



左丽超,宝媛媛,曲召辉,等. 氧化铈抗氧化及抗光老化性能研究[J]. 轻工学报,2025,40(6):118-126.
ZUO L C, BAO Y Y, QU Z H, et al. Research on the antioxidant and anti-photoaging properties of cerium oxide
[J]. Journal of Light Industry, 2025, 40(6): 118-126. DOI: 10. 12187/2025. 06. 012

氧化铈抗氧化及抗光老化性能研究

左丽超¹, 宝媛媛¹, 曲召辉², 吴珂¹, 李姝静¹, 李晓珍², 孟宏¹, 何一凡¹

1. 北京工商大学 轻工科学与工程学院, 北京 100048;
2. 北京炜烨创新科技有限公司, 北京 102208

摘要:【目的】系统评价氧化铈的抗氧化性能,并阐明其对长波紫外线(UVA)及模拟日光诱导的皮肤光老化损伤的保护效应。【方法】通过 DPPH·、 O_2^- · 及 $\cdot OH$ 自由基清除实验测定氧化铈的抗氧化性能,利用 H_2O_2 循环清除实验评估其可循环抗氧化性能,并分别以 UVA 与日光模拟器诱导人皮肤成纤维细胞(HFF-1)建立光老化模型,检测其细胞活力、I 型胶原蛋白(COL-I)及Ⅲ型胶原蛋白(COL-Ⅲ)表达量。【结果】氧化铈具有较好的抗氧化性能,质量浓度为 6 mg/mL 的氧化铈对 DPPH·、 O_2^- · 及 $\cdot OH$ 自由基的清除率分别为 83.42%、30.29%和 48.50%,且经 3 次 H_2O_2 循环处理后清除率仍保持 90% 以上,显示出较好的可循环抗氧化性能。与阴性对照组相比,质量浓度为 0.078 mg/mL 的氧化铈可将 UVA 诱导 HFF-1 的细胞活力提高 38.78%,且在该质量浓度下,COL-I 表达量较阴性对照组提高了 77.0 倍。在模拟日光诱导损伤中,质量浓度为 0.039 mg/mL 的氧化铈可使 COL-Ⅲ表达量提升至 14.06 ng/mL,是阴性对照组的 1.5 倍。【结论】氧化铈具有较好的可循环抗氧化性能,可通过上调 COL-I 与 COL-Ⅲ表达量显著缓解 UVA 及模拟日光诱导 HFF-1 的光老化损伤,具备开发为新型抗氧化及抗光老化活性成分的潜力。

关键词:氧化铈;抗氧化;抗光老化;皮肤衰老;化妆品原料

中图分类号:TS974.11;TQ658.2 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2025)06-0118-09

0 引言

皮肤慢性光损伤表现为外源性老化(光老化)和光致癌,与过量紫外线(UV)辐射所致皮肤损伤密切相关^[1]。具体而言,中波紫外线(UVB,波长 280~320 nm,晒伤波段)辐射会导致机体抗氧化防御系统失衡,引发皮肤细胞氧化应激,而该应激过程被视为光老化及光致癌的始动环节;长波紫外线

(UVA,波长 320~400 nm,老化波段)辐射虽致晒伤能力较弱,但仍能诱导活性氧(ROS)生成。ROS 通过改变胶原蛋白和弹性蛋白结构,氧化脂质并破坏 DNA,进而对皮肤造成多重损害。因此,UV 是导致皮肤光老化的重要因素,它不仅会加速皮肤老化、形成皱纹和色斑,还会增加癌变风险^[2-3]。值得注意的是,约 93% 的日光辐射为波长较长的红外和可见光波段。已有研究^[4]表明,红外与可见光亦可诱

收稿日期:2024-09-20;修回日期:2024-11-22;出版日期:2025-12-15

基金项目:国家自然科学基金项目(22301012);北京市教委科研计划一般项目(KM202310011005);北京市科协青年人才托举工程项目(BYESS2024051)

