物	171
参考文献	174
第六章 黄酮类生物活性成分	177
第一节 简单黄酮类化合物成分	179
第二节 黄酮醇类化合物成分	188
第三节 异黄酮类化合物成分	197
第四节 二氢黄酮类化合物成分	208
第五节 二氢黄酮醇类化合物成分	213
第六节 查尔酮类化合物成分	215
第七节 双黄酮化合物成分	218
第八节 花青素类化合物成分	220
第九节 黄烷醇类化合物成分	223

第十节 其他黄酮化合物成分	224	第七节 其他天然色素	339
参考文献	227	参考文献	339
第七章 萜类功能成分	233	第十一章 香豆精类活性功能成分	343
第一节 单萜类成分	233	参考文献	349
第二节 倍半萜类化合物成分	237	第十二章 鞣质类功能成分	350
一、直链倍半萜类化合物	237	参考文献	355
二、单环倍半萜类化合物	237	第十三章 苦味素类化合物成分	356
三、二环倍半萜类化合物	239	参考文献	360
四、三环倍半萜类化合物	244	第十四章 维生素类成分	361
第三节 双萜类化合物成分	246	参考文献	371
一、直链双萜类化合物	246	第十五章 激素类功能成分	373
二、二环双萜类化合物	247	第一节 蛋白质和多肽激素成分	373
三、三环双萜类化合物	249	第二节 氨基酸衍生物激素	384
四、四环双萜类化合物	254	第三节 脂类激素	384
第四节 多萜类化合物成分	257	第四节 类固醇类激素成分	385
参考文献	264	第五节 植物激素类成分	390
第八章 皂苷类功能成分	267	参考文献	393
第一节 α -香树脂醇型皂苷成分	268	第十六章 天然成分的提取和研究	395
第二节 β -香树脂醇型皂苷成分	272	第一节 天然成分的提取	395
第三节 白桦脂醇型皂苷成分	287	一、溶剂提取法	395
第四节 四环三萜类皂苷成分	288	二、其他提取方法	398
第五节 螺族甾烷皂苷成分	292	第二节 中草药中有效成分的确定	399
参考文献	295	一、有效成分的预试验	399
第九章 甾体化合物功能成分	298	二、有效成分的系统分离	401
一、植物甾醇类成分	298	附录一 化学成分英文索引	405
二、动物甾醇类成分	303	附录二 中草药拉丁名对照	413
参考文献	305	附录三 CTFA 中列入的天然原料	418
第十章 酚醌类功能成分	306	附录四 成分功能分类索引	429
第一节 芪类成分	306	附录五 常见氨基酸英文缩写索引	434
第二节 联苯或联苄类成分	309	附录六 2001 年经中华人民共和国	
第三节 木脂素类成分	313	卫生部批准讨论的“已使用	
第四节 单酚羟基成分	315	化妆品成分名单”中列出	
第五节 多酚羟基成分	324	植物原料(含中药)	435
第六节 醌类功能成分	330		

第一章 氨基酸、肽和蛋白质功能成分

第一节 氨基酸类功能成分

氨基酸是广泛存在于动植物中的一种含氮有机物质，由于它的分子中同时含有氨基和羧基，所以称为氨基酸。构成生物体蛋白质的氨基酸，称为蛋白质氨基酸或重要氨基酸，约有 20 余种，如精氨酸、组氨酸等；凡从自然界分离出来的天然的氨基酸称为天然氨基酸，有数百种，如鸟氨酸等。

根据氨基酸中氨基和羧基的相对位置，氨基酸有 α 、 β 、 γ 、 ω 等型氨基酸。尽管自然界中氨基酸大多是 α 型氨基酸，但其他位置取代的氨基酸也有非常重要的作用。根据氨基酸中氨基与羧基数目的对比，氨基酸又可分为中性氨基酸、酸性氨基酸和碱性氨基酸。氨基酸多为无色结晶，大部分能溶于水，难溶于有机溶剂。

蛋白质氨基酸可通过蛋白质彻底水解后经离子交换树脂分离制取，或经细菌发酵生产。天然氨基酸需以中草药为原料，以水或稀酒精为溶剂提取。提取液减压浓缩至 1mL，相当于 1g 生药（乙醇提取液减压浓缩至小体积后可直接加入离子交换树脂）加 2 倍量乙醇，沉淀除去蛋白质、淀粉等杂质，然后通过强酸性阳离子交换树脂，用 1mol/L 氢氧化钠水溶液洗脱，收集对茚三酮试剂呈阳性反应部分，即为总氨基酸部分。再经离子交换树脂，用 pH 值逐渐增大的溶剂梯度洗脱，可逐个分离出氨基酸单体。

氨基酸可用茚三酮或吡啶酮来检视，一般氨基酸与茚三酮反应产生紫色，个别氨基酸如脯氨酸则生成黄色，氨气对此反应有干扰，所以用茚三酮反应来检查氨基酸时，应排除氨气。不同氨基酸与吡啶酮反应会产生不同的颜色，不受氨气的影响，但灵敏度较差。

