

4种高亚油酸型油脂的光防护效应

张婉萍^{1,2}, 常清宁^{1,2}, 张倩洁^{1,2}, 张冬梅^{1,2}, 王亚平³, 蒋汶^{1,2}

(1. 上海应用技术大学 香料香精技术与工程学院, 上海 201418; 2. 香料香精及化妆品教育部工程研究中心, 上海 201418; 3. 上海麦坤特医药科技有限公司, 上海 201415)

摘要:为了解决当前紫外线吸收剂与活性成分复配应用于体系时,存在刺激性、溶解性、光稳定性方面的问题,通过鸡胚绒毛尿囊膜实验、防晒增效性实验、自由基清除实验研究4种高亚油酸型油脂米糠油、红花籽油、小麦胚芽油和芝麻油的安全性、紫外吸收性、防晒增效性、抗氧化性。结果表明:米糠油、红花籽油、小麦胚芽油和芝麻油安全性高,可应用于光防护类特殊用途化妆品;4种油脂与长波紫外线吸收剂二乙基氨基羟基苯甲酸酯(APLUS)、中波紫外线吸收剂甲氧基肉桂酸乙基己酯(OMC)及广谱紫外线吸收剂奥克立林相溶性佳,25℃放置28d后未出现溶解性问题;芝麻油与APLUS复配时,长波紫外线吸收增幅比例最高,为17.81%;与OMC复配时,米糠油作为溶剂对于中波紫外线吸收增幅比例最高,可达28.83%;奥克立林复配红花籽油时,全波段紫外线吸收增幅比例最大,达到45.77%;4种高亚油酸型油脂都能有效减缓OMC光降解的速率,其中芝麻油与OMC的复配体系在光照9h后辐照损失率最小,为2.88%;4种高亚油酸型油脂都具有一定的DPPH自由基及羟自由基清除能力,其中米糠油DPPH自由基清除率最高,EC50值为0.03649g/mL,小麦胚芽油羟自由基清除率最高,EC50值为0.05336g/mL。米糠油、红花籽油、小麦胚芽油和芝麻油不仅可作为化妆品中一种基质原料,同时由于其安全性、防晒增效性和抗氧化性,可应用于产品中以进一步提高产品的光防护性能。

关键词:高亚油酸型油脂;光防护;安全性;防晒增效性;抗氧化性

中图分类号:TS225.1;TQ658.2+4 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2023)02-0138-09

Photoprotection effect of four high linoleic acid oils

ZHANG Wanping^{1,2}, CHANG Qingning^{1,2}, ZHANG Qianjie^{1,2}, ZHANG Dongmei^{1,2},
WANG Yaping³, JIANG Wen^{1,2}

(1. School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;
2. Engineering Research Center of Perfume & Aroma and Cosmetics, Ministry of Education, Shanghai
201418, China; 3. Shanghai Maikunte Medical Technology Company, Shanghai 201415, China)

Abstract: In order to solve the current problems of irritation, solubility and light stability when the ultraviolet (UV) absorber and active ingredients were compounded in the system, the safety, UV absorption, sunscreen synergism and antioxidation properties of four high linoleic acid oils (rice bran oil, safflower seed oil, wheat germ oil and sesame oil) were investigated through chicken embryo chorioallantoic membrane test, sunscreen potentiation and free radical scavenging test. The results showed that rice bran oil, safflower seed oil, wheat germ oil and sesame oil were highly safe and could be used in photoprotection special purpose cosmetics. The four oils had good solubility with long wave UV absorber diethylaminohydroxybenzoyl

hexylbenzoate (APLUS), medium wave UV absorber methoxyethyl hexyl cinnamate (OMC) and broad-spectrum UV absorber aucylin, and there was no stability problem after being stored at 25℃ for 28 d. When sesame oil was mixed with APLUS, the increase rate of long wave UV

收稿日期:2021-10-28;修回日期:2022-08-21

基金项目:上海市科委地方能力建设项目(19090503600)

作者简介:张婉萍(1970),女,教授,硕士生导师,研究方向为轻化工程(E-mail)zhwanp@126.com。

通信作者:蒋汶,讲师(E-mail)jw@sit.edu.cn。

absorption was the highest, which could increased by 17.81%. When compounded with OMC, rice bran oil as solvent had the highest increase rate of medium wave UV absorption, which was 28.83%. When aucylin was compounded with safflower seed oil, the increase rate of absorption of full band UV radiation reached the maximum, which was 45.77%. The four high linoleic acid oils could effectively slow down the rate of OMC photodegradation, and the compound system of sesame oil and OMC had the lowest irradiation loss rate of 2.88% after 9 h of light irradiation. The four high linoleic acid oils had certain DPPH and hydroxyl radical scavenging ability, among which rice bran oil had the highest DPPH radical scavenging rate with EC50 value of 0.036 49 g/mL, and wheat germ oil had the highest hydroxyl radical scavenging rate with EC50 value of 0.053 36 g/mL. Therefore, rice bran oil, safflower seed oil, wheat germ oil and sesame oil not only can be used as a base material in cosmetics, but also can be used in products to further improve their photoprotection properties due to their safety, sunscreen potentiation and antioxidant properties.