作者简介:左丽超(2000—),女,河北省张家口市人,北京工商大学硕士研究生,主要研究方向为化妆品功效原料的制备与评价。E-mail:zuolichao00@163.com

通信作者:吴珂(1992—),男,江苏省徐州市人,北京工商大学助理研究员,主要研究方向为稀土化学及功能材料。E-mail:wuke@btbu.edu.cn

导 ROS 生成,导致皮肤晒黑与衰老,故系统解析 UV、红外和可见光全谱段日光辐射对皮肤的影响,对防治皮肤光老化具有重要意义。

氧化铈(CeO_2)作为应用最广的稀土氧化物之一,已广泛应用于催化^[5-6]、能源(如固体氧化物燃料电池)^[7-8]、材料表面处理(如玻璃抛光材料)^[9-10]、紫外吸收应用^[11-12]、生物医学^[13-14]等领域。氧化铈可以在 Ce(Ⅲ)与 Ce(Ⅳ)之间进行可逆转化,产生丰富的氧缺陷,表现出类过氧化氢酶、类超氧化物歧化酶、类过氧化物酶等的催化活性,能够清除生物体过量的自由基并抑制氧化应激导致的各类疾病^[15],具有良好的抗氧化性能;同时,氧化铈还兼具抗炎、抗菌、促血管生成、良好生物相容性等优势^[16-17]。随着对氧化铈在生物医学领域应用研究的不断深入,其在化妆品领域的应用潜力也备受关注,但其抗光老化性能的研究鲜见报道。

鉴于此,本文拟以氧化铈为研究对象,通过 DPPH·、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ·及·OH 清除实验评价其抗氧化活性,利用 H_2O_2 循环清除实验考查其循环抗氧化性能,继而构建人皮肤成纤维细胞(HFF-1)光老化模型,利用 UVA 诱导 HFF-1 产生紫外损伤,检测细胞活力、I 型胶原蛋白(COL-I)表达量,并通过研究日光模拟器诱导Ⅲ型胶原蛋白(COL-Ⅲ)表达量的变化,系统评价氧化铈的抗光老化性能,以期氧化铈在化妆品原料中的广泛应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

氧化铈(纯度为 99.99%),北京炜烨创新科技有限公司;1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH,纯度>97%,色谱级),美国 MedChemExpress 公司;维生素 E(VE,纯度>95.5%)、维生素 C(VC,纯度≥98%)、3-(4,5-二甲基噻唑-2-基)-2,5-二苯基四唑溴化物(MTT),美国 Sigma-Aldrich 公司; $\text{O}_2^{\cdot-}$ ·试剂盒(BC1410)、PBS 缓冲液、DMEM 培养基、HBSS 缓冲液,北京索莱宝科技有限公司;邻二氮菲、 H_2O_2 、二甲基亚砜(DMSO),国药集团化学试剂有限公司; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (纯度≥99%),阿拉丁试剂(上海)有限公司;HFF-1,上海青旗生物技术发展有限

公司; H_2O_2 检测试纸,广州环凯微生物科技有限公司;ELISA 试剂盒,赛默飞世尔科技公司。若无特指,以上常用试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

BioTek Epoch 型酶标仪,安捷伦科技(中国)有限公司;BSA224S 型电子天平,德国赛多利斯公司;MX-S 型混匀仪,美国 Scilogex 公司;150I 型 CO_2 培养箱,赛默飞世尔科技公司;Eclipse Ti2 型倒置显微镜,尼康精机(上海)有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 DPPH·清除率测定 参考 H. Xu 等^[18]的方法,制备质量浓度分别为 0.38 mg/mL、0.75 mg/mL、1.50 mg/mL、3.00 mg/mL、6.00 mg/mL 的氧化铈分散液备用,制备相同质量浓度的 VE 溶液作为阳性对照。实验设置 4 个平行反应体系:样品组、样品对照组、DPPH·组和 DPPH·对照组。向样品组和样品对照组分别加入 250 μL 不同质量浓度的氧化铈分散液,再将所有体系补充去离子水至总体积为 750 μL 后,混匀。向样品组和 DPPH·组中各加入 250 μL 0.2 mmol/L 的 DPPH-乙醇($V(\text{DPPH}):V(\text{乙醇})=1:1$)溶液,向样品对照组和 DPPH·对照组中各加入等体积去离子水,混匀后室温避光静置反应 30 min。分别移取 200 μL 样品组、样品对照组、DPPH·组和 DPPH·对照组反应液至 96 孔板中,于 517 nm 波长处测定吸光度。DPPH·清除率计算公式如下:

$$\text{DPPH} \cdot \text{清除率} = 1 - \frac{A - A_0}{B - B_0} \times 100\%$$

式中, A 、 A_0 、 B 、 B_0 分别为样品组、样品对照组、DPPH·组和 DPPH·对照组的吸光度。

1.3.2 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ·清除率测定 参照 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ·试剂盒说明书进行 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ·清除率测定。氧化铈分散液和阳性对照 VC 溶液的制备同 1.3.1。实验设置 4 个平行反应体系:样品组、样品对照组、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ·组和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ·对照组。向所有反应组内加入 10 μL 试剂一, $\text{O}_2^{\cdot-}$ ·组和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ·对照组再加入 40 μL 试剂二,样品组、样品对照组以等体积去离子水替代。上述混合溶液在 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 1 min 后,分别加入 25 μL 不同质量浓度氧化铈分散液或去离子水,再加入 50 μL 试剂三,并于

37 ℃ 条件下继续反应 30 min。最后依次加入 50 μL 试剂四与试剂五,37 ℃ 显色反应 20 min 后,使用酶标仪在 530 nm 波长处测定吸光度。每组实验均设置 O_2^- 生成体系与非生成体系的样品组和对照组,各质量浓度设 3 个复孔。 O_2^- 清除率计算公式如下:

$$O_2^- \text{ 清除率} = 1 - \frac{B_1 - B_2}{A_1 - A_2} \times 100\%$$

式中, A_1 、 A_2 分别为对照组包含 O_2^- 体系、不包含 O_2^- 体系的吸光度, B_1 、 B_2 分别为样品组包含 O_2^- 体系、不包含 O_2^- 体系的吸光度。

1.3.3 ·OH 清除率测定 氧化铈分散液和阳性对照 VC 溶液的制备同 1.3.1。实验设置空白组、对照组和样品组,各组均先加入 0.5 mL 1.5 mmol/L 的邻二氮菲溶液、0.5 mL 1.5 mmol/L 的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶液和 1 mL 0.2 mol/L 的 PBS 缓冲液(pH 值为 7.4),空白组再加入 1 mL 去离子水,对照组依次加入 0.5 mL 0.01% (若无特指,百分数均指质量分数,下同)的 H_2O_2 溶液和 0.5 mL 去离子水,样品组依次加入 0.5 mL 0.01% 的 H_2O_2 溶液和 0.5 mL 样品溶液。各组混匀后均置于 37 ℃ 恒温水浴中反应 50 min,在 536 nm 波长处测定吸光度。·OH 清除率计算公式如下:

$$\cdot OH \text{ 清除率} = \frac{A - B}{B - B_0} \times 100\%$$

式中, A 、 B 、 B_0 分别为样品组、对照组和空白组的吸光度。

1.3.4 氧化铈可循环抗氧化性能检测 参照文献[19]和[20]的方法并进行调整。将 H_2O_2 检测试纸分别浸入 5 mg/mL 氧化铈分散液、5 mg/mL VC 溶液(阴性对照)中 2 s,取出并去除试纸上多余液体,平放于桌面反应 15 s,随即与比色卡比对并拍照记录。继续向上述氧化铈分散液和 VC 溶液中加入 20 μL 30 % 的 H_2O_2 溶液,摇匀,重复上述试纸检测步骤;检测完成后将待测溶液静置 6 h,检测 H_2O_2 质量浓度,之后继续加入 20 μL 30% 的 H_2O_2 溶液,于 12 h 后重复试纸检测步骤,此为 1 个循环。实验中 H_2O_2 质量浓度对照比色卡进行分析,若每次 6 h 后待测溶液的颜色均浅于刚加入 H_2O_2 后的颜色,