一、碱性氨基酸

1. L-精氨酸

L-精氨酸 (Arginine) 属碱性氨基酸，白色菱形结晶（水中），含两分子结晶水，能溶于水，微溶于醇，不溶于醚，L-精氨酸具强碱性，水溶液可从空气中吸收二氧化碳。在水溶液中的紫外吸收特征波长和吸光系数分别为 205nm 和 1900，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 为 +26.9° (1.65%，6mol/L 盐酸)。精氨酸的结构见图 1-1。

L-精氨酸可从猪鬃的彻底水解物中分离提取，也可用发酵法制备。在医药上，L-精氨酸常用于治疗肝昏迷等症。在化妆品中主要用于干燥性皮肤的调理，与有保湿作用的 α -羟基酸（如果

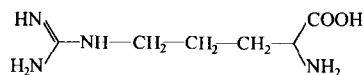


图 1-1 精氨酸的结构

酸、羟基乙酸等) 或 α -酮基酸（如乙醛酸等）、海藻酸等协同使用，可保持皮肤水分，柔滑肌肤，并减少皮屑的剥落^[1]；有抗肿瘤活性，对皮肤的肿瘤有疗效作用；L-精氨酸的盐或酯类衍生物加入护肤品中，可增加血液流动，如 L-精氨酸的乳酸

盐，对消除黑眼圈有作用；因为 L-精氨酸呈碱性，因此代替氨水用于染发剂，既避免了氨水的刺激性气味，同时可提高染料的着色力，对头发没有伤害；L-精氨酸也是最常用的化妆品营养性助剂。

加入 L-精氨酸的保湿防晒乳液的组成（质量分数，%）为^[2]

Carbopol 940	0.5	二甲基二羟甲基海因	0.3
卵磷脂	0.2	粘连蛋白	0.01
DL-泛醇	1.5	脯氨酸	0.1
消泡剂 A(Dow Corning 公司)	0.1	L-精氨酸	0.1
甲基丙烯酸聚乙二醇酯	5.0	甘油	3.0
苯甲酸月桂酯	4.0	丙二醇	1.0
聚乙二醇双辛/癸酸酯	2.0	尼泊金丙酯	0.1
鲸蜡醇	1.5	尼泊金甲酯	0.2
硬脂酸	1.5	月桂基聚氧乙烯醚	2.0
斯盘-60	1.0	吡咯烷酮羧酸	0.05
三乙胺	1.0	精制水	余量

2. L-赖氨酸

L-赖氨酸 (Lysine) 也是人体必需的碱性氨基酸，为白色结晶状粉末，产品大多以 L-赖氨酸的单盐酸盐出现，该产品易溶于水，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +21.5^\circ (c=8, \text{HCl})$ 。L-赖氨酸的结构见图 1-2。

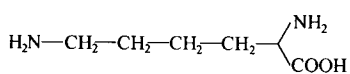


图 1-2 L-赖氨酸的结构

L-赖氨酸是常用的化妆品营养滋补剂，可与硅油、植物萃取物等协同作用；有精氨酸样的功能，也可与 α -羟基酸或 α -酮酸复合防治皮肤干燥和皮屑增多症；可用于指甲膏乳液，防止因

指甲油的使用和指甲油除去液使用时，指甲上的脂质和水分都被去掉而失去光泽，可保护指甲外表的透明膜；L-赖氨酸及其衍生物有辅助增白的功能。

在化妆品中应用的赖氨酸的衍生物有 L-赖氨酸的聚合物（聚赖氨酸），为非刺激性的抗菌剂；还有脂肪酸酰赖氨酸，最常用的是椰子油酰赖氨酸和月桂酰赖氨酸，可在护发产品中使用。

营养调理乳液的组成（质量分数，%）为^[3]

鲸蜡醇	2.0	失水山梨醇单硬脂酸酯聚氧乙烯醚	4.0
鲸蜡	5.0	丙二醇	3.5
角鲨烯	7.0	尼泊金甲酯	0.1
橄榄油	24.0	细胞生长因子	0.2
硬脂酸	7.0	精制水	余量
失水山梨醇单硬脂酸酯	4.0		

其中细胞生长因子的配比为

异亮氨酸	100	谷氨酰胺	50
色氨酸	50	异肌醇	7
苏氨酸	100	维生素 B ₆	4
缬氨酸	100	泛酸	4
苯丙氨酸	50	维生素 PP	4
蛋氨酸	50	葡萄糖	1000
赖氨酸	150	琥珀酸	1
亮氨酸	100		

3. 组氨酸

组氨酸 (Histidine) 分子中只含有弱碱性的咪唑环, 所以其碱性大大地小于 L-精氨酸。在生物体中, 组氨酸大多位于重要酶的活性中心, 因为组氨酸在酶催化过程中能起质子供体或质子受体的作用。组氨酸为无色针状或片状结晶, 易溶于水, 25℃ 时在水中溶解度为 4.19g/100mL, 极微溶于醇, 不溶于醚, 比旋光度 $[\alpha] = -39.74^\circ$ (1.13%, 水中)。组氨酸的结构见图 1-3。

