

基于脂质体技术的黄柏复配木质素 TiO₂ 纳米复合粒子的物化结合防晒乳的制备及其功效性评价

陈嘉浩, 杨汉平, 邹嘉锋, 潘莹*, 黄勇, 刘建强*

广东医科大学医用新材料研究与开发重点实验室(广东医科大学药学院) 广东东莞

【摘要】目的 近年来,海洋生态系统不断遭到破坏,而市面上大部分的防晒乳都含有污染海洋环境的化学成分。此外,普通的防晒乳还存在着防紫外波长有限、防晒时间短、皮肤刺激性高等缺点;基于此,本项目利用了具有吸收紫外线能力的传统中药材黄柏合成温和亲肤的中药脂质体并结合 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子制备一款不添加香精、防腐剂的绿色健康的物化双效抗紫外防晒乳。希望能为利用植物活性制备防晒乳提供新思路。**方法** 我们采取索氏提取法对黄柏进行有效成分提取并用薄膜分散法将其制成黄柏脂质体作为化学抗紫外剂。随后将多巴胺修饰在木质素表面利用超声化学法合成 AL-PDA/TiO₂ 作为物理抗紫外剂。最后利用正交实验、质量评价等实验完成物化双效抗紫外防晒乳配方设计。**结果** 通过对材料的表征以及对防晒乳进行质量、功效、感官等多维度评估分析,本实验得出黄柏防晒脂质体添加量 18%,AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子添加量为 15%时,实验防晒乳具有良好感受、外观、抗紫外能力,为本实验防晒乳最佳配方。**结论** 实验制备出的防晒乳经过多项测试均达到令人满意的效果,且制备原材料简单,价格低昂,防晒效果佳,具有良好可行性以及应用前景,有望成为市面上新体系防晒乳。

【关键词】防晒乳;脂质体;木质素;TiO₂;黄柏

【基金项目】本项目受到广东医科大学“百项青年研究项目资助计划”项目(项目编号 GDMUD2022002),广东省自然科学基金(项目编号:2023A1515011536),大学生创新创业训练计划项目(S202310571046, S2023010571058, S202310571058, S202310571080, S202310571088, S202310571089)以及广东省科技创新战略专项资金项目(pdjh2023a0028, pdjh2023b0232, pdjh2023b0234, pdjh2023b0237, pdjh2022a0216, pdjh2022b0225, pdjh2022b0224)资助

【收稿日期】2024年2月22日

【出刊日期】2024年3月21日

【DOI】10.12208/j.ircm.20240002

Preparation of sunscreen lotion and evaluation of its efficacy by physical-chemical combination of phellodendron-complexed lignin/titanium dioxide nanocomposite particles based on liposome technology

Jiahao Chen, Hanping Yang, Jiafeng Zou, Ying Pan*, Yong Huang, Jianqiang Liu*

Key Laboratory of New Medical Materials Research and Development, Guangdong Medical University (School of Pharmacy, Guangdong Medical University), Dongguan, Guangdong

【Abstract】 Objective In recent years, the marine ecosystem has been continuously damaged, and most of the sunscreen lotions on the market contain chemical ingredients that pollute the marine environment. In addition, ordinary sunscreen lotions have the disadvantages of limited protection against ultraviolet wavelengths, short duration of sun protection and skin irritation; Based on this, this project utilizes the traditional Chinese medicine phellodendron, which has the ability to absorb ultraviolet rays, to synthesize mild and skin-friendly traditional Chinese medicine liposomes and combines them with AL-PDA/TiO₂ composite nanoparticles to prepare a green and healthy physical and chemical dual-acting anti-ultraviolet sunscreen lotion with no added flavors and preservatives. It is hoped that this will provide new ideas for the preparation of sunscreen lotions using plant activities. **Methods**

*通讯作者: 潘莹, 刘建强

The active ingredients of Phellodendron Bark were extracted by Soxhlet extraction and made into Phellodendron Bark liposomes as chemical anti-UV agents by thin film dispersion method. Subsequently, we modified dopamine on the surface of lignin and synthesized AL-PDA/TiO₂ as a physical anti-ultraviolet agent by ultrasonic chemical method. Finally, orthogonal experiments, quality evaluation and other experiments were used to complete the formulation design of the physical and chemical double-effect anti-UV sunscreen lotion. **Results** Through the characterization of the materials and the multi-dimensional evaluation and analysis of the quality, efficacy and sensory of the sunscreen lotion, it was concluded in this experiment that the experimental sunscreen lotion with 18% of cypress sunscreen liposome addition and 15% of AL-PDA/TiO₂ composite nanoparticle addition had good feeling, appearance, and UV-resistant ability, which were the best formulations for this experimental sunscreen lotion. **Conclusion** Experimentally prepared sunscreen milk after a number of tests have reached satisfactory results, and the preparation of simple raw materials, low price, good sunscreen effect, has a good feasibility as well as application prospects, is expected to become a new system of sunscreen milk on the market.

【Keywords】 Sunscreen; Liposome; Lignin; TiO₂; Phellodendron

长期大量的紫外线照射会对机体造成晒伤与光老化,晒伤是由太阳光中 280nm-320nm 处即 UVB 区的紫外线长时间照射所致。光老化则是由于 320nm-400nm 波段处即 UVA 区的紫外线所致;该波段波长较长,穿透皮肤的能力更大,造成皮肤中的胶原蛋白和弹性纤维受损严重,进而损坏真皮层造成光老化现象。除了晒伤、光老化等直接损害外,UVB 和 UVA 对皮肤造成的间接损害也不可忽略。间接损害是指 UVA 和 UVB 导致的活性氧的形成,DNA 的氧化损伤和炎性细胞因子的活化。这些问题最终都会导致皮肤损伤,抑制细胞免疫,过早衰老和光致癌等。因此,对紫外线进行有效防护十分必要。目前市面上的防晒剂主要分为物理防晒剂和化学防晒剂两种^[1]。物理防晒剂指得是可以吸收,反射和散射紫外光的矿物质为主要成分的防晒剂,而化学类有机防晒剂主要是指通过吸收紫外光而起作用的芳香族化合物。

物理防晒剂存在刺激和堵塞毛孔等问题,而化学防晒剂存在着光稳定性差、易氧化变质和引起皮肤病等问题,此外,化学防晒剂中如氧苯甲酮和辛氧基苯甲酸酯等物质还会危害使珊瑚白化,危害海洋生态系统。

TiO₂ 是常见的物理防晒剂,它通过反射,散射和吸收阳光中的大范围的紫外线辐射来起到防晒作用,然而,用作防晒剂的 TiO₂ 所具备的光催化活性也不容忽视,TiO₂ 能通过太阳光的照射生成超氧化物和羟基自由基(·OH),这些由于光催化产生的活性氧不仅会导致防晒乳中的其他方晒成分降解,还

会与皮肤表面的蛋白质、DNA 分子等发生反应,引发致癌、酶失活和其他潜在的生物分子损伤等^[2]。

木质素是一类含有酚羟基的芳香族聚合物,它广泛存在于各类生物质材料中例如油棕、纤维素废料和红麻等。由于酚羟基可以作为质子供体,通过取代基和离域稳定自由基,因此木质素具有较强的抗氧化性能,能起到自由基清除剂的作用。除了抗氧化特性外,木质素还含有大量的酚类、酮类等吸收紫外线的官能团,是一种广谱的天然防晒剂。鉴此,我们利用木质素来清除 TiO₂ 光催化活性产生的羟基自由基,以达到具有良好防晒能力的同时降低了活性氧的损害^[3-4]。