则表明待测物具有可循环抗氧化性能。

1.3.5 HFF-1 细胞活力检测 细胞凋亡通常表现为细胞表面皱缩及凋亡细胞收缩变圆等现象,本文通过倒置光学显微镜观察 HFF-1 形态的变化。采用 MTT 比色法检测氧化铈对 HFF-1 的毒性,确定细胞给药的最大安全浓度。设置受试样品组、阴性对照组(DMEM 培养液)、阳性对照组(含体积分数为 5% 的 DMSO 培养液)组和调零孔(PBS 缓冲液)组,同时配制质量浓度为 0.078~10.000 mg/mL 的氧化铈分散液。取对数生长期的细胞,经胰蛋白酶消化后以每孔 1×10^4 个的密度接种至 96 孔板,置于 37 ℃、体积分数为 5% 的 CO_2 培养箱中孵育培养 18~24 h;弃掉上清液,受试样品组加入含有不同质量浓度氧化铈分散液的培养液,继续孵育培养 18~24 h;弃掉上清液,加入 0.5 mg/mL MTT 溶液,置于 37 ℃、体积分数为 5% 的 CO_2 培养箱中避光孵育 4 h;弃掉上清液,每孔加入 150 μL 体积分数为 0.1% 的 DMSO 溶液,振荡 20 min,在 570 nm 波长处测定其吸光度。相对细胞活率计算公式如下:

$$\text{相对细胞活率} = \frac{OD_{\text{受试样品}} - OD_{\text{调零孔}}}{OD_{\text{阴性对照}} - OD_{\text{调零孔}}} \times 100\%$$

采用 MTT 比色法评估氧化铈对 UVA 诱导的 HFF-1 损伤的保护作用。实验分为 A、B 两组:A 组为溶剂对照,设置不照射 UVA 的空白对照组(含体积分数为 0.1% 的 DMSO 培养液)、照射 UVA 的阴性对照组(含体积分数为 0.1% 的 DMSO 培养液)及阳性对照组(含体积分数为 0.01 mg/mL 的 VE 溶液);B 组为样品实验,设置不照射 UVA 的空白对照组、照射 UVA 的阴性对照组及 0.039 mg/mL、0.078 mg/mL、0.156 mg/mL 和 0.313 mg/mL 4 个质量浓度的氧化铈分散液样品组。取对数生长期细胞,经胰蛋白酶消化后以每孔 5×10^4 个的密度接种至 96 孔板,置于 37 ℃、体积分数为 5% 的 CO_2 培养箱中孵育 18~24 h。弃去原培养液,按分组加入含对应物质的培养液继续培养 18~24 h。随后进行 UVA 照射处理;弃去培养液,用 1 mL 预热的 PBS 缓冲液清洗 2 次,再加入 1 mL PBS 缓冲液,照射组以 $30 J/cm^2$ 的 UVA 剂量照射 90 min 后,加入 DMEM 培养液培养 18~24 h。每孔加入 0.5 mg/mL MTT

溶液避光孵育 4 h,弃去 MTT 后,加入 150 μL 体积分数为 0.1% 的 DMSO 培养液,振荡 20 min,于 570 nm 波长处测其吸光度,相对细胞活率计算公式如下:

$$\text{相对细胞活率} = \frac{OD_{\text{受试样品}} - OD_{\text{空白对照}}}{OD_{\text{阴性对照}} - OD_{\text{空白对照}}} \times 100\%$$