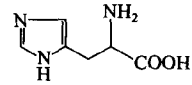


图 1-3 组氨酸的结构

组氨酸在生物体内的作用十分重要, 是人体必需氨基酸之一。外用常作为营养性助剂, 以增强其他调理剂的效能。有强抗菌性, 对口腔牙龈炎有疗效性作用。L-组氨酸在人体中会转化为尿刊酸, 而尿刊酸具防晒功能, 可见尿刊酸一节, 因此化妆品中加入 L-组氨酸, 即有防晒功能。

口腔牙龈炎软膏的组成 (质量分数, %) 为^[4]

聚乙二醇单硬脂酸酯	2.0	羧甲基纤维素	5.0
斯盘-80	2.0	明胶	1.0
鲸蜡醇	2.0	糖精	0.2
棕榈醇	3.0	组氨酸盐酸盐	5.0
丙二醇	15.0	风味料	0.3
维生素 K ₂	10.0	精制水	余量

(配方中维生素 K₂ 为凝血剂)

如在牙膏中作抑菌剂, 组氨酸的用量为 0.2%~2%^[5]。

4. 色氨酸

色氨酸 (L-Tryptophan) 广泛存在于生物界, 以石榴 (*Punica granatum* L.) 和香菇中含量较高, 是人体必需氨基酸之一。色氨酸为白色或略带黄色叶片状结晶或粉末, 在 100g 水中溶解度 1.14g (25℃), 溶于稀酸或稀碱, 在碱液中较稳定, 强酸中分解。微溶于乙醇, 不溶于氯仿、乙醚。在 280nm 有最大吸收峰, 比旋光度 $[\alpha] = -30.0^\circ \sim -32.5^\circ$ 。色氨酸的结构见图 1-4。

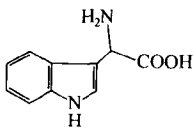


图 1-4 色氨酸的结构

色氨酸有良好的抗氧化和抗紫外线效果, 但也是蛋白质中在紫外线照射下易损失的氨基酸。皮肤蛋白质中色氨酸的减少会导致皮肤免疫功能的下降, 护肤品中添加色氨酸有助于皮肤正常机能的恢复和提高; 在所有氨基酸中,

只有色氨酸、苯丙氨酸和酪氨酸是具苯环而在荧光下可发光的化合物, 它们数量的多寡与皮肤的光泽有关, 化妆品中加入色氨酸, 既可防止皮肤色素沉着, 又可增加光泽, 色氨酸和酪氨酸以 3:1 或 5:1 配合产生的效果更理想; 色氨酸也是一种非刺激性的染发染料。

亮肤乳液的组成 (质量分数, %) 为^[6]

鲸蜡醇聚氧乙烯醚 (30)	2.0	色氨酸	4.5
单甘酯	10.0	酪氨酸	0.9
液体石蜡	10.0	香精	0.8
凡士林	5.0	尼泊金甲酯	0.1
1,3-丁二醇	5.0	尼泊金丁酯	0.1
鲸蜡醇	6.0	水	余量

5. 肌酸

肌酸 (Creatine) 又名甲胍基乙酸, 由精氨酸、甘氨酸和蛋氨酸为前体在人体肝脏、肾脏和胰腺中合成。95% 存在于骨骼肌中, 仅 5% 存在于其他部位。与它伴存的为它的衍生物肌酸酐 (Creatinine)。肌酸可从动物肌肉中提取, 但由于含量低, 提取费用太过昂贵, 现均以人工合成。

肌酸为白色晶体, 1g 可溶于 75mL 水; 微溶于乙醇, 1g 溶于 9L 乙醇; 不溶于乙醚。肌酸的结构见图 1-5。

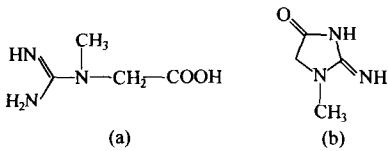


图 1-5 肌酸 (a) 和肌酸酐 (b) 的结构

肌酸的生理功能主要是参与生物体内 ATP 的转化, 满足人体在运动时对高能量的需要, 是常用的营养剂。肌酸可作用于毛囊的线粒体细胞, 有活化功能, 可促进角蛋白的合成, 能预防和治疗男性的脱发; 肌酸的

氨基能与毛发中氨基酸的阴离子侧链结合, 而其羧基与毛发中的碱性侧链结合, 能增强毛发的韧性和强度, 可用于头发的调理性产品中; 肌酸能在皮肤细胞的 DNA 合成体的转变和 DNA 的修复时起作用, 能有效地预防和治疗因紫外线照射所引起的皮肤老化和损伤, 促进皮肤再生, 能防止皮肤干燥, 减轻敏感性皮肤的瘙痒或其他莫名不适症状, 加速受损皮肤的愈合。肌酸易于配方, 与所有的化妆品助剂都可复配使用。

预防干性皮肤的乳液组成 (质量分数, %) 为^[7]

单甘醇(自乳化)	0.5	PVP/十六碳烯共聚物	0.5
十六/十八醇聚氧乙烯醚(30)	5.0	甘油	3.0
鲸蜡醇	2.5	乙酸维生素 E 酯	0.5
二(2-乙基)己基丁酰胺三嗪酮	1.0	肌酸	0.2
乙基己基三嗪酮	4.0	肌酐	0.2
苯基苯并咪唑磺酸	0.5	芦丁葡萄糖苷	0.1
二氧化钛	0.5	防腐剂	适量
氧化锌	2.0	乙醇	3.0
1,3-丁二醇二辛/癸酸酯	5.0	香精	适量
苯基甲基硅氧烷	2.0	精制水	余量

