

胶原蛋白在化妆品中的应用研究进展

王昱琳*

北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029

摘要: 主要介绍了胶原蛋白在化妆品中的应用,从胶原蛋白来源上分类,分别阐述了哺乳动物的皮骨胶原蛋白、鱼皮鱼鳞胶原蛋白的研究及在化妆品中的应用研究进展。

关键词: 胶原蛋白; 化妆品; 应用

1 前言

胶原是一种天然蛋白质,广泛存在于动物的皮肤、骨、软骨、牙齿、肌腱韧带和血管中,是结缔组织极重要的结构蛋白质,起着支撑器官、保护肌体的功能,具有很强的生物活性和生物功能。胶原蛋白是胶原的水解物,是多肽混合物^[1]。由于胶原及其水解物与人皮肤胶原的结构相似,相容性好,可以进入到人的皮肤深层,对皮肤有很好的营养作用,并且胶原蛋白中存在具有大量羧基和羟基的羟脯氨酸和羟赖氨酸等氨基酸,以及大量的甘氨酸等天然保湿因子,能提高组织细胞的贮水能力,对皮肤有很好的保湿效果。很多种胶原蛋白多肽与皮肤细胞的生长、分裂、增殖、迁移以及分化有关,能够给皮肤提供养分,延缓皮肤的衰老,促进皮肤的创面修复。胶原蛋白溶液还有较强的抗辐射作用,因而广泛应用于化妆品行业,现如今市场中销售的面膜、眼霜、护肤霜等化妆品中很多都含有胶原蛋白^[2~3]。

2 胶原蛋白应用于化妆品中的特性

由于胶原蛋白具有优良的生物相容性和

低抗原性,使其成为研究化妆品热门课题,在化妆品中的应用也日益普遍。胶原蛋白应用于化妆品的功效主要有以下几点^[4~6]:

①**营养性:** 胶原蛋白可以进入皮肤深层,给予皮肤所必需的营养成分(氨基酸),维持胶原纤维结构的稳定性和完整性,增强皮肤中胶原的活性,使皮肤细胞的生存环境得到改善,并促进组织的新陈代谢,达到营养滋润、美容养发的目的。

②**保湿性:** 胶原蛋白中含有大量的甘氨酸、羟脯氨酸、羟赖氨酸等天然保湿因子,这些是保持皮肤水分的重要物质。胶原蛋白分子外侧存在大量的羟基和羧基等亲水基团,使胶原分子极易与水形成氢键,提高了皮肤的贮水能力,并且补充人体流失的胶原蛋白,使皮肤有着良好的亲水性。③**修复性:** 胶原蛋白与皮肤中的胶原结构相似,所以具有优良的生物学特性。胶原蛋白能促进上皮细胞的增生修复,皮肤对胶原蛋白又有良好的吸收作用,补充所需的氨基酸,使受损老化的皮肤得到填充和修复。

④**亲和性:** 胶原蛋白的生物相容性好,与皮肤及头皮表面的蛋白质分子有较强的亲和力,主要通过物理吸附与皮肤和头发结合。胶原蛋白分子能扩散到皮肤表皮和头发里面,达到营养皮肤的作用,且它不刺激皮肤和眼睛,性质温和。

⑤**配伍性:** 胶原蛋白在与其他化妆品成分混合时,可以起到调节 pH、稳定 pH 及泡沫、

* e-mail: wy120083@163.com

乳化胶体等作用。同时,胶原蛋白作为一种功能性成分在化妆品中还可减轻各种酸、碱、表面活性剂等刺激性物质对皮肤和毛发的损害。

⑥抗皱:胶原蛋白与皮肤角质层结构的相似性决定了它与皮肤良好的相容性、良好亲和力和渗透性,能渗透入皮肤表皮层,被皮肤充分吸收,并在皮肤表面形成一层极薄的膜层,从而使皮肤丰满、皱纹舒展,同时提高皮肤密度,产生张力,具有抗皱作用。

⑦美白:胶原蛋白中的酪氨酸残基与皮肤中的酪氨酸竞争,与酪氨酸酶的活性中心结合,从而抑制酪氨酸酶催化皮肤中的酪氨酸转化为多巴,阻止皮肤中黑色素的形成,达到美白的作用。