黄柏是我国传统的常用中药材,药用历史悠久,应用广泛。其富含的黄酮类成分已被相关研究证实具有较好的紫外线吸收能力以及晒后修复和延缓衰老等功效^[5]。此外黄柏中所含活性成分同样具有的抗氧化活性,不仅能够避免日光照射引起的皮肤光老化现象,还能够猝灭木质素无法完全猝灭的 TiO₂ 产生的·OH,起到保护皮肤表面屏障的作用^[6]。同时,一系列的研究证明黄柏在消炎、舒缓、修复屏障等方面也起到不小的作用,能够解决一系列防晒过程中出现的皮肤问题。黄柏中的黄酮苷中和盐酸小檗碱还具有一定的抑菌作用,可充当防晒乳中的防腐剂^[7-8]。

综上所述,本项目旨在制备出一款不添加香精防腐剂的采用脂质体技术包裹的黄柏活性成分复配 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子的物化结合防晒乳,并进行防晒乳的安全性和功效性评价。

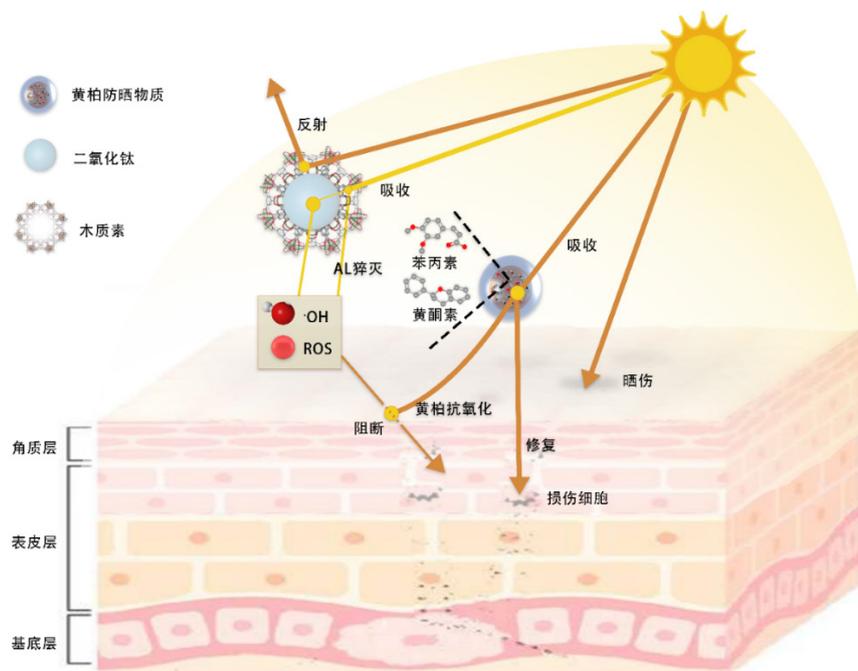


图 1 本项目所制备的黄柏复配木质素 TiO₂ 纳米复合粒子的物化结合防晒乳防晒机理示意图

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

(1) 原料

采购自市场上的芸香科植物的黄柏的干燥树皮（无变质、无虫蛀现象）；无水乙醇；去离子水；维生素 C；盐酸（广州化学试剂厂）；大豆卵磷脂（众联试剂）；胆固醇（麦克林 Macklin 生化科技）；1-二苯基-2-苦味酰基苯肼（麦克林 Macklin 生化科技）；单硬脂酸甘油酯（山东优索化工）；鲸蜡硬脂醇聚醚-20（山东优索化工）；鲸蜡醇（山东优索化工）；异丙醇（山东优索化工）；乳木果油（山东优索化工）；碳酸三辛酯（山东优索化工）；辛酸/癸酸三甘油酯（aladdin 阿拉丁生化试剂）；丙三醇（山东优索化工）；生育酚（aladdin 阿拉丁生化试剂）；1, 3-丁二醇（山东优索化工）；乙二胺四乙酸二钠二水（aladdin 阿拉丁生化试剂）；黄原胶（山东优索化工）；气相二氧化硅（山东优索化工）；二丙二醇（山东优索化工）；聚乙烯醇（山东优索化工）；吐温-80（麦克林 Macklin 生化科技）；盐酸多巴胺（麦克林 Macklin 生化科技）；碱木质素（Technical Grade 科研试剂）；过氧化氢溶液（aladdin 阿拉丁生化试剂）；过硫酸铵（永大试剂）；亲油纳米二氧化钛（aladdin 阿拉丁生化试剂）；亲水纳米二氧化钛

（aladdin 阿拉丁生化试剂）；三羟甲基氨基甲烷（麦克林 Macklin 生化科技）；Tris-HCL（Beyotime Biotechnology 碧云天生物技术）；氮酮（aladdin 阿拉丁生化试剂）；卵磷脂-吐温 80 营养琼脂（环凯微生物）。

(2) 仪器

仪器分子量 3500 透析袋；双圈定性滤纸 Φ18cm×100 张 中速（cytiva）；高速粉碎机（凌生 2500C）；分析天平；恒温电热套；显微镜；数显恒温水浴锅（上海博迅 HHS-11-1）；索氏提取器；电热鼓风干燥箱；SWCJ-1F 无菌操作台（中国）；XDR 仪（岛津 6100）；SEM 扫描电镜；粒径分析仪（Nanotracer Wave II W3895 Microtrac）；磁力搅拌机（常州越新 HJ-1）；旋转蒸发器（上海亚荣生化 RE-52A）；场发射扫描电子显微镜（JEOL-6000PLUS）；傅立叶变换红外光谱仪（WQF-510A）；实验室 pH 计（PHSJ-3F）；紫外分光光度计（UV-2600i）；超声波清洗机（洁盟）；冷冻干燥机（FDU-1200）；离心机（湘仪 H1650）；全自动离心机（Beckman Coulter Avanti J-E）。

1.2 方法

1.2.1 黄柏防晒脂质体的制备

(1) 黄柏提取物冻干粉制备

将黄柏药材放入烘箱中烘干取出经研钵研磨分别过 10 目、40 目、80 目分样筛备用。准确称取黄柏粉 10g 放 150mL 索式提取器的滤纸筒中, 在圆底烧瓶加入 90mL 配制好的乙醇溶液, 水浴加热回流至虹吸管的冷凝液刚刚虹吸下去时即可表示反应完成, 停止反应, 稍冷后, 改成蒸馏装置, 把提取液中的大量乙醇蒸出后, 于-20 摄氏度下冷冻干燥过夜后得到黄柏提取物冻干粉^[9]。

(2) 薄膜分散法制备脂质体

准确称 500mg 大豆卵磷脂、100mg 胆固醇和 50g 中药提取物冻干粉, 并溶于 50mL 无水乙醇, 混合均匀后超声溶解。转移到 250mL 圆底烧瓶中于旋转蒸发仪上 35℃减压蒸发约 10min, 除去乙醇; 待形成脂质膜后, 加入 50mL (含 100 mg T-80) 纯化水 40℃旋转水化约 20min, 使其充分水合后, 在冰水浴中超声处理 (超声时间 3min, 超声功率 210W), 得到的即为载药脂质体^[10]。

