



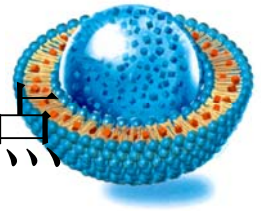
植物功效添加剂的应用及复配

**Application and synergy of cosmetic additives
derived from plant.**

杜喜平

上海 26/10,2012

第一部分：植物成分的分类与特点



天然性、安全性、有效性被认为是植物成分的优势。

- 技术层面：为配方师提供了功效诉求的多种搭配。
- 市场层面：社会已经赋予花草草各种内涵，利用公众对植物的已有观念，容易将一些市场语言传递给消费者。
- 产业层面：植物成分，尤其是中草药添加剂增加了产业的地域属性。

1、植物粗提物



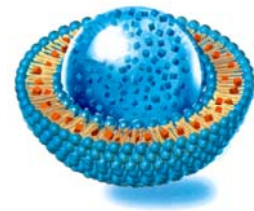
- 利用提取溶媒，例如水或乙醇提取单一或几种植物浸膏粉或流浸膏，这些提取物的部分成分明确，可有明确的质量控制标准，如枳实、当归、黄芩、五味子、灵芝、蒺藜、厚朴、刺五加、贯叶连翘、红车轴草、银杏叶等提取物。
- 表现形式:植物提取液\浸膏等

2、有效部位/有效部位群



- 通过现代分离工艺，例如柱层析、沉淀分离、萃取分离等过程所获得的有效部位或多组分提取物，有效部位尚需要具有公认和明确的含量测定指标，其活性成分含量一般在**20-50%**之间，如银杏黄酮、三七总皂甙、积雪草提取物等。有效部位群是两个或两个以上有效部位的和。
- 多糖、蛋白、生物碱等
表现形式：浸膏、粉体等

3、植物提取纯化物



以单一化合物成分为主的提取物，纯度达到**95%**以上。其结构清楚、药效明确、药理学研究资料全面，制备过程中，一般需要进行层析、结晶等纯化工艺。例如大豆异黄酮、某种人参皂甙、茶叶儿茶素、白藜芦醇、石杉碱甲等均属此类。

植物提取物成分



- 挥发油（精油）
- 色素
- 糖类
- 多肽和氨基酸类
- 黄酮类
- 鞣质
- 醌类
- 有机酸、酚酸
- 皂苷、甾醇
- 维生素
- 脂类
- 生物碱

植物代谢分类植物成分



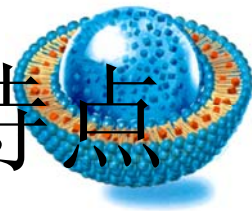
- 初次代谢产物：对生命体必要的物质，例如一些大分子，日用化工行业可以利用
- 次级代谢产物：在特定条件下，一次代谢产物进一步代谢，生成生物碱\萜类等化合物，对维持植物生命活动可以不发挥重要作用，是天然药物的主要来源。

日用化工的植物提取物



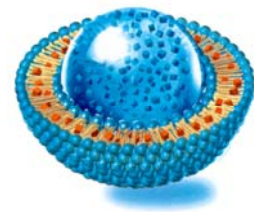
- 植物提取物行业为日用化工的常规应用提供了原材料。
- 日用化工行业对植物提取物也存在一些特殊要求。

日用化工行业的植物提取物特点



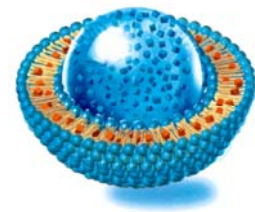
- 产品品种多;
- 美丽概念多;
- 珍稀概念多;
- 产品初级形式多;

存在的问题



- 科学数据少;
- 单一品种用量少;
- 可信度低。

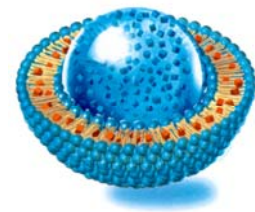
自制丝瓜伤流液



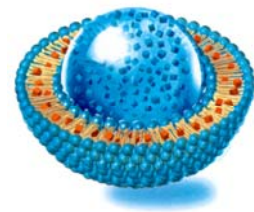
自制植物提取液



草药复方提取物



大豆磷脂



浓缩磷脂

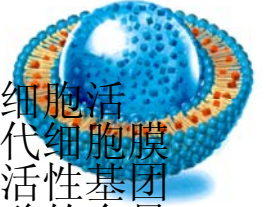
磷脂酰胆碱

磷脂酰乙醇胺

磷脂酰肌醇等形式

(改性大豆磷脂)