6. 瓜氨酸

瓜氨酸 (Citrulline) 可见于西瓜的汁液中, 也是人体中生化反应的中间体。现采用微生物如一种短杆菌 (*Brevibacterium lactofermentum*) 发酵制取。瓜氨酸为无色柱状结晶, 熔点 222°C, 能溶于水, 不溶于甲醇和乙醇, 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +3.7^\circ$ (2%, 水中)。瓜氨酸的结构见图 1-6。

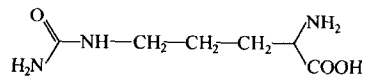


图 1-6 瓜氨酸的结构

研究发现, 人体内瓜氨酸的减少与皮肤和毛发的老化有关, 因此在护肤用品中加入可治疗皮肤干燥和皮屑过多, 一般与有强保湿功能的多糖类成分共用以增加疗效; 与叶酸或其衍生物类维生素配伍可治疗和防治瘙痒性化妆品皮炎, 抑制神经性虫爬和针刺感, 为营养性调理剂。

对化妆品皮炎有疗效的乳液组成 (质量分数, %) 为

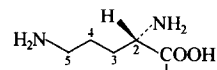
瓜氨酸	2.5	环聚甲基硅醚	4.0
L-精氨酸盐酸盐	2.5	白油	4.0
腺嘌呤黄素二核苷酸 ^①	0.1	甘油三辛/癸酸酯	4.0
黄素单核苷酸 ^①	0.05	甘油	4.0
癸基乙二醇聚氧乙烯共聚物	3.0	香精、防腐剂	适量
水溶性硅油	2.0	精制水	余量

① 此二成分均为叶酸衍生物。

7. L-鸟氨酸

L-鸟氨酸 (L-Ornithine) 又名鸟粪氨基酸, 在各种鸟的排泄物中首先发现而命名, 但在所有生物体如肉、鱼、牛奶、蛋等都有存在。L-鸟氨酸为精氨酸的代谢中间产物, 采用猪肝中的精氨酸酶水解精氨酸则是较好的制备 L-鸟氨酸的方法。

L-鸟氨酸为白色结晶, 熔点 220~227°C, 易溶于水、乙醇和酸碱溶液, 微溶于乙醚, $[\alpha]_D^{25} = +11.5^\circ$ (6.5% 的水溶液)。L-鸟氨酸结构见图 1-7。



鸟氨酸不是蛋白质的构成之一。但参与人体循环, 在体内能促进腐氨、精脍、精素等多种胺化化合物的生成, 后者是促进细胞增殖的重要物质。鸟氨酸交换因子可促进 Ras 活化, 与生长因子受体结合蛋白 2 (growth factor receptor bound protein2, Grb2) 连接, 形成稳定的信息复合物。可以防治光老化皮肤中基质金属蛋白酶增高, 防止皮肤老化^[8]。

护肤乳液的组成 (质量分数, %) 为^[9]

聚丙烯酸丙酯/异丁酯共聚物	0.2	葡萄糖棕榈酸酯	0.5
聚丙烯酸钠	0.008	聚硅氧烷	0.5
L-鸟氨酸	0.5	柠檬酸	0.2
胡萝卜籽油	0.1	柠檬酸钠	0.02
磷酸甘油酯	0.1	氢化大豆磷脂	0.05
乙酸维生素 E 酯	0.1	尼泊金乙酯	0.15
1,3-丁二醇	5.0	羟乙基纤维素	0.5
聚丙烯酸	0.5	水	余量

8. 昆布氨酸

昆布氨酸 (Laminine) 属碱性甜菜碱型氨基酸, 在褐藻 (*Laminarin angustata*)、海带及动物蛋白质中均有存在, 以褐藻、异索藻、幅叶藻中含量丰富。可取褐藻干燥后, 以 pH 值为 1~2 的酸性水溶液温浸三次, 合并浸提液, 滤清后用氢

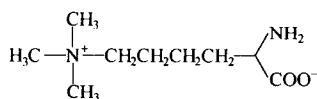


图 1-8 昆布氨酸的结构

氧化钠中和至中性经强酸性离子交换树脂纯化。以氢氧化钠浓度不断递增的水溶液洗脱, 收集 pH 值为 12 左右的洗脱液, 浓缩后为昆布氨酸的粗品, 其中尚有少量的其他氨基酸, 但不妨碍在化妆品中的应用^[10]。昆布氨酸可溶于水、酸溶液、碱溶液, 在醇中溶解度不大, 能同酸结合成盐。昆布氨酸的二草酸盐为无色针状结晶, 比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = +10.8^\circ$ ($c=5.00$, 水)。昆布氨酸的结构见图 1-8。

昆布氨酸曾作为降血压药物使用, 安全检测为毒性很小, 小鼠静脉注射 LD₅₀

为 394mg/kg。它的化学结构与甜菜碱类似，因此有良好的保湿能力，经测定其保湿功能与透明质酸相似^[11]；有皮肤调理作用，可用于皮肤生理机能型的干性皮肤的护肤品，其中配合一些油性成分或营养性成分效果更好，可配伍的营养成分可以是粘连蛋白、胶原蛋白等。