1.2.2 黄柏防晒脂质体的质量评价

(1) 包封率的测定

采用高速离心法测定载药脂质体中游离成分的含量, 取 1mL 载药脂质体, 在温度 4℃、离心机转速 12000r/min 条件下离心 30min, 取 1mL 上清液, 加入无水乙醇溶液进行破乳, 然后用无水乙醇定容至 10mL, 在紫外分光光度计中测定其在 280nm 处的吸光度 A₁; 另取 1mL 载药脂质体, 直接用无水乙醇定容至 10mL, 同样测定其在 280-320nm 处的吸光度 A₂。

$$\text{包封率}(\%) = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\%$$

(2) 粒径和 Zeta 电位的测定

吸取最佳处方工艺制备的中药脂质体样品适量, 用蒸馏水稀释, 混合均匀后采用激光粒度分析仪测定其粒径、Zeta 电位。

(3) 显微镜下脂质体外观观察

用玻璃棒蘸取少量防晒乳样品于载玻片上, 盖好盖玻片后压平, 在显微镜下脂质体大小与外观形态。

(4) DPPH 自由基清除能力检测

a 未乳化脂质体样品溶液的制备

取浓度为 0.5mg/mL 的中药脂质体溶液, 分别梯度稀释为 0.4mg/mL、0.3mg/mL、0.2mg/mL、

0.1mg/mL 4 个不同浓度, 待检测。

b 乳化后脂质体样品溶液的制备

取 1mL 载药脂质体, 在温度 4℃、离心机转速 12000r/min 条件下离心 30min, 取 1mL 上清液, 加入无水乙醇溶液进行破乳, 定容配置为 0.5mg/mL、0.4mg/mL、0.3mg/mL、0.2mg/mL、0.1mg/mL 4 个不同浓度, 待检测。

c DPPH 溶液的配制

取 8mg DPPH 用无水乙醇溶解并定容至 100mL, 配制成 40mmol/L 的 DPPH 溶液, 置于冰箱冷藏备用。

d 阳性对照 (维生素 C 溶液) 的配制

取浓度为 5mg 维生素 C 粉末, 无水乙醇溶解并定容至 10mL, 配制成 0.5mg/mL 的标准溶液, 分别稀释为 0.4mg/mL、0.3mg/mL、0.2mg/mL、0.1mg/mL 4 个不同浓度, 待检测。

e DPPH 自由基清除能力测定

在石英比色皿中加入 2mL DPPH 溶液, 再加入 2mL 样品液。样品的空白对照孔中加入 2mL DPPH 溶液和 2mL 无水乙醇溶剂, 阳性对照同样品方法一致, 在其他没有加样的石英比色皿中加入 2mL DPPH 样品液和 2mL 无水乙醇溶剂, 将以上溶液混合均匀。室温避光 30 min 后 517nm 处每隔 10 min 测定吸光度, 平行 3 次平均值, 计算清除率。

$$\text{清除率} = 1 - \frac{(A_i - A_j)}{A_c} \times 100\%$$

其中: A_c 为 DPPH 溶液 2mL+蒸馏水 2mL 的吸光度; A_i 为 DPPH 溶液 2mL+2mL 样品液的吸光度; A_j 为 2mL 样品液+无水乙醇 2mL 的吸光。

1.2.3 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子的制备

(1) 将 0.5g 盐酸多巴胺溶解在 500mL 的 pH=8.5 的 Tris-HCl 缓冲液中, 加入 4g 的碱性木质素。随后, 加入 0.5mL 的过氧化氢溶液和 0.25g 的过硫酸铵, 搅拌反应 24 小时。将混合物以 12000rpm 离心 5 分钟后除去上清液, 冷冻干燥后获得 AL-PDA 固体颗粒。

(2) 取 0.2g AL-PDA 复合粒子和 2g TiO₂ 充分分散于 50mL 去离子水中, 形成悬浮液。用超声细胞粉碎仪超声分散 10 分钟后, 使用 pH=8.5 的 Tris 缓冲溶液调节 pH 为碱性。于常温下反应 3h 后, 将混合物以 13000rpm 离心 10 分钟后除去上清液, 冷

冻干燥后得到 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子粉末。

1.2.4 AL-PDA-TiO₂ 杂化纳米粒子的表征

(1) 红外光谱表征 (FT-IR)

AL、PDA 以及 AL-PDA 复合粒子的化学结构用全反射红外光谱仪测定。测试的波长范围为 4000-500cm⁻¹, 光谱分辨率为 4cm⁻¹。

(2) 扫描电子显微镜表征 (SEM)

TiO₂、AL-PDA 以及 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子的微观形貌照片用场发射扫描电子显微镜进行采集。

(3) 透射电子显微镜 (TEM)

TiO₂、AL-PDA 以及 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子的内部的微观形貌用透射电子显微镜观察。

1.2.5 防晒乳的配方设计

(1) 防晒乳的制备

将单硬脂酸甘油酯、鲸蜡硬脂醇聚醚-20 加入油相基质中于水浴锅上加热至 80°C 溶解, 恒温 15min; 同时将黄原胶加入到适量去离子水中, 静置 30min 待其溶解后, 加入其余的水相基质和 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子并在水浴锅上加热至 85°C 溶解; 此时

保持搅拌速度为 300r/min, 将油相缓缓加入水相中, 搅拌至乳化完全, 待温度降至约为 50°C 时, 缓缓加入已制备的中药防晒脂质体混悬液继续搅拌 30min 至室温, 即得表 1。

(2) 正交实验

防晒乳中具有防晒功效的黄柏防晒脂质体的添加量较低时, 会导致防晒效果的降低。但添加量过高时, 会破坏乳液体系的稳定性, 导致油水分层; 参考相关文献及预实验结果, 因此选择 14%、16%、18%、20% 作为因素。

而 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子添加量过少时达不到防晒效果, 添加量过多时会导致皮肤表面因 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子残留过多而引起的发白现象, 影响使用体验。结合文献及与实验, 采取 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子添加量为 5%、10%、15%、20% 作为因素;

以黄柏防晒脂质体和 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子为因素进行二因素四水平正交实验设计, 考察其对平均吸光度的影响, 对其结果进行优化, 比较分析后得出最优配方比例, 见表 2。

表 1 防晒乳配方表

基质	成分	用量 (%)
油相	鲸蜡醇	4
	乳木果油	5
	碳酸三辛酯	4
	辛酸/癩酸三甘油醇	5
水相	黄原胶	0.05
	丙三醇	4
	丁二醇	3
	生育酚	1
	二丙二醇	2
	聚乙烯醇	0.5
	气相二氧化硅	0.5
	EDTA2Na	0.7
促渗剂	去离子水	0.7
	氮酮	2
乳化剂	单硬脂酸甘油酯	0.6
	鲸蜡醇硬脂醇聚醚-20	1.4
防晒成分	黄柏防晒脂质体	14-20
	AL-PDA/TiO ₂ 复合纳米粒子	5-20

表 2 因素水平表

水平	因素	
	A (黄柏防晒脂质体) %	B (AL-PDA/TiO ₂ 复合纳米粒子) %
1	14	5
2	16	10
3	18	15
4	20	20

1.2.6 防晒乳的质量评价

通过查阅文献^[11-12], 对本实验制备的防晒乳进一步做出质量评价, 共包括以下六点。

(1) 外观评价

用玻璃棒蘸取少量防晒乳样品于载玻片上, 盖好盖玻片后压平, 在显微镜下观察乳状液液珠大小与防晒乳的外观形态。

(2) 酸碱度

称取 1g 样品, 加入 20mL 纯化水, 加热至微沸, 搅拌均匀后静置冷却, 得到均匀乳状液; 搅拌均匀后, 将电极插入被测样品中, 待读数稳定后, 停止搅拌, 读取 pH 值。连续测定 3 次, 误差范围±0.2, 取其平均值。