磷脂的美容作用



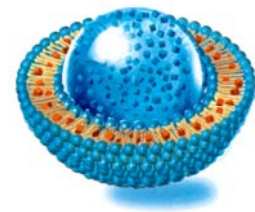
- 卵磷脂是局部美容的活性成分。卵磷脂具有一定的活性功能，例如维持和激发细胞活力，天然卵磷脂富含不饱和脂肪酸，在和皮肤接触过程中，因为脂质交换，替代细胞膜上饱和的卵磷脂，增加卵磷脂双层膜的流动性，更好发挥细胞膜上的蛋白质等活性基团的作用，因此皮肤色泽光鲜、健康；卵磷脂，尤其是大豆来源的卵磷脂，亚油酸的含量超过50%以上，可作为亚油酸的来源，发挥角质溶解剂的作用，更新表皮细胞，使皮肤表皮的黑色素颗粒脱落，嫩白皮肤；参与护肤与皮损修复，卵磷脂作为生物膜的结构成分，在细胞更新过程中，可以及时提供细胞再生所需要的骨架成分。
- 卵磷脂是结构单元的赋形剂。在化妆品中作为乳化剂/增溶剂，参与脂质体、乳剂、胶束等结构的形成，增强渗透力。化妆品用的卵磷脂一般PC含量为50%或者70%。卵磷脂在化妆品中形成一定的结构后，其作用会增加一些。
- 卵磷脂的深层保湿。卵磷脂是皮肤天然保湿因子（NMF）的基本成分，具有吸湿性并容易渗透入皮肤中，可束缚皮肤中的水分，防止皮肤脱水干燥。作为深层保湿剂，卵磷脂渗入角质层补充脂质，以修复或保护其结构的完整性。选用脂类可增强和延长亲水物的保湿作用，卵磷脂还有一定的亲水性，能为皮肤提供充足的水分，使皮肤变得光滑柔润。磷脂酰肌醇（PI）和磷脂酰乙醇胺（PE、脑磷脂）可作为保湿剂，因为两者有防止挥发作用，可使化妆品内活性成分保留在皮肤表面。
- 卵磷脂是表面活性剂。卵磷脂是由表面活性剂构成的一种混合物，具有乳化、润湿、分散、抗氧化、增溶、黏着等功能。这种表面活性剂来自动植物，无刺激、无毒副作用、安全性能高，易生物降解、配伍性能好。PC作为乳化剂能促进吸收，使活性成分容易进入皮肤内。多应用在改善油脂的润湿和铺展性能，对香料和色素具有分散作用，对乳液制剂具有稳定作用，脂质的包裹剂。
- 口服天然卵磷脂的美容作用。正常人体内含有许多毒素，特别是在肠道内，当这些毒素含量高时，便会随着血液循环沉积在皮肤上，从而形成色斑或青春痘。卵磷脂是一种天然的解毒剂，它能分解体内过多的毒素，脸上的斑点和青春痘就会慢慢消失；卵磷脂具有一定的亲水性，可以增加血红蛋白的数量，能为皮肤提供充分的水分和氧气，使皮肤细腻光滑，延缓肌肤的衰老。美容推荐剂量：10克/日，因此卵磷脂被称为可食用的化妆品。-天然卵磷脂、脂质体与美容护肤

第三部分：植物成分的改性



即使化学结构基本明确、功效作用清晰的植物成分，在日用化工行业如何利用，依然有些问题需要探讨。日用化工中应用植物添加剂，一般都要面对两个问题：一是如何添加到产品中；二是要考虑透皮吸收。功效明确的植物成分，往往是植物的次生代谢产物，稳定性差、溶解性差，直接添加进产品中，能发挥多大作用，其实值得考量。二是由于植物成分的分子量、荷电性等因素，也影响了皮肤的生物利用度。因此从植物成分到植物添加剂，需要一些技术手段进行过渡，植物成分改性就是重要的方法。

化学方法



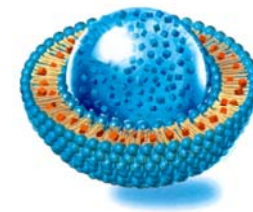
- 化学改性指通过成酯、成盐、或进行分子结构修饰，生成前体药物，赋予化合物新的理化特征。例如酸法水解是蛋白质、多糖、磷脂等分子降解的重要方法，如将大豆蛋白通过酸法水解，降解为分子量较小的水解蛋白，对产物的起泡性能影响明显，起泡力增强，速度增快，而且细腻，稳定性好。酸法水解工艺流程短，生产周期快，操作简单。

物理方法



- 物理改性是采用诸如加热、微波、超声波、剪切、震荡等物理方法，影响分子的结构、理化性质以及功能。物理改性具有费用低、毒副作用作用低、作用时间短、对物质影响小等特点。例如可以用高压匀质方法，将蛋白质、多糖等大分子降解成小分子，从而影响植物成分的黏度、涂肤感、皮肤吸收利用等。

酶学方法



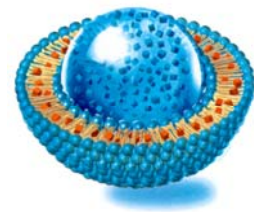
- **酶法改性**是指利用酶对底物进行内切、外切、或通过化学基团转移，改变底物的化学结构，引发理化性质或生物学性质的改变。由于酶反应温和，工业用酶品种不断增加，在蛋白质改性、多糖改性等方面应用较广泛。采用蛋白酶在最适温度和pH值条件下进行酶解反应，由于是在比较温和的条件下进行的，能较好地控制生产，并且保存氨基酸的营养价值，常采用低变性脱脂大豆粕作为生产原料。但大豆蛋白质经酶解后，往往产生一定的苦味，随着水解程度的加深，苦味不断加重，须除去不良风味及抗营养物质。

载体方法



- 在保留植物成分固有的理化、生物学性质的前提下，载体为植物成分提供了空间位置,可以赋予植物新的理化、生物学性质。
- 例如可以为疏水物质的亲水化，提供了更多的选择,例如可以用油质体。
- 可以增加疏水性成分的亲水性，例如环糊精。
- 也可以增加亲水成分的生物利用度,例如囊泡。
- 微囊等可以提供良好的视觉等感官刺激。

初生代谢产物的改性



- 初生代谢产物是指糖、蛋白质、脂质、核酸等这些对植物体生命活动来说不可缺少的物质，这些大分子，日用化工行业可以直接利用。例如磷脂是天然乳化剂，而且具有多种营养作用，在化妆品中有广泛应用；银耳多糖、燕麦多糖等是化妆品中重要的保湿成分。这些大分子可以是辅助面霜骨架作用，例如汉生胶；也可以在皮肤表面形成薄膜，减少皮肤水分的蒸发，例如银耳多糖。