干性皮肤的润肤霜组成（质量分数，%）为

蜂蜡	2.0	吐温-60	3.0
硬脂酸	5.0	昆布氨酸	0.05
十八醇	3.0	丙二醇	5.0
加氢羊毛脂	2.0	尼泊金甲酯	0.2
角鲨烯	15.0	香精	适量
斯盘-60	3.0	精制水	余量

昆布氨酸同样可在洗发水中加入以抑制脱发和头屑，有刺激生发作用，以大鼠为实验对象，5组大鼠的毛发生长对比见表 1-1，显示良好的生发效应^[12]。

表 1-1 昆布氨酸对毛发生长的促进作用

试 剂	I	II	III	IV	V
空白/mm	+2.55	+1.96	+2.26	+2.11	+2.62
昆布氨酸/mm	+4.03	+3.87	+3.95	+4.21	+4.08

二、酸性氨基酸

1. 天冬氨酸

天冬氨酸（Aspartic acid）及其盐、天冬酰胺（Asparagine）广泛存在于各种

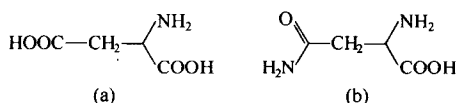


图 1-9 天冬氨酸 (a) 和天冬酰胺 (b) 的结构

动植物蛋白中，如百合科植物石刁柏（*Asparagus officinalis*）根茎、天门冬的根中含量丰富。天冬氨酸为酸性氨基酸，可溶于水、酸和碱，几乎不溶于甲醇、乙醇、乙醚和苯。比旋

光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5.42^\circ$ （ $c=1.3$ ，水中）。天冬氨酸和天冬酰胺的结构见图 1-9。

天冬氨酸是最重要的酸性氨基酸，对神经细胞有兴奋作用；天冬氨酸有抗氧化性，可阻止不饱和脂肪酸的氧化，可在化妆品和药品中用作维生素 E 的稳定剂；易被头发吸收，提高抗静电性和梳理性。

护理性的低表面活性剂含量的香波组成（质量分数，%）为^[13]

双十八双十二烷基氯化铵	1.6	色素	0.1
双甲基十八烷基氧化胺	2.5	香精	适量
天冬氨酸	0.3	防腐剂	适量
氯化钠	0.4	精制水	余量

天冬氨酸可制成长链脂肪酸酰天冬氨酸的衍生物，既有营养性能，又具表面活性剂特点。在不同链长的脂肪酸中，以十三酸的性能最好，在护发用品中的用量为 2.0%，无刺激。其他可用的衍生物有聚天冬氨酸、棕榈酰天冬氨酸二乙酯和天冬氨酸二乙酯等。这些衍生物的安全性均有保证。

2. 茶氨酸

茶氨酸 (Theanine) 仅在茶 (*Camellia sinensis*)、蕁 (*Xeecomus badins*) 和茶梅 (*Camellia sasanqua*) 中检出, 在茶中含量最高, 是茶中的主要活性成分之一。在其他植物中尚未发现。

自然界存在的茶氨酸均为 L 型, 纯品为白色针状晶体; 熔点 217~218°C (分解); 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 0.7^\circ$; 茶氨酸无荧光特性, 紫外吸收较弱; 极易溶于水 (1:2.6), 在茶汤中泡出率可达 80%, 不溶于乙醇、乙醚。

茶氨酸水溶液呈微酸性, 具有焦糖香和类似谷氨酸的鲜爽味, 能缓解苦涩味, 增加茶汤的鲜甜味。茶氨酸的结构见图 1-10。

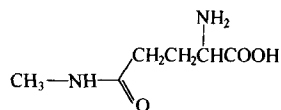


图 1-10 茶氨酸的结构

茶树幼嫩组织或成品茶叶都含有较丰富的茶氨酸。

茶叶中茶氨酸提取分离纯化的方法是: 先将干茶样研碎, 在索氏提取器内, 用乙酸乙酯在热水浴上抽去色素及多酚类等物质, 直至茶叶残渣呈白色或灰白色。除去茶渣中乙酸乙酯后, 用去离子水提取, 经过滤、浓缩和干燥, 得到茶氨酸粗制品。粗制品用离子交换树脂柱层析进行纯化。即将茶氨酸粗制品溶液过 H^+ 型强酸性离子交换树脂柱, 除杂后, 用 1.5mol/L $NH_3 \cdot H_2O$ 洗脱, 洗脱液在 60°C 水浴中蒸干, 再用少量水溶解, 再过微晶纤维素柱层析, 展开剂为正丁醇-冰醋酸-水 (4:1:5), 可分离出茶氨酸制品, 再用无水乙醇重结晶法得到茶氨酸纯品^[14]。日本已于 1964 年批准 L-茶氨酸为食品添加剂; 美国 FDA (食品与药物管理局) 也于 1985 年将 L-茶氨酸确认为一般公认安全物质。茶氨酸用于化妆品中作为保湿剂和营养剂。