(3) 稳定性考察

(a) 高温稳定性

称取 5g 防晒乳于玻璃试管中, 并置于 40°C 恒温箱中, 24h 后取出试管, 待恢复至室温后, 晃动试管, 观察试管中的乳液的状态变化。

(b) 低温稳定性

称取 5g 防晒乳于玻璃试管中, 并置于 -20°C 冰箱中, 24h 后取出试管, 待恢复至室温后, 晃动试管, 观察试管中的乳液的状态变化。

(c) 常温储存试验

称取 5g 防晒乳于玻璃试管中, 并于室温下放置 15 天后, 晃动试管, 观察试管中的乳液的状态变化。

(d) 离心实验

称取防晒乳样品 8g 置于 10mL 离心管中, 以 3500r/min 的速度离心 30min, 观察乳液状态变化。

(4) 防晒乳的延展性测试

在两个载玻片支架施加 1g 防晒乳样品, 通过放置重量为 200g 砝码 1min 使防晒乳均匀的受到挤压, 然后通过测量面积的大小来测定防晒乳的延展性。

$$S = \frac{m * l}{t}$$

(S=延展性, m=重量 (200g), l=面积, t=时间 (60s))

(5) 防晒乳的保湿性测试

在室温下, 称取一定量的本项目防晒乳、市售防晒乳 A, 市售防晒乳 B, 分别放入培养皿中, 放入 60°C 烘箱内, 记录在 0.5h, 1h, 2h, 3h 质量累积减少量。

按照下列公式计算防晒乳的保湿率。

$$\text{保湿率} = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

(其中 m₁ 为放入烘箱之后的重量, m₂ 为放入烘箱之前的重量)。

(6) 化妆品菌落总数计数检测

取卵磷脂吐温 80 营养琼脂培养基 12g, 溶解于 500mL 煮沸的蒸馏水中, 121°C 高压灭菌 20min, 备用。取 10ml 防晒乳样品加入 10ml 石蜡、10ml T-80、以及 70ml 生理盐水, 摇匀, 即为 1: 10 稀释检液。在两个无菌平皿内分别注入 1: 10 稀释的检液各 1mL, 另取 1mL 注入到 9mL 灭菌生理盐水试管中, 充分混匀, 即得 1: 100 检液。在两个无菌平皿内分别注入 1: 100 稀释的检液各 1mL, 将灭菌后冷却至 45°C 左右的卵磷脂 T-80 营养琼脂培养基倾倒入平皿至刻度线, 转动平皿使其混合均匀, 培养基完全凝固后, 翻转平皿, 置 36°C 培养箱内培养 48h。另取一个不加样品的灭菌空平皿, 按照上述步骤作为空白对照组。

用 5 倍-10 倍的放大镜观察, 点数菌落数。记录各个平皿的菌落数, 计算在同一稀释度下各平皿生长的平均菌落数。按照《化妆品安全技术规范》(2015 年版) 中菌落总数 ≤ 1000CFU/g 的规定, 检查中药防晒乳的菌落总数是否符合标准。

1.2.7 体外仪器法测防晒效果

根据轻工业行业标准 QB/T 2410-1998 《防晒化妆品 UVB 区防晒效果的评价方法. 紫外吸光度法》,

采用胶带法对自制防晒乳、3 款市售防晒乳和普通乳液产品进行紫外线防护效果评价，取面积为 1cm×4cm 的长方形 3M 医用透气胶带，贴在比色皿透光的一面，称取防晒乳 8mg，用玻璃棒均匀将称取的样品涂抹在胶带上，涂抹好的样品 37℃ 下避光保存 15min；取同样大小 3M 医用透气胶带作为空白对照，并置于紫外分光光度计内，将仪器归零；此时将涂抹有防晒乳样品的比色皿置于仪器内，分别检测其在 280-320nm (UVB) 和 320-400nm (UVA) 波长下的紫外吸光度，重复 3 次并计算平均值。每款产品准备 3 个样品按照同样的方法求其平均值，即为样品的紫外吸光度。

1.2.8 防晒乳的感官评价

在化妆品领域中，感官评价法能够解决一些物理化学仪器分析没办法解决的生理问题，有着人体最真切的感知，所以其对于化妆品的研究开发及质量管理起着不可或缺的作用。采用问卷调查形式，分发 100 份感官评价表，在受试者干燥且洁净的右手臂外侧任选一圈直径约 2 cm 的皮肤为测试区域，在测试区域每平方厘米涂抹约 2 mg 的所制样品，将获取的 100 份问卷数据用 Excle 进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 黄柏防晒脂质体的质量评价结果与分析

2.1.1 包封率的测定

表 3 防晒乳感官评价表

指标	标准	评分
外观	透明油状感，气味清香，无刺激性气味	8-10
	半透明，略带浑浊感，带有轻微刺激性气味外观浑浊	5-7
	不透明，具有明显刺激性气味	1-4
油腻性	涂抹于皮肤表面有轻微油腻感	8-10
	涂抹于皮肤表面有中度油腻感	5-7
	涂抹于皮肤表面有严重油腻感	1-4
延展性	流动性较好，沿皮肤纹路流动，易铺展，易擦拭	8-10
	流动缓慢，不易铺展，较难擦拭	5-7
	基本不流动，难以铺展，无法擦拭	1-4
成膜时间	≤10 min	8-10
	10 min-15 min	5-7
	≥15 min	1-4
滋润性	成膜后皮肤无油腻感，润滑	8-10
	成膜后皮肤略感紧绷，偏干	5-7
	成膜后皮肤干涩紧绷感严重	1-4

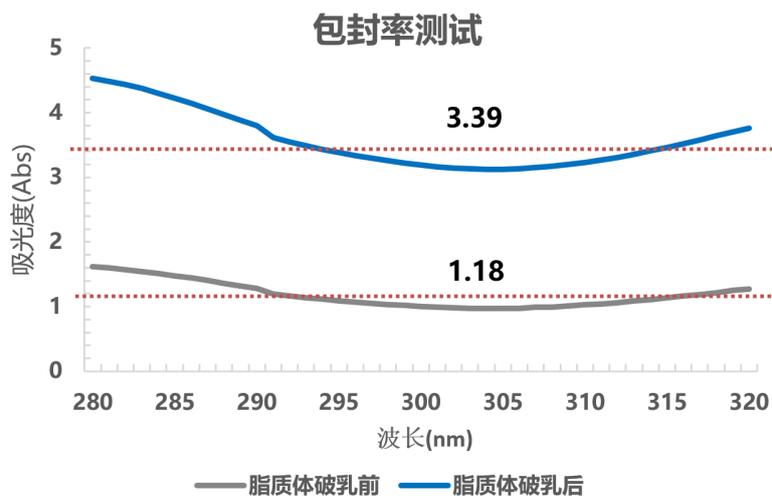


图 2 包封率测试中脂质体的吸光度值

计算得出脂质体破乳前紫外吸光度的平均值 $A_2 = 1.181$ ，脂质体破乳后紫外吸光度的平均值 $A_1 = 2.392$ ，根据包封率计算公式：

$$\text{包封率}(\%) = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\%$$

可计算出制备出的黄柏防晒脂质体包封率为 50.63%，包封率良好，同时也验证了该黄柏防晒脂质体的成功制备。

2.1.2 显微镜下脂质体外观观察

将黄柏防晒脂质体溶液与水以 1: 10 的比例相溶后，在低倍显微镜下可观察到 (A)，在高倍显微镜下可观察到 (B)。由 (A) 可知所制备的黄柏防晒脂质体形状圆润饱满，大小均一，可观察到 (B) 中脂质体内包含着内容物，根据包封率测定实验可推理出内容物为黄柏防晒冻干粉，表明黄柏防晒脂质体的成功构建。