- 对蛋白质和多糖进行部分降解，则是日用化工行业很感兴趣的课题。酶法水解的影响逐渐增强，化学水解也有一定的市场。由于工业化的蛋白酶品种多，酶法降解蛋白质可以有多种组合，技术更成熟;而多糖部分降解需要一些特定的酶。

酶解



- 蛋白质降解方法多样,技术更成熟;
- 多糖降解需要一些特定的酶;

作用与功效



- 滋养
- 保护
- 乳化
- 流变调节
- 抗氧化
- 等

产品



- 磷脂
- 多糖
- 蛋白/多肽

- 核酸?

次生代谢产物的改性



- 次生代谢产物是由次生代谢产生的一类细胞生命活动或植物生长发育正常运行的非必需的小分子有机化合物，其产生和分布通常有种属、器官、组织以及生长发育时期的特异性。这些次生代谢产物可分为苯丙素类、醌类、黄酮类、单宁类、类萜、甾体及其甙、生物碱七大类。据报道每一大类的已知化合物都有数千种甚至数万种以上。植物次生代谢产物，是天然药物化学的主要来源。日用化工行业，也应用了大量的次生代谢产物，如大豆异黄酮、苦参碱、挥发油等。



- 次生代谢产物品类多样，实际应用中经常遇到各种问题。例如大豆异黄酮的溶解性差，限制了其应用；在产品中，挥发油容易挥发，造成产品的气味改变，在制造过程中，也不容易添加进去。我们一方面可以采用化学改性的方法，特定地改造次生代谢产物的理化、生物学性质。但是利用载体技术，可以不改变次生代谢产物的化学结构，而赋予多种新的性质，一是具有天然性的优势，二是与化学改性等方法比较，相对容易一些。

载体技术对植物次生代谢产物的作用，可以重点考虑囊泡技术、微囊技术、分子包合技术等，这些技术的工艺和设备比较成熟，容易推广。

油质体技术

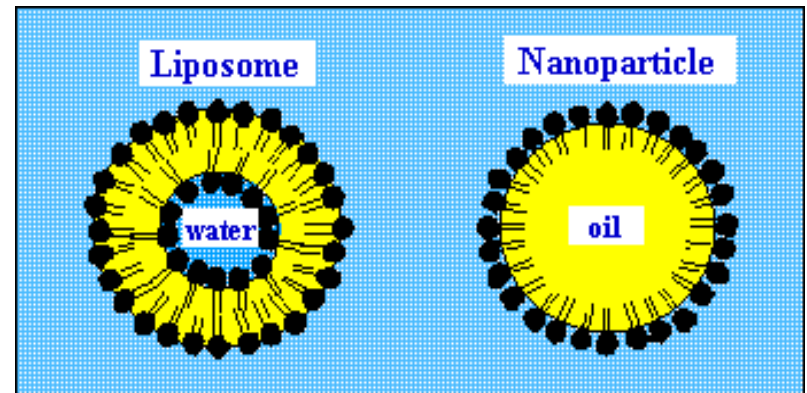


- 油质体技术也是载体的一种。在植物种子内,油脂一般是以三酰甘油酯的形式贮存于称为油质体(oleosome \ lipid body)的细胞器中。油质体是由半单位膜包裹液态基质三酰甘油酯形成的球体。
油质体的化学成分和结构简单,其位于外围的半单位膜由一层磷脂分子和油质体蛋白镶嵌而成。每个磷脂分子的疏水酰基伸展到油质体内侧的液态基质,与疏水的三酰甘油分子相互作用;其亲水头部基团位于油质体外侧,与胞液接触。镶嵌于半单位膜上的油体蛋白主要为油质蛋白。
- 模拟油质体在植物中的生成和储藏过程,也可以制备与改造油质体,油质体的油脂等疏水性成分含量到30-50%。例如增加其他表面活性剂,单独或与磷脂组成油质体的膜。通过增加液滴周围的层状流动性,降低油质体之间的范德华力。也可以制备表面多层结构的油质体,稳定油质体的结构。油质体包裹层是由高、低HLB的表面活性剂混合而得,例如乙氧基硬脂醇、丙氧基硬脂醇、硬脂醇等组成。