3 胶原蛋白在化妆品中的应用

胶原蛋白作为一种常用的化妆品原料,近年来应用发展很快。它可以滋润肌肤,赋予其平滑感觉,对头发也有很好的调理作用。研究表明,护肤品中加入很少的胶原蛋白纯溶液就有良好的抗各种辐射的作用,且能形成很好的保水层,全面提供皮肤所需要的水分^[7]。

3.1 哺乳动物胶原蛋白的应用

哺乳动物胶原蛋白在化妆品中的应用很普遍,很多胶原蛋白类化妆品所添加的都是哺乳动物骨或皮胶原蛋白。

3.1.1 骨胶原蛋白的应用

胶原蛋白是人体骨组织的重要组成物质。人体骨组织由 1/3 有机物和 2/3 无机物组成,胶原蛋白占骨有机成分的 80% ~ 90%,它对维持骨结构完整及骨生物力学特性有非常重要的作用。骨胶原蛋白是典型的 I 型胶原蛋白,其分子间相互交联形成骨胶原纤维网状结构^[8]。

骨胶原蛋白在化妆品中的应用,比其他类型胶原蛋白较成熟、较广泛,市面上的很多化妆品成品都添加有骨胶原蛋白,这些都是骨胶原蛋白的成品化妆品,保湿、美白、除皱、紧肤,功效很多。目前在大力研究开发新来源的胶

原蛋白的同时,研究人员对骨胶原蛋白的研究也在不断加深,力求能从原料中能提取出质量更好,功效更多的骨胶原蛋白,如刘丽莉等就对牛骨 I 型胶原蛋白提取做了研究及表征,确定所提蛋白为典型的 I 型胶原蛋白,达到了电泳纯,且较好地保持了 I 型胶原的 3 股螺旋结构^[9]。

3.1.2 皮胶原蛋白的应用

天然动物皮中提取的胶原蛋白由于其来自于生物体,具有低抗原性的特点,能缓和化妆品中表面活性剂化学品对毛发和皮肤的刺激作用,进而改善皮肤的健康状况^[10]。

李卫林等把从动物皮中提取出来的胶原蛋白经酶水解,研究其在化妆品中的功能特性,结果表明,胶原蛋白酶解后,由于其分子结构及分子量的变化,维持蛋白质结构的作用力得到了释放,其功能特性也随之发生了变化,随着分子质量的降低,大量亲水基团暴露在外面,其吸油性降低,吸水性明显增强,在溶剂中的溶解性也有一定的变化,因此可根据不同溶剂、不同功效来选取所加的胶原蛋白,在油性化妆品中添加胶原蛋白就要求其水解程度较低、产物分子量较高,与之相反,在保湿型化妆品中则要求其水解程度高、产物分子量小,能够在极性溶剂中很好的溶解^[11]。杨华等用蛋白酶在新鲜猪皮中提取出胶原蛋白,按照配方加入纤维素衍生物、淀粉、保湿剂、交联剂等辅助原料,制成胶原蛋白保湿面膜,无毒、无味、无副作用,它不仅具有双重保湿效果、好的韧性、延展性及粘接性,还具有肤感更佳、深层洁肤的功能,经济适用有效^[12]。对于胶原蛋白面膜的稳定性,Zhengwei Mao 等进行了研究,将胶原蛋白进行交联,可大大提高胶原蛋白面膜的生物稳定性,从而扩大了胶原蛋白在化妆品中的应用^[13]。而穆畅道等则利用双醛多糖作为交联剂改善了胶原蛋白面膜的质量,使其避免了游离小分子醛造成的代谢毒性现象^[14]。

除了传统意义上的化妆品外,吴天祥

等^[15]还发明了一种仿生皮肤化妆品,用动物表皮精制成胶原蛋白,加上壳聚糖等其他原料制成胶状物质,涂在皮肤表面形成仿生皮肤,可阻挡有害物质和环境的侵蚀,对内养护皮肤及治疗皮肤疾病,这种化妆品在特殊需要的情况下更体现出优势。

