

聚天冬氨酸钠在护肤品中的应用

沈翠云, 梁超群, 喻丹丹, 曹 辉
(北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘要:利用皮肤水分测试仪和皮肤水分流失测试仪,考察了添加低、高分子量及不同质量分数聚天冬氨酸钠(PASP)的保湿化妆品作用于人体皮肤后的水分含量和经表皮水分散失情况。结果表明,高分子量 PASP 对皮肤的保湿效果较好、锁水效果显著,高分子量 PASP 在质量分数为 0.8% 时,使皮肤水分含量的增长率达到 0.5% 以上,对皮肤的保湿效果与透明质酸相当。使用皮肤弹性测试仪对新鲜猪皮进行了体外透皮实验,测试了使用 PASP 前后猪皮弹性状况的变化,表明 PASP 具有提高皮肤弹性的效果。PASP 代替目前广泛使用的透明质酸作为化妆品中的保湿剂具有良好的发展前景。

关键词:保湿化妆品添加剂;聚天冬氨酸钠;护肤品;水分含量;水分散失

中图分类号:TQ658.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-1803(2017)02-0082-05

DOI:10.13218/j.cnki.csdc.2017.02.005

Application of sodium polyaspartate in skin care products

SHEN Cui-yun, LIANG Chao-qun, YU Dan-dan, CAO Hui
(School of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Adopting skin moisture testing instrument and epidermal moisture loss testing instrument, situation with respect to moisture content in human skin as well as epidermal moisture loss after separate use of moisturizing cosmetics containing sodium polyaspartate (PASP) with lower and higher molecular weight as well as different mass fractions were examined. Results showed that PASP with higher molecular weight displays better moisturizing effect on the skin, and its water retention effect is conspicuous. When the content of higher molecular weight PASP in the cosmetics achieves 0.8%, the skin moisture content may increase by more than 0.5%, and its skin moisturizing effect may equivalent to that of hyaluronic acid. Further, in order to examine the elasticity change capacity of PASP, *in-vitro* water dipping test was conducted adopting skin elasticity testing instrument with pig skin as the substrate. Result indicated that PASP can improve skin elasticity. All the results showed that PASP has good prospects for development in cosmetic industry.

Key words: moisturizing cosmetic additive; sodium polyaspartate; skin care product; moisture content; epidermal moisture loss

皮肤含水量太低,就会干燥、粗糙、缺乏光泽,不仅影响皮肤外观,而且会使人主观上感到不适,并可能导致某些皮肤病的恶化。保湿剂中通常含有脂类等物质,可以起到水分屏障的作用,因而会起到增强保湿的效果^[1-3]。因此,保湿类化妆品深受消费者的欢迎,对保湿剂及保湿化妆品功效评价的研究也越来越受到人

们的关注^[4]。

目前常用的保湿剂有透明质酸(HA)、甘油和山梨醇等。HA 也称玻尿酸^[5],具有高度黏弹性、可塑性、渗透性和良好的生物相容性,有特殊的保水作用,是目前保湿化妆品的主要保湿物质之一,但因其价格较昂贵,发展受到一定限制。甘油和山梨醇是多元醇

收稿日期:2016-07-07;修回日期:2017-01-19

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2013CB733600);国家自然科学基金资助项目(21390202,21436002);北京自然科学基金资助项目(2162031);北京化工大学大学生科技创新基金资助项目(pt2016179)

作者简介:沈翠云(1995-),女,福建人,本科,电话:18811356595, E-mail:cyshen029@sina.com。

通讯联系人:曹 辉,讲师,博士,电话:13691154072, E-mail:caohui@mail.buct.edu.cn。

类保湿剂^[6],这类保湿剂具有吸取外界水分的功能,在相对湿度高的条件下对皮肤保湿效果很好,但是在相对湿度较低的环境下反而会从皮肤内层吸取水分,使皮肤干燥,影响皮肤的正常功能。

聚天冬氨酸钠(PASP)属于聚氨基酸中的一种,是以L-天冬氨酸为单元所组成的高分子氨基酸聚合物,具有很好的亲水性和水溶性,与水分子中的氢结合,具有极强的锁水保湿性能及高效保湿功效。人体试验证明PASP对眼睛和皮肤均无刺激,用其作为肤用化妆品原料是安全的^[7]。本文通过考察PASP的分子量和添加量对人体皮肤的水分含量和经表皮水分散失情况的影响,研究PASP的保湿效果,以期为PASP作为化妆品中的保湿剂提供依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