油质体的特点



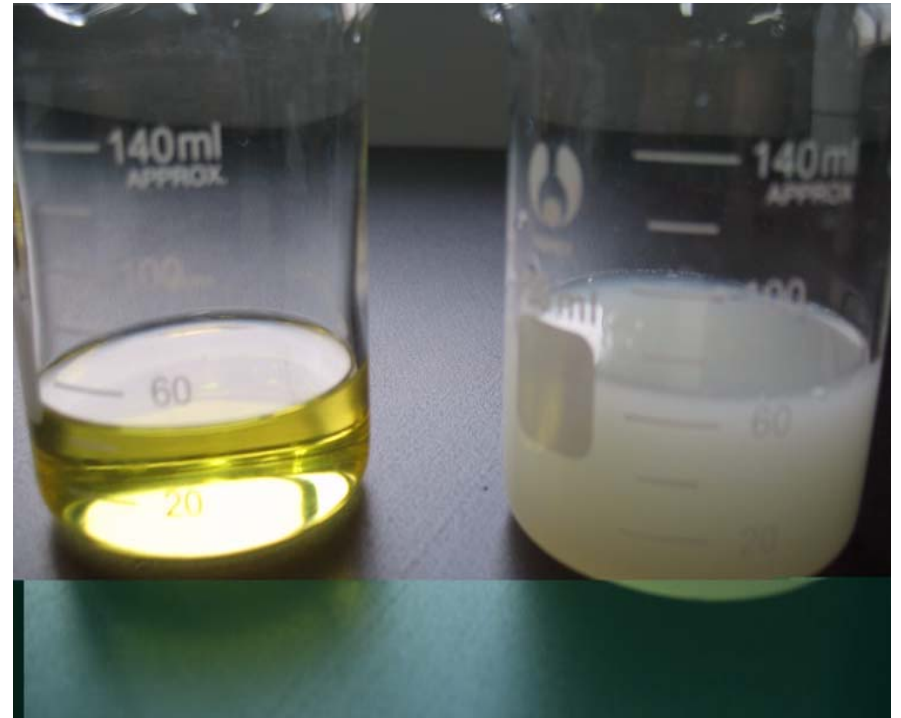
- 将疏水性物质进行亲水化处理；
- 可以获得高浓度的疏水性物质的水溶液；
- 方便在各类配方中添加；保护被包封物质的活性；
- 磷脂为包裹材料。



油质体



- 10% 维生素A棕榈酸酯的油质体
- 特点：可能是磷脂单层结构
- 左侧为油质体
- 右侧稀释 12 倍



包封的疏水性成分



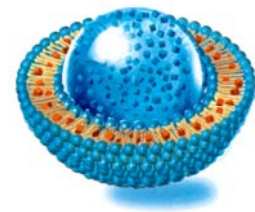
- 维生素A、E、辅酶10
- 白油、角鲨烷等合成油脂
- 橄榄油等动植物油脂

精油的亲水化



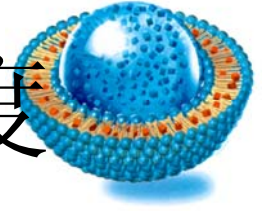
- 精油商业上称为芳香油,容易挥发;添加在产品中,容易失香。
- 精油载体化后,一则精油可以应用在水性体系中;二则增加精油的稳定性。

分子包合技术



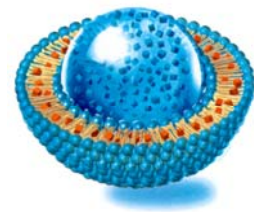
- 一种分子被包嵌于另一种分子空穴结构内，形成包合物。主分子具有较大的空穴结构，足以将客分子容纳在内，形成分子囊。
- 环糊精及其衍生物是目前最常用的包合材料。

增加客分子在水中的溶解度



- 许多化妆品中的活性成分的疏水性都比较强,环糊精及其衍生物能同多种亲脂性物质形成水溶性包合复合物,使脂溶性维生素A、E、D3或一些芳香物质等在水中的溶解度大大提高。
- 薄荷醇在化妆品中作为清凉剂,仅微溶于水,为了增加其溶解度,以往的做法是增加处方中醇的含量。薄荷醇的环糊精复合物可溶于水,形成澄清的溶液。

应用举例



- 各类挥发油：当归油、茶树油、陈皮油、金银花挥发油、桉油、大蒜油、连翘油等
- 提取物：丹皮酚、黄芩甲苷、隐丹参酮、水飞蓟宾等。

固体脂质粒技术



以固态天然或合成的类脂如卵磷脂、单硬脂酸甘油酯等为载体，将药物包裹或夹嵌于类脂核中制成固体颗粒给药系统，如果粒径在 $10\sim 1\ 000\text{ nm}$ 之间的固态胶体颗粒，就是我们所说的固体脂质纳米颗粒 **SLN**，是一种可替代乳剂、脂质体和聚合物纳米粒的胶体给药系统。