2.1.3 粒径和 Zeta 电位的测定

根据粒径检测结果显示，本项目所制备的黄柏防晒脂质体粒子大小均匀，粒径分布范围较为集中，平均粒径为 127nm 左右；

大部分黄柏防晒脂质体的粒径为 100nm 左右，为小单室脂质体。结合 Zeta 电位结果较低可得：所制备的黄柏防晒脂质体体系较为稳定，脂质体间不易发生相互凝结和聚集，单个脂质体较稳定不易破裂。

2.1.4 DPPH 自由基清除能力检测

由图可知黄柏冻干粉、维生素 C、黄柏防晒脂

质体、破乳后黄柏防晒脂质体的 DPPH 自由基清除率都随其质量浓度的增加而增加，与质量浓度呈正相关。当质量浓度为 0.5mg/mL 时，四个样品的清除率都达到最大，清除率分别为 90.5%、90.7%、79.4%、88.7%。易观察到，黄柏防晒脂质体的自由基清除率弱于黄柏冻干粉，说明黄柏防晒脂质体能够很好的把黄柏中的防晒物质包裹起来。避免了黄柏防晒物质的过度氧化导致防晒乳的功效下降。而将黄柏防晒脂质体进行破乳处理操作后，其 DPPH 自由基清除率优于未进行破乳的防晒脂质体，接近黄柏冻干粉的 DPPH 自由基清除率，说明脂质体包封的形式并不会使黄柏中抗氧化的成分受到影响。

2.2 AL-PDA-TiO₂ 杂化纳米粒子的表征结果与分析

2.2.1 红外光谱表征 (FT-IR)

AL 的红外光谱图在 2920cm⁻¹ 和 1461cm⁻¹ 处的吸收峰归因于甲基 (-CH₃)、亚甲基 (-CH₂) 基团中的碳氢键 (C-H) 的伸缩振动，在 1595cm⁻¹ 和 1228cm⁻¹ 处的吸收峰归因于甲基 (-CH₃)、芳香核伸缩振动加上碳氧双键 (C=O) 伸缩振动。1507cm⁻¹ 处的吸收峰归因于芳香核的伸缩振动。在 1375cm⁻¹ 处的吸收峰归因于酚羟基的伸缩振动。1032cm⁻¹ 的吸收峰归因于芳香核在平面之外的碳氢键 (C-H) 的伸缩振动。此外，图 23 (C) 可观察到到 AL-PDA 于 3700~3600cm⁻¹ 的吸收峰归因于羟基 (-OH) 和氨基 (-NH₂) 的伸缩振动。因此可以证明 AL-PDA/TiO₂ 杂化纳米粒子的成功制备。