3.2 鱼类胶原蛋白的应用

中国水产加工业的鱼皮、鱼鳞等下脚料,其中含有大量胶原蛋白,弃之可惜,又造成环境污染,对其加以利用,开发各种营养健康食品、化妆品等高附加值的产品将有广阔的发展前景^[8]。

3.2.1 鱼皮胶原蛋白的应用

利用鱼皮胶原的高度可溶性、亲水性以及乳化性等性质,在用于生产美容护肤品,如洗面奶、保湿乳液、保湿面膜等。化妆品的添加成分必须是可溶的,可溶才有利于皮肤的吸收,胶原蛋白作为化妆品原料也必须先要解决可溶性的问题。哺乳动物如猪、牛等皮肤的胶原先要经过稀酸液处理,再经过酶法或碱法处理后才能得到可溶性较好的胶原蛋白,而鱼皮直接经过稀酸液处理就能得到的可溶性很高的胶原蛋白,比哺乳动物的工艺简单,因此,用于化妆品的可溶性胶原蛋白,从鱼皮中提取可简化生产工艺、节约生产成本^[16]。如 Kobayashi Keizo 等就利用廉价的鱼皮提取出胶原蛋白应用到化妆品中^[17]。

对于鱼皮胶原蛋白应用于化妆品中,在近年来研究较多,不同种类鱼皮,其胶原氨基酸排列顺序不一样,导致其在化妆品中所产生的功效也不一样。刘克海等提取鱿鱼皮胶原蛋白,测定其吸湿和保湿性能,根据配方制备出营养保湿乳,并对保湿乳进行技术性能测定,包括其感官指标、理化指标、卫生指标和有毒物质。为考察鱿鱼皮胶原蛋白乳使用中是否存在隐患,曾选择家兔为试验动物,参考相关文献方法,对鱿鱼皮胶原蛋白乳进行急性皮肤刺激性试验和多次皮肤刺激性试验,结果均无红斑、水肿等症况,表明安全可靠^[18]。戴岚

等则开发了金目鲷鱼胶原蛋白,主要是提取金目鲷鱼的鱼皮胶原蛋白并应用于化妆品中,这种鱼皮胶原蛋白是一种很好的可溶性胶原蛋白,有较好的感官性能,热变性温度要比一般的鱼胶原蛋白高,细胞粘接性强,具有良好的吸收性和保湿性,且其氨基酸的组成、分子量大小等特征与牛胶原蛋白很相似,是适合于替代牛胶原蛋白的一种化妆品新原料^[19]。闫鸣艳等将深海鱼皮胶原肽添加到面膜中制得紧肤抗衰老膏状面膜和一种干状面膜,它们都有平整细纹和延缓衰老的功效^[20~21]。孙丽平等提供了一种鱼皮活性胶原肽和优质原生橄榄油复配成的营养型高档护肤品及其制备方法,这种方法能适用于海水鱼和淡水鱼中的一种或几种任意混合物,主要利用胶原蛋白美白、保湿、防皱、修复、营养等作用,再加上鱼皮胶原蛋白的污染少、疾病因素少、低过敏性、易水解,制备出的护肤品具有低过敏性、所含营养物质易被皮肤吸收,有利于增强皮肤抵抗力、护肤效果好^[22]。田代朋子等用具有40000或更大平均分子量的胶原、200~5000平均分子量的胶原蛋白和类胡萝卜素开发出一种化妆品组合物,其所用胶原蛋白主要是来源于鱼皮,例如金枪鱼鱼皮^[23]。

3.2.2 鱼鳞胶原蛋白的应用

由于宗教和习俗等原因,有些地区不能使用猪等牲畜来源的胶原蛋白制品,以及近年来口蹄疫、疯牛病等世界性发生与流行的传染性疾病,人们对来源于猪牛等牲畜胶原蛋白的安全性发生了怀疑,所以人很多人把胶原蛋白的来源转向了含有大量胶原蛋白的鱼鳞。因此,研究和开发鱼鳞的胶原蛋白逐渐受到人们的重视^[24~25]。