部分研究的提取物

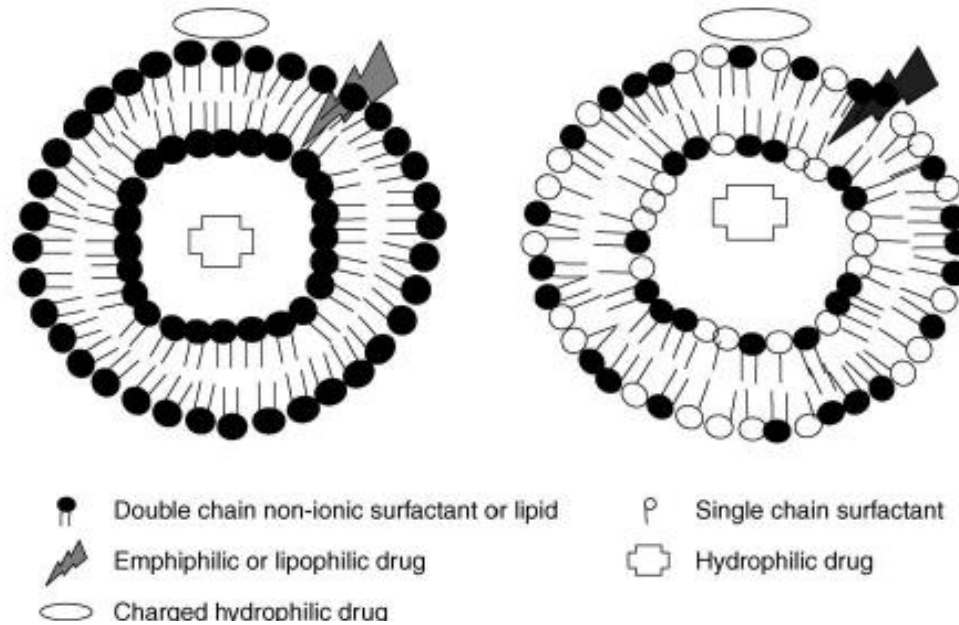


- 银杏内酯;
- 槲皮素;
- 水飞蓟素;
- 苦参素;
- 雷公藤内酯醇;
- 羟基喜树碱;
- 齐墩果酸;
- β -榄香烯;
- 降香挥发油等

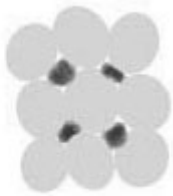
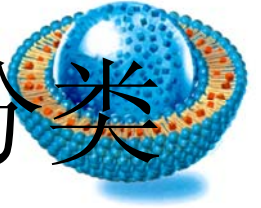
囊泡技术



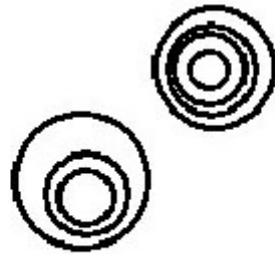
- 非离子囊泡
- 脂质体



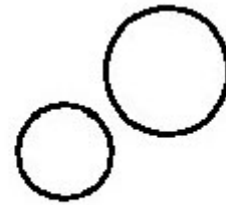
以粒径与层数为标准的囊泡分类



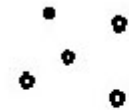
多囊脂质体



多室脂质体



大单室脂质体



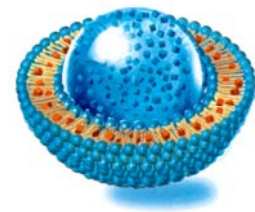
小单室脂质体

由表面活性剂制备的类脂囊泡



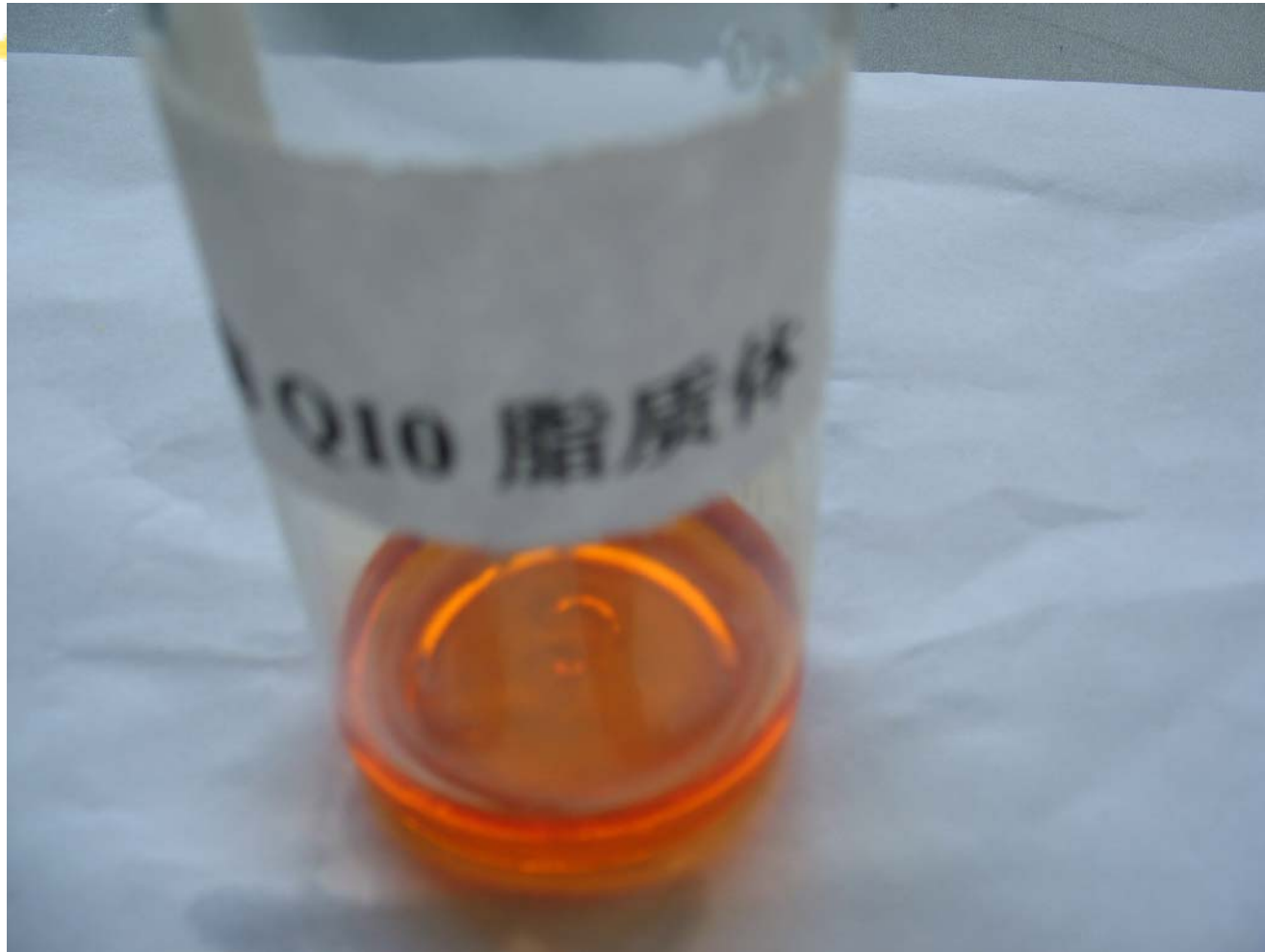
- 司盘类
- 烷基聚氧乙烯醚类
- 烷基糖苷类
- 冠醚类
- ○ ○ ○ ○ ○ ○

