

王建新 编著

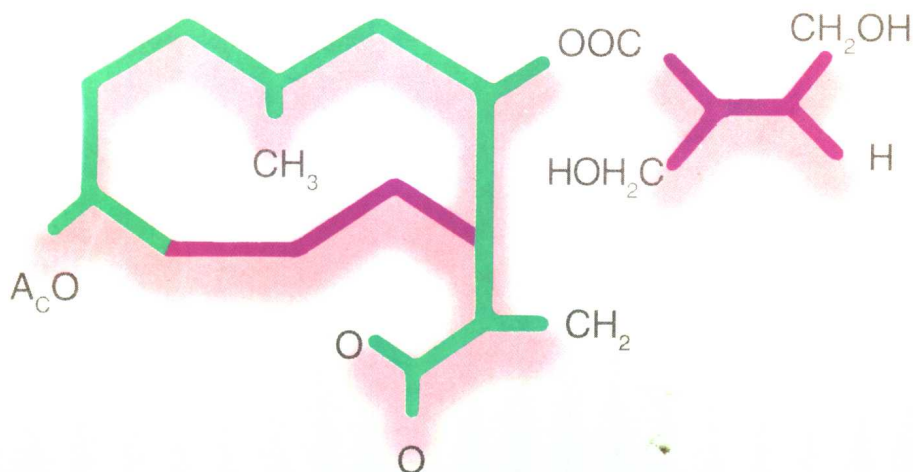
WANGJIANXIN BIANZHU

TIANRAN

HUOXING

HUAZHUANGPIN

天然 活性 化妆品



58

3

中国轻工业出版社

ZHONGGUO
QINGGONGYE
CHUBANSHE

天然活性化妆品

王建新 编著

中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

天然活性化妆品/王建新编著. —北京: 中国轻工业出版社, 1997.8

ISBN 7-5019-2099-0

I. 天… II. 王… III. 化妆品 IV. TQ658

中国版本图书馆CIP数据核字 (97) 第07190号

责任编辑: 劳国强

*

中国轻工业出版社出版发行

(100740 北京市东长安街6号)

三河市宏达印刷厂印刷 新华书店经销

1997年8月第1版 1997年8月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 12.125

字数: 314千字 印数: 1-3000册

定价: 35.00元

ISBN 7-5019-2099-0/TQ.130

前 言

通过精细化工、生物化工技术,将具独特功能和生物活性的化合物,从天然原料中提取分离出来并用于化妆品,称为天然活性化妆品。那些有疗效功能如蔽褐斑、愈粉刺、抑分泌等的称为天然疗效型化妆品;有调理、保湿等功能的称为天然营养型化妆品。天然活性化妆品的关键在于天然活性物的选择和化妆品中的应用。

大多数天然活性物的结构非常复杂,立体构型专一,人工目前无法合成或无合成价值,仍须依靠自然界来源。天然活性物从中草药、动物器官或微生物等天然原料中提取分离出来,化学结构和生物活性没有改变。中草药在几千年外敷内服应用中已积累了许多药效记录,对它们的用量、安全性和副作用也有很多验证,这是任何一个合成化合物无法与之相比的。天然活性物有多重效能,药效持久稳定,适用面广,无副作用或副作用很小,因此天然活性化妆品是顺应回归自然,科学美容,科学护理这一趋势的。

应该强调的是,天然活性物应是一个相对纯化和富集的制品,也称为活性单体,这是与传统中药方剂的重要区别。以现代分子生物学为基础的皮肤生理学已逐步揭示了皮肤新陈代谢的生物化学过程,以西医药学理论为基础的检测体系可以较科学地从分子结构的角度去验证活性单体与皮肤的作用机理。事实证明,随着科技的发展,天然活性单体的发现和应用逐年增多。

以天然活性单体为化妆品原料的优点为:

(1) 可大大提高有效活性物的浓度,针对性强,疗效明显,丝毫不在于合成药物之下。副作用小,特别适用于预防性的化妆品

助剂。

(2) 在精制和纯化过程中除去了天然原料共有的淀粉、糖分、油脂、色素、蜡等无效成分,这些成分又恰恰是微生物生长的营养物质,便于化妆品防腐。也可以除去残余农药。

(3) 制品色浅,有利于用人膏霜类化妆品中。

(4) 提供了可供检测的活性物含量指标和方法,以便化妆品的防假和防伪。

(5) 有利于进一步的药理研究。

本书以化学分类法列出章节,这是由于许多天然活性物的作用和功效与它们各自的化学结构有很大关系,集中介绍各天然活性物的结构、来源、检测、提取分离工艺、药理、应用、毒性和配伍,以新的活性物和已知活性物的扩大应用为主。其中药理如无特别注明,均为外用;毒性和副作用较大的才在文中注明列出。

天然活性化妆品是当代的一个新课题,它涉及到化学化工、生物化学、药理学、皮肤科学、植物学、中医化学、化妆品科学等多种学科,本人所识有限,不及一一求教每一方面专家,谬误之处难免,恳请读者批评指正。本书中的一些汉译名,以常规命名法命名,也未能逐一切磋斟酌,因此仅供参考,读者仍可以英文名为准。

本书承蒙无锡轻工大学曹光群先生审阅,在此表示感谢。

无锡轻工大学化工系 王建新

目 录

第一章 蛋白质、肽和氨基酸类活性物质 ·····	(1)
一、蛋白质·····	(1)
(一) 糖蛋白类·····	(3)
(二) 核蛋白类·····	(9)
(三) 磷蛋白类·····	(11)
(四) 脂蛋白类·····	(12)
(五) 色蛋白类·····	(14)
(六) 硬蛋白类·····	(14)
(七) 谷蛋白类·····	(22)
(八) 球蛋白类·····	(23)
(九) 清(白)蛋白类·····	(25)
二、肽类·····	(26)
三、氨基酸类·····	(33)
参考文献·····	(45)
第二章 激素与酶 ·····	(49)
一、激素·····	(49)
(一) 蛋白质和多肽激素·····	(49)
(二) 氨基酸衍生物激素·····	(59)
(三) 脂类激素·····	(60)
(四) 类固醇激素·····	(60)
二、酶·····	(65)
(一) 氧化还原酶·····	(66)

(二) 水解酶·····	(72)
(三) 转移酶·····	(76)
参考文献·····	(78)
第三章 糖类活性成分 ·····	(80)
一、多糖类活性成分·····	(80)
二、寡糖类活性成分·····	(98)
三、单糖类活性成分·····	(101)
四、糖苷化合物·····	(108)
参考文献·····	(109)
第四章 有机酸类活性成分 ·····	(112)
一、饱和脂肪酸·····	(113)
二、不饱和脂肪酸·····	(118)
三、芳香族有机酸·····	(123)
四、脂肪酸衍生物·····	(132)
五、其它酸性物质·····	(143)
参考文献·····	(147)
第五章 生物碱类活性成分 ·····	(150)
一、异喹啉类生物碱·····	(151)
二、嘌呤类生物碱·····	(157)
三、吲哚类生物碱·····	(159)
四、吡啶类生物碱·····	(161)
五、其它生物碱类·····	(165)
参考文献·····	(169)
第六章 皂苷类活性物 ·····	(171)
一、 α -香树脂醇型皂苷·····	(173)
二、 β -香树脂醇型皂苷·····	(178)
三、白桦脂醇型皂苷·····	(194)
参考文献·····	(198)
第七章 黄酮类生物活性物质 ·····	(201)

一、黄酮类化合物·····	(204)
二、黄酮醇类化合物·····	(208)
三、异黄酮类化合物·····	(216)
四、二氢黄酮类化合物·····	(221)
五、二氢黄酮醇类化合物·····	(224)
六、查尔酮类化合物·····	(226)
七、双黄酮类化合物·····	(227)
八、花青素类化合物·····	(229)
九、黄烷醇类化合物·····	(231)
十、其它黄酮化合物·····	(234)
参考文献·····	(237)
第八章 酚及醌类活性成分·····	(241)
一、酚类成分·····	(241)
二、醌类成分·····	(256)
参考文献·····	(267)
第九章 萜类活性成分·····	(269)
一、单萜类化合物·····	(270)
二、倍半萜类化合物·····	(274)
三、双萜类化合物·····	(277)
四、多萜类化合物·····	(287)
参考文献·····	(293)
第十章 其它活性成分·····	(295)
一、甾体化合物·····	(295)
二、鞣质·····	(303)
三、苦味素类化合物·····	(308)
四、香豆精类活性成分·····	(313)
五、杂环类活性成分·····	(316)
参考文献·····	(323)
第十一章 研究化妆品天然活性物的一般途径·····	(326)