保湿护理乳液的组成 (质量分数, %) 为^[15]

甘油	5.0	茶氨酸	3.0
丙二醇	4.0	巯基牛磺酸	1.0
油醇	0.1	泛酸钙	1.0
吐温-20	0.5	防腐剂、香精	适量
乙醇	10.0	精制水	余量

3. 焦谷氨酸

焦谷氨酸 (Pyroglutamic acid) 又名吡咯烷酮羧酸, 属环状系统, 其氨基已被掩盖, 不能像普通的氨基酸那样进行反应, 在生物体内可以游离存在, 有时构成肽链的末端。焦谷氨酸为一易潮解晶体, 熔点 183~185°C, 现产品都以其钠盐的水溶液出现。焦谷氨酸的结构见图 1-11。

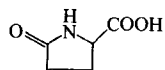


图 1-11 焦谷氨酸的结构

焦谷氨酸是皮肤角质层中所谓的天然调湿因子中的重要组成部分, 约占 12%, 其保湿能力接近甘油的一倍; 焦谷氨酸在皮肤的渗透性强, 并可增进其他活性物质在皮肤、毛发上的吸收, 可与碱性氨基酸如精氨酸、组氨酸或有羟基的氨基酸如苏氨酸配成高营养性的易被吸收的添加剂, 起调理作用^[16]; 也可在指甲用品中用作保护剂。

冷烫液中的氧化部分 (施用于巯基乙酸后) 组成如下 (质量分数, %), 用于护发:

双氧水(30%)	2.5	焦谷氨酸钠	0.2
双甲基双烯丙基氯化铵聚合物	0.3	α -没药醇	0.05
三甲基十六烷基氯化铵	0.2	磷酸(调 pH 值至 2.8)	0.3
椰子酰丙胺二甲基甜菜碱	2.0	精制水	余量

三、中性氨基酸

1. 丝氨酸

丝氨酸 (Serine) 有一个醇羟基, 可广泛参加许多生化反应, 它跟磷酸构成的酯是许多蛋白质和磷脂的组成单位, 有重要的生理意义。

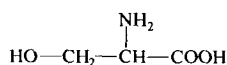


图 1-12 丝氨酸的结构

丝氨酸为无色结晶, 能溶于水, 几乎不溶于无水乙醇和醚, 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -6.83^\circ$ (10%, 水中)。丝氨酸的结构见图 1-12。

由于有羟基的存在, 丝氨酸是保湿能力强的氨基酸之一, 常用作皮肤的滋润剂, 与磷脂类成分可制成脂质体, 再与其他活性成分配伍, 保湿效果更好。可作为皮肤营养添加剂。

润肤水的简方 (质量分数, %) 为^[17]

乙醇	8.0	地衣萃取物	1.0
吐温-80	1.0	香精、防腐剂	适量
丝氨酸	0.5	精制水	余量

N-脂肪酸酰丝氨酸具表面活性和保湿双重功效, 常见的是 *N*-月桂酰丝氨酸和 *N*-椰子油酰丝氨酸, 在护发产品中使用。

2. 苏氨酸

苏氨酸 (Threonine) 是比丝氨酸多一个碳的同系物, 为必需氨基酸之一。苏氨酸为白色结晶, 能溶于水, 不溶于无水乙醇、醚和氯仿, 比旋光度 $[\alpha]_D^{26} = -28.3^\circ$ (1.1%, 水中)。苏氨酸现已基本上用发酵法制备。苏氨酸的结构见图 1-13。

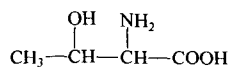


图 1-13 苏氨酸的结构

苏氨酸常用作化妆品的营养性助剂, 可缓冲其他化学药剂对皮肤的刺激, 并有调理头发的作用, 在冷烫液中加入可减少断发、脱发现象^[18]。

冷烫液中还原剂的组成 (质量分数, %) 为

巯基乙酸铵(50%)	6.0	色素	0.1
苏氨酸	1.2	香精	适量
羊毛醇聚氧乙烯醚	0.3	精制水	余量
浓氨水(调 pH 值至 9.0)	2.0		

N-脂肪酸酰苏氨酸具表面活性和保湿双重功效, 常见的是 *N*-月桂酰苏氨酸和 *N*-椰子油酰苏氨酸, 在护肤产品中使用, 有皮肤防老的作用。

3. 亮氨酸

亮氨酸 (Leucine) 和异亮氨酸 (Isoleucine) 都属于必需氨基酸。亮氨酸为白色结晶, 溶于水、稀盐酸、氢氧化钠及碳酸盐溶液, 微溶于醇, 不溶于醚, 比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = -10.8^\circ$ (2.2%, 水中)。亮氨酸的结构见图 1-14。

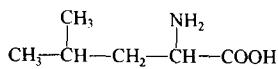


图 1-14 亮氨酸的结构

亮氨酸为白色结晶, 溶于水、稀盐酸、氢氧化钠及碳酸盐溶液, 微溶于醇, 不溶于醚, 比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = -10.8^\circ$ (2.2%, 水中)。亮氨酸的结构见图 1-14。