聚天冬氨酸钠,分子量10和50 kD,北京化工大学;HA,分子量1 200 kD,山东焦点生物科技有限公司;马来西亚斯文甘油,马来西亚;测试基料配方见表1;新鲜猪皮,市售。CM825型皮肤水分测试仪、TM300-MDD型皮肤水分流失测试仪、MPA580型皮肤弹性测试仪,德国CK公司;XH-C型漩涡混合器,江苏优卓诺仪器制造有限公司;BS210S型分析天平,北京赛多利斯天平有限公司。

表1 测试基料配方

Tab. 1 Basic formula for tests

相组	名称	w/%	作用
A	卡波 941	0.1	增稠
	丁二醇	5.0	保湿
	甘油	5.0	保湿
	羟苯甲酯	0.1	防腐
	去离子水	加至 100	
B	甜菜碱	2.0	表面活性剂
C	MT2	0.1	自由基清除剂
	三乙醇胺	0.1	调节 pH

1.2 测定原理

电容法测试水分^[6]:皮肤角质层含有盐类和氨基酸等物质,具有一定的导电能力和较高的介电常数。仪器测量探头中的电容器与皮肤接触后,电容值的变化可以反映皮肤角质层含水量的大小,其结果通过设定的湿度测量值(MMV)来表示。

水分散失测试:水分流失测试仪的测量原理为菲克扩散定律^[8],见式(1)。经表皮水分散失(TEWL)值

反映的是临近皮肤表皮水分蒸汽压的变化,皮肤水分保护层越完好,水分的含量就会越高,TEWL值就越低。

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dp}{dx} \quad (1)$$

式中, m 为水分的扩散量,g; t 为时间,h; A 为面积, m^2 ; D 为扩散常数($0.0877 \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg})$); p 为蒸汽压力,mmHg; x 为皮肤表面测量点的距离,m。

弹性测定:不同保湿剂的弹性功效可以通过测量皮肤的弹性变化评价^[9]。皮肤弹性测试基于吸力和拉伸原理,在被测试的皮肤表面产生一个负压,将皮肤吸进一个特定的测试探头内,皮肤被吸进测试探头内的深度通过一个非接触式的光学测试测得。测试探头内包括光的发射器和吸收器,发射光和接收光的比值同被吸入皮肤的深度成正比,由此可以确定皮肤的弹性性能。

弹性测定选用猪皮作为试验材料。选用与人体皮肤接近的乳猪皮作为体外透皮吸收屏障,模拟人体皮肤吸收过程。在体外相同的条件下,用猪皮预测人皮肤的通透性数据是相似的^[10]。猪皮结构、毛囊、皮肤腺与人体相似度较高,使用新鲜猪皮评价皮肤弹性所发生的变化,能较精确地预测体外透皮吸收效果。

1.3 实验方法

1.3.1 皮肤水分含量和 TEWL 值测试

测试环境要求恒温、恒湿,温度为 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$,湿度为 $(50 \pm 5)\%$ 。

选取多名符合条件的女性志愿者参加测试。将测试试样及空白对照随机分布于志愿者左、右前臂内侧,每个试样对应一块大小为 $4.0 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$ 受试区域。所有受试者均由一人单次涂抹试样,每个区域共涂抹24 mg,涂抹试样时佩戴指套并轻轻按摩。在试样使用前、使用0.5,1,2和4 h后,对每一测试区域分别进行皮肤水分含量和TEWL值测试,测试值稳定后收集数据。

对各时段测量的皮肤水分含量取平均值,计算皮肤水分含量增长率,计算公式^[6]如下:

$$\varphi = \frac{MMV_t - MMV_0}{MMV_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, φ 为皮肤水分含量增长率; MMV_0 为涂抹前皮肤的含水量; MMV_t 为涂抹 t 时段皮肤的含水量。

对各时段测量的TEWL值取平均值,测试条件、方法及结果处理同测量皮肤水分含量。

测试志愿者入选标准为:志愿者年龄在18~40岁之间;无严重系统疾病、无免疫缺陷或自身免疫性疾病者;无活动性过敏性疾病者;既往对护肤类化妆品无严重过敏史者;近一个月内未曾使用激素类药物及免疫