有研究表明,生产出的鱼鳞胶原蛋白应用于护发产品中,能使头发有光泽、顺滑、易梳理,应用于其他护肤类化妆品,比起从猪、牛中提取的传统胶原蛋白更具有优良的保湿性和光洁度^[26]。所以充分利用鱼鳞来源丰富,发挥鱼鳞胶原蛋白的优势,制造成本低的化妆

品,苗强发明了一种鱼鳞胶原蛋白化妆品,由鱼鳞胶原蛋白和常规化妆品组分组成,鱼鳞胶原蛋白的重量百分比为 3%~10%,本化妆品可改善人体血液微循环,补充氨基酸营养成分,增加皮肤弹性,具有美白、祛皱、润肤功能,易于在化妆品领域推广应用^[27]。

目前对鱼鳞胶原蛋白的开发研究还远不如鱼皮那么多,但是由于鱼鳞的资源丰富,成本低等优势,以后的研究应用还是会逐步加大。

3.3 其它来源胶原蛋白的应用

化妆品中的胶原蛋白,运用得比较成熟的主要是哺乳类的皮骨胶原蛋白,由于猪、牛等来源的胶原蛋白的缺陷,以及鱼类胶原蛋白所体现出的优势,现在研究比较热门是鱼皮和鱼鳞胶原蛋白在化妆品中的应用。但是研究人员也在积极寻求新的胶原蛋白的来源,开发出新的化妆品,发挥出不同类的胶原蛋白更多的护肤功能。

如印大中等发明了一种龟皮胶原组合物的护肤品,乌龟胶原组织在增龄过程中不发生于人类皮肤和血管类似的老化交联,所以它在抗衰老中起着重要作用,发明者主要也就利用龟胶原的这个优势将其加入化妆品中,达到很好的祛斑、防皱、保湿功能^[28]。苏晓琪等从珍珠蚌外套膜中提取出珍珠胶原蛋白,加入透明质酸及无花果苷等制成防晒化妆品,它能有效阻挡紫外线对皮肤的直接照射,有效吸收紫外线,减少紫外线对黑色素细胞的刺激,从根本上抑制或减少黑色素的形成,防止黑色素沉积,同时还具有增强皮肤弹性的效果^[29]。而孙恢礼等从海洋中找胶原蛋白来源,除了鳕鱼皮胶原蛋白和鲑鱼皮胶原蛋白,他们还用了海洋贝类胶原多肽及海参胶原蛋白,制备出了用于细致毛孔的海洋生物功能化妆品,解决了现有细致毛孔类化妆品刺激性大、功效作用时间短、海洋生物活性物质尚未在细致毛孔类化妆品中应用等问题,而且该发明能应用到各种化妆品中,如膏霜、乳液、水剂、凝胶、喷雾或面

膜^[30]。

4 结语

随着我国科学技术的进步、经济的发展和生活质量的普遍提高,人们崇尚绿色、回归自然的意识的加强,以胶原蛋白为原料和添加剂的化妆品将会受到人们的欢迎,随着对胶原及其水解产物的进一步研究,人们生活中将会越来越多地接触到含胶原蛋白的产品。美国、德国和日本等国家,许多高档化妆品中添加有胶原蛋白^[31]。如今胶原蛋白在化妆品中的应用日趋增多,市面上的产品有很多,处在研究阶段的胶原蛋白类化妆品也数不胜数,种类繁多,功效范围也越来越大,所以胶原蛋白类化妆品具有很好的发展前景。

参 考 文 献

- 1 蒋挺大. 胶原与胶原蛋白[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 2 陈光, 徐珍珍, 吴铭. 胶原蛋白与重组胶原蛋白的研究进展[J]. 明胶科学与技术 2011, 31(1): 1~6
- 3 吴铭, 徐珍珍, 孙晔, 等. 胶原蛋白在化妆品中的应用及研究进展[J]. 日用化学品科学 2011, 34(2): 19~23
- 4 梁楣珍. 蛋白质在化妆品中的应用[J]. 广东化工 2009, 36(12): 104~105
- 5 陈冬英. 胶原蛋白与化妆品[J]. 香料香精化妆品 2001, (6): 18~19
- 6 施昌松, 崔凤玲, 张洪广, 等. 化妆品常用保湿剂保湿吸湿性能研究[J]. 日用化学品科学 2007, 30(1): 25~30
- 7 陈冬英. 胶原蛋白在化妆品中的应用[J]. 化工文摘 2002, (6): 49
- 8 尹利端, 石丽花, 王立志, 等. 水解胶原蛋白在保健食品和化妆品中的应用[J]. 农业工程技术·农产品加工 2007, (10): 17~20
- 9 刘丽莉, 马美湖, 杨协力. 牛骨 I 型胶原蛋

- 白提取及结构表征[J]. 食品科学 2010, 31(2): 87~91
- 10 阎世翔. 化妆品化学[M]. 上海: 科学技术出版社, 1995
- 11 李卫林, 赵升云. 胶原蛋白水解物在化妆品中的功能特性[J]. 氨基酸和生物资源 2008, 30(4): 10~12
- 12 杨华. 胶原蛋白保湿面膜及其制备方法: CN1861801 A [P]. 2006-11-15
- 13 Zhengwei Mao, Changyou Gao, Dengyong Wang, et al. Controlling Biostability of Collagen Films for Fibroblast Cytocompatibility [J]. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* 2004, 19(5): 353~365
- 14 穆畅道. 一种胶原蛋白面膜及其制备方法: CN102138870 A [P]. 2011-08-03
- 15 吴天祥. 仿生皮肤化妆品: CN1429541 A [P]. 2003-07-16
- 16 傅燕凤, 沈月新. 浅谈鱼皮胶原蛋白的利用[J]. 食品研究与开发 2004, 25(2): 16~18
- 17 Hokuyo KK. Soluble Fish Collagen, Method for Producing The Same and Collagen Cosmetic: JP2005343853 [P]. 2005-12-15
- 18 刘克海, 徐海波, 秦玉青, 等. 鱿鱼皮胶原蛋白的提取及在化妆品中应用[C]. 大连: 全国海洋生物技术与海洋药物学术会议论文集 2006: 353~356
- 19 戴岚, 宋白薇. 化妆品新原料金目鲷鱼胶原蛋白的开发和特性[J]. 日用化学品科学 2006, 29(4): 22~25
- 20 闫鸣艳. 深海鱼皮胶原肽紧肤抗衰老面膜及制备方法: CN101721343 A [P]. 2010-06-09
- 21 闫鸣艳. 一种干膜状深海鱼皮胶原肽面膜及制备方法: CN101721342 A [P]. 2010-06-09
- 22 孙丽平. 一种鱼皮活性胶原肽和橄榄油复配护肤品及其制备方法: CN102198063 A [P]. 2011-09-28
- 23 田代朋子. 化妆品组合物: CN101686923 A [P]. 2010-03-31
- 24 吴波, 陈运中. 鱼鳞胶原蛋白的研究进展及应用[J]. 武汉工业学院学报 2007, 26(4): 29~32
- 25 郭玉华, 刘扬瑞, 李钰金. 鱼类胶原蛋白及胶原活性多肽的研究进展[J]. 中国食品添加剂 2010, (3): 175~179
- 26 Seiwa Kasei Co Ltd. Hydrolyzed Collagen Derived From Fish Scale: JP2007326869 [P]. 2007-12-20
- 27 苗强. 一种鱼鳞胶原蛋白化妆品: CN101999992 A [P]. 2011-04-06
- 28 印大中. 一种含龟皮胶原组合物的护肤品及其制备: CN1785160 A [P]. 2006-06-14
- 29 吴文惠. 珍珠胶原蛋白防晒化妆品及其制备方法: CN101554363 A [P]. 2009-10-14
- 30 孙恢礼. 一种用于细致毛孔的海洋生物功能化妆品: CN102178636 A [P]. 2011-09-14
- 31 王学川, 任龙芳, 强涛涛, 等. 胶原蛋白的研究进展及其在化妆品中的应用[J]. 日用化学工业 2005, 35(6): 388~392