1.3.6 COL-I 表达量测定 实验分为 A、B 两组:A 组为溶剂对照,设置不照射 UVA 的空白对照组(含体积分数为 0.1% 的 DMSO 培养液)、照射 UVA 的阴性对照组(含体积分数为 0.1% 的 DMSO 培养液)及阳性对照组(含 0.01 mg/mL 的 VE 溶液);B 组为样品实验,设置不照射 UVA 的空白对照组、照射 UVA 的阴性对照组及 0.039 mg/mL、0.078 mg/mL、0.156 mg/mL 和 0.313 mg/mL 4 个质量浓度的氧化铈分散液样品组。取对数生长期细胞,经胰蛋白酶消化后以每孔 5×10^4 个的密度接种至 96 孔板,置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 、体积分数为 5% 的 CO_2 培养箱中孵育 18~24 h,再将细胞接种至 24 孔板中,进行分组给样。将 A 组和 B 组均置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 、体积分数为 5% 的 CO_2 培养箱中培养 24 h。去除培养液,用 1 mL 预热的 PBS 缓冲液清洗 2 次,去除清洗溶液,加入 1 mL PBS,需照射的组别在 30 J/cm^2 UVA 剂量下进行照射 90 min。达到照射剂量后,弃去 PBS 缓冲液,再以 1 mL 预温的 PBS 缓冲液清洗 1 次,加入 DMEM 培养液继续培养 18~24 h。收集上清液,采用 ELISA 试剂盒进行 COL-I 表达量测定。

1.3.7 COL-III 表达量测定 实验分为空白对照组(不模拟日光诱导)、阴性对照组(模拟日光诱导)及 0.039 mg/mL、0.078 mg/mL、0.156 mg/mL 和 0.313 mg/mL 4 个质量浓度的氧化铈分散液样品组。取对数生长期细胞,经胰蛋白酶消化后以每孔 1×10^5 个的密度接种至 12 孔板,置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 、体积分数为 5% 的 CO_2 培养箱中孵育 18~24 h,进行分组给样。加入含有 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ VC 的完全培养液到阳性对照组中;加入含有相应质量浓度样品的 DMEM 完全培养基(DMEM 高糖培养基、青链霉素混合液和胎牛血清体积分数分别为 89.5%、0.5% 和 10.0%)到样品组中;分别加入 DMEM 完全培养基到空白对照组和阴性对照组中。将各组置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 、体积分数

为 5% 的 CO_2 培养箱中继续培养 24 h。收集细胞培养液,每孔用 500 μL 预热的 HBSS 缓冲液清洗 3 次后,再向每孔加入 1 mL HBSS 缓冲液,将需要日光诱导组(阴性对照组、样品组和阳性对照组)和不需要日光诱导组(空白对照组)的 12 孔板分别标记为光照板和无光照板。将光照板置于日光模拟器中照射 90 min;将无光照板用锡箔纸包裹严密,置于室温下的暗室中;二者培养时间保持一致。之后将所有组别的孔内液体更换为 DMEM 完全培养基,培养 24 h 后收集上清液,采用 ELISA 试剂盒测定 COL-III 表达量。

1.4 统计学分析

所有实验均重复 3 次,结果取(平均值 \pm 标准差);采用 SPSS 17.0 进行统计学分析,通过单因素方差分析(ANOVA)进行组间比较, $P < 0.05$ 表示差异显著, $P < 0.01$ 表示差异极显著。

2 结果与讨论

2.1 氧化铈抗氧化性能分析

DPPH \cdot 是一种稳态氮中心自由基,其乙醇溶液在 517 nm 波长处有强吸收。当自由基清除剂提供氢原子或单电子还原 DPPH 时,DPPH \cdot 溶液的吸光度会线性降低,褪色程度与接受电子数成正比,据此可定量评价样品自由基清除能力及抗氧化性能^[21]。图 1 为氧化铈对 DPPH \cdot 的清除能力。由图 1 可知,在 0.38~6.00 mg/mL 质量浓度下,VE