抑制剂者;未参加其他临床试验者;志愿参加并能按试验要求完成规定内容者。排除条件为:妊娠或哺乳期妇女;试验期间全身应用激素类、免疫制剂类药物者;未按规定使用受试物或资料不全者。

本试验选取 20 名志愿者,测试前所有志愿者均填写知情同意书。

1.3.2 不同分子量 PASP 保湿性能试验用样品的配制

选取的测试基料配方见表 1,向测试基料中分别添加质量分数为 0.1% 的 PASP (10 kD)、PASP (50 kD) 和 HA,质量分数为 0.8% 的 PASP (10 kD)、PASP (50 kD) 和 HA,并以测试基料为空白对照组,涡旋混匀。

1.3.3 不同质量分数高分子量 PASP 保湿性能试验用样品的配制

向测试基料中添加分子量为 50 kD、质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.8% 和 1.0% 的 PASP,并以测试基料为空白对照组,涡旋混匀。

1.3.4 弹性测试

使用皮肤弹性测试仪,采用新鲜猪皮测试不同试样使用前猪皮弹性状况的变化,评价 PASP 的弹性功效(采用产品间对照和自身对照设计)。

试验用样品用去离子水配制成质量分数分别为 0.2% 和 1.0% 的 PASP、10% 甘油,各 10 mL,并以去离子水为对照,涡旋混匀。

测试环境要求恒温、恒湿,温度为 $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$,湿度为 $(35 \pm 5)\%$ 。测试选取新鲜猪皮,将猪皮处理为 5 块 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 测试区。将猪皮分别放入 5 个培养皿,测试各猪皮初始弹性值,加入配制试样,其中一份不处理作空白对照。将猪皮浸泡在各试样中 2 h 后取出,在测试环境中平放 2 h,用皮肤弹性测试仪测定各试验猪皮的弹性值。计算使用试样前后猪皮的弹性变化率,公式^[9]如下:

$$W = \frac{N - N_0}{N_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, W 为皮肤弹性变化率,%; N 为试样处理猪皮后皮肤弹性的测试值; N_0 为皮肤弹性测试初始值。

猪皮模型选择标准:小型乳猪与人类皮肤相似度高,因此选取小型乳猪皮肤。取新鲜的猪皮,去除皮下组织进行试验。

2 结果与讨论

2.1 不同分子量 PASP 的保湿性能

不同分子量 PASP 保湿性能的测试结果如图 1 和

2 所示。由图 1 和 2 可以看出,涂抹后随着时间的延长,测试基料受试区的水分含量有一定增长,一方面是由于皮肤表面维持自身水平衡导致,另一方面是由于测试基料中的水也有一定的保湿作用。而含各种保湿剂的试样对皮肤的水分含量有明显影响,涂抹后皮肤水分含量有明显增长,随着时间的延长皮肤水分含量增长率有所降低但仍有较好的保湿效果。

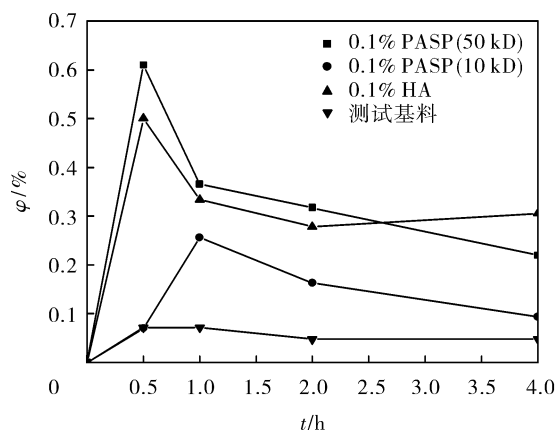


图 1 质量分数为 0.1% 试样在 4 h 内使皮肤水分含量增长率的变化

Fig. 1 Change of moisture increasing rate in human skin using sample containing PASP of 0.1% mass fraction within 4 h

