

柞蚕丝素粉的抗紫外线能力及其与化妆品相容性的研究^{*}

苏 瑛, 付田霞, 张 翀
(沈阳农业大学基础部, 辽宁沈阳 110161)

摘 要: 对磷酸水解法制备的柞蚕丝素粉的抗紫外线性能进行了研究, 并寻找出化妆品组分与柞蚕丝素粉相容性较好的条件。研究表明, 水解时间短、添加浓度大的柞蚕丝素粉抗紫外效果好。水解 3~4 h 的柞蚕丝素粉表现出与化妆品组分较好的相容性。

关键词: 柞蚕丝素粉; 磷酸水解法; 抗紫外线; 组分相容性

中图分类号: TQ658.2

文献标识码: A

文章编号: 1004 1389(2006)05 0225 04

Study on the Capability of Anti ultraviolet Rays of Tussah Silk Fibroin Powder and the Compatibility with Cosmetics

SU Ying, FU Tian xia and ZHANG Chong

(Basic Department of Shenyang Agricultural University, Shenyang Liaoning 110161, Chian)

Abstract: This thesis studied the anti ultraviolet rays of tussah silk fibroin powder that was treated with phosphoric acid, and found out tussah silk fibroin powder whether was better adequate for cosmetics. It turned out the tussah silk fibroin powder with short hydrolysis time and large additive concentration had the eminent capability of anti ultraviolet rays. The tussah silk fibroin powder which hydrolysis time of 3 to 4 hours was better adequate for cosmetics component.

Key words: Fibroin powder of tussah silk; Phosphoric acid hydrolysis; Anti ultraviolet; Component parts compatibility

随着现代科学技术的迅速发展, 蚕丝纤维的应用领域逐渐拓展, 其在医学、酶工程、食品、化妆品方面的应用已达到了实用化的程度。化妆品中添加有一定数量的家蚕丝粉, 对防止皮肤衰老、减缓皮肤细小皱纹的出现及对预防皮肤色素沉积都有一定效果^[1]。但是, 目前利用蚕丝制作化妆品添加剂的研究仍然只限于家蚕丝, 而最近的研究表明, 柞蚕丝纤维内部呈多孔构造, 比家蚕丝具有更强的吸湿性和透气性。而且柞蚕丝肽较家蚕丝便宜, 生产成本低, 所有这些特点, 都预示着柞蚕丝肽作为化妆品添加剂具有潜在的市场需求。因此, 本试验较深入地研究了柞蚕丝素粉的抗紫外线性能以及普通化妆品中添加柞蚕丝素粉后组分

的相容性, 为柞蚕丝肽添加到化妆品中、开发适合化妆品添加剂及其他功能材料提供了科学的试验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 试验材料 柞蚕茧扣由沈阳农业大学生物科学技术学院蚕学专业提供。

1.1.2 试剂 硬脂酸、单硬脂酸甘油酯、白油、十六醇、丙二醇、三乙醇胺、氢氧化钙、氢氧化钠、香精、85%磷酸、氧化钙、活性碳。

1.1.3 仪器 SHB III型循环水式多用真空泵; HH 2 型数显恒温水浴锅; 2003 10 型数显恒温磁

^{*} 收稿日期: 2006 02 17 修回日期: 2006 05 15

基金项目: 沈阳农业大学青年科学基金资助项目(2004029)。

作者简介: 苏 瑛(1978-), 女, 辽宁沈阳人, 讲师, 硕士, 主要从事有机化学及生物化学方面的教学与研究工作。电话: 024-88493096, Email: shenyang_suying@163.com

力搅拌器; EB 280 12 型电子天平; 722 型光栅分光光度计; UV-9100 型紫外可见分光光度计; 766 2 远红外辐射干燥箱; PHS 25 型 pH 计

1.2 方法

1.2.1 磷酸水解法制备柞蚕丝素粉^[2] 称取一定量的柞蚕茧扣,用清水浸泡清洗数次后,拧干投入到煮沸的 1%(W/V)的 Na₂CO₃ 碱液(茧扣与碱液的重量比为 1:20)中,继续煮沸 60 min,以脱去丝胶,制得脱胶丝素。将 85%的磷酸加热到 90℃,以 1:4 的浴比缓慢加入脱胶丝素,边加边搅拌。在试验要求时间段(10 min~8 h)内严格控制反应温度,使其保持在(90±5)℃范围内。然后用 200 目尼龙网真空抽滤后,加入生石灰浸泡液,中和水解液至 pH=7,再用 800 目尼龙网抽滤,滤渣洗 2~3 次,合并滤液,再用滤纸过滤一次,以除去中和产物磷酸钙等杂质。向滤液中加入 1%的活性炭,80℃搅拌 1.5 h,然后用滤纸趁热过滤,将滤渣冲洗 2~3 次,合并滤液以除去活性炭。将脱色后的滤液倒入烧杯中,用电炉煮沸浓缩至不糊时,置烘箱烘干(60℃)。将干燥后的水解产物置研钵中小心研磨成粉末状,即得成品。保存于干燥器中备用。

