

# 丝胶肽水解分子量与护发效果关系的研究

姚炎庆<sup>(1)</sup> 沈之荃<sup>(5)</sup>

(浙江大学高分子科学与工程系, 杭州, 310027)

隋秀芝<sup>(2)</sup> 陈文兴<sup>(3)</sup> 凌荣国<sup>(4)</sup>

(浙江工程学院材料与纺织学院)

**摘要:**用高效能水解胰蛋白酶详细研究了影响丝胶蛋白质的水解因素及水解产物对头发的亲和作用。通过实验其结果表明分子量适中的丝胶肽分子对头发有比丝胶分子更好的亲和作用,既能在头发表面形成保护性透明薄膜,改善头发的光泽和弹性,又更容易通过渗透进入发质内部,对头发具有修复效果。

**关键词:**丝胶肽 分子量 水解 头发 护发

中图分类号: TS 102.3 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2004)02-0014-03

蛋白质作为化妆品原料一直是化学、化工领域的重要研究内容之一,近 20 年来陆续出现了珍珠蛋白、蚕丝蛋白、胶原蛋白等的化妆品<sup>[1]</sup>。但这类化妆品中所添加的蛋白质原料,其分子量较大(从几万到几十万),很难被人体皮肤和毛发吸收,从而限制了其功效的发挥<sup>[2]</sup>。因此,将蛋白质进行水解,制取小分子量的多肽形式,成为化妆品领域亟待解决的问题。现已经证明,用于保护头发和皮肤的蛋白质类化妆品,其分子量大小应在 1000~10000 之间才容易被吸收,并且具有较高的营养价值和保湿作用。分子量太大或太小都将降低皮肤和毛发的吸收效果,影响其护理保养作用<sup>[3]</sup>。蚕丝蛋白对人体皮肤和毛发有很好的护理作用<sup>[4]</sup>,但对丝胶蛋白的相关研究甚少。本文以丝胶蛋白为原料,以胰蛋白酶为催化剂,首次系统研究了丝胶水解特性及水解成丝胶肽后分子量变化对护发效果的影响作用。

## 1 实验

### 1.1 主要实验材料

**丝胶溶液:**春蚕去蛹,茧层剪成 1 cm<sup>2</sup> 左右的碎片,以 1:30 的浴比煮沸 90 min 并经过滤即得,丝胶浓度由茧层的重量变化计算得到。

**丝胶肽溶液:**量取一定体积的丝胶溶液,加热到 40℃,用 NaOH 调整其 pH 为 8.5,加入酶水解 1 h,然后加热到 80~100℃,并保持 5~10 min 进行杀酶处理。将溶液冷却至室温,所得溶液呈透明浅茶褐色,pH 约为 8。丝胶肽溶液浓度以自制标准曲线用紫外方法测定,本实验用丝胶肽浓度为 0.5%。

所用材料为同一女性,长度约为 250 mm,剪去发梢和发根的头发,用中性洗发水洗涤 10 min,再用自来水洗 10 min、蒸馏水冲洗 3 遍以上,自然晾干 12 h 待用。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 丝胶肽分子量的测定** 用甲醛法测定丝胶肽分子量  $M$ ,并用侧氨基进行修正<sup>[5,6]</sup>:

$$M = M' (M' / S \times P + 1), M' = \frac{1000 \times V_1 \times C}{N \times V_2}$$

式中, $V_1$  和  $V_2$  分别为样品和所消耗甲醛标准溶液的体积(mL), $C$  为样品浓度(%), $U$  为甲醛标准溶液的浓度(mol/L), $S$  为丝胶中平均氨基酸残基分子量, $P$  为丝胶中赖氨酸与精氨酸的含量。

**1.2.2 头发的增重实验** 实验选用分子量在 1000~9000 范围内的丝胶肽,然后将头发浸入丝胶肽溶液中,经过一定时间后取出,用蒸馏水揉洗 3 次,自然晾干 12 h 待用。

**1.2.3 头发的弹性实验** 取 10 根浸渍过丝胶肽的头发,取出晾干后,在 Y391 型纱线弹性仪上测其弹性。测定条件:牵引力为 199 g,预加张力为 2.5 g,试样长度为 50 mm。取试样长度的 10% 为定伸长度( $L_1$ ),据测得的残留伸长度( $L_i$ ),计算头发的定伸长度弹性率  $R$ (%)。

$$R = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N L_i}{N \cdot L_1} \times 100\%$$

式中, $N$  为测定次数( $N=10$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丝胶肽分子量与酶浓度的关系