Key words: high linoleic acid oil; photoprotection; safety; sunscreen potentiation; antioxidant property

太阳光是皮肤产生光损伤最主要的光源,主要由紫外线、可见光以及红外线组成,其中紫外辐射是皮肤产生光损伤的主要原因^[1]。紫外辐射能同时产生含氧自由基、含氮自由基^[2],从而产生活性氧代谢物激活转录因子,介导炎症反应的发生与加强,降低皮肤成纤维细胞的活性及增殖能力,继而在皮肤表层出现如日晒红斑、光老化、日晒黑化、光敏感等皮肤光损伤症状^[3]。根据皮肤光损伤产生机制,通过减少紫外辐射量、抑制自由基链式反应等途径可以有效抑制紫外线照射后皮肤出现光损伤的症状。光防护效应针对的就是紫外线照射皮肤后,某些物质使皮肤发生的紫外线效应减弱的现象。

米糠油、红花籽油、小麦胚芽油、芝麻油作为高亚油酸型油脂,具有高含量的不饱和脂肪酸以及黄酮、多酚、甾醇、维生素等活性成分^[4-9]。高含量的不饱和脂肪酸有助于光损伤后皮肤屏障修复,可作为皮肤促渗剂促进活性成分的渗透,而黄酮、多酚除具备防护紫外辐射的功效外,还具备强抗氧化性,能与甾醇、维生素类化合物共同阻断自由基链式反应,抑制光损伤后炎症反应的发生^[10-11]。

在光防护产品中,通常会采用紫外线吸收剂与活性成分复配使用,紫外线吸收剂可通过吸收紫外线的方式减少紫外辐射量,而活性成分的抗氧化作用可以有效抑制皮肤发生炎症反应,但紫外线吸收剂与活性成分复配应用于体系时,存在刺激性、溶解性、光稳定性方面的问题。因此,本文选择具有活性成分的高亚油酸型油脂米糠油、红花籽油、小麦胚芽油、芝麻油作为溶剂,通过研究这4种油脂的安全性、抗氧化性以及复配紫外线吸收剂后的协同增效

性,继而探究高亚油酸型油脂在光防护领域的应用价值,为后续的研究与应用提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

正己烷(纯度 $\geq 97.0\%$),上海阿达玛斯试剂有限公司;无水乙醇(纯度 $\geq 99.7\%$)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH),国药集团化学试剂有限公司;鸡胚(巴卡考克和22系),浙江立华农业科技有限公司;二乙基氨基羟基苯甲酰苯甲酸己酯(APLUS)、甲氧基肉桂酸乙基己酯(OMC)、奥克立林、辛酸癸酸甘油三酯(GTCC),巴斯夫中国有限公司;米糠油、芝麻油、红花籽油、小麦胚芽油,上海市百好博有限公司。

UV-1800紫外分光光度计,TECAN-M200PRO型多功能酶标仪,KQ-300E型超声波清洗器,AL204精密电子天平,BHS-2数显恒温水浴锅,CLIMACELL恒温恒湿箱,奥林巴斯SZX7显微镜。

1.2 实验方法

1.2.1 安全性实验

参照SN/T 2329—2009中反应时间法进行鸡胚绒毛尿囊膜(CAM)实验。

1.2.2 防晒增效性测定

1.2.2.1 溶解性测定

以无水乙醇作为阳性对照,将紫外线吸收剂APLUS、OMC、奥克立林分别以2%、4%、6%、8%、10%(质量分数)的比例分别加入4种高亚油酸型油脂及无水乙醇中,超声0.5 h后,立即观察紫外吸收剂的溶解状态,并将其置于25℃恒温箱中,分别在放置1、3、7、14、28 d时观察紫外吸收剂的溶解状态。

1.2.2.2 紫外吸收增效性测定

参照 GB/T 22500—2008 进行测定。取 0.1 g 植物油脂置于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,轻轻振荡 1 min 使其充分溶解混匀,取适量样品于波长 280~420 nm 范围内扫描,判断 4 种高亚油酸型油脂初始紫外吸收性。

以无水乙醇作为空白对照,精密称取 0.05 g 紫外线吸收剂置于 10 mL 容量瓶内,采用高亚油酸型油脂定容,轻轻振荡 1 min 使其充分溶解混匀,备用。准确吸取 0.04 mL 紫外线吸收剂-高亚油酸型油脂溶液、高亚油酸型油脂、紫外线吸收剂-乙醇溶液置于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,轻轻振荡 1 min 使其充分溶解混匀,取适量样品在波长 280~420 nm 范围内进行扫描。使用 Origin 8 对紫外吸收曲线峰面积积分计算,得到紫外线吸收剂-乙醇溶液与紫外线吸收剂-高亚油酸型油脂溶液在 280~420 nm 的紫外吸收曲线对应面积,分别记为 S_1 和 S_2 ,根据公式(1)计算增幅比例(Y_1),通过增幅比例判断高亚油酸型油脂对紫外线吸收剂的增效能力。

$$Y_1 = (S_2/S_1 - 1) \times 100\% \quad (1)$$

1.2.2.3 光稳定性增效性测定

精密称取 0.05 g OMC 置于 10 mL 容量瓶内,分别用空白对照无水乙醇、高亚油酸型油脂定容,轻轻振荡 1 min 使其充分溶解混匀,放入同等规格蒸发皿中。

将配制的 OMC-乙醇溶液、OMC-高亚油酸型油脂溶液以及高亚油酸型油脂放入恒温恒湿培养箱,在 35℃、相对湿度 40%、光照 60% (5 mW/cm²) 的条件下照射 9 h 后,准确吸取 0.04 mL OMC-高

亚油酸型油脂溶液、高亚油酸型油脂、OMC-乙醇溶液置于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,轻轻振荡 1 min 使其充分溶解混匀,取适量样品,在波长 280~420 nm 范围内进行扫描。使用 Origin 8 对紫外吸收曲线峰面积积分计算得到光照前及光照 9 h 后样品溶液在 280~420 nm 的紫外吸收曲线对应面积,分别记为 S_3 和 S_4 ,根据公式(2)计算紫外辐照保留率(Y_2),通过紫外辐照保留率判断高亚油酸型油脂对紫外线吸收剂的增效能力。

$$Y_2 = S_4/S_3 \times 100\% \quad (2)$$

1.2.3 抗氧化性测定

1.2.3.1 DPPH 自由基清除实验

取适量 DPPH 试剂置于 100 mL 棕色容量瓶内,采用无水乙醇定容,锡箔纸遮盖避光超声 20 min 使其充分溶解,确保 DPPH-无水乙醇溶液吸光度在 1.2~1.3 之间,保存于 4℃ 冰箱中备用。同时分别精密称量等量待测油脂,置于 10 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯-乙醇(体积比 1:2)溶液定容,得到质量浓度分别为 0.000 5、0.005、0.01、0.02、0.04、0.08、0.16 g/mL 的高亚油酸型油脂溶液。超声 30 min 混合均匀,根据表 1 分别加入反应液,摇匀后在暗处放置 30 min,以乙酸乙酯-乙醇溶液作为空白对照, V_E 醋酸酯-乙酸乙酯-乙醇溶液作为阳性对照,于 517 nm 处测定各溶液吸光度,根据公式(3)计算 DPPH 自由基清除率(R_1)。根据实验结果,计算得出 4 种高亚油酸型油脂对清除 DPPH 自由基半数效应浓度(EC50)值^[12]。

$$R_1 = \left(1 - \frac{A_i - A_j}{A_0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