1.2.2 回收率的测定 将脱色后取出的 100 mL 滤液倒入一烘干恒重的空烧杯中(记录杯重)烘干,置干燥器中冷却后,称量烧杯与干物质的总重,计算回收率。

1.2.3 丝素粉抗紫外线能力的测定 (1)不同浓度的柞蚕丝素粉抗紫外线能力的测定:将磷酸水解条件下,水解时间为 8 h 的柞蚕丝素粉分别配成浓度为 1%、2%、3%、4%、5%的溶液各 2 mL,然后分别稀释 10 倍,以蒸馏水为空白对照(计为 100%),用紫外分光光度计测出它们在 200~400 nm 波长范围的透光率;(2)不同水解时间的柞蚕丝素粉抗紫外线能力的测定:将磷酸水解条件下,水解时间分别为 10 min、30 min、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h 和 8 h 的柞蚕丝素粉配成浓度为 5%的溶液各 2 mL,然后分别稀释 10 倍,以蒸馏水为空白对照(计为 100%),用紫外分光光度计测出它们在 200~400 nm 波长范围的透光率。(3)添加柞蚕丝素粉化妆品的制备方法^[3]:分别称量 14.0%(W/V)硬脂酸、2.0%(W/V)单硬脂酸甘油酯、1.0%(W/V)白油、1.0%(W/V)十六醇、10.0%(W/V)丙二醇和 0.4%(W/V)三乙醇胺,将称量好的原料加入到 250 mL 烧杯(1)中,去离

子水和 0.6%(W/V)碱称量后加入 250 mL 烧杯(2)中。分别加热至 90℃,使物料融化、溶解均匀。装去离子水的烧杯在 90℃保持 20 min 分钟灭菌。

向试管中分别加入烧杯(1)中的物料和烧杯(2)中的碱水以及水解 30 min 的蚕丝粉,使蚕丝粉的浓度为 5%,轻轻震荡,当温度降至 40℃后,加入少量香精,继续震荡,使物料混合均匀。静置、冷却至室温。调整膏体的 pH,使其成微碱性(pH≤8.5)。

按上述方法再分别制取含水解时间为 1 h、3 h、4 h、6 h、8 h 的柞蚕丝素粉的化妆品。

2 结果与讨论

2.1 产物回收率测定结果

不同水解时间下的产物回收率测定结果表明,当反应温度控制在 90℃的条件时,随着水解时间的延长,回收率有增加的趋势。并且当水解时间小于 3 h 时,回收率较低,当水解时间达到 4 h 以上时,回收率有较大幅度的增加,达到 70%以上。而此后随着水解时间的延长,回收率增加幅度不大。

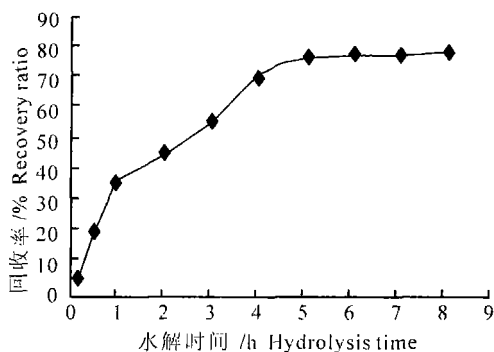


图 1 不同水解时间内的产物回收率

Fig. 1 Recovery ratio of product in different hydrolysis time

2.2 抗紫外线能力的测定

2.2.1 不同浓度的柞蚕丝素粉抗紫外线能力的测定结果 不同浓度的柞蚕丝素粉抗紫外线能力的测定结果表明,随着柞蚕丝素粉溶液浓度逐渐增大,抗紫外能力也随之增强,且随着波长的增加,浓度为 4%的柞蚕丝素粉溶液的抗紫外能力与浓度为 5%的柞蚕丝素粉溶液的抗紫外能力接近,因此以后的研究不再增加溶液的浓度,而选用浓度为 5%的柞蚕丝素粉。

2.2.2 不同水解时间的柞蚕丝素粉抗紫外线能力的测定结果 在紫外光波长范围内,浓度为

5%的柞蚕丝素粉的透光度均小于 100, 说明柞蚕丝素粉有一定的吸收紫外线的功能, 尤其在 250 ~290 nm 的高能区域内, 透光度曲线出现低谷, 说明此波长范围的紫外吸收率较大。同时可以看出, 水解时间为 10 min ~4 h 的柞蚕丝素粉在 200 ~300 nm 之间均具有较好的抗紫外线性。而水解时间较长的含自由氨基酸较多的柞蚕丝素粉抗紫外线性较差。推测其主要原因可能是因为水解时间较短的柞蚕丝肽能够较多的保留柞蚕丝固有结构从而起到遮蔽紫外线的作用, 而水解时间较长制得的柞蚕丝素粉中主要是单体氨基酸, 柞蚕丝固有结构已遭破坏, 因此抗紫外线功能差。另外, 水解时间较短的柞蚕丝素粉中对紫外线具有吸收作用的核酸类物质和芳香族氨基酸由于被

破坏的程度轻, 故可很好的发挥防紫外作用。

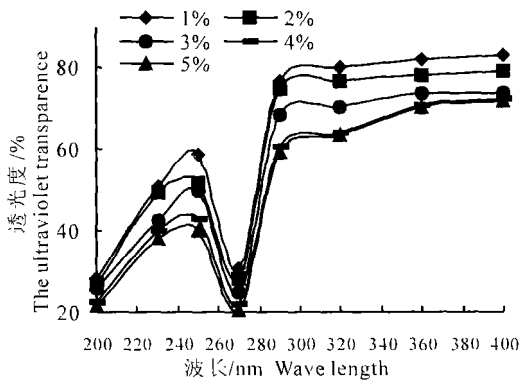


图 2 水解 8 h 柞蚕丝素粉溶液的紫外透光度
Fig. 2 The ultraviolet transprence of fibroin powder of tussah silk by hydrolysis for 8 hours

表 1 不同水解时间柞蚕丝素粉溶液(浓度为 5%)的紫外透光度
Table 1 The ultraviolet transprence of tussah Silk fibroin powder (5% concentration) by hydrolysis for different hours

波长/nm Wave length	透光度/% Transprence									蒸馏水
	10 min	30 min	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	8 h	
200	0.7	2.6	3.9	5.3	7.2	10.0	13.9	16.2	21.6	100
210	1.2	3.5	4.9	6.2	9.0	11.9	15.7	18.6	28.7	100
220	3.1	4.7	6.8	8.1	11.2	14.8	18.2	20.9	34.6	100
230	5.6	6.9	8.2	10.6	13.8	17.1	21.5	26.2	37.9	100
240	7.9	9.3	10.4	12.8	16.9	20.7	25.6	31.5	42.7	100
250	10.6	12.5	14.8	17.3	19.2	26.3	30.3	35.7	50.1	100
270	3.2	5.9	7.1	9.2	11.1	13.5	15.0	17.4	20.5	100
290	15.6	17.7	20.3	22.5	25.6	34.9	39.9	41.2	59.2	100
300	18.7	19.5	23.5	24.6	27.8	36.7	41.5	42.7	61.3	100
320	21.9	22.7	27.8	27.8	30.5	38.4	43.6	45.1	63.7	100
340	23.7	25.9	30.1	30.1	34.1	40.9	48.1	48.5	67.8	100
360	25.1	26.8	32.5	31.5	35.5	42.6	50.2	50.6	70.2	100
380	26.4	27.4	33.8	32.6	36.7	43.5	53.1	51.9	71.0	100
400	27.1	28.1	34.2	33.2	37.3	44.1	54.0	52.4	71.9	100

2.3 柞蚕丝素粉与化妆品组分相容性的研究

由于浓度为 5%的柞蚕丝素粉具有较好的抗紫外线的能力, 因此研究了浓度为 5%的柞蚕丝素粉与化妆品组分的相容性。研究表明, 水解时间短(如 30 min 和 1 h)的柞蚕丝素粉和水解时间长(如 6 h 和 8 h)的柞蚕丝素粉与化妆品组分的相容性并不好, 而且分层现象是在观察时间段内逐渐出现的。水解时间为 3 h 和 4 h 的柞蚕丝素粉与化妆品组分的相容性却很好。推测其主要原因可能是因为水解时间短的柞蚕丝素粉绝大部分是蛋白质类, 主要是由一些大分子组成的, 其主体部分由非亲水性的碳链组成, 碳链表面有一些亲水性基团羧基、氨基和羟基等。其主体表现为亲油性, 所以混合相上层是含较多丝素粉的油相,

下层是含有部分小分子量柞蚕的水相, 从而出现分层现象; 水解时间较长的柞蚕丝素粉大部分是氨基酸类, 氨基酸主要是一些小分子, 有较多的羧基、氨基和羟基等, 而这些基团的亲水性较好, 亲油性较差, 所以混合相上层是含较少的大分子量丝素粉, 下层是含丝素粉较多的水相, 从而也出现分层现象。水解时间为 3 h 和 4 h 的柞蚕丝素粉中疏水性的碳链部分和亲水的表面基团含量差不多, 起到了类似于表面活性剂的作用, 降低了液体的表面张力。柞蚕丝素粉疏水性碳链和普通化妆品中疏水性成分在水中时, 靠范德华力聚在一起形成一个球形。而球面上有一些亲水基如羧基和氨基等, 油珠成为被亲水基包着的胶束分散在水中。亲水基在油的细小颗粒表面形成一个大离