亮氨酸在头发中含量较高，约占干头发的 13%。另外，亮氨酸侧面的带有分支的碳链显示一定的亲脂性，所以易为毛发吸收，因此较多用于护发制品^[19]；亮氨酸是具有特殊生理活性的营养剂。

护理性发胶简方（质量分数，%）为

卡拉胶	1.0	丙二醇	5.0
L-亮氨酸	0.5	水	余量
鲸蜡醇	3.0		

在化妆品中有应用的亮氨酸衍生物为 *N*-脂肪酰亮氨酸，*N*-乙酰亮氨酸具抗氧化性，*N*-十五酰亮氨酸钠有护发功能，能刺激生发和防止脱发，同时具表面活性。

4. 半胱氨酸

半胱氨酸 (Cystein) 是最简单的含硫氨基酸，易溶于水，分子中的巯基比较活泼，半胱氨酸的单体或者在蛋白质的肽键中都易于脱氢，生成不溶于水的二硫化物胱氨酸。胱氨酸 (Cystine) 是白色片状结晶，能溶于稀酸和稀碱，不溶于醇、醚、苯和氯仿，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -223.4^\circ$ (1%，1 mol/L 盐酸)。半胱氨酸和胱氨酸的转化见图 1-15。

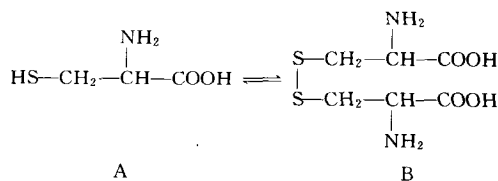


图 1-15 半胱氨酸 (A: 还原型) 和胱氨酸 (B: 氧化型) 之间的氧化还原反应

胱氨酸为人体必需氨基酸之一，在干头发中，胱氨酸占 17% 左右，由胱氨酸经还原可得半胱氨酸。从生化角度来看，巯基 (SH) 是酶中的主要活性点，半胱氨酸可使生物酶中的一S—S—键还原成一SH 基团，从而恢复或提高该酶的活性，如微量地添加半胱氨酸，可有效地提高酪氨酸酶的活性，适用于防止灰发的发乳；对角胱二硫键的还原和切断作用过程，适用于冷烫液；半胱氨酸比巯基乙酸作用温和，对发丝还有营养护理作用，问题是自身易被氧化；胱氨酸有防止皮肤过敏、治疗伤口、防治湿疹等作用，可用作营养添加剂。

以胱氨酸为原料的永久性烫发剂组成（质量分数，%）为

亚硫酸氢钠	3.5	双氧水(28%)	1.0
胱氨酸	2.0	精制水	余量
单乙醇胺	3.5		

(50℃ 时保温半小时后用水漂洗)

以半胱氨酸为原料的持久性冷烫剂组成（质量分数，%）为^[20]

半胱氨酸	12.2	精制水	余量
单乙醇胺(调节 pH 值)	9.5		

(40℃ 保温 15min 后用水漂洗)

胱氨酸可从头发的水解液中分离，也可发酵制取。

半胱氨酸由于易被氧化，很难制成衍生物；胱氨酸的稳定性好，但水溶性太

大，不易被发丝吸附，其 *N,N*-二乙酰基胱氨酸在应用性能上有很大的改观，在烫、漂等用品中可代替巯基乙酸，从而减少由巯基乙酸所引起的皮肤刺激。

二剂型发用漂白水的组成（质量分数，%）为^[21]

A 剂：十二烷基聚氧乙烯醚	3.0	香精	0.1
鲸蜡醇	7.0	氨水(28%)	5.0
液体石蜡	2.0	水	余量
<i>N,N</i> -二乙酰基胱氨酸	10.0		
B 剂：双氧水	6.0	十二烷基聚氧乙烯醚	0.5
乙二醇二磷酸酯	0.5	<i>N</i> -乙酰基对乙氧基苯胺	0.01
十六/十八醇	2.0	水	余量

5. 蛋氨酸

蛋氨酸 (Methionine) 又名甲硫氨酸，是人体必需氨基酸，化妆品中用作营养添加剂。蛋氨酸的硫原子含有 2 个未共用电子对，能以配位键与其他原子结合，在形成蛋白质的三级结构中，有着十分重要的作用。蛋氨酸能增强组织的新陈代谢和抗炎症的能力，可用于调理和抗老化的护肤品。蛋氨酸的结构见图 1-16。

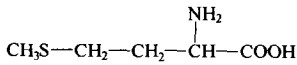


图 1-16 蛋氨酸的结构

蛋氨酸为白色结晶状粉末，易溶于水、热的稀乙醇和酸、碱溶液，难溶于乙醇，几乎不溶于醚。蛋氨酸在强酸介质中不稳定，可导致脱甲基作用。比旋光度 $[\alpha]_D^{23} = +24.3^\circ$ ($c=8.6\text{mol/L}$ ，盐酸)。

以蛋氨酸为活性成分的粉刺霜的大致组成（质量分数，%）为^[22]