表 1 DPPH 自由基清除能力测试样品

吸光度	试剂及样液添加量
A_0	150 μ L DPPH 溶液 + 50 μ L 乙酸乙酯-乙醇溶液
A_i	150 μ L DPPH 溶液 + 50 μ L 高亚油酸型油脂-乙酸乙酯-乙醇溶液
A_j	150 μ L 乙酸乙酯-乙醇溶液 + 50 μ L 高亚油酸型油脂-乙酸乙酯-乙醇溶液

1.2.3.2 羟自由基清除实验

根据芬顿反应,采用乙酸乙酯-乙醇(体积比 1:2)溶液分别配制质量浓度为 0.000 5、0.005、0.01、0.02、0.04、0.08、0.16 g/mL 的高亚油酸型油脂-乙酸乙酯-乙醇溶液和 V_E 醋酸酯-乙酸乙酯-乙醇溶液。根据表 2,取不同质量浓度 50 μ L 高亚油酸型油脂-乙酸乙酯-乙醇溶液分别与 50 μ L 水杨酸钠(5.6 mmol/L)、50 μ L 的 FeSO₄(9 mmol/L)及 50 μ L 的 H₂O₂(0.05 g/mL)

混合均匀,37℃ 下反应 30 min。立即用酶标仪测试 520 nm 处的吸光度。以乙酸乙酯-乙醇溶液作为空白对照组, V_E 醋酸酯-乙酸乙酯-乙醇溶液作为阳性对照组,根据公式(4)计算羟自由基清除率(R_2)。根据实验结果,计算得出 4 种高亚油酸型油脂对清除羟自由基半数效应浓度(EC50)值^[13]。

$$R_2 = \left(1 - \frac{A - A_1}{A_0}\right) \times 100\% \quad (4)$$

表2 羟自由基清除能力测试样品

吸光度	试剂及样液添加量
A_0	50 μL 水杨酸钠 + 50 μL FeSO_4 + 50 μL H_2O_2 + 50 μL 乙酸乙酯 - 乙醇溶液
A	50 μL 水杨酸钠 + 50 μL FeSO_4 + 50 μL H_2O_2 + 50 μL 高亚油酸型油脂 - 乙酸乙酯 - 乙醇溶液
A_1	50 μL 水杨酸钠 + 50 μL FeSO_4 + 50 μL 乙酸乙酯 - 乙醇溶液 + 50 μL 高亚油酸型油脂 - 乙酸乙酯 - 乙醇溶液

2 结果与分析

2.1 安全性

人体皮肤直接受到紫外线照射后,会诱发各类皮肤光损伤症状,提高致敏性及刺激性物质的渗透概率,进而导致变应性接触性皮炎发生的阈值降低,提高皮肤发生致敏的概率^[14]。因此,对于光防护类特殊用途化妆品,原料的安全性是必备性质。天然、安全和无刺激是探究高亚油酸型油脂防晒协同增效性与抗氧化性的重要前提。

陈刚等^[15]研究表明,桉叶油(挥发性油)中含有大量的桉叶油素,桉叶油素能对皮肤产生刺激性,可作为高亚油酸型油脂的基准物质对照,检查鸡胚绒毛尿囊膜(CAM)对高亚油酸型油脂的反应性。以生理盐水(0.9 g/mL)作为阴性对照,0.1 mol/L NaOH 作为阳性对照,桉叶油作为基准物质对照,观察对照组及4种高亚油酸型油脂接触CAM 5 min 和未接触CAM时CAM的反应情况,结果如图1所示。

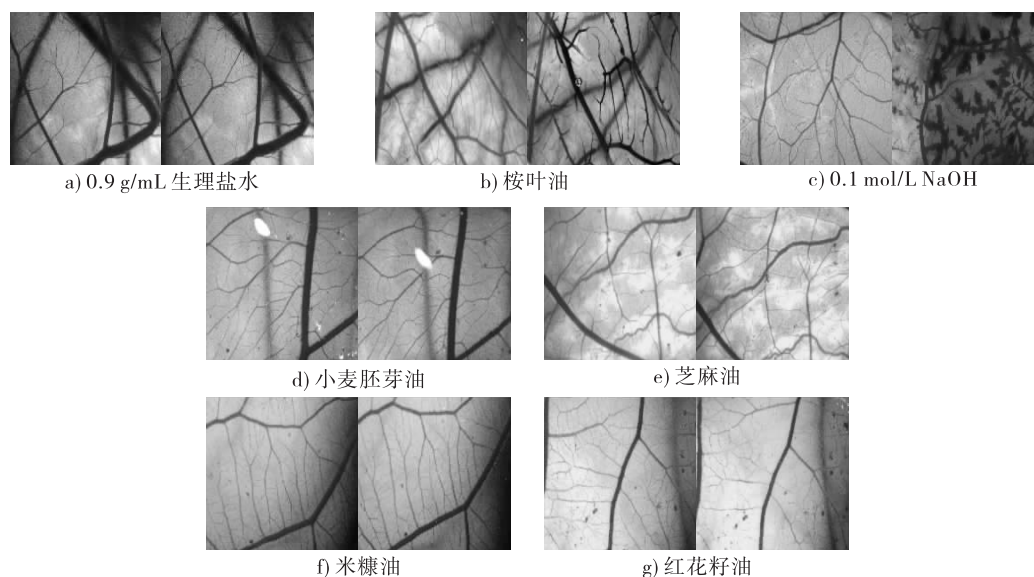


图1 对照组及高亚油酸型油脂未接触CAM(左)及接触CAM 5 min(右)显微镜对照图

由图1可知,生理盐水(0.9 g/mL)对CAM无刺激性,说明实验操作不会影响高亚油酸型油脂刺激性的评定,而与0.1 mol/L NaOH及桉叶油接触5 min后CAM明显出现出血、溶血与凝血症状,说

明CAM对于强刺激性物质及挥发性油具备反应性。对4种高亚油酸型油脂的刺激性进行评分,结果如表3所示。

表3 4种高亚油酸型油脂刺激性评分

样品	实验次数	平均发生出血时间/s	平均发生血管溶解时间/s	平均出现凝血时间/s	刺激评分平均值	刺激性分类
小麦胚芽油	1	301	301	301	0	无刺激性
	2	301	301	301		
	3	301	301	301		
芝麻油	1	301	301	301	0	无刺激性
	2	301	301	301		
	3	301	301	301		
红花籽油	1	301	301	301	0.17	无刺激性
	2	270	301	301		
	3	301	301	301		
米糠油	1	301	301	301	0	无刺激性
	2	301	301	301		
	3	301	301	301		

由表 3 可知,通过计算红花籽油、小麦胚芽油、芝麻油、米糠油接触 CAM 5 min 内出现毒性效应的平均时间,得到米糠油、小麦胚芽油和芝麻油的刺激评分为 0,而红花籽油的刺激评分稍高,为 0.17。根据标准规定,4 种高亚油酸型油脂刺激评分均小于 1,属于无刺激性。结合图 1 4 种高亚油酸型油脂未接触 CAM 前及接触 CAM 5 min 后显微镜图可知,米糠油、红花籽油、小麦胚芽油和芝麻油安全性高,不具备加重光损伤后皮肤炎症反应的刺激物质,可用于光防护类特殊用途化妆品的制备。

2.2 防晒增效性

在保证高亚油酸型油脂安全性的条件下,高亚油酸型油脂的防晒增效性是光防护应用中极其重要的一部分。防晒增效性主要包括溶解性、紫外吸收增效性、光稳定性增效性 3 种性能。

表 4 不同加入量紫外线吸收剂在 5 种溶剂中的溶解状态

溶剂	紫外线吸收剂	紫外线吸收剂不同加入量溶解状态				
		2%	4%	6%	8%	10%
无水乙醇	APLUS	+	+	+	+	+
	OMC	+	+	+	+	+
	奥克立林	+	+	+	+	+
小麦胚芽油	APLUS	+	+	+	+	+
	OMC	+	+	+	+	+
	奥克立林	+	+	+	+	+
红花籽油	APLUS	+	+	+	+	+
	OMC	+	+	+	+	+
	奥克立林	+	+	+	+	+
芝麻油	APLUS	+	+	+	+	+
	OMC	+	+	+	+	+
	奥克立林	+	+	+	+	+
米糠油	APLUS	+	+	+	+	+
	OMC	+	+	+	+	+
	奥克立林	+	+	+	+	+

注: + 为紫外线吸收剂与溶剂完全相溶

由表 4 可知,以无水乙醇作为阳性对照,当紫外线吸收剂加入量为 2% ~ 10% 时,小麦胚芽油、红花籽油、芝麻油、米糠油与 APLUS、OMC、奥克立林均完全相溶,且 25 °C 恒温放置 1、3、7、14、28 d,均未出现紫外线吸收剂析出现象。

2.2.2 紫外吸收增效性

以正己烷作为空白对照,将质量浓度为 0.01 g/mL 的 4 种高亚油酸型油脂正己烷溶液在 280 ~ 420 nm 范围内进行扫描,结果见图 2。

由图 2 可知,米糠油、红花籽油、小麦胚芽油和芝麻油在紫外线辐射区域均有不同程度的吸收,且主要以吸收 UVB 射线为主。米糠油、红花籽油、小麦胚芽油、芝麻油含有多羟基酚类植物成

2.2.1 溶解性

溶解性是指紫外线吸收剂与高亚油酸型油脂的相溶性情况,是探究防晒增效性的重要前提。相溶性差时,紫外线吸收剂易析出,可进一步刺激光损伤后的皮肤,造成更严重的皮肤炎症反应,同时会造成紫外线吸收剂分子在溶剂体系内分布不均情况,导致损失部分紫外吸收性能。

根据《已使用化妆品原料目录(2021 年版)》及《化妆品安全技术规范要求使用细则》,APLUS、OMC、奥克立林的最大加入量为 10%。通过设置 3 种紫外线吸收剂分别以 2%、4%、6%、8%、10% (质量分数) 的梯度加入,考察高亚油酸型油脂对于 3 种紫外线吸收剂 APLUS、OMC、奥克立林的溶解性。不同加入量紫外线吸收剂在 5 种溶剂中的溶解状态如表 4 所示。