子,它们之间的斥力使油珠稳定在水中而不至聚集分层,从而得到一种乳浊液,所以不出现分层现象,混合效果较好。由此可见,水解时间为 3 h 和 4 h 的柞蚕丝素粉与化妆品的相容性最好,是最佳的水解时间。

3 结 论

3.1 随着水解时间的延长,回收率逐渐增加。当水解时间达到 4 h 以上时,回收率有较大幅度的增加,达到 70%以上。而此后随着水解时间的延长,回收率增加幅度不大。因此 4 h 为最佳水解时间。

3.2 随着柞蚕丝素粉溶液浓度逐渐增大,抗紫外能力也随之增强,在浓度为 1%~5%柞蚕水溶液中,5%的溶液抗紫外线能力最强。5%的柞蚕丝素粉在 200~300 nm 之间,水解时间为 10 min~4 h 具有较好的抗紫外线性。

3.3 柞蚕丝素粉添加浓度为 5%,水解时间短(如 30 min 和 1 h)的柞蚕丝素粉和水解时间长(如 6 h 和 8 h)的柞蚕丝素粉与普通化妆品组分的相容性并不好,水解时间为 3 h 和 4 h 的柞蚕丝素粉与普

通化妆品的相容性最好,是最佳的水解时间。
3.4 从柞蚕丝素粉的回收率、抗紫外线能力及与化妆品的相容性等几方面综合考虑,磷酸水解时间 4 h 为最佳条件。

参考文献:

[1] 张晓丽,黄晨.蚕丝的综合利用及多用途开发[J].安徽农业科学,2005,28(4):540~542.
[2] 冀瑞琴.磷酸水解法制取柞蚕丝肽与混合氨基酸的研究[D].沈阳:沈阳农业大学,2001.
[3] 杨宝荣.化妆品配方集锦[J].现代日用科学,1992,2:6~7.
[4] 彭晓虹,匡英秋,毛平生等.蚕丝的食用及保健功能[J].江苏蚕业,2004,26(1):23~24.
[5] 王建南,盛家镛.丝素蛋白在国内生物材料及医药领域中的应用[J].江苏丝绸,2002,2:1~5.
[6] 吴雄英.纺织品抗紫外线辐射性能的测试方法比较[J].印染,2001,2:38~41.
[7] Akai Hiromu. Cocoon filament characters and post cocoon technology[J]. International Journal of Wild Silkmoth and Silk, 2000(5):71~84.
[8] 黄先智.蚕丝蛋白在食品和化妆品中的应用[J].四川丝绸,2003,2:19~20.

(上接第 224 页)

参考文献:

[1] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K. Colorimetric method for determination of sugar and related substances[J]. Journal of Analytical Chemistry, 1956, 28(3):350.
[2] 敖常伟,惠明,李忠明等.松乳菇营养成分分析及松乳菇多糖的提取分离[J].食品工业科技,2003,24(9):77~79.
[3] 邓百万,杨海涛,李志涛等.红汁乳菇子实体营养成分的测定与分析[J].食用菌学报,2004,11(1):49~51.
[4] 阮海星,张卫国,付家华等.香菇多糖及营养成分分析[J].微量元素与健康研究,2005,22(2):35~36.
[5] 林戎斌,陈济琛,林新坚.虎奶菇的栽培及其营养成分[J].福建农业科技,2000,6:21.
[6] 杨革.担子菌纲 8 种真菌的营养成分[J].无锡轻工大学学报,2000,19(2):173~176.
[7] 贾联盟,刘柳,董群等.猴头菇子实体种的主要多糖成分[J].中草药,2005,36(1):10~12.
[8] Joint FAO/WHO Ad Hoc Expert Committee. WHO Tech Rep.Ser,NO.522[M].FAO Nutrition Meeting Rep. Ser, NO.52, World Health Organization, Geneva; FAO Rome, 1973.523.
[9] Neyts J, Snoeck R, Schols D, *et al.* Selective inhibition of human cytomegalovirus DNA synthesis by S 1 3 hy droxy 2 phosphonylmethoxypropylcytosine HPMPC and 9 1, 3 di hydroxy 2 propoxy- methylguanine DHPG. Journal of Virology, 1990, 179(1):41~50.
[10] Schols D, Pauwels R, Witvrouw M, *et al.* Differential activity of polyanionic compounds and castanospermine against HIV replication and HIV induced syncytium formation depending on virus strain and cell type[J]. Journal of Chemistry & Chemotherapy, 1992, 3(1):23~29.
[11] 周 靓,蒙义文.多糖及其衍生物抗病毒作用研究进展[J].应用与环境生物学报,1997,3(1):23~29.