蚕丝坯布精练时常用碱精练方法,但用此法制备丝胶多肽时碱水解分子量不易控制,并对氨基酸产生外消旋作用,部分氨基酸将被破坏,而且污染蛋白质。酶水解蛋白质具有高效和专一性,得到的水解产物分子量分布比较均一。考虑到水解物分子量

过小,用凝胶电泳法、粘度法等无法准确测定丝胶肽分子量,采用甲醛滴定法。酶用量与水解产物平均分子量关系如图 1 所示。以酶浓度 0.07% 为界,酶浓度大于或小于 0.07% 时丝胶肽分子量几乎呈线性变化,但直线的斜率差别较大。当酶浓度小于 0.07% 时,丝胶肽分子量随酶浓度的提高急剧减小,而酶浓度大于 0.07% 时,分子量随酶浓度的增加不再明显减小,初定酶用量为 0.07%。

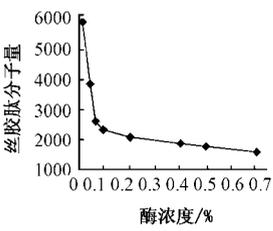


图 1 丝胶肽分子量与酶浓度的变化关系

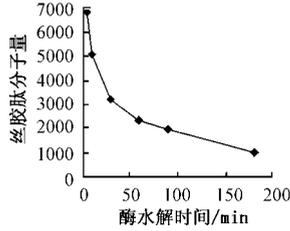


图 2 丝胶肽分子量与水解时间的关系

### 2.2 丝胶肽分子量与水解时间的关系

在酶浓度为 0.07%、水解时间小于 30 min 时,丝胶肽分子量随水解时间的增加迅速减小(如图 2)。但随着水解时间延长,胰蛋白酶的催化反应活性逐渐降低<sup>[7]</sup>,影响丝胶肽的快速水解。因此,时间过长(本实验大于 50 min)胰蛋白酶水解丝胶效率下降,丝胶肽分子量减小幅度明显下降。

### 2.3 头发增重率与丝胶肽分子量的关系

蛋白质主要通过物理吸附的方式与人体皮肤和头发结合,分子质量小的多肽分子除了能在头发表面形成保护膜外还可以渗入到头发的表皮内部,透过角质层,被头发所吸收利用<sup>[8]</sup>。分子质量较大的丝胶肽分子,由于体阻原因,渗透困难,较难进入发质内部,仅留在头发表面形成一层保护性薄膜。因此,用分子量较大的丝胶肽来处理头发其增重率明显减小。这与表 1 头发增重率总的变化趋势随丝胶肽分子量增大而减小的结果一致。

表 1 头发增重率与丝胶肽分子量的关系

丝胶肽分子量	头发增重率 (%)	丝胶肽分子量	头发增重率 (%)
1095	2.07	2975	1.69
1489	1.93	3844	1.62
1977	1.81	5064	1.58
2167	1.79	6842	1.55
2536	1.76	丝胶	0.66

注:以 1:150 的浴比在常温下浸渍 30 min。

为有效说明丝胶肽对头发的亲和作用,对比丝胶溶液与头发的亲和作用(见图 3)。头发对丝胶的吸附量随丝胶浓度增加而增大,说明丝胶分子对头发有一定的亲和性。结合表 1 结果,在给定的分子

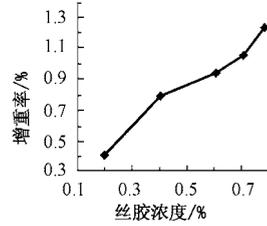


图 3 头发增重率与丝胶浓度的关系

量范围内,丝胶肽对头发的亲和能力明显高于丝胶。头发对丝胶肽吸附率最小有 1.55%,大于其对同浓度丝胶的吸附率,也大于浓度比丝胶肽高的丝胶吸附率。因此,分子质量相对小的丝胶肽对头发有更好的亲和性。

另外,在分子量为 2000 ~ 2500 之间以及分子量 > 5000 时,头发吸附丝胶肽量的变化趋势不明显。由此我们认为,分子量小于 2500 的丝胶肽分子既能渗透到头发内部,对头发起修复作用,又有很好的表面吸附性,具有美发作用。

### 2.4 头发的弹性与丝胶肽分子量的关系

通过测定头发的弹性可以发现(见表 2),当丝胶肽的分子量小于 5000 时,头发的弹性随分子量的增加而增大。此时丝胶肽在头发表面所成膜的柔韧性和弹性也越来越好,并且透明而富有光泽。当丝胶肽的分子量为 5064 时,头发的弹性可高达 95.33%。丝胶肽的分子量大于 5000 时,头发的弹性反而逐渐降低。