分^[6],而多羟基酚类植物成分的化学结构中存在共轭键,能够吸收包括紫外线在内的不同波长的电磁波。

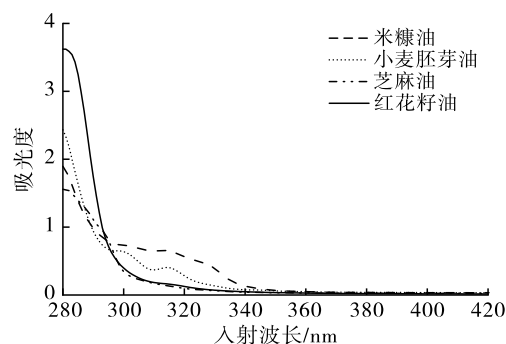


图 2 米糠油、红花籽油、小麦胚芽油和芝麻油正己烷溶液 280 ~ 420 nm 紫外吸收曲线

以无水乙醇作为阴性对照,考察 4 种高亚油酸型油脂对于长波紫外线吸收剂 APLUS 在长波紫外线 UVA 波段(320 ~ 420 nm)紫外吸收性、中波紫外线吸收剂 OMC 在中波紫外线 UVB 波段(280 ~ 320

nm)紫外吸收性及广谱紫外线吸收剂奥克林在全波段(280 ~ 420 nm)紫外吸收性的影响,结果分别见图 3 ~ 图 5。

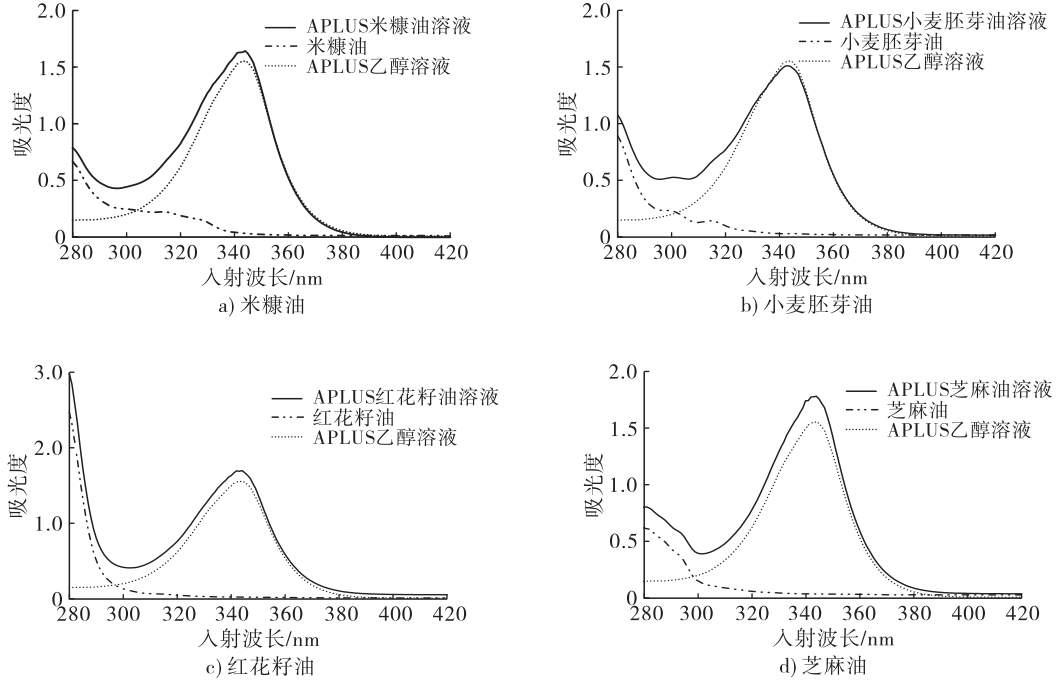


图 3 APLUS - 高亚油酸型油脂 - 正己烷溶液、APLUS - 乙醇 - 正己烷溶液及高亚油酸型油脂 - 正己烷溶液 280 ~ 420 nm 紫外吸收曲线

由图 3 可知,与阴性对照 APLUS 乙醇溶液相比,由于米糠油、小麦胚芽油、红花籽油、芝麻油的加入,紫外线吸收剂 APLUS 在 UVA 波段的紫外吸收

性有一定程度的提高,分别提高了 6.38%、2.35%、15.06%、17.81%。

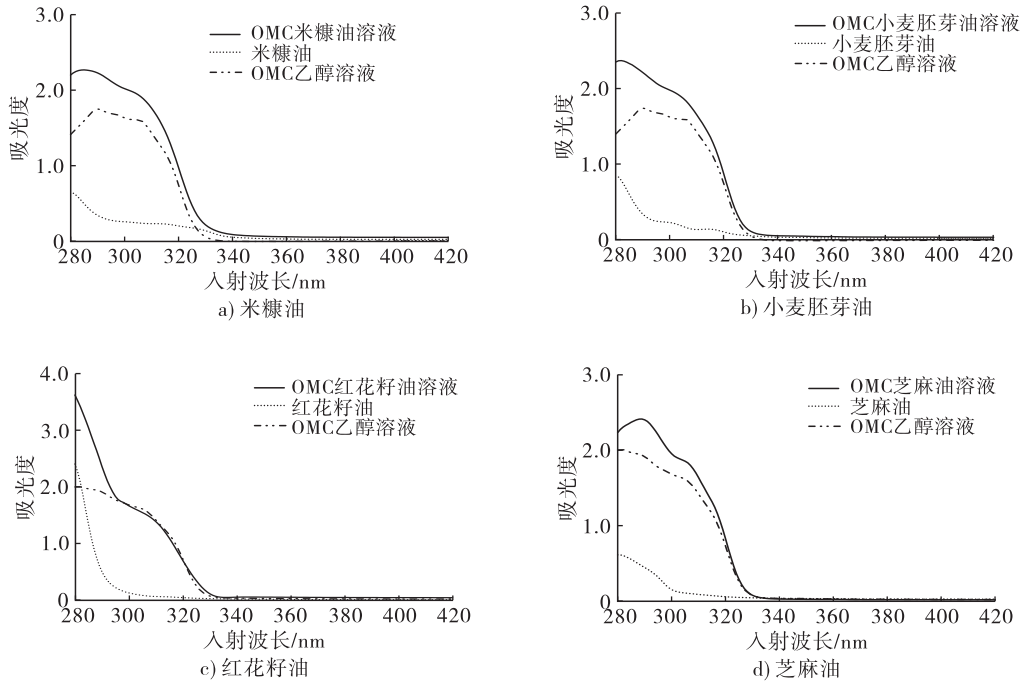


图 4 OMC - 高亚油酸型油脂 - 正己烷溶液、OMC - 乙醇 - 正己烷溶液及高亚油酸型油脂 - 正己烷溶液 280 ~ 420 nm 紫外吸收曲线

由图 4 可知,对比阴性对照 OMC 乙醇溶液, OMC 复配 4 种高亚油酸型油脂后在 UVB 波段具有更高的紫外吸收性,其中米糠油、小麦胚芽油、红花籽油的吸收峰向短波方向移动,发生蓝移现象。

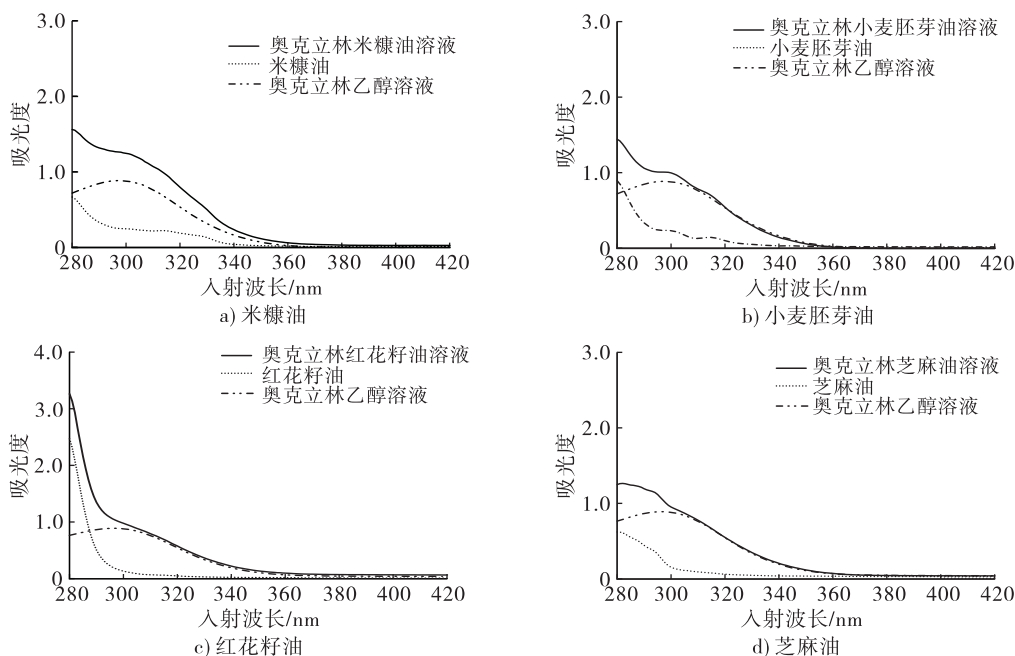


图 5 奥克利林-高亚油酸型油脂-正己烷溶液、奥克利林-乙醇-正己烷溶液及高亚油酸型油脂-正己烷溶液 280~420 nm 紫外吸收曲线

由图 5 可知,与阴性对照奥克利林乙醇溶液相比,奥克利林复配 4 种高亚油酸型油脂后在 280~420 nm 波段具有更高的紫外吸收性。奥克利林复配红花籽油时,全波段紫外吸收性增幅比例最大,为 45.77%,而奥克利林复配米糠油、小麦胚芽油、芝麻油时的增幅比例分别为 38.88%、14.85%、27.76%。

不同溶剂复配紫外线吸收剂时,最大吸收峰向短波方向移动的原因可能与紫外线吸收剂和高亚油酸型油脂的极性有关。当紫外线吸收剂极性与高亚油酸型油脂的极性更相近时,高亚油酸型油脂对紫外线吸收剂会有更好的稳定性,从而降低了紫外线吸收剂分子基态的能级,引起紫外线吸收剂紫外吸收曲线发生蓝移,即紫外区域内最大吸收峰向短波方向移动^[16]。

不同植物油复配相应紫外线吸收剂增幅比例不同,可能是因为 4 种高亚油酸型油脂本身的紫外吸收性集中在中波紫外线波段,使高亚油酸型油脂对 UVB 紫外线吸收剂 OMC 及广谱紫外线吸收剂奥克利林的紫外吸收性增幅更显著,并且由于高亚油酸型油脂与紫外线吸收剂极性相近,当最大吸收峰蓝移时,紫外吸收曲线对应峰面积增大,导致紫外吸收性的提升^[16],因此米糠油、小麦胚芽油、红花籽油、

米糠油、小麦胚芽油、红花籽油、芝麻油对 OMC 紫外吸收性的增幅比例分别为 28.83%、27.18%、26.98%、27.97%。

芝麻油作为紫外线吸收剂的溶剂,在一定程度上能提高光防护能力。

2.2.3 光稳定性增效性

除紫外吸收性以外,紫外线吸收剂的光稳定性同样是决定光防护产品安全及光防护功效极其重要的部分。为了探究高亚油酸型油脂对紫外线吸收剂光稳定性的影响,在 APLUS、OMC、奥克利林 3 种紫外线吸收剂中,选择光稳定性较差的 OMC 作为实验对象。研究表明,当 OMC 在乙醇-水混合溶液中时,光照后 OMC 易发生从烯醇到酮式结构的异构化反应,丧失光保护作用,同时,OMC 在吸收光子的能量后会形成旋转异构体,或发生分子的断裂,最终形成光降解^[17],说明 OMC 的光稳定性与溶剂的极性有一定的关联性。

为探究高亚油酸型油脂对 OMC 光稳定性的影响,首先探究紫外辐射对于高亚油酸型油脂本身的光稳定性的影响。4 种高亚油酸型油脂光照 9 h 后紫外辐照保留率如图 6 所示。由图 6 可知,米糠油、小麦胚芽油、红花籽油、芝麻油光照 9 h 后紫外辐照保留率分别为 94.25%、95.32%、94.39%、93.85%,说明 4 种高亚油酸型油脂本身具备较优的光稳定性。

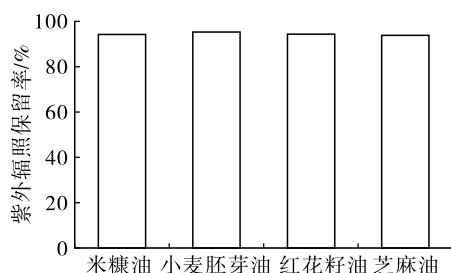


图6 4种高亚油酸型油脂光照9 h后紫外辐照保留率

由于化妆品中常用的合成油脂辛酸癸酸甘油三酯(GTCC)与高亚油酸型油脂极性相近,为了探究溶剂极性以及高亚油酸型油脂对OMC光稳定性的影响,将无水乙醇及GTCC分别作为阴性对照,考察不同种类OMC溶液光照9 h后紫外辐照保留率,结果如图7所示。

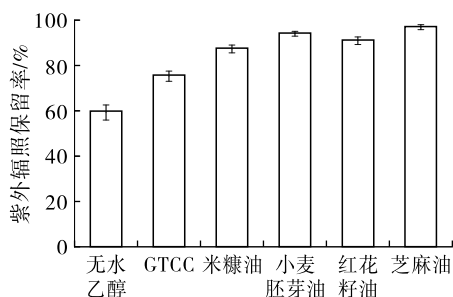


图7 不同种类OMC溶液光照9 h后紫外辐照保留率

由图7可知,光照前后OMC在无水乙醇和GTCC中的紫外辐照保留率分别为59.81%和75.71%(平均辐照损失率分别为41.19%和24.29%)。与无水乙醇相比,GTCC与OMC极性更为相近,进而能有效减缓OMC光降解速率。赵小敏等^[16]同样发现紫外线吸收剂溶剂的极性与紫外线吸收剂的光稳定性有着密切关系,极性溶剂对极性较大的紫外线吸收剂有光稳定性增效作用。

由图7还可知,米糠油、小麦胚芽油、红花籽油、芝麻油作为溶剂时,与光照前相比,光照9 h后OMC溶液紫外辐照保留率分别为87.60%、94.25%、91.19%、97.12%(平均辐照损失率分别为12.40%、5.75%、8.81%、2.88%)。OMC在4种高亚油酸型油脂中的辐照损失率要远远小于在GTCC和无水乙醇中的,原因可能在于高亚油酸型油脂含有如黄酮等的功效性结构可以阻止分子的共轭体系被破坏,进而抑制OMC光降解速率^[18]。由此说明,当油脂与紫外线吸收剂极性相近时,对比合成油脂GTCC,将高亚油酸型油脂应用于光防护产品中在一定程度上更能保证紫外线吸收剂的光稳定性及产品的安全性,起到更好的光防护作用。

2.3 抗氧化性

2.3.1 DPPH 自由基清除能力

自然界中会对人体造成损害的自由基主要分为两类,一类为含氮自由基,另一类为含氧自由基。过量的含氮自由基会诱导或加重组织细胞发生损伤,加重炎症等光损伤反应。在针对含氮自由基抗氧化性方法中,DPPH自由基清除法最具有代表性。

不同质量浓度的4种高亚油酸型油脂及 V_E 醋酸酯的DPPH自由基清除率见图8。

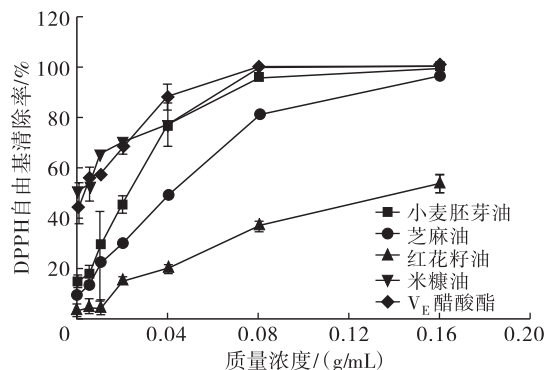


图8 不同质量浓度的4种高亚油酸型油脂及 V_E 醋酸酯的DPPH自由基清除率

根据图8实验结果,通过Origin 8计算得到 V_E 醋酸酯清除DPPH自由基的 EC_{50} 值为0.024 59 g/mL,小麦胚芽油、米糠油、红花籽油和芝麻油清除DPPH自由基的 EC_{50} 值分别为0.038 14、0.036 49、0.120 70、0.052 02 g/mL。DPPH自由基清除能力从大到小排序为 V_E 醋酸酯>米糠油>小麦胚芽油>芝麻油>红花籽油。

2.3.2 羟自由基清除能力

羟自由基作为最具有细胞毒性的含氧类自由基,能对皮肤及DNA造成不可逆转的伤害^[19],加重皮肤光损伤症状。不同质量浓度的4种高亚油酸型油脂及 V_E 醋酸酯的羟自由基清除率见图9。

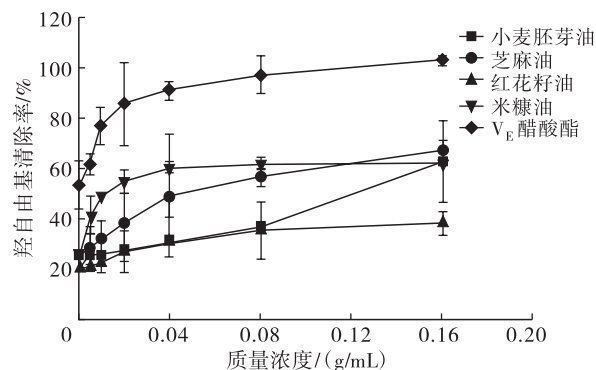


图9 不同质量浓度的4种高亚油酸型油脂及 V_E 醋酸酯的羟自由基清除率

由图9可知,4种高亚油酸型油脂对羟自由基均

具有不同程度的清除能力。通过 Origin 8 计算得到, 阳性对照 V_E 醋酸酯清除羟自由基的 EC_{50} 值为 0.014 59 g/mL, 小麦胚芽油、米糠油、红花籽油和芝麻油清除羟自由基的 EC_{50} 值分别为 0.053 36、0.053 64、0.085 41、0.066 30 g/mL。羟自由基清除能力排序为 V_E 醋酸酯 > 小麦胚芽油 > 米糠油 > 芝麻油 > 红花籽油。

综合两种自由基清除能力实验结果可知, 米糠油的抗氧化性最优, 其次为小麦胚芽油及芝麻油, 红花籽油的抗氧化性最差。高亚油酸型油脂的抗氧化性主要与不饱和脂肪酸含量及黄酮类、酚类、维生素、甾醇等生物活性物质有关, 通过直接清除活性氧、缓解氮氧化物造成的氧化压力等路径, 抑制自由基链式反应的发生与进行^[20], 使高亚油酸型油脂能对皮肤起到增强皮肤屏障、抗炎、抗氧化的作用, 从而抑制皮肤发生光损伤。

3 结 论

本文以 4 种高亚油酸型油脂小麦胚芽油、米糠油、芝麻油、红花籽油为研究对象, 从安全性、防晒增效性、抗氧化性 3 个维度探究这 4 种高亚油酸型油脂的光防护效应, 结果表明:

(1) 米糠油、红花籽油、小麦胚芽油和芝麻油安全性高, 不会对光受损皮肤造成刺激性, 可作为特殊光防护产品原料应用于防晒产品, 具有潜在的光防护应用价值。

(2) 紫外线吸收剂 APLUS、OMC 及奥克林林在 4 种高亚油酸型油脂中溶解性佳, 能够在有效避免紫外线吸收剂析出造成的部分紫外吸收性能损失以及对光受损皮肤刺激的同时, 提升紫外线吸收性, 并且降低紫外线吸收剂光降解的速率, 提高其有效光防护效应时长。

(3) 4 种高亚油酸型油脂都具有一定的 DPPH 及羟自由基清除能力, 可以阻止自由基链式反应的发生, 抑制紫外线照射皮肤后发生光损伤症状, 其中米糠油 DPPH 自由基清除率最高, EC_{50} 值为 0.036 49 g/mL, 小麦胚芽油羟自由基清除率最高, EC_{50} 值为 0.053 36 g/mL。

综上所述, 米糠油、红花籽油、小麦胚芽油和芝麻油不仅可作为化妆品中一种基质原料, 同时由于其安全性、防晒增效性和抗氧化性, 可应用于产品中以进一步提高产品的光防护性能。

参考文献:

[1] 刘玮. 皮肤科学与化妆品功效评价 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

- [2] NUNES A R, VIEIRA Í G P, QUEIROZ D B, et al. Use of flavonoids and cinnamates, the main photoprotectors with natural origin [J]. *Adv Pharmacol Sci*, 2018(4): 1-9.
- [3] FITSIOU E, PULIDO T, CAMPISI J, et al. Cellular senescence and the senescence - associated secretory phenotype as drivers of skin photoaging [J]. *J Invest Dermatol*, 2021, 141(4): 1119-1126.
- [4] 季怀锐, 刘玉兰, 汪学德, 等. 芝麻油磷脂组分及脂肪酸组成分析 [J]. *农业机械*, 2012(10): 34-37.
- [5] 刘振俊. 冷榨芝麻油及其在化妆品、药品中的开发应用前景 [C]// 第十四届国际谷物科技与面包大会暨国际油料与油脂发展论坛. 北京: 中国粮油学会, 2012.
- [6] 马凤, 方伟. 芝麻活性成分及产品开发生的研究进展 [J]. *安徽农学通报*, 2019, 25(20): 52-54.
- [7] 艾尔肯·图尔荪, 周忠波, 万传星. 新疆红花及红花油化学成分分离与鉴定 [J]. *塔里木大学学报*, 2017, 29(4): 1-6.
- [8] 姚梅桑. 米糠油的制备及其抗氧化活性研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [9] 叶虔臻, 王微, 李春松, 等. 米糠油应用研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2019, 40(3): 300-306.
- [10] 张英, 吴聪俊. 生物黄酮作为天然辐射防护剂的研究进展 [J]. *天然产物研究与开发*, 2015, 27(3): 552-557.
- [11] 郝云涛, 珠娜, 李勇. 天然辐射防护剂的研究进展 [J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(13): 219-224.
- [12] 陈浩, 李再贵, 程永强, 等. 精炼对燕麦油抗氧化能力的影响 [J]. *食品工业科技*, 2013, 34(5): 97-99.
- [13] 张冬梅. 抗皮肤伤口纤维化结疤的仿生智能基质的构建及应用 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2020.
- [14] 张书婷, 杨春俊, 杨森. 皮肤屏障影响因素的研究进展 [J]. *中国美容医学*, 2016, 25(12): 110-112.
- [15] 陈刚, 吴亚, 孟祖超, 等. 沂蒙山产牡荆叶挥发油化学成分的研究 [J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(23): 11006-11007.
- [16] 赵小敏, 陈志华, 李亚男, 等. 防晒剂的配伍性及其影响因素分析 [J]. *中国美容医学*, 2015(20): 78-82.
- [17] 瞿欣, 赵小敏, 陈志华, 等. 防晒剂光稳定性和防晒增效作用的机理研究 [J]. *日用化学品科学*, 2014, 37(12): 23-28.
- [18] 王建新, 徐磊, 王建国. 防晒剂对甲氧基肉桂酸辛酯的光降解及其抑制 [J]. *日用化学工业*, 2003(3): 159-162.
- [19] 孟路燕. 细胞内羟基自由基的检测及鸟嘌呤自组装的调控 [D]. 上海: 复旦大学, 2016.
- [20] CAPORASO N, WHITWORTH M B, FOWLER M S, et al. Hyperspectral imaging for non - destructive prediction of fermentation index, polyphenol content and antioxidant activity in single cocoa beans [J]. *Food Chem*, 2018, 258(30): 343-351.