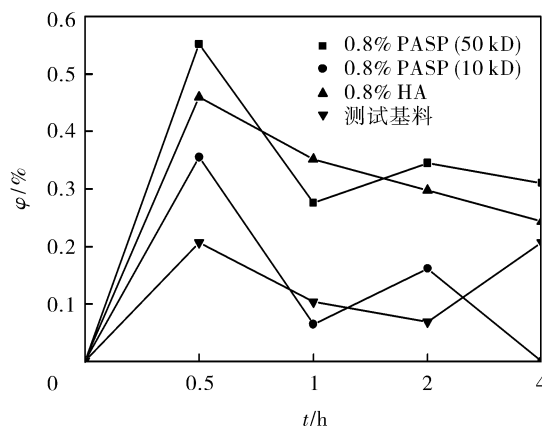


图 2 质量分数为 0.8% 试样在 4 h 内使皮肤水分含量增长率的变化

Fig. 2 Change of moisture increasing rate in human skin using sample containing PASP of 0.8% mass fraction within 4 h

图 1 为添加质量分数为 0.1% 的 PASP 和 HA 使皮肤水分含量增长率的变化。由图 1 可知,高分子量 PASP 测试区的水分含量增长最显著,HA 其次,低分子量 PASP 测试区的水分含量增长不明显。说明高分子量 PASP 对皮肤具有极好的保湿能力,且一定质量分数下的保湿效果与 HA 相当。图 2 为添加质量分数为 0.8% 的 PASP 和 HA 使皮肤水分含量增长率的变化,其结论与图 1 相同。因此,在护肤品配方中添加 PASP 具有一定的保湿效果,且添加量相同时,由于高

分子量 PASP 在皮肤角质层中能结合更多的水,具有更显著的保湿性能、渗透性,提升皮肤的水分含量,其保湿效果比低分子量 PASP 显著,为此选用高分子量 PASP 探究较佳质量分数下的保湿效果。

2.2 不同质量分数高分子量 PASP 的保湿性能

图3为含不同质量分数高分子量 PASP 试样在4 h内使皮肤水分含量增长率的变化。由图3可以看出,皮肤水分含量增长率随着 PASP 质量分数的增加先增大后减小,其中质量分数为0.8% PASP 的受试区水分含量增加较多,水分含量增长率变化较大,且随着涂抹时间的延长,其保湿效果一直较其他质量分数的受试区显著。当添加1.0% PASP 时保湿效果不明显。PASP 的添加量过高时,一方面由于浓度太大反而使 PASP 不易被吸收;另一方面,PASP 在具有较强保湿作用的同时也具有较弱的吸湿作用,在相对湿度不高的环境下,过高质量分数的 PASP 反而会从皮肤内层吸收一些水分,影响皮肤水分含量,从而降低了其对皮肤的保湿效果。因此,在实际生产应用中,护肤品配方中不宜添加质量分数过高的 PASP,否则不仅保湿效果不明显,而且相对于使用低质量分数的原料成本更高。

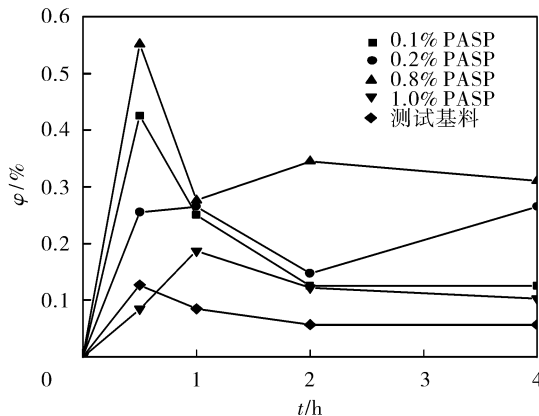


图3 含不同质量分数高分子量 PASP 试样在4 h内使皮肤水分含量增长率的变化

Fig. 3 Change of moisture increasing rate in human skin using samples containing PASP of different mass fractions and high molecular weight within 4 h

2.3 TEWL 值测定

图4和5分别为质量分数为0.1%和0.8%试样在8 h内使皮肤 TEWL 值的变化。由图4和5可知,各试样涂抹后皮肤的 TEWL 值首先均降低,之后随着时间的延长逐渐增大。各试样中,效果最好的为0.1% PASP (50 kD),能够较长时间保持 TEWL 值不变且保持在比较低的水平。