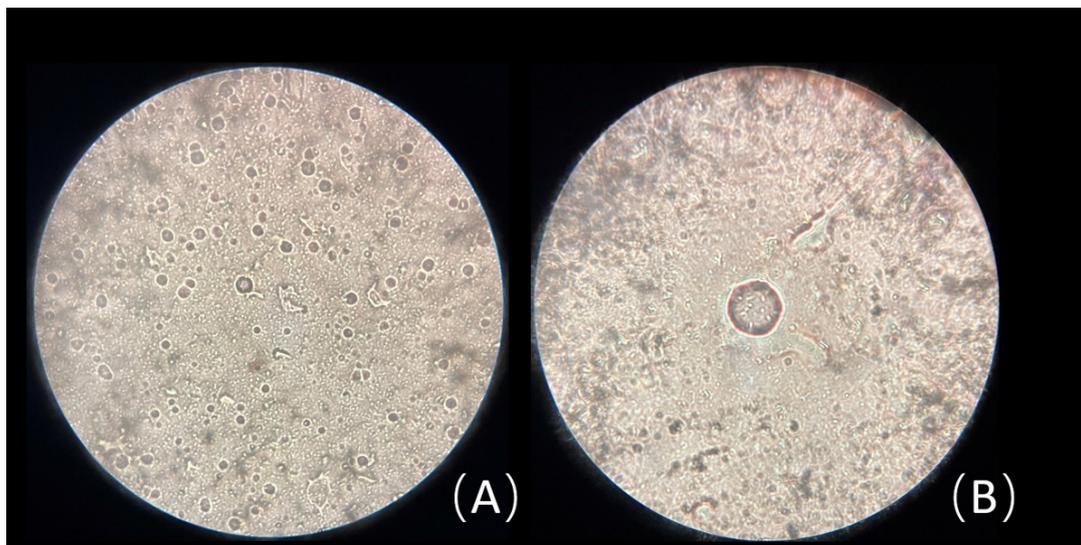


图 3 黄柏防晒脂质体在显微镜下图片

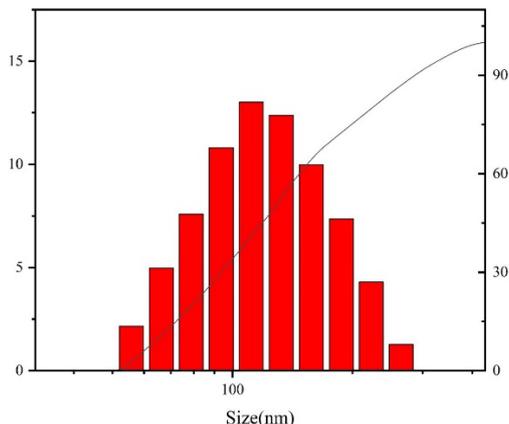


图 4 黄柏防晒脂质体的粒径分布图

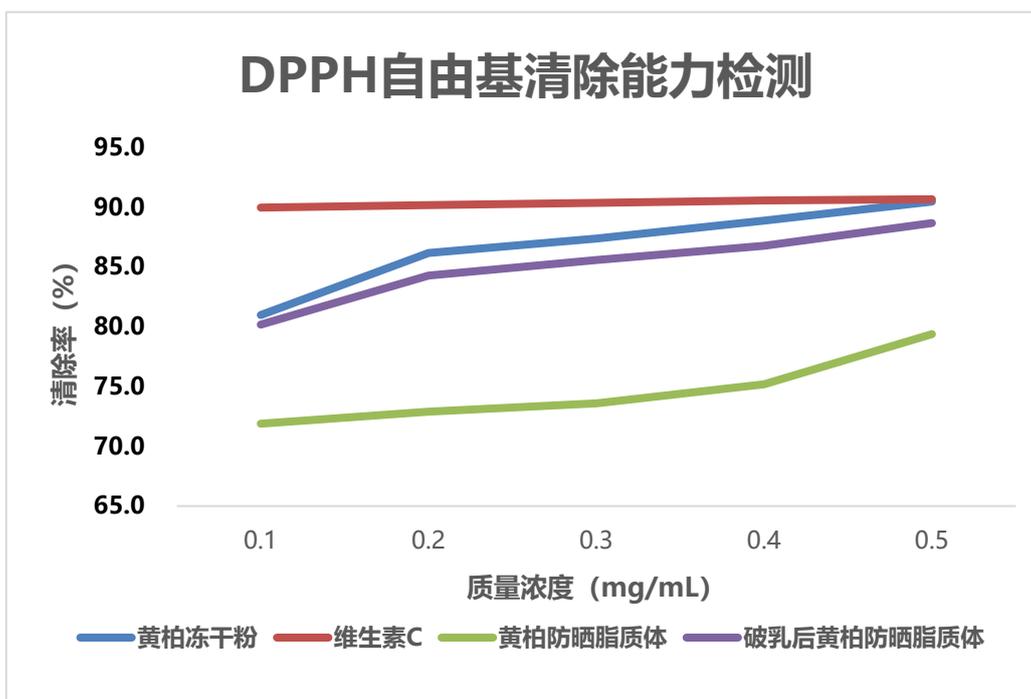


图 5 DPPH 自由基清除能力检测

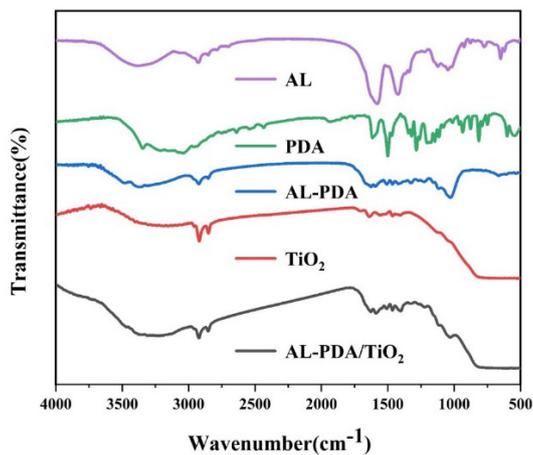


图 6 AL、PDA、AL-PDA、TiO₂、AL-PDA/TiO₂ 红外光谱表征图

2.2.2 扫描电子显微镜表征 (SEM)

图 (A) 为 AL-PD 粒子。由图 (B) 可知, 金红石型 TiO₂ 纳米颗粒团聚较为严重, 且粒径较为均一, 平均粒径约为 25 μ m 左右。图 (c) 为 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子的 SEM 照片, 由图可知, AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子在微观状态下除了 TiO₂ 纳米粒子, 还观察到 AL-PDA 复合粒子, 利用 PDA 的黏附性成功制备了 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子。

2.2.3 透射电子显微镜表征 (TEM)

AL-PDA 为不规则絮状, TiO₂ 呈现小颗粒状、团聚较为严重, (C) 图中可清楚观察到 TiO₂ 成功被 AL-PDA 包覆, 形成 AL-PDA/TiO₂ 纳米复合材料。

2.3 防晒乳的配方设计

根据正交实验结果可知, 在一般情况下, 黄柏防晒脂质体添加量一定时, 随着 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子添加量的增加, 平均吸光度数值也逐步增加, 即防晒能力的提高; 当 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子添加量一定时, 随着黄柏脂质体添加量的增加, 平均吸光度数值也逐步增加, 即防晒能力的提高。但在试验号 10 中, 即 A3B2 组, 若固定 B2, 即 AL-PDA/TiO₂ 添加量一定时, 我们注意到平均吸光度数值, 并不随着黄柏防晒脂质体添加量的增加而增加, 反而呈现下降的趋势; 同样的, A3B3 组也出现这样的情况。我们分析防晒乳物理性质的变化情况得出: 黄柏防晒脂质体添加量过高时, 在一定的程度内会导致防晒乳的性状变稀, 防晒乳的流动性增强, 导致皮肤附着力下降, 进而出现平均吸光度数值下降这一现象。结合防晒能力、颜色和肤感体验等多方面因素考察, 我们最终选定 A3B3 组作为防晒乳的最佳配方, 即黄柏防晒脂质体添加量 18%, AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子添加量为 15% 作为防晒乳的制作配方。

2.4 防晒乳的质量评价结果与分析

2.4.1 外观评价

在显微镜下观察防晒乳, 发现本项目所制备的防晒乳乳化完全, 其中 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子分布均匀, 黄柏防晒脂质体大小均一, 形态良好。膏体细腻光滑。

2.4.2 酸碱度

使用电位计法测定防晒霜 pH 值平均值为 5.74 \pm 0.2, 化妆品 pH 值与正常情况下皮肤的 pH (4.2~6.5) 相对应, 才能确保不对皮肤造成伤害。

2.4.3 稳定性考察

(a) 高温稳定性

将本项目防晒乳置于 40 $^{\circ}$ C 烘箱中 24h 后取出, 未出现分层沉淀等变质现象, 表明该防晒乳高温稳定性良好。

(b) 低温稳定性

将本项目防晒乳置于 -20 $^{\circ}$ C 烘箱中 24h 后取出, 外观细腻、无沉淀、分离、变色、渗水等现象, 光泽度依旧, 表明该防晒乳高温稳定性良好。

(c) 常温储存试验

将本项目防晒乳置常温 15 天后取出, 外观细腻、无沉淀、分离、变色、渗水等现象, 光泽度依旧, 表明该防晒乳稳定性良好。

(d) 离心实验

在转速为 3500r/min 条件下离心 10min 后, 离心前后防晒乳物理状态不发生改变, 没有出现分层和沉淀现象。说明所制备的防晒乳具有良好的稳定性。

2.4.4 防晒乳的延展性测

由:

$$S = \frac{m * l}{t}$$

可算得防晒乳延展性, 计算得出防晒乳所形成的圆形面积约为 1.130cm², 计算得出防晒乳延展性为 3.767, 延展性良好, 说明所制备的防晒乳流动性强, 易于涂抹。

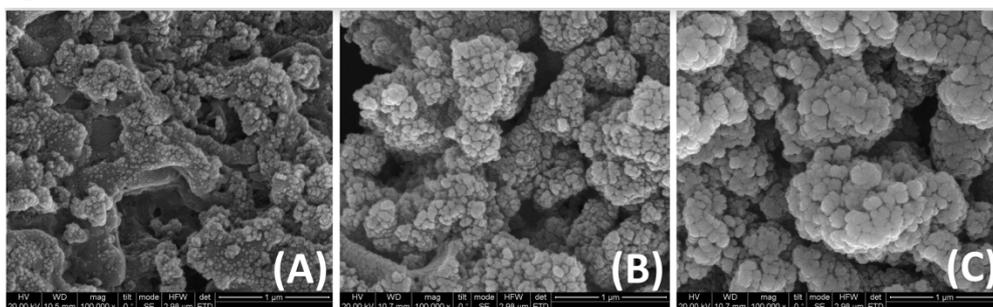


图 7 AL-PDA、TiO₂、AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子的 SEM 图

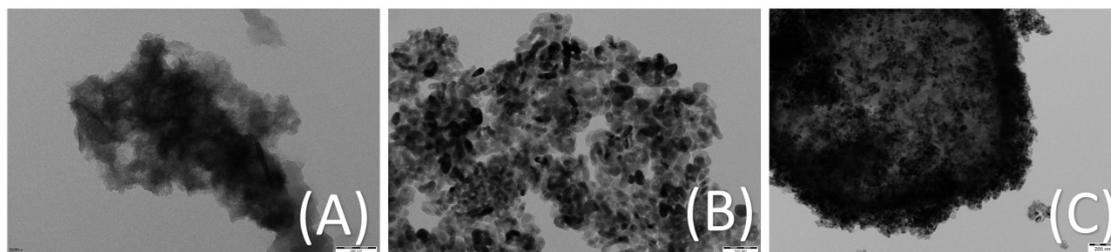
图 8 AL-PDA、TiO₂、AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子的 TEM 图

表 4 正交实验平均吸光度表

序号	黄柏防晒脂质体 (%)	AL-PDA/TiO ₂ (%)	吸光度 (Abs)
1	14	5	1.856
2	16	5	2.042
3	18	5	2.029
4	20	5	2.552
5	14	10	2.050
6	16	10	1.985
7	18	10	2.032
8	20	10	2.692
9	14	15	2.104
10	16	15	2.517
11	18	15	2.774
12	20	15	3.114
13	14	20	2.384
14	16	20	2.232
15	18	20	2.308
16	20	20	3.197