一、研究的一般方法·····	(326)
二、化妆品用中草药示例·····	(327)
三、中草药中有效成分的确定·····	(340)
四、天然活性成分的安全性·····	(348)
五、天然活性物和化学合成药品的配合使用·····	(349)
参考文献·····	(351)
附录 ·····	(353)
一、美国CTFA化妆品原料手册录用的天然物质·····	(353)
二、日本《功能性化妆品原料》中选用的天然物质·····	(354)
三、化学成分英文索引·····	(356)
四、中草药拉丁名索引·····	(367)
五、活性物主要功能索引·····	(375)
六、常见氨基酸英文缩写·····	(377)

第一章 蛋白质、肽和氨基酸类活性物质

一、蛋白质

蛋白质是生物体中最主要的组成物质。从覆盖人体的皮肤到毛发无一例外地都是由蛋白质所组成,蛋白质几乎主导着全部的生命活动:传递信息、输送营养、新陈代谢、细胞分裂等,动物体对疾病的抵抗能力也是依赖蛋白质来完成的。因此,从亲缘的角度出发,在化妆品中以蛋白质作活性物质是十分自然的事。

蛋白质是一个生物大分子,由氨基酸彼此按肽的原理进行连接,可包括100至1000个氨基酸残基,相对分子质量可多达十几万以上。蛋白质是生物体中最复杂的物质,各种蛋白质迄今还没有一个合理的分类,按其形态,蛋白质大致可分为二类:

一为单纯蛋白质类。

蛋白质名称	英文名	举 例	存在情况
清蛋白类	Albumins	血清清蛋白,乳清蛋白	血清,乳汁
球蛋白类	Globulins	免疫球蛋白,豆球蛋白	血浆,豌豆
谷蛋白类	Glutelins	麦谷蛋白,谷蛋白	小麦,玉米
硬蛋白类	Albuminoids	角蛋白,胶原蛋白	毛发,结缔组织
组蛋白类	Histones	胸腺组蛋白	胸腺
鱼精蛋白类	Protamines	鲑精蛋白	鲑鱼中

二为结合蛋白质类。

结合蛋白质是个复合体,它由蛋白质部分和非蛋白质物质(即辅基)所组成:

蛋白质都有各自不同的生物学特征,这些特征都和它们特有的三维结构有关。某个蛋白质的三维结构发生了变化,叫做蛋白质的变性,会失去原有的生物学特征。因此,从生物体内提取蛋白质往往是一件比较困难的工作。在提取蛋白质时,必须避免那些能够破坏蛋白质分子赖以稳定的非共价键的物理因素和化学试剂,或者设法将这些物理化学因素限制在最低水平之下。一般而言,过高或过低的pH值,过高温,有些有机溶剂等都能使蛋白质变性。不过各种蛋白质对这些因素的敏感程度各不相同。

提取蛋白质的原料主要为牛、羊、猪、鸡等的组织和器官,植物原料如叶和果实,人体的胎盘、尿、血液,另外有乳浆、细菌和微生物等。提取操作首先是捣碎、匀浆和研磨,将生物组织的细胞结构彻底破坏,加入适当的溶剂将蛋白质抽提出来。该抽提液除含蛋白质外,还可能含有糖、粘液质、苷类、有机酸等,可采用盐析、溶剂沉淀法、透析、电泳等方法进行纯化。在提纯中要采取什么步骤应根据该成分在抽提液中的浓度以及其杂质成分的性质而定,事实上,没有哪一种提纯操作适合于离析一种以上的蛋白质。

蛋白质可由以下方法来检识:

(1) 茚三酮反应 蛋白质溶液加茚三酮试剂共热时,产生蓝紫色反应。

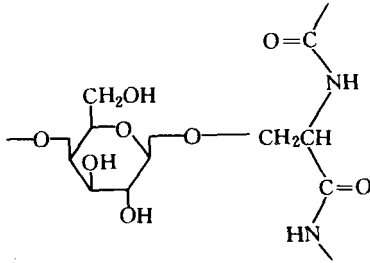
(2) 双缩脲反应 含有两个或更多肽键的化合物,在浓碱液与稀硫酸铜试剂作用下,即产生蓝紫色反应。