硬脂酸聚乙二醇(400)酯	2.0~5.0	加拿大香脂	0.3~1.5
油酸聚乙二醇(400)酯	0.5~3.0	L-蛋氨酸	0.05~0.3
十八醇	1.3~4.3	苯甲醇	0.1~1.0
硬脂精	1.3~4.3	尼泊金甲酯	0.15~0.5
三乙醇胺	0.3~4.3	尼泊金丙酯	0.05~0.3
聚乙二醇(400)	2.0~7.0	乙醇	5.0~15.0
樟脑	0.1~0.5	香精	0.5~1.5
桉油精	1.0~3.0	精制水	余量

6. L-羟脯氨酸

L-羟脯氨酸 (Hydroxyl praline) 是胶原蛋白中的重要组成部分，分子中环上的羟基能与蛋白质中的羧基或氨基形成氢键，对强化胶原的三股螺旋的坚固性具有重要作用。L-羟脯氨酸为无色结晶，易溶于水，微溶于醇，不溶于醚，比旋光度 $[\alpha]_D^{22.5} = -75.2^\circ$ (1%，水中)。L-羟脯氨酸的结构见图 1-17。

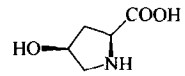


图 1-17 L-羟脯氨酸的结构

有研究认为，皮肤在紫外线或强烈阳光照射下，角质层蛋白质中的 L-羟脯氨酸数量的变化最大，它的减少与皮肤产生皱纹和老化的程度成正比。鉴于 L-羟脯氨酸在胶原蛋白中的作用，因此常用它来治疗一些皮肤病，在护肤品中有滋润和调理功能，可用于防止和治疗阳光晒伤和灼伤；作为营养性助剂加入发水，有刺激生发作用；L-羟脯氨酸和维生素 E 配合有很好的抗皱防老作用，L-羟脯氨酸和维生素 E 的配比为 1 : (2~4)。

抗皱乳液的组成（质量分数，%）为^[23]

核糖核酸	1.0	乙酸维生素 E 酯	5.0
L-羟脯氨酸	4.0	其他配料	余量

7. 酪氨酸

酪氨酸 (L-Tyrosine) 是生物体中三个有芳香烃的氨基酸之一，为白色结晶状粉末，可溶于水、热的稀乙醇和酸、碱溶液，难溶于乙醇，几乎不溶于醚。比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -10.6^\circ$ ($c = 4.0 \text{ mol/L}$ 盐酸中)。酪氨酸的结构见图 1-18。

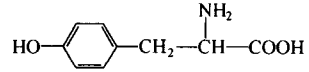


图 1-18 酪氨酸的结构

酪氨酸在化妆品原料中应用的品种有酪氨酸、酪氨酸的硫酸盐、脂肪酸酰化的酪氨酸如 N-(羟基丁二酸单酰基) 酪氨酸二钠盐等。酪氨酸及其衍生物在紫外的 B 区有强吸收，但在 A 区无吸收，可用于防晒但却能晒黑的护肤品。

防晒乳液的组成（质量分数，%）为^[24]

甘油单硬脂酸酯	0.5	PVP/十六碳烯共聚物	0.5
十六/十八醇聚氧乙烯醚(30)	5.0	甘油	3.0
鲸蜡醇	2.5	乙酸维生素 E 酯	0.5
二(2-乙基)己基丁酰胺三嗪酮	1.0	酪氨酸硫酸盐	0.2
(2-乙基)己基三嗪酮	4.0	辅酶 Q10	0.8
2-苯基苯并咪唑磺酸	0.5	α -葡萄糖芦丁	0.1
二氧化钛	0.5	乙醇	3.0
氧化锌	2.0	防腐剂	适量
1,4-丁二醇二辛酸/癸酸酯	5.0	香精	适量
苯基甲基硅氧烷	2.0	精制水	余量

酪氨酸及其衍生物在化妆品中均能用作营养添加剂。

8. L-丙氨酸

L-丙氨酸 (Alanine) 是生物体中最常见的氨基酸之一，为白色结晶状粉末，易溶于水、热的稀乙醇和酸溶液、碱溶液，难溶于乙醇，几乎不溶于醚。比旋光度 $[\alpha]_D^{23} = +14.5^\circ$ ($c = 1.0 \text{ mol/L}$, 6 mol/L 盐酸)。L-丙氨酸的异构体 β -丙氨酸无旋光，也是白色结晶，受热易分解。 α -丙氨酸和 β -丙氨酸的结构见图 1-19。

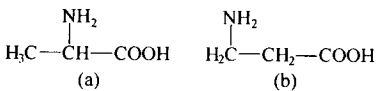


图 1-19 α -丙氨酸 (a) 和 β -丙氨酸 (b) 的结构

α -丙氨酸和 β -丙氨酸在化妆品中用作营养添加剂，用于皮肤的抗皱和防老。与 α -丙氨酸相比， β -丙氨酸更具保湿性，在临床应用中的保湿性能数据优于甘油，肤感良好。

O/W 型保湿乳液的组成（质量分数，%）为^[25]

甘油硬脂酸酯	3.0	甘油	5.0
鲸蜡醇	3.0	氯化钠	5.0
硬脂酸聚乙二醇酯(40)	3.5	β -丙氨酸	1.0
液体石蜡	5.0	色素	适量
苯甲酸 C ₁₂ ~C ₁₅ 醇酯	0.5	香精	适量
环甲基硅酮	5.0	精制水	余量