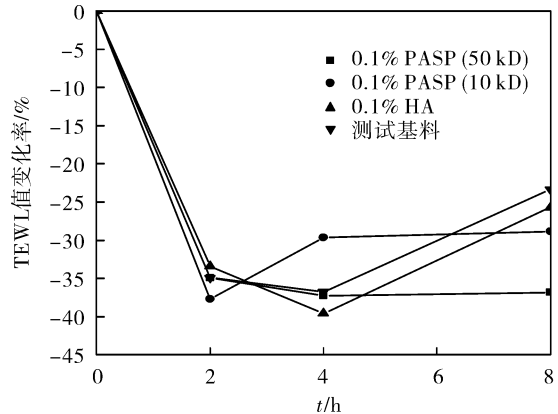


图4 质量分数为0.1%试样在8 h内使皮肤 TEWL 值变化率的变化

Fig. 4 Change of TEWL growth rate using sample containing PASP of 0.1% mass fraction within 8 h

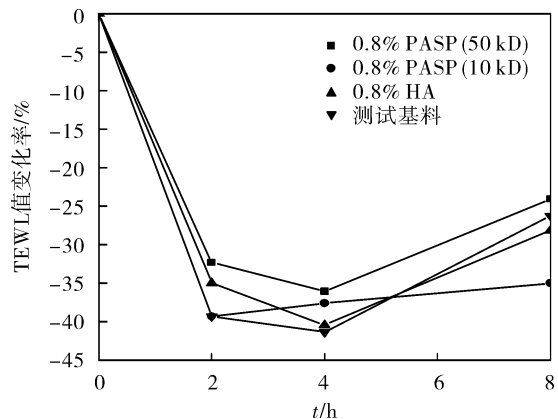


图5 质量分数为0.8%试样在8 h内使皮肤 TEWL 值变化率的变化

Fig. 5 Change of TEWL growth rate using sample containing PASP of 0.8% mass fraction within 8 h

对 TEWL 值进行显著性分析,结果如表2所示。

表2 TEWL 值显著性分析

Tab. 2 TEWL value significance analysis

显著性检验	试样	w/%	显著性			
			初始值	2 h后	4 h后	8 h后
Dunnett - t 检验 (与初始值比较)	PASP (50 kD)	0.1	+	+	+	
	PASP (10 kD)	0.1	+	+	+	
	HA	0.1	+	+	+	
	PASP (50 kD)	0.8	+	+	+	
	PASP (10 kD)	0.8	+	+	+	
	HA	0.8	+	+	+	
Turkey 检验 (与无涂抹比较)	测试基料	0.8	+	+	+	
	PASP (50 kD)	0.1	-	+	+	+
	PASP (10 kD)	0.1	-	+	+	+
	HA	0.1	-	+	+	+
	PASP (50 kD)	0.8	-	+	+	-
	PASP (10 kD)	0.8	-	+	+	+
	HA	0.8	-	+	+	+
	测试基料	0.8	-	+	+	+

注: + 显著性差异 ($p \leq 0.05$), - 非显著性差异 ($p > 0.05$)

由表2可知,初始值(涂抹试样前)受试区显著性 $p > 0.05$,说明皮肤 TEWL 值无差异;涂抹各试样后受试区与空白对比,显著性 $p \leq 0.05$,说明皮肤 TEWL 值存在差异。因此,PASP 具有一定的保湿效果,实验结果与皮肤水分含量变化率所得结果一致,表明高分子量 PASP 锁水效果显著。

2.4 PASP 对弹性的影响

图6为不同试样对猪皮弹性变化率的影响。由图6可以看出,使用各试样后对猪皮弹性都有所改善。空白组猪皮的弹性变化率为负值,弹性值下降明显;去离子水对猪皮弹性的下降有明显的减缓效果;加入各试样时,弹性变化率为正值,弹性值增加,其中质量分数为0.2% PASP (50 kD)的效果最显著,质量分数为1.0% PASP (50 kD)和10%甘油的作用次之。实验结果得出,增加水分、PASP 和甘油等皮肤细胞外基质含量有助于改善皮肤的弹性,这些物质长期累积填充在细胞和胶原纤维之间,能使皮肤充盈有弹性。皮肤角质层里的含水量是皮肤弹性和柔软性的决定因素,而 PASP 具有较好的保湿作用,并且由于 PASP 是氨基酸,能提供一定的营养,促进细胞生长代谢产生更多的胶原蛋白,因此 PASP 具有较好的提高皮肤弹性的效果。