表 2 头发的弹性与丝胶肽分子量的关系

丝胶肽分子量	头发弹性 (%)	丝胶肽分子量	头发弹性 (%)
1095	84.36	3844	94.47
1489	86.79	5064	95.33
1977	89.56	6842	91.26
2167	90.38	8901	88.29
2536	91.55	未经处理头发	58.18
2975	92.18	同浓度丝胶	75.74

分析经丝胶肽处理的头发,发现其弹性均远远高于正常头发(弹性仅为 58.18%),也比用同浓度丝胶处理的头发弹性好。经丝胶肽处理后头发的弹性好坏与丝胶肽在头发表面所成膜的弹性有关。膜弹性好,则头发的弹性就高,反之亦然。弹性膜的好坏主要由两方面因素决定<sup>[9]</sup>:一是蛋白质分子与头发表面各分子之间有适当结合点,结合点太多或太少,都会影响膜的弹性;二是蛋白质分子本身要有较大的局部流动性。由此认为,丝胶肽分子量太小,则丝胶肽与头发表面的结合点少,结合力较弱,丝胶肽分子链段容易产生塑性流动,所成膜的弹性就低;分子量太大,结合点比较多,结合力增强,影响着丝胶肽分子局部流动性,所成膜就比较硬、脆,而且降低膜的弹性。本文用同浓度丝胶处理头发其弹性(75.74%)均明显低于用丝胶肽处理的头发弹性。该结果与推论吻合。

由上述实验结果可看出:为了保证头发对丝胶肽有足够高的吸附率和渗透性,要求丝胶肽有较小的分子量;考虑到丝胶肽在头发表面的成膜性,要求丝胶肽有比较大的分子量;但若太大,丝胶肽形成的膜物理性能下降,同时,丝胶肽水溶液稳定性较低。在实验过程中发现,丝胶肽的分子量大于 3000 时,其水溶液放置 4 h 即变浑浊,且底部有沉淀出现。因此,综合考虑丝胶肽对头发的渗透性、成膜性及其水溶液的稳定性,选用分子量在 2500 左右的丝胶肽溶液比较合适。

### 3 结 论

1. 找到丝胶水解胰蛋白酶,在实验条件下,胰蛋白酶的适宜浓度为 0.07%。丝胶肽分子量随胰蛋白酶的浓度和水解时间的变化呈双曲线趋势。胰蛋白酶水解丝胶方法简便高效,丝胶肽分子量易于控制,数值重现性好。

2. 与丝胶分子相比,小分子量的丝胶肽对头发有更好的亲和性。本文所用各种分子量的丝胶肽有比丝胶更好的弹性和光泽,且在头发表面形成的丝胶肽膜有一定的强度、韧性,膜较细腻、光滑。

3. 选用分子量在 2500 左右的丝胶肽,这种丝胶肽不仅在头发表面有很好的成膜性,而且对头发也有很好的渗透性,对头发有较好的保护作用,有利于头发的保养和修复。

### 参 考 文 献

- 1 Norihisa K. et al. New Physiological Functions of Sericin and its Application for Cosmetic and Food Fragrance Journal. 日本化妆品科学会志, 2000(4): 28 ~ 33.
- 2 尚尔和. 动物性成分及其提取物在化妆品中的应用. 日本化学工业, 1985(1): 29 ~ 33.
- 3 谢得松等. 蚕桑丝肽的提取及在化妆品中的应用. 蚕桑通报, 1991(1): 61 ~ 64.
- 4 张许昌等. 丝蛋白在化妆品中的应用. 日用品工业, 1990(6): 44 ~ 46.
- 5 陶慰孙等. 蛋白质分子基础. 北京: 高等教育出版社, 1981: 162 ~ 163.
- 6 Kasai N. The Continuation of Silk Structure. Shinshu Univ. Ueda, Jpn., 1980: 271 ~ 292.
- 7 古练权等. 生物化学. 北京: 高等教育出版社, 2000: 110 ~ 114.
- 8 裘炳毅. 化妆品化学与工艺技术大全. 北京: 中国轻工业出版社, 1997: 203.
- 9 朱 红等. 纺织材料学. 北京: 纺织工业出版社, 1987: 231 ~ 232.
- 10 Komatsu K. Bull. Seric. Expt. Station Jpn., 1975(26): 136.