图 9 防晒乳显微镜下观察图片

2.4.5 防晒乳的保湿性测试

根据保湿率测定实验可得, 本项目所制备的防晒乳与市售防晒乳 A 相比保湿率良好, 市售防晒乳 B 保湿性能虽然达到 82.22%, 但肤感体验较差, 保湿性能与防晒乳中添加水相和油相的配比有关, 水相占比增高会带来肤感上的提升, 流动性好, 无厚重感; 水相的减少则会使防晒乳流动性下降, 带来粘腻厚重感。本项目所制备的防晒霜在保湿性能和肤感上取得平衡, 在保证用户使用防晒乳肤感的同时保持良好的保湿率。根据保湿率测定实验可得, 本项目所制备的防晒乳与市售防晒乳 A 相比保湿率良好, 市售防晒乳 B 保湿性能虽然达到 82.22%, 但肤感体验较差, 保湿性能与防晒乳中添加水相和油相的配比有关, 水相占比增高会带来肤感上的提升, 流动性好, 无厚重感; 水相的减少则会使防晒乳流动性下降, 带来粘腻厚重感。本项目所制备的防晒霜在保湿性能和肤感上取得平衡, 在保证用户使用防晒乳肤感的同时保持良好的保湿率。

2.4.6 防晒乳菌落总数计数检测

对防晒乳进行菌落培养实验, 培养出的菌落数符合《化妆品安全技术规范》(2015 年版) 中菌落总数 $\leq 1000\text{CFU/g}$ 的规定, 说明本项目所制备的防晒乳菌落数合格, 这主要得益于黄柏中所含的 3 种

黄酮苷化合物和盐酸小檗碱等天然抑菌成分的抑菌作用。

2.5 防晒乳的功效性评价结果与分析

由体外仪器防护效果评价可以得出, 本项目防晒霜平均吸光度为 2.308, 市售防晒霜 1 平均吸光度为 2.041, 市售防晒霜 2 平均吸光度为 1.784, 市售防晒霜 3 平均吸光度为 2.117, 因本项目防晒霜采用物理防晒剂 AL-PDA/TiO₂ 复合纳米粒子和化学防晒剂黄柏防晒脂质体双重防晒成分共同构成, 因此防晒效果大于市面上的绝大多数防晒霜, 市面上防晒霜存在着专门针对部分波段紫外线起防晒作用, 如市售防晒霜 3, 在 290-330nm 范围内起着强劲的防晒效果, 但对于其他波段的防晒情况则大打折扣。而本项目防晒霜涵盖紫外线全波段防晒, 防晒效果由于市售防晒霜。

2.6 防晒乳的感官评价结果与分析

在五个评测指标中, 本项目所制备的防晒乳均取得不错的反响, 外观淡黄的膏体是采用天然植物成分黄柏制作的缘故; 不加额外的化学成膜剂, 因此成膜速度略逊与市面上常见防晒乳; 总体上本项目所制备的防晒乳感官评价与市面上其他防晒乳并无较大差距, 在滋润型等方面要优于市面上其他常见的防晒霜。

表 5 本项目防晒乳保湿性能测试结果

防晒乳种类	时间 (h)	质量累积减少量 (g)	保湿率 (%)	平均保湿率 (%)
本项目防晒乳	0.5	0.418	85.05	70.32
	1	0.693	75.18	
	2	1.056	62.20	
	3	1.149	58.86	
市售防晒乳 A	0.5	0.633	70.64	56.63
	1	0.853	60.43	
	2	1.090	49.42	
	3	1.162	46.04	
市售防晒乳 B	0.5	0.544	89.12	82.22
	1	0.682	84.69	
	2	0.722	80.88	
	3	0.790	74.19	