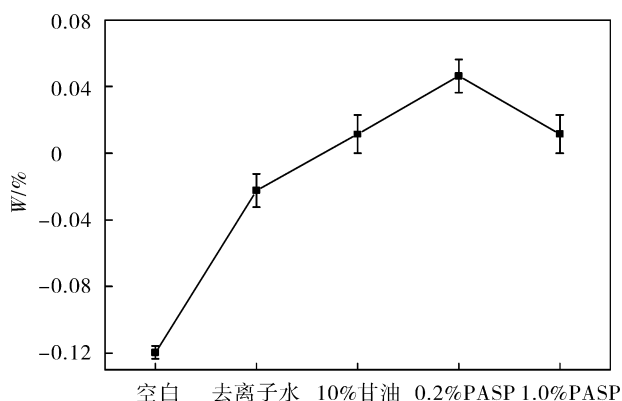


图6 不同试样对猪皮弹性变化率的影响

Fig. 6 Different samples make change of pig skin elasticity

(编辑:杨旭)

3 结论

考察了添加不同分子量及质量分数 PASP 的保湿化妆品作用于人体皮肤后的水分含量和经表皮水分散失情况,结果显示,高分子量 PASP 较低分子量 PASP 对皮肤的保湿效果较好,而高分子量 PASP 在质量分数为0.8%时,使皮肤水分含量的增长率达到0.5%以上,对皮肤的保湿效果比较显著。在弹性方面,新鲜猪皮体外透皮实验前后猪皮弹性状况的变化表明 PASP 具有提高皮肤弹性的效果。实验结果显示,高分子量 PASP 产品的保湿性能与主流 HA 相当,并且与 HA 相比,PASP 具有成本低,具备天然的价格优势。因此将 PASP 作为 HA 的替代品投入市场,可降低成本,增加经济效益,在化妆品中应用具有良好的发展前景。

参考文献:

- [1] 秦允荣,王昌涛,何聪芬,等.单一保湿剂体外保湿功能的评价[J].日用化学工业,2006,36(3):199-201.
- [2] Marty J P. NMF and cosmetology of cutaneous hydration [J]. Ann Dermatol Venerol,2002,129:131-136.
- [3] Rawlings A V,Harding C R. Moisturization and skin barrier function [J]. Dermatologic Therapy,2004,17(S1):43-48.
- [4] 赵华.保湿化妆品功效评价[J].中国化妆品:专业版,2006(11):86-87.
- [5] 徐红,陆志华.透明质酸钠在化妆品中的应用[J].中国生化药物杂志,1998,19(5):222-223.
- [6] 冉国侠.化妆品评价方法[M].北京:中国纺织出版社,2011:87.
- [7] 刘海燕,吕爱敏,刘淑萍.聚天冬氨酸的生产工艺及研究动态[J].河北化工,2006,29(1):39-40.
- [8] Zuang V,Rona C,Distante F,et al. The use of a capacitance device to evaluate the hydration of human skin [J]. Journal of Applied Cosmetology,1997,15:95-102.
- [9] 牛文霞,曹艳亚,符移才,等.化妆品保湿和皮肤弹性间的关系初探[J].香料香精化妆品,2014(4):53-58.
- [10] Simon G A, Maibach H I. The pig as an experimental animal model of percutaneous permeation in man: qualitative and quantitative observations; an overview [J]. Skin Pharmacology and Physiology,2000,13(5):229-234.

《日用化学工业》新版网络投稿系统正式运行

《日用化学工业》新版网络投稿系统(www.ryhxgy.cn)自2017年1月1日起正式运行,欢迎广大作者通过此系统向本刊在线投稿,自此本刊仅接受通过该投稿系统的稿件,不再接受其他形式的投稿,同时欢迎随时在线查询稿件处理进度和被录用情况。

如有任何疑问,请随时与本刊编辑部联系。

热忱欢迎投稿! <http://www.ryhxgy.cn>, E-mail: gybjb@163.com 或 ryhxgy@163.com, QQ:1821773275, 电话:(0351)4062697。