囊泡化研究的植物成分

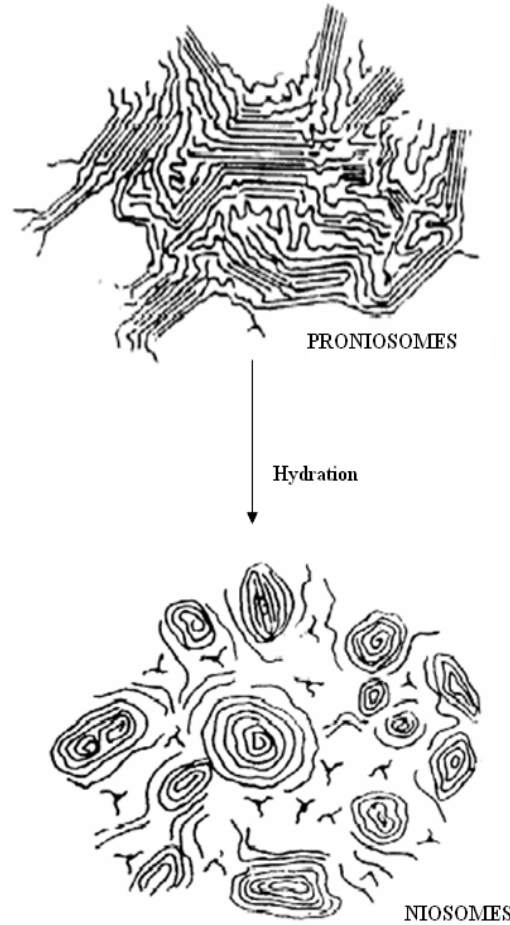


- 紫杉醇
- 喜树碱
- 苦参碱
- 辣椒素
- 葛根素
- 亲水性成分：

Q10脂质体前体



由前体制备囊泡



微囊技术

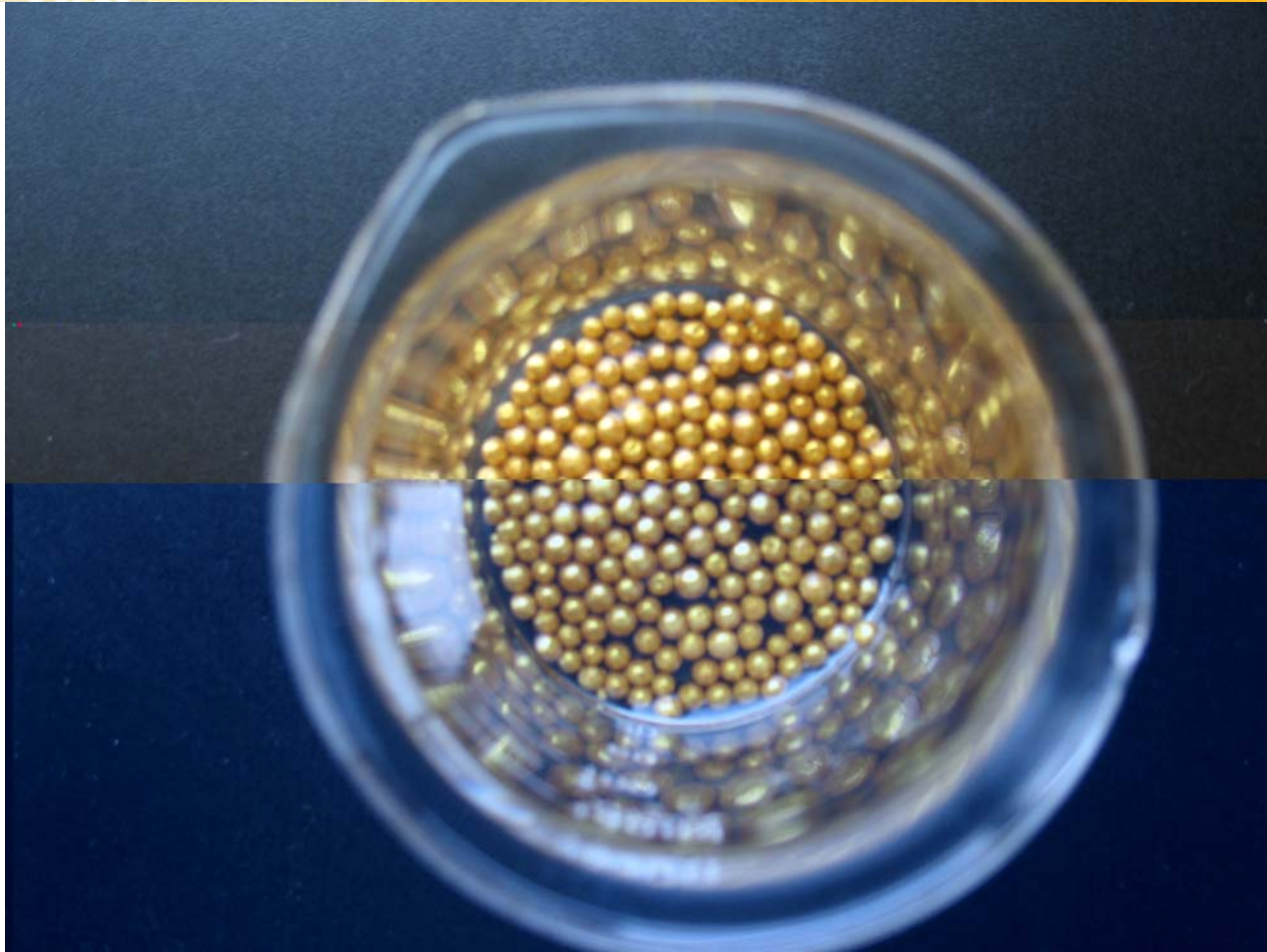


- 微囊为固态胶体颗粒，粒径在微米和毫微米之间。药物可包埋或溶解在微囊的内部，可吸附或耦合在其表面。与其他几种载体比较，微胶囊提供的空间大，由于具有可视性，因此在日用化工产品中可以增加感官刺激。

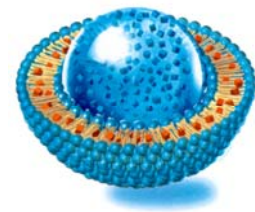
微球



微球



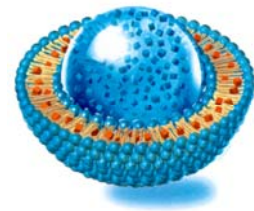
微囊（内部为油脂）



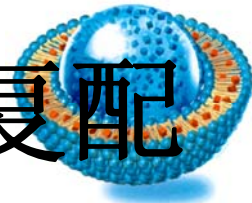
微囊（内部为胶体）



复方中草药的微囊化



第三部分 植物功效添加剂的复配



- 化妆品一般配方设计要简化；
- 化妆品一般要求功效明显。

因此：化妆品中功效添加剂的选择和复配，
（包括植物功效添加剂）也很重要。

功效诉求的复配



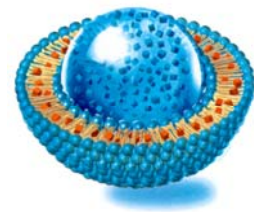
- 药妆品的核心诉求之一，就是功效明显；
- 药妆品的配方不宜复杂，功效诉求不宜过多；
- 从技术上看，主要的真实功效，建议不超过三项。

添加剂之间的复配



- 植物添加剂之间的复配
- 植物添加剂与其他添加剂的复配

复配设计



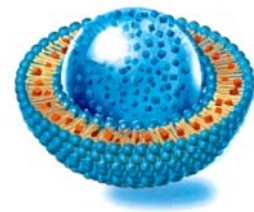
- 经验
- 数据
- 理论推测
- 利用中医药理论进行设计

经验



- 产品设计者个人的经验；
- 其他直观经验；
- 历史传承；

实验数据



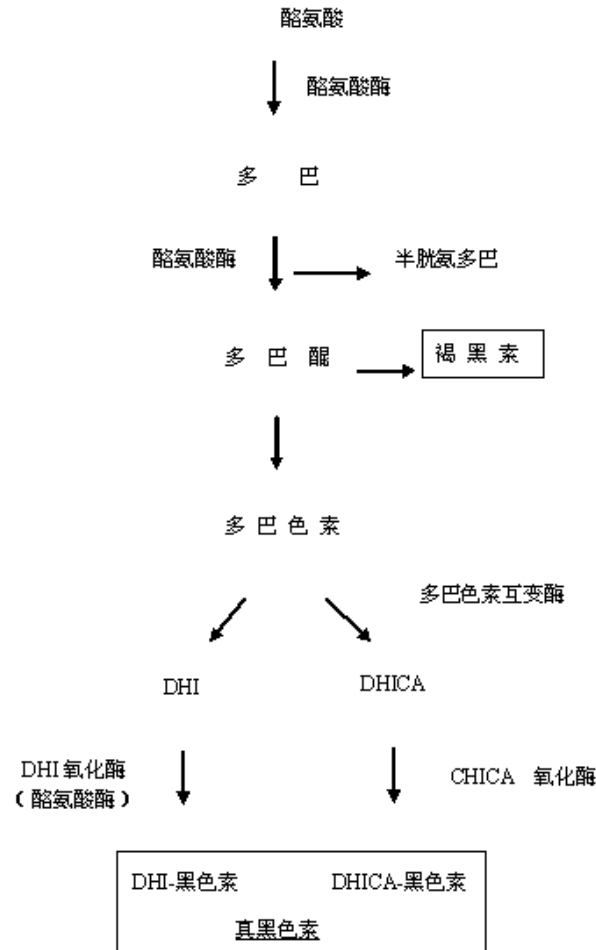
- 理化、酶学实验
- 细胞学实验
- 动物学实验
- 人体学实验

理论推测



- 有关分子的代谢通路为基础，兼考虑信号传导途径。

黑色素合成途径



信号传导



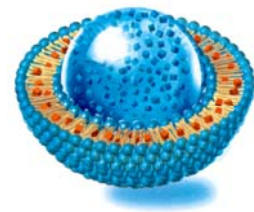
- 多糖和多肽是重要的信号分子.
- 信号传导或相关分子,是理解中草药和植物复杂性的关键因素.

植物添加剂筛选



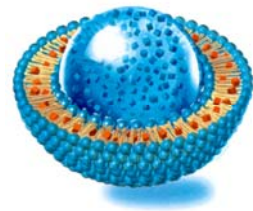
- 甘草黄酮,：对酪氨酸酶活性的抑制、对多巴色素互变异构酶活性的抑制
- 银杏黄酮：阻碍色素在真皮层的形成与沉着；
- 柿子叶：除了通过抑制酪氨酸酶活性外，可能还影响其它酶或途径，而调节黑素合成；
- 当归油：不饱和脂肪酸高；
- 内皮素拮抗剂：细胞外信号传导抑制

成分与植物美白添加剂



- 熊果苷：
 - 长春花、曼陀罗、黄连等植物
- 果酸：
 - 存在于水果（柠檬、苹果、葡萄等）中
- 黄酮类化合物：
 - 甘草提取物、木瓜、红景天、红参、银杏、茶叶、白芷等
 - 等等

利用中医药理论进行设计

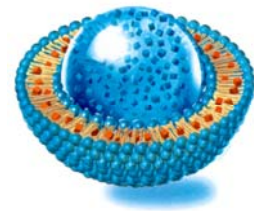


- 中药美白祛斑方

组成：茯苓、丹参、当归、益母草、人参。

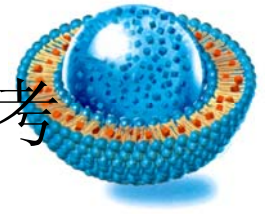
功效：活血化瘀，淡斑美白，润泽肌肤。

中药美白祛斑方方解



- 茯苓：1. 利水渗湿，可以淡化面部的色素斑而达到美白功效。
- 2. 含有茯苓多糖、茯苓酸、蛋白质、卵磷脂、组氨酸及多种酶等营养成分，可以滋润光泽肌肤。
- 3. 唐代名医王焘在《外台秘要》第三十二卷中记载了用茯苓末和蜜敷面治色素斑，后世许多名医方书记载的养颜祛斑药中也多有采用茯苓之处。
- 丹参：1. 活血化瘀，疏通面部血脉，使色素斑淡化而美白。
- 2. 含有多种丹参酮及维生素E，美白肌肤同时滋润肌肤。
- 3. 当代周风梧先生主编的《古今方药纵横》中介绍的主治黄褐斑、女子颜面黑皮病的典型处方“化淤丸(汤)”，其中即用丹参。
- 当归：1. 补血活血，使面部气血平衡而淡化色斑，美白肌肤。
- 2. 当归还含有多糖、维生素B、维生素A和多种植物酸等，可以补充肌肤营养，使面色和润有光泽。
- 3. 历代中医在治疗皮肤疾患时，多用当归。如明代医书《外科正宗》中的“润肌膏”、“黄芩清肺饮”（治粉刺、酒糟鼻等）中都有当归。
- 人参：1. 补气血，生津液，气行血行，气血充足通畅则色斑消褪；津液充足则面色润泽。
- 2. 含三十多种皂甙，多种氨基酸、维生素及微量元素等成份，有明显的抗衰老抗癌作用，对调节内分泌方面也有神奇功效。
- 益母草：1. 行血养血，使气血通畅不留色斑；养血而使面部气色红润。
- 2. 含有多种生物碱、月桂酸、油酸、甾醇及维生素A、黄酮类物质等成分，可以调节人体的各种机能。

第四部分：中草药功效添加剂局限性的思考



- 安全性
- 有效性
- 气味
- 色泽
- 剂型改变等

中草药提取物的纯度



- 中草药是多种化合物的混合体；
- 中草药的加工过程可能出现新的化合物；
- 工业化的提取和纯化工艺能力有限；
- 中草药的原料来源、质量保证都存在标准化问题；

中草药提取物的安全性



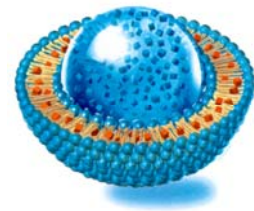
- 食用安全不等于外用安全；
- 提取工艺影响提取物的安全性；
- 提取物是多种化合物的组合，皮肤的吸收和利用存在差异，因此细胞学替代实验的结果并不可靠。

中草药提取物的有效性



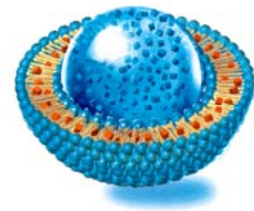
- 中草药提取物的中医药依据，更多依赖中药组方理论，中药组方理论更多应用在口服药物；中药外用（伤科）的发展更多的是经验；
- 中草药提取物外用功效性的研究，在生物医学上并不充分；
- 因此提取物外用更多地依赖经验。

中草药提取物的气味



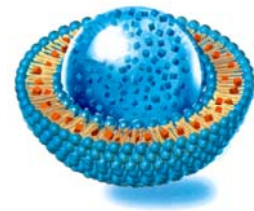
- 中草药提取物一般具有特征性气味；
- 中草药气味并不总适合外用，尤其护肤品，需要宜人的气味；

中草药提取物的色泽



- 化合物本身的颜色多样；
- 黄色或者褐色更多一些；
- 化妆品的质感和色泽，是消费者选购的重要参考。

中草药提取物的应用



- 中草药提取物离子浓度比较高，尤其对聚合物的稳定性影响很大；
- 提取物有些成分，在适合皮肤外用的溶剂中，溶解度差；
- 中药提取物往往营养丰富，作为主要功效添加剂的化妆品，要重点考虑防腐稳定性。

建议



- 减少野生珍稀植物的应用，不能为了少数人的脸，伤害地球的脸；
- 理论上，植物复配不超过六种植物；
- 工艺上看，一个配方中植物提取液不超过两个。

致谢



- 电话：**010-87632582**
- 移动：**13910055377**
- 电邮：duxiping@yahoo.com.cn
- 地址：北京市南三环中路**20**号研究院**218**室
- 邮编：**100075**