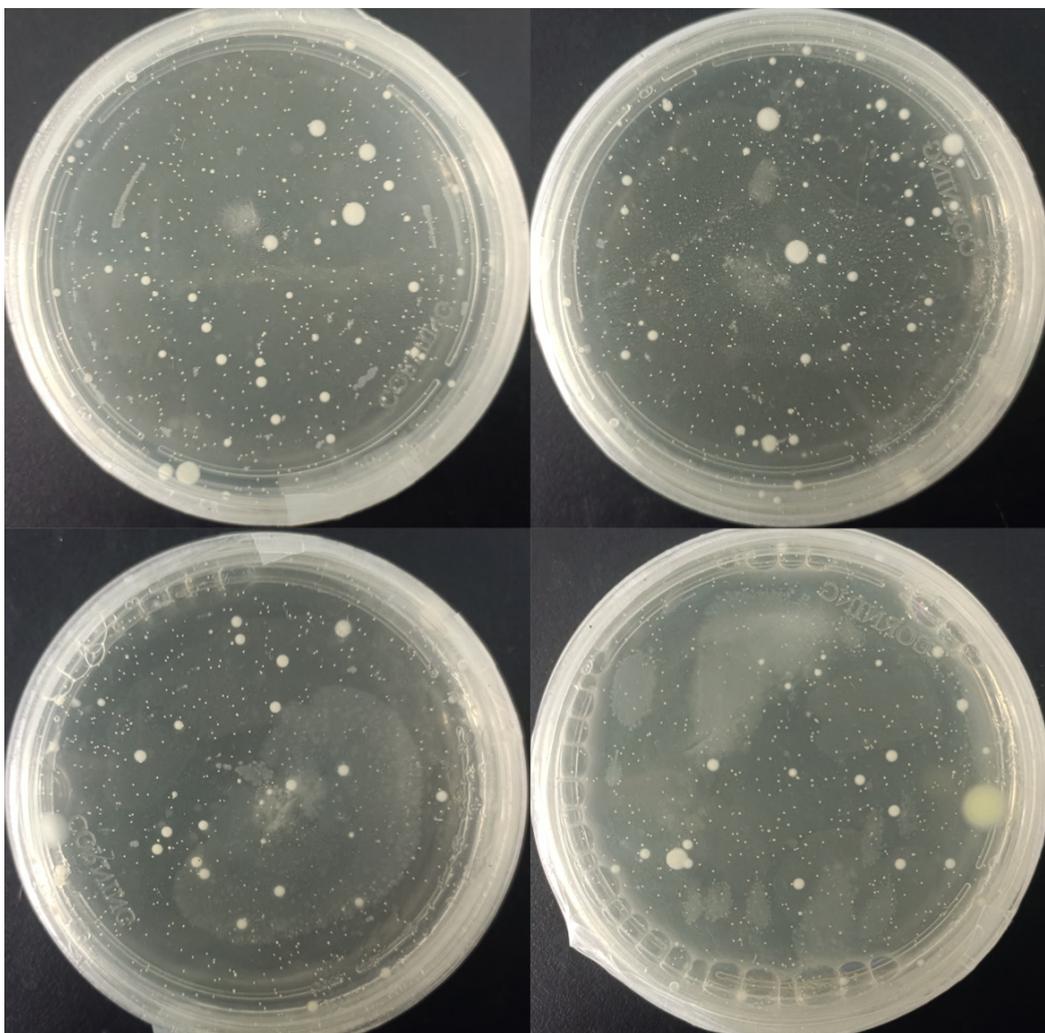


图 10 防晒乳菌落培养

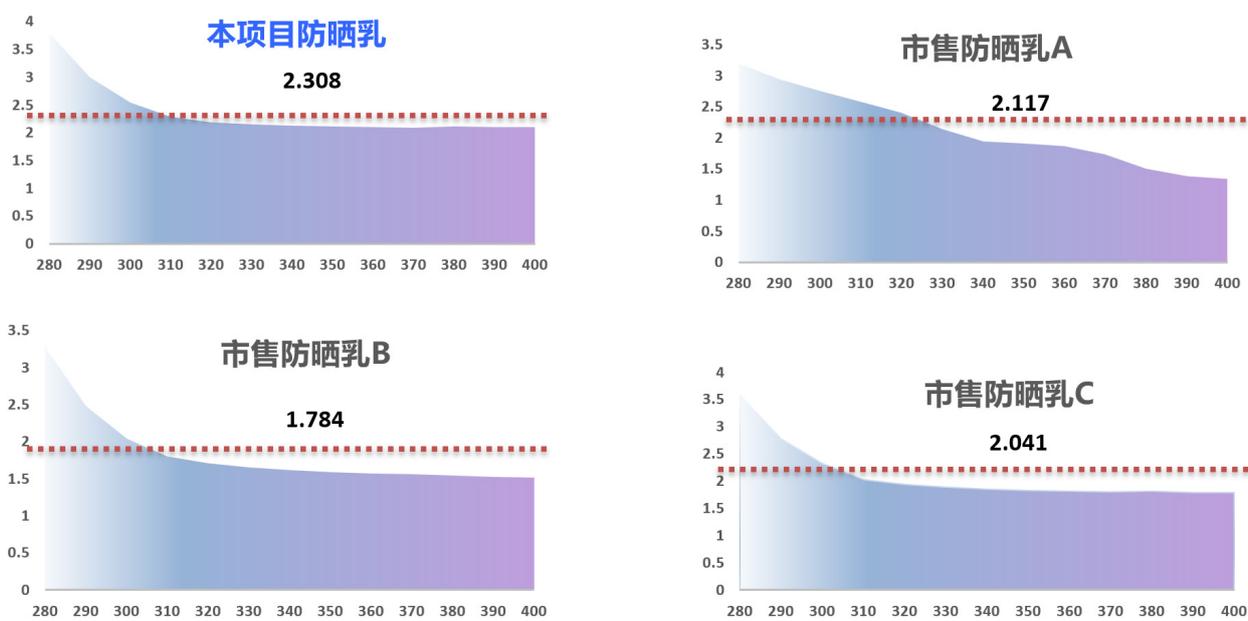


图 11 不同防晒乳样品吸光度图

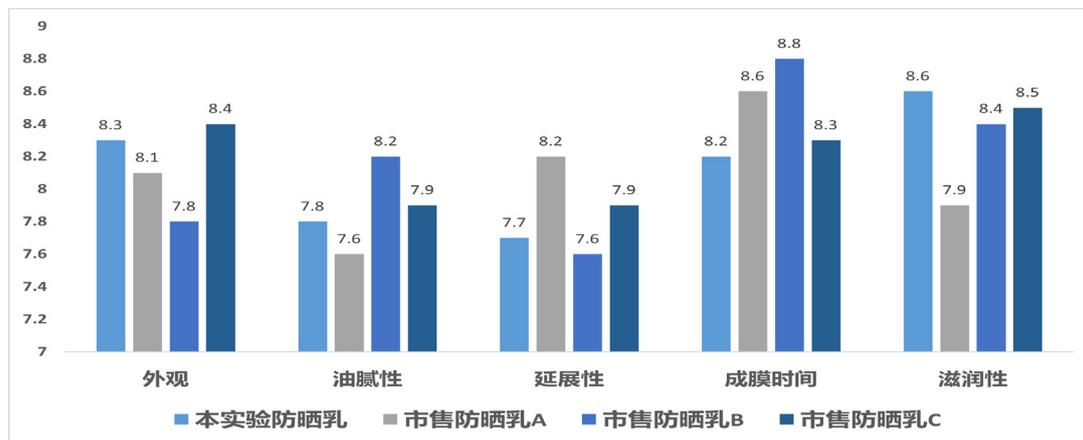


图 12 防晒乳感官评价得分柱状图

3 讨论

本项目防晒霜采用两大主要防晒成分构建绿色天然、不添加香精防腐剂的物化结合防晒剂。以黄柏防晒脂质体作为化学防晒剂，以纳米粒子 AL-PDA/TiO₂ 作为物理防晒剂。市面上的绝大部分防晒剂采用甲氧基肉桂酸乙基己酯、苯氧酮作为主要的化学防晒剂，长期使用会阻碍神经元、产生过敏性皮炎等危害，其中苯氧酮物质还对海洋生态造成严重破坏。基于市面上化学防晒剂所存在的普遍缺点，我们采用天然植物黄柏中的防晒成分制备脂质体包裹的防晒剂，脂质体技术能提高黄柏防晒成分的生物相容性，还能够避免黄柏中抗氧化成分的过度氧化，延长防晒霜的使用时间，带来更好的经济效益。同时，我们类比其他文献利用简单易行的制作方法对 TiO₂ 粒子进行表面修饰^[13]，在 TiO₂ 表面修饰具有一定防晒力的木质素，木质素能猝灭 TiO₂ 经过光照后产生的·OH，减少对皮肤造成的刺激，而未被木质素猝灭的·OH 会被黄柏所猝灭，起到双通路猝灭·OH 的作用为 TiO₂ 在防晒剂中的安全应用提供新思路。制备出的防晒乳经过多项测试均达到令人满意的效果，且制备原材料简单，价格低昂，防晒效果佳，有望成为市面上新体系防晒乳。

参考文献

- [1] 吴月,油茶籽防晒护肤品的制备与研究,合肥工业大学,2021.
- [2] 黎赛瑶,二氧化钛复合纳米粒子的制备及其在防晒霜中的应用,江南大学,2021.
- [3] Rusdipoetra RA, Suwito H, Puspaningsih NNT, Haq KU,

Theoretical insight of reactive oxygen species scavenging mechanism in lignin waste depolymerization products, RSC advances,2024,14(9):6310-6323.

- [4] Li X, Liu Y, Ren X, Transparent and ultra-tough PVA/alkaline lignin films with UV shielding and antibacterial functions, International journal of biological macromolecules, 2022,216:86-94.
- [5] 陈阳峰,钟晓红,黄柏的药理作用及其活性成分提取,作物研究,2015,29(5):564-568.
- [6] 王玉林,何锦凤,王维民,董银卯,某些天然植物成分防晒机理及应用,2013,43(1):73-77.
- [7] 田浩,黄柏和黄茶化学成分研究,兰州理工大学,2020.
- [8] 乔路苹,刘偲,康良,孟长来,黄柏主要成分及其鉴定技术研究进展,四川林业科技,2022,43(5):126-131.
- [9] 高子怡,展俊岭,皇甫阳鑫,赵二劳,黄柏中防晒成分的提取条件研究,山东化工,2017,46(20):8-9.
- [10] 李玉珊,基于脂质体技术的密蒙花、降香混合提取物防晒乳制备工艺研究及功效评价,黑龙江省中医药科学院,2022.
- [11] 杜小豪,徐卫,杜雪洁,防晒化妆品 UVA 区效果评价方法的研究,日用化学工业,2002,32(1):68-71.
- [12] 潘颖珍,惹人防晒乳防晒功效的实验研究,湖南中医药大学,2010.
- [13] Wang J, Li W, Wang H, Ogunbiyi AT, Dou X, Ma Q, Effects of the novel catalyst Ni-S2O8²⁻-K2O/TiO₂ on efficient lignin depolymerization, RSC advances,2020,10(14):8558-8567.

版权声明: ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS