

國立屏東教育大學化學生物系

化妝品研發實驗室近五年研究內容說明

實驗室主持人：黃子瑜博士

本實驗室於民國 97 年初成立後，致力於農作廢料經濟價值開發、化妝保養品研發，並就護髮、美白、防曬、... 等功效之化妝品技術，探討其學理依據。

目前已研發成功之中草藥化妝品中，護膚系列有防曬隔離霜、當歸人蔘祛斑霜、乳油木果護膚霜、美白保濕精華液等。潔膚系列，CP 皂有漢方美白皂、HP 皂有乳油木果熱製皂、MP 皂有護膚精油皂、再生皂有洋甘菊檸檬再生皂及護膚抗菌潔手露等。香水系列，花香調有玫瑰香水、東方香調有茉莉香水、薰衣草調有薰衣草—青苔男性香水、柑橘調有佛手柑香水等。另有其他化妝保養品及家庭常備用品，如白檀驅風膏、加味生肌玉紅膏、防蚊精油膏等。其中數項研究成果甚獲廠商青睞，產學合作正洽談中。

白芷萃取物之護膚功效評估

化妝保養品具相當多元的分類方式，依使用範圍可分為彩妝、護膚、護髮及香水等方面；而就護膚產品的特性，又可細分為潔膚、美白、防曬、抗老、保溼、去角質、消炎等功效。隨著科技進步，許多原非應用於化妝保養品的技術逐漸被引進。

超臨界流體萃取 (Supercritical fluid extraction, SFE) 技術與天然藥物之現代化關係相當密切。以超臨界二氧化碳萃取技術進行中藥研究，由於具有能保存較多中藥有效成分、萃取率高且無溶劑殘留、不易造成環境污染、... 等優點，及其品質穩定、藥理與臨床效果保證等特性，使超臨界流體萃取法優於傳統中藥萃取法。

白芷 (*Angelica dahurica*) 為繖形科當歸屬多年草本植物，始載於神農本草經，列為中品。白芷主要含香豆素 (Coumarin) 及其衍生物、揮發油及微量元素。香豆素及其衍生物為歐前胡素 (Imperatorin)、異歐前胡素 (Isoimperatorin)、白當歸素 (Byakangelicin)、白當歸腦 (白芷醌, Byakangelicol)、氧化前胡素 (Oxypeucedanin)、佛手柑內酯 (Bergapten)、... 等。白芷之揮發油主要為甲基環癸烷 (Methylcyclodecane)、十四烯-[1] (1-Tetradecene)、月桂酸乙酯 (Acetyl laurate)，而杭白芷之揮發油，則由壬基環丙烷 (Nonylcyclopropane)、 α -蒎烯 (α -Pinene)、十四烯-[1]、... 等所組成。醫療上作為治頭面諸痛疾、祛風、消腫、排膿、止痛，或與補

骨脂治白斑病之用。

本研究以超臨界二氧化碳流體萃取白芷及其複方中藥，藉由使用不同溫度、壓力及修飾劑，尋求最適化操作條件，並以高效液態層析儀（High-performance liquid chromatography, HPLC）鑑定其美白有效成分之異歐前胡素含量，及探討複方萃取液對抑制酪胺酸酶與清除自由基之能力，製作成具美白、防曬、抗紫外線等功效之產品，以期能應用於化妝品產業界。

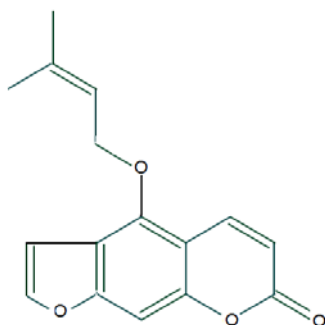


圖 1 異歐前胡素結構式

經發現於最適化操作條件下，白芷複方中藥萃取液之酪胺酸酶抑制率與自由基清除能力分別達90%與80%以上，顯示其美白及抗氧化效果良好；且萃取液於紫外光（UV）照射下，在波長210 nm與270 nm有較強之吸光值，則具有抗UVC之防曬能力。

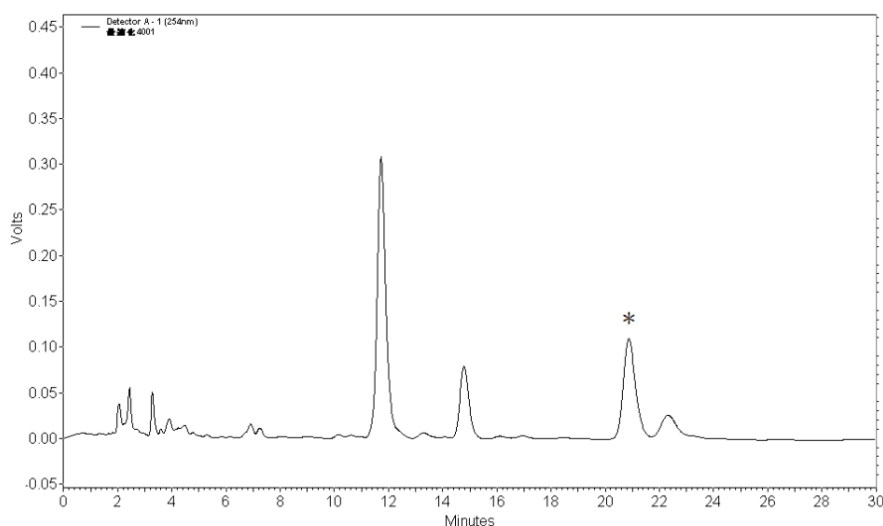


圖 2 白芷複方中藥 SFE 萃取出之 HPLC 圖譜

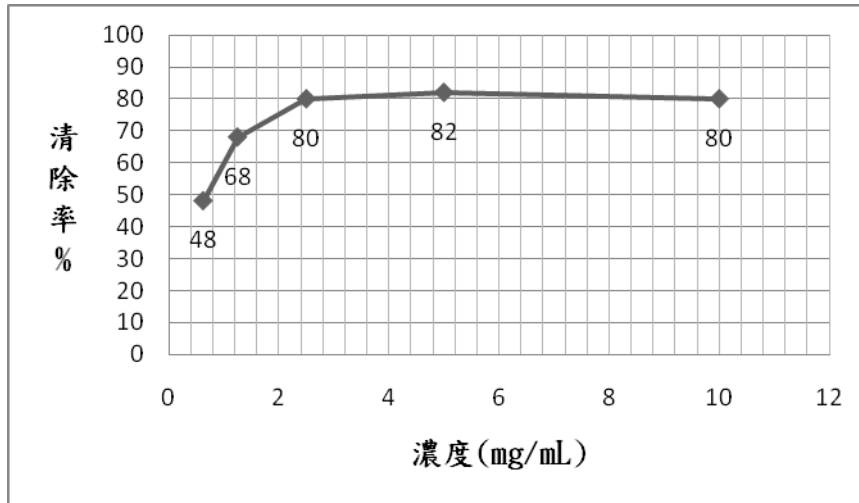


圖 3 白芷複方中藥萃取液之濃度與二苯聯苦基 (α, α -diphenyl- β -picrylhydrazyl, DPPH) 自由基清除率之關係

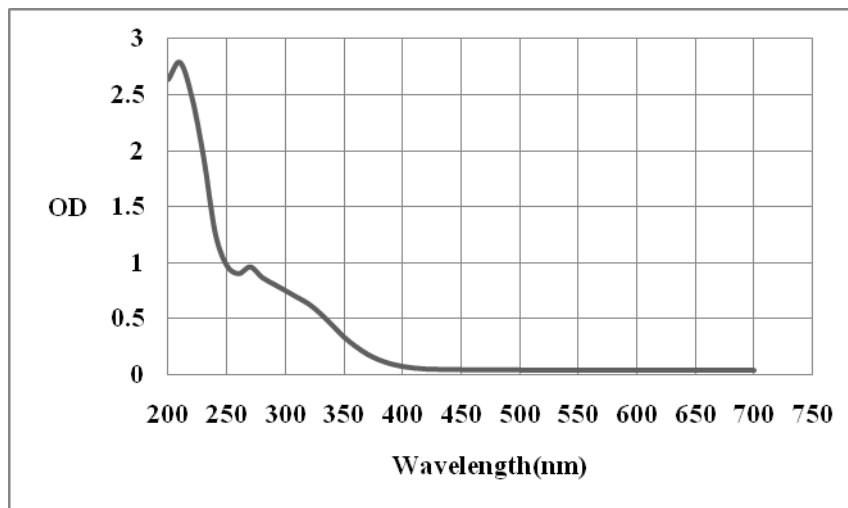


圖 4 白芷 SFE 萃取液之紫外光與可見光光譜

天然乳化劑之乳化效力探究

廣泛使用於化妝保養品之乳化劑，在乳化過程中所產生之效應相當複雜。乳化劑濃度接近臨界微胞濃度 (Critical micelle concentration, CMC) 時，溶液之各種性質會產生顯著的變化，如下圖所示。CMC 值越低，越少量之界面活性劑就可產生潤濕、乳化、加溶、起泡等作用，即乳化劑之乳化效率越快。

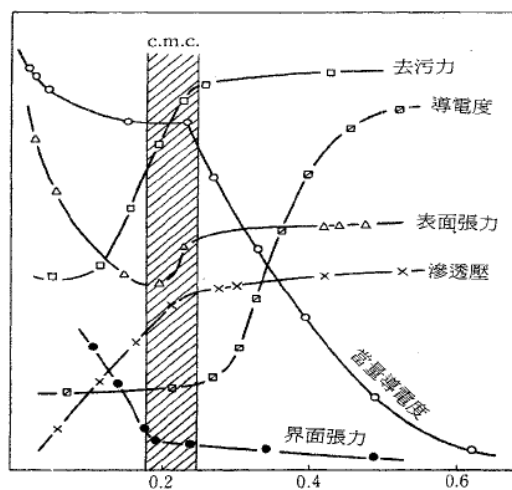


圖 5 界面活性劑水溶液濃度所致物理化學性質的變化

乳化劑之乳化能力及乳化系統安定性之變因非常複雜，大致與乳化劑種類之選擇、劑量、添加順序、操作溫度與攪拌速度有關：

1. 一般水／油 (W/O) 型乳化常使用油溶性大、親油基—親水基平衡 (Hydrophile-lipophile balance, HLB) 值為 4~7 的乳化劑；油／水 (O/W) 型乳化則常用水溶性大、HLB 值為 9~16 的乳化劑。然而，乳化劑種類之選擇尚須考慮其他因素：油溶性與水溶性乳化劑所形成混合乳化劑的結構與介面膜強度有關；乳化劑分子緊密排列吸附於介面膜上時，有利於乳液的安定，故混合乳化劑所調製乳液之品質及穩定性，皆優於使用單一乳化劑之乳液。此外，由於乳化能力與被乳化物及乳化劑之化學結構有關，並非單由 HLB 值即能決定。
2. 過低濃度之乳化劑，介面膜的強度不夠易破裂，而產生凝聚 (cohesion) 現象；但於過高濃度下亦未必更穩定，而必須最適量化，故乳化劑使用濃度有其最適值。
3. 製作 O/W 型乳液，因分散相 (油相) 之黏度很低，此時 HLB 值偏親水性且與水的溶解度高，宜將油相慢慢滴入水相。
4. 製作 O/W 型乳液，乳化劑的親水基會因為溫度的提高使水合作用下降，故溫度必須控制在雲霧點以下，以免影響乳液穩定度。
5. 攪拌時轉速越大，剪切力也越大，所提供的能量就越大，分散相液滴粒徑會越小，系統因平均粒徑降低，而呈現較穩定狀態。
6. 配方中添加天然或合成的高分子聚合物這類增稠劑，可增加連續相的黏度以達到介面膜之間的立體障礙作用，藉此穩定乳液的安定性。
7. 存放溫度過高易使液滴之間的互相碰撞機會提高，更增加乳液的不穩定度
8. 其他原子間力諸如離子效應之作用力等亦會影響乳化系統。

近年化妝品傾向使用安全性較高之草本生技風潮，使得天然乳化劑有逐漸取代人工合成乳化劑之趨勢。天然乳化劑多來自動植物體中較複雜的有機高分子混合物，且多為親水性膠體，可以提高連續相黏度，增加乳劑穩定性，適合配製水包油型乳劑、固體微粒乳化劑、以及輔助乳化劑。天然乳化劑通常具有無生理活性、無刺激、無毒性、乳化力強、能耐酸鹼、易生物降解、配伍性能好...等優點。常見之天然乳化劑可分為植物來源乳化劑，如阿拉伯膠、果膠等，及動物來源乳化劑，如卵磷脂、明膠、酪蛋白、羊毛脂、羊毛醇、...等兩類。

麥門冬 (*Ophiopogonis radix*) 為百合科植物沿階草及同屬近緣植物的乾燥塊根。本研究取藿香散加減方之萃提取物及含合成乳化劑之基劑製作成乳液後，嘗試以麥門冬等中草藥之萃提取物作為天然乳化劑，來取代合成乳化劑之可能性；並以黏度做為參考值，檢測天然乳化劑之乳化效果。麥門冬等中草藥及藿香散加減方之萃提取物並進行抑制酪胺酸酶、清除自由基、防曬等有效性評估及安定性測試。

經發現於最適化操作條件下，以天然乳化劑取代部份合成乳化劑之乳液，其黏度可與未取代者相近，顯示天然乳化劑之乳化效力能與合成乳化劑相似；而天然乳化劑及藿香散加減方萃提取物之酪胺酸酶抑制率達90%以上、自由基清除率達50%以上，且UVC之吸收值會大於UVA與UVB，顯示具UVC之防曬能力較UVA與UVB為優。

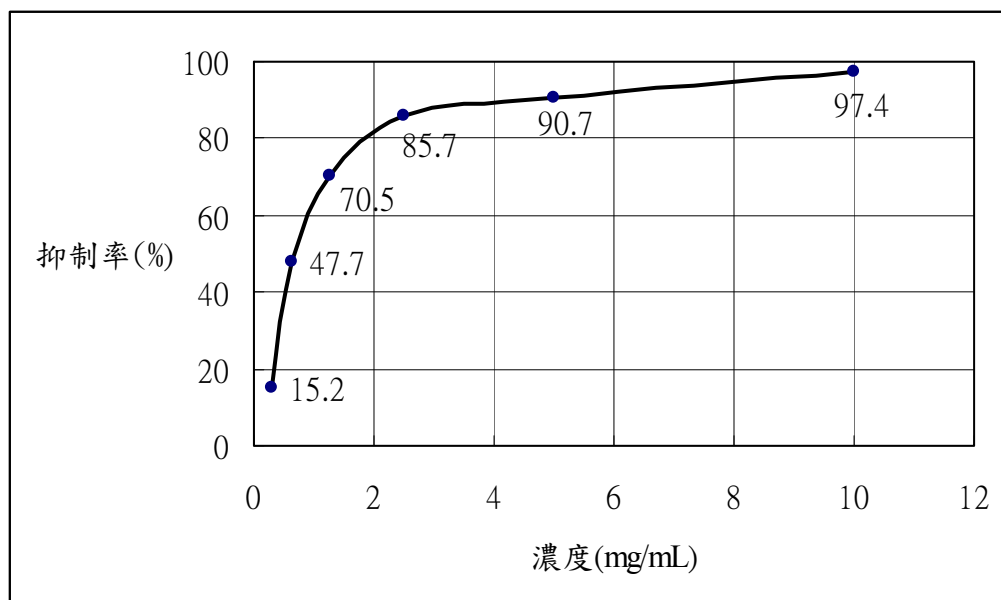


圖 6 天然乳化劑及藿香散加減方萃提取物的濃度與酪胺酸酶抑制率之關係

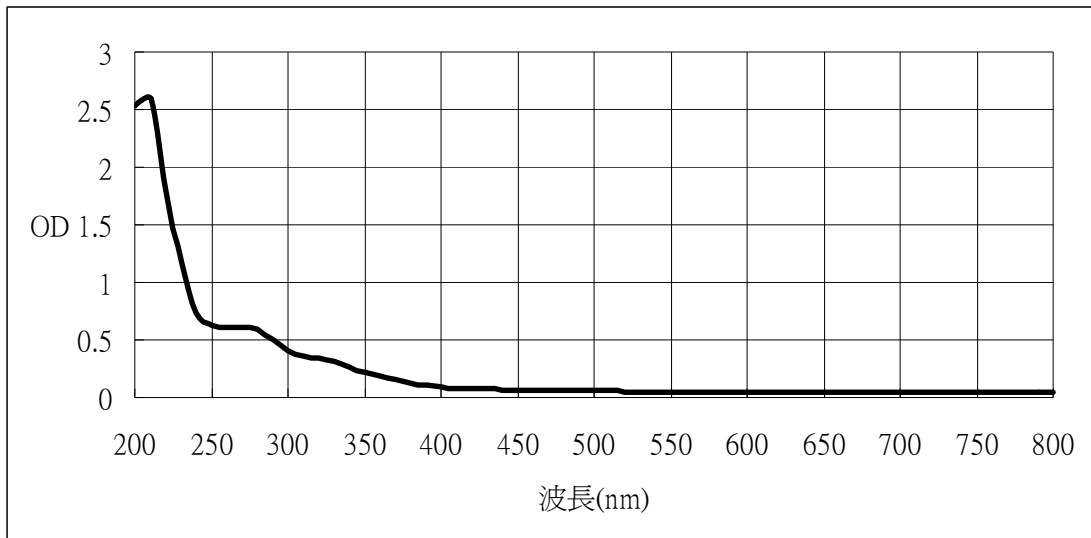


圖 7 天然乳化劑及藿香散加減方之紫外光與可見光吸收光譜

緬梔之精油成份分析

緬梔，別名雞蛋花、蛋黃花，為夾竹桃科雞蛋花屬落葉小喬木或灌木。花中揮發油主要為脂肪烯醇類和芳香醇類，其中以沈香醇 (Linalool、 β -linalool)、順-香葉醇 (cis-Geraniol) 及反-橙花叔醇 (trans-Nerolidol) 含量較高。

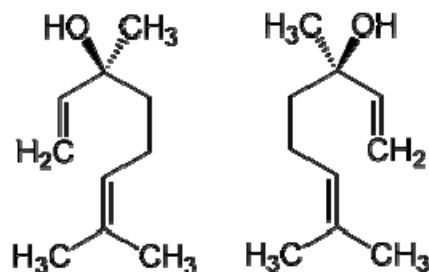


圖 8 沈香醇的兩種立體異構物，分別為(S)-(+)-沈香醇 (Coriandrol ((S)-(+)-linalool)，左) 及(R)-(-)-沈香醇 (Licareol ((R)-(-)-linalool)，右)

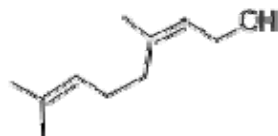


圖 9 順-香葉醇

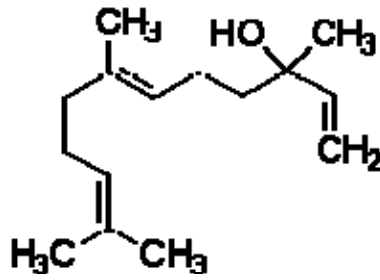


圖 10 反-橙花叔醇

本研究以超臨界流體 CO₂ 萃取緬梔精油成份，除測試其抗 UV 能力外，並以 HPLC 檢測其成份。結果發現，最適化條件下，緬梔精油萃取物於 UV 中 200 nm 與 210 nm 有較強之吸光值；而新鮮緬梔萃取精油與乾燥緬梔萃取精油之 HPLC 圖譜相較，雖兩者之最大面積訊號相似，但新鮮緬梔萃取精油卻多一個較大面積之訊號，此成份有待進一步研究分析。

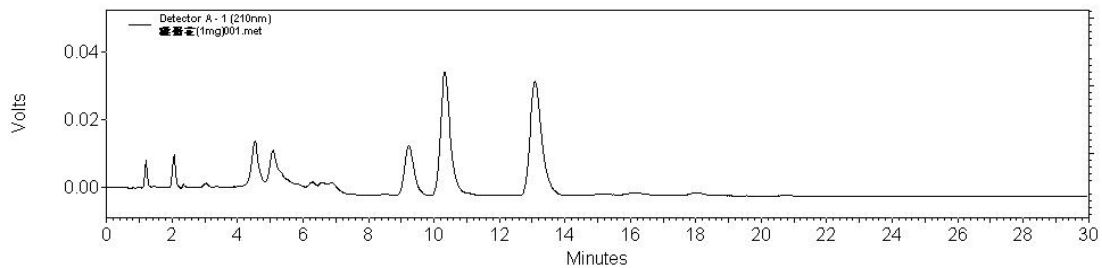


圖 11 新鮮緬梔萃取精油之 HPLC 圖譜

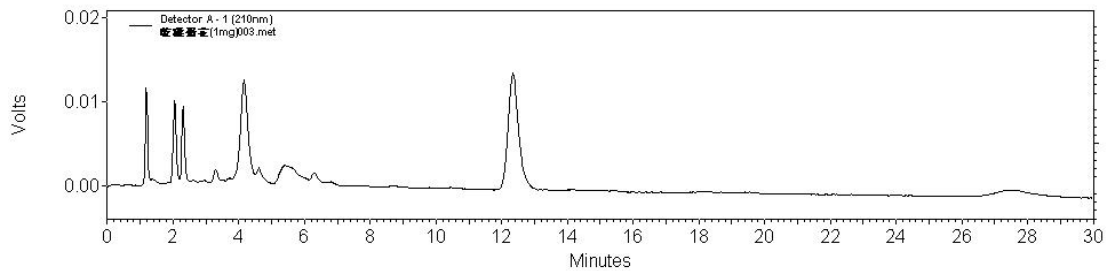


圖 12 乾燥緬梔萃取精油之 HPLC 圖譜

本研究另以常添加於化妝品 13 種中草藥之半酒水萃取液中，篩選具有 60% 以上酪胺酸酶抑制率之丹皮等 7 種中草藥，組合成複方中草藥，並以加入緬梔與否，測試緬梔對於酪胺酸酶抑制率與 DPPH 自由基的清除效率之影響。結果發現，最適化條件下，複方中草藥及加入緬梔後之酪胺酸酶抑制率分別為 75% 以上與 85% 以上，顯示添加緬梔可提高酪胺酸酶抑制率；而 DPPH 清除率則分別為 50% 左右與 40% 左右，表添加緬梔後清除 DPPH 能力降低，但氣味方面則大有改善。

蒲公英、到手香、過山香、青黛、 雷公草及雞屎藤等之護膚功效評估

蒲公英（*Taraxacum mongolicum*）為菊科植物蒲公英及同屬近緣植物之乾燥全草。具抗菌、利膽、利尿之效，醫療上常用於清熱解毒、散結消腫。主要含有蒲公英甾醇(Taraxasterol)、膽鹼（Choline）、菊糖（Inulin）、綠原酸（Chlorogenic acid）、咖啡酸（Caffeic acid）等。具開發成美白化妝水、止癢頭油、去頭皮屑、治療粉刺、清潔營養霜、...等之潛力。



圖 13 蒲公英

到手香（左手香，*Pogostemon cablin*）為唇形科多年生草本植物，中醫以其具有清熱、解表、涼血、解毒、止嘔、行氣、化溼、健胃和脾之功效，用來治療中暑嘔瀉、胸積苦悶、頭痛寒熱；外用敷治瘡疔腫痛、消腫、止癢、刀傷、燙傷等症狀。其主要揮發性成分為香芹酚（Carvacrol）及 β -丁香烯（ β -Caryophyllene）、迷迭香酸（Rosmarinic acid，RA）。香芹酚亦為到手香之HPLC指標成分，具有抗細菌、抗真菌、殺蟲、清熱、殺菌、消炎、降低血壓、減肥健體、助消化、增強食慾等功能。到手香具開發成保濕、香水、抗菌化妝品、抗氧化、修護皮膚、促進上皮細胞再生...等化妝保養品之潛力。



圖 14 到手香

過山香 (*Clausena excavata*) 為芸香科落葉性灌木，根有疏風，除濕，散瘀，止痛，解毒之效；葉有疏風解表，行氣止痛，殺蟲之效。主治關節炎，風濕痛，跌打損傷，腹痛；外用於毒蛇咬傷。葉含 0.35% 精油，其中以黃樟素 (Safrole) 占 82% 為最多。另含右旋- α -蒎烯 (d - α -Pinene) 和異松油烯 (Terpinolene)。根和莖皮含去甲齒葉黃皮素 (Nordentatin) 等 4 種香豆素、假黃皮酸 (Clausenidinaric acid) 和咪唑 (Carbazole) 生物鹼及七葉黃皮鹼 (Heptaphylline)。過山香具開發成化妝品之天然防腐劑、香精、…等之潛力。



圖 15 過山香

青黛 (*Indigo naturalis*) 為爵床科植物馬藍 (*Baphicacavthus cusia* (Nees) Bremek.)、豆科植物木藍 (*Indigofera tinctoria*)、十字花科植物菘藍 (*Isatis tinctoria* L.)、草大青 (*Isatis indigotica*)、或蓼科植物蓼藍 (*Polygonum tinctorium* Ait.) 等植物葉或莖中的色素，經加工製得之乾燥粉末或團塊。菘藍主要成分為靛藍 (Indigo blue)、靛玉紅 (Indirubin) 及吲哚類之色素，菘藍與蓼藍另含色胺酮 (Tryptanthrin)。臺灣所用的青黛來源不一，大多為不含靛藍及靛玉紅之藍色粉末，不具草腥氣，且經感應耦合電漿質譜儀 (Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 檢測其所含之 Fe 較正品青黛高，故可能驗為非正品。而當歸龍薈丸製劑中之青黛為爵床科植物馬藍，則可檢驗出靛藍及靛玉紅。青黛藥材為灰藍色或深藍色極細粉末，具草腥氣，味微酸，以體輕，粉細，能浮於水面，燃燒生紫紅色火焰者為佳。福建

所產品質最為優異，稱建青黛。古方功用為清熱解毒、涼血散腫；主治溫病熱盛、斑疹、吐血、咯血，小兒驚癇，瘡腫，丹毒，蛇蟲咬傷；肝熱驚搐，熱咳痰稠，濕疹，口瘡；血熱發斑，疔腮，瘡癰。近代藥理研究證實青黛有抗菌、抗腫瘤、保肝等作用，應用於慢性骨髓性白血病、銀屑病（乾癬）、腮腺炎、消化性潰瘍、肝炎、帶狀疱疹、多發性口瘡（口腔潰瘍）、外耳道炎、鼻出血。具開發成化妝保養品抗菌消炎成份及彩妝品之潛力。



圖 16 青黛

雷公草（*Centella asiatica*）為繖形花科多年生草本植物，始載於神農本草經，列為中品，長久以來以增進腦力及療傷而聞名。具解熱、解毒、顧腸胃、祛風濕、明目、清暑等功效，主要成份為積雪草酸苷（Asiaticoside）、積雪草酸（Asiatic acid）、羥基積雪草酸苷（Madecassoside）、羥基積雪草酸（Madecassic acid）。具開發成美白、抗老化及防止皮膚皺紋等化妝品之潛力。



圖 17 雷公草

雞屎藤（五香藤，*Paederia scandens* (Lour.) Merr.）為茜草科

雞屎藤屬 (*Raederia foetida* L) 多年生蔓性草質藤本植物，全株具臭尿味。全草中可分離出數種單萜苷類：車葉草苷 (豬殃殃苷, Asperuloside, $C_{18}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$)、雞矢藤苷 (Paederoside, $C_{18}H_{22}O_{10}S \cdot 2H_2O$)、雞矢藤次苷 (Scandoside, $C_{16}H_{22}O_{11} \cdot 11/2H_2O$)、雞矢藤苷酸 (Paederosidic acid, $C_{18}H_{24}O_{11}S \cdot 2H_2O$)、去乙酰車葉草苷 (Deacetylasperuloside, $C_{16}H_{20}O_{10} \cdot 2H_2O$)，後兩者係提取過程所產生之中間產物。此外，尚含有 γ -穀甾醇 (γ -Sitosterol)、熊果苷 (Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$)、齊墩果酸 (Oleanolic Acid)、三十烷 (Triacontane)、氫醌 (Hydroquinone)、全醋酸、丙酸、丁醛、不飽和脂肪酸以及萜醛 (Terpene aldehyde)。近年亦發現三十一烷 (Hentriacontane)、甲硫醇 (Methyl mercaptan)、蠟醇 (Cerylaecohol)、三十一烷醇 (Hentriacontanol)、軟脂酸 (palmitic acid)、豆甾醇 (Stigmasterol)、菜油甾醇 (Campesterol)、雞矢藤糖苷 (Paederoside) 等。果實含揮發性成分二甲基二硫化物 (Dimethyldisulfide)、順-3-己烯-1-醇 (cis-3-Hexenol)、苯甲醇、苯乙醇，還有醣酸、丙酸、醣酸、己酸、辛酸。此外尚含山奈酚 (Kaempferol)、槲皮素 (Quercetin) 和咖啡酸 (3,4-dihydroxycinnamic acid) 以及烏索酸甲酯 (Methylursonate)。HPLC 指標成分為芸香苷 (Rutin)。

雞屎藤有祛風活血、止痛解毒、除濕消腫、鎮咳收斂的功效，可治療胸悶氣鬱、氣虛浮腫、肝脾腫大、風濕疼痛、腎臟疾病、等疾病。根和莖有祛風活血、止痛解毒、除濕消腫、消食導滯、止痢鎮咳之效，可治風濕疼痛、腹瀉痢疾、跌打損傷、感冒咳嗽等症。具有開發具美白作用成分化妝保養品之潛力。



圖 18 雞屎藤

中草藥萃取物於化妝品上之應用

本實驗室之各項研究，均將最適化萃液添加於基劑中，以製備含中藥萃取物之化妝品，並進行溫度變化、運動狀態、超音波震盪、pH 值及黏度變化等安全性測試，並調整製程參數至皆不會有任何油

與水分離或其他明顯變化為止。因此本實驗室產品皆具有可信賴之有效性及安定性。