(3) 沉淀反应 重金属盐类(如氯化汞、醋酸铅、硫酸铜等)、无水乙醇、酸性沉淀剂(如鞣酸、磷钨酸、苦味酸等),均能使蛋白质从水溶液中沉淀析出。

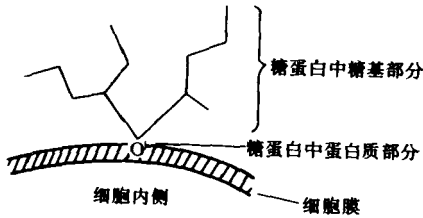
(一) 糖蛋白类

糖蛋白类(Glycoprotein)是以中性糖如葡萄糖、半乳糖、甘露糖等与蛋白质结合而成的高分子复杂物质。来自动物的称为动物糖蛋白,可从牛乳、胃膜、胃粘液、细菌等中提取;来自植物的称为植物糖蛋白,来源为山药根、菊花根等。它们结构各异,共同之点

是与糖以—O—糖苷键结合的氨基酸大多是丝氨酸、苏氨酸或天冬氨酸;糖链比较短,往往带有分支,糖键一般在3个糖至18个糖之间⁽¹⁾。



葡萄糖与苏氨酸的苷键连接



糖蛋白在细胞膜中的存在

生物体细胞间基质的大部分是由胶原物质与其它可溶性糖蛋白及蛋白聚糖所构成,它们赋予有机体以支持作用,如真核细胞的膜中通常含有2%~10%的碳水化合物(糖),这些碳水化合物都是以糖脂或糖蛋白的形式存在,糖蛋白在细胞膜中的存在如上图。

糖链的长短对糖蛋白的性质有很大影响,这主要表现在它们的持水能力上,因此高等动物的上皮细胞分泌物中的糖蛋白具有保护和润滑作用;糖蛋白的结构与膜蛋白很相似,可较容易地进入或通过具有矢量性质的膜蛋白而进入体液,有的糖蛋白因此具有生物催化和激素功能,可用于治疗皮肤失调,皮屑过多,生发护发

等制品。不管来源如何,糖蛋白都是重要的营养剂和润湿剂,从牛乳中提取的糖蛋白已有商品出售。

有利于改善皮肤干燥和减少皮屑剥落的润肤霜组成(质量分数%)为^[2]:

液体石蜡	20	糖蛋白(牛乳)	0.01
单甘酯	1	一缩二丙二醇	3.0
十六醇	2	香精、抗氧化剂	适量
尼泊金丁酯	0.1	乳化剂	适量
尼泊金甲酯	0.1	去离子水	余量

美国Revlon公司将糖蛋白与血管扩张剂(烟酸维生素E酯)、维生素H等药物配伍制成发乳,可刺激头皮对营养物质的吸收利用,营养头发^[3]。

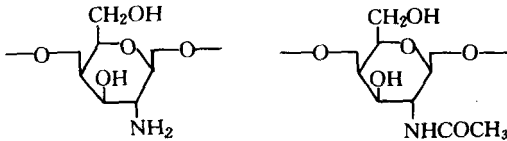
其组成(质量分数%)为:

泛酸醇	0.1	羧乙烯聚合物	0.05
维生素H	0.0005	氨水(28%)	0.014
糖蛋白	0.1	PVP	0.125
透明质酸	0.01	薄荷醇	0.1
腺苷三磷酸酯	0.01	壬基酚聚氧乙烯(12)醚	0.2
烟酸维生素E酯	0.01	二甲海因	0.4
樟脑	0.1	香精、防腐剂、水	余量

糖蛋白所处体系复杂,分离提取较为困难,一般多选用弱酸性或弱碱性型的离子交换剂,以不同pH的缓冲溶液洗脱,这样较易获得满意效果。如能设法去除水提取液中的杂质,则能用酒精沉淀出糖蛋白。菊根糖蛋白可用下法制得:干燥菊根切片后在室温下依次用石油醚、甲醇和水提尽可溶成分;水提取液浓缩后分别再用乙醚、氯仿萃出可溶成分,过滤后的清液加入3倍量的95%酒精,滤集析出的沉淀,冷却干燥后为糖蛋白富集品。菊根糖蛋白有抗癌活性^[4]。

粘蛋白(Mucin)属于糖蛋白,其辅基部分为混合多糖,也有很多分支。过去将富含甘露糖碳水化合物链的糖蛋白混合物,因赋予胃液以粘稠性而称之为粘蛋白,现已习惯上把糖蛋白中氨基己糖的含量占4%以上的称为粘蛋白。

人和动物的唾液、胃液、肠液及其它分泌液中都含有粘蛋白,粘蛋白之粘性则由于糖吡喃型糖残基中的羟基与水分子形成氢键,能束缚大量的水,使体系粘度增加,可稳定乳状液,某些场合用作助乳化剂;护肤品中主要功能是保湿,增强其它活性物质的调理性能。



(1) 氨基己糖部分

(2) 乙酰氨基己糖部分

粘蛋白以动物粘液(猪胃、肠等)为原料制取。将动物粘液以3倍量的磷酸盐缓冲溶液(pH约8.5)中透析,于40°C高速离心,收集上部清液,经树脂Sephacryl s-300或G-300sw分离,洗脱液加入3倍量酒精,收集沉淀,冷冻真空干燥为成品。粘蛋白为浅绿色或黄色粉末,一般能溶于稀碱液,能溶于水但不溶于乙酸,等电点为pH3~5。20°C时在0.5mol/L氯化钠溶液中粘度为1.8~2.3mPa·s,粘蛋白中含氨基酸18%~25%,氨基己糖33%~37%,总己糖23%~50%,唾液酸4%~5%⁽⁵⁾。

用作调理皮肤的乳液示方(质量分数%)为⁽⁶⁾:

橄榄油	15	丙二醇	5.0
肉豆蔻酸异丙酯	5	尼泊金甲酯	0.2
壬基酚聚氧乙烯醚	0.5	香精	适量
卵磷脂(大豆)	1.0	去离子水	余量
粘蛋白(猪胃液)	1.0		

伸展蛋白(Extensin)是一种植物初生胞壁的结构性蛋白,可经诱导产生的糖蛋白。胡萝卜根的愈伤组织中就含有大量的伸展蛋白,其中蛋白部分羟脯氨酸的含量是42.1%(摩尔比),丝氨酸的含量约为羟脯氨酸的四分之一(12.8%),这种特殊的氨基酸比例显示伸展蛋白中有多个Ser-Hyp-Hpy-Hyp-Hyp五肽构成的肽链。除此之外,伸展蛋白还含有较多的碱性和中性氨基酸(赖氨酸6.6%,组氨酸8.3%,色氨酸6.8,缬氨酸5.8%),酸性氨基酸较少(天冬氨酸2.2%,天冬酰胺2.2%,谷氨酸1.6%,谷氨酰胺1.6%)。伸展蛋白分子为一典型的棒状分子结构^[7]。

伸展蛋白可以胡萝卜根为原料制取。将胡萝卜根切片在含有2,4-D(1mg/L)和激动素(0.1mg/L)的MS培养基上诱导产生愈伤组织,然后在冰冷条件下,加入磷酸二氢钾缓冲溶液(pH6.0),在组织捣碎机中高速捣碎,离心分去上清液,沉淀以同样的缓冲溶液洗涤至不含蛋白质为止,经充分洗涤的细胞壁沉淀用冰冷的稀氯化钙溶液(0.2mol/L,4°C)提取一夜,离心去沉淀,上清液经超滤得伸展蛋白的粗品。

严格来说,伸展蛋白为一种植物激素,促进细胞壁膜的生成,在护肤品中可增强皮肤表面组织的活性,有紧肤效应,同时具有润湿和柔滑皮肤功效,有显著调理效用。

美国Revlon公司的护肤液示方(质量分数%)为^[8]:

伸展蛋白水溶液(5%,胡萝卜)	5.0	羊毛醇	0.7
单甘酯	3.0	油醇	2.7
羊毛醇聚氧乙烯(10)醚	0.5	硬脂酸异鲸蜡醇酯	10.0
三乙醇胺	1.3	防腐剂	0.4
Carbomer 941	0.1	伸展蛋白水解肽(5%)	5.0
甘油	4.0	精制水	余量
矿物油	6.3		