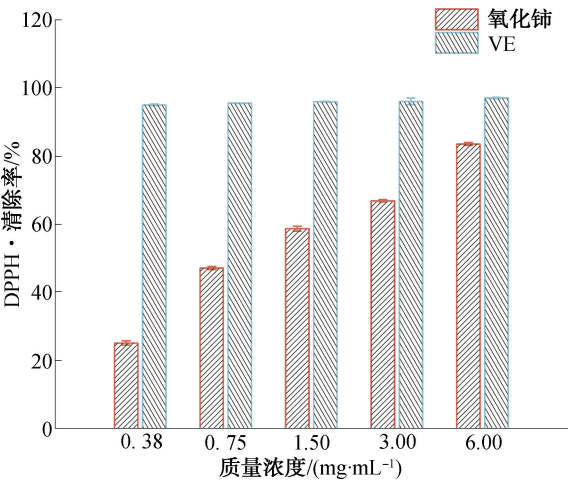


图 1 氧化铈对 DPPH \cdot 的清除能力
Fig. 1 DPPH scavenging capacity of cerium oxide

对 DPPH· 的清除率稳定在 90% 以上;而氧化铈对 DPPH· 的清除率随着质量浓度的增加不断升高,当质量浓度为 6.00 mg/mL 时,清除率可达 83.42%,虽不及 VE,但对 DPPH· 具有较好的清除效果,表现出良好的抗氧化性能。

生物体内的 O_2^- · 具有免疫和信号转导的作用,但累积过多会导致机体细胞和组织代谢异常,引起神经退行性疾病、心血管疾病、炎症性疾病等多种慢性疾病。过硫酸铵-N,N,N',N'-四甲基乙二胺(AP-TEMED)系统能够产生 O_2^- ·, O_2^- · 与显色底物偶联生成的偶氮化合物在 530 nm 波长处的吸光度与 O_2^- · 清除能力呈负相关^[22]。图 2 为氧化铈对 O_2^- · 的清除能力。由图 2 可知,在 0.38~6.00 mg/mL 质量浓度下,VC 对 O_2^- · 的清除率维持在 90% 以上;相比之下,氧化铈对 O_2^- · 的清除率呈现剂量依赖性,当其质量浓度为 6.00 mg/mL 时,清除率升高至 30.29%,表明氧化铈对 O_2^- · 具有一定的清除能力。

·OH 清除率测定采用 H_2O_2/Fe^{2+} 体系,·OH 可将邻二氮菲- Fe^{2+} 溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,导致 536 nm 波长处吸光度降低,根据吸光度变化可得体系中·OH 的产量,根据样品在 536 nm 处吸光度的降低幅度可获得其对·OH 的抑制程度^[23]。图 3 为氧化铈对·OH 的清除能力。由图 3 可知,VC 表现出极高的·OH 清除能力,而氧化铈对·OH 的清除

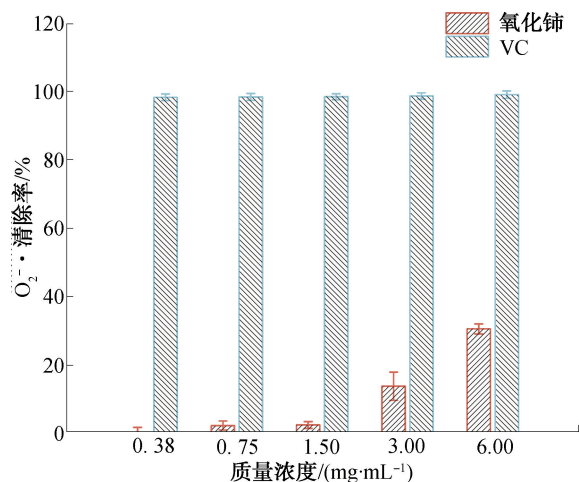


图 2 氧化铈对 O_2^- · 的清除能力

Fig. 2 Superoxide anion (O_2^- ·) scavenging capacity of cerium oxide

能力与其质量浓度呈正相关,当其质量浓度为 6.00 mg/mL 时,清除率可达 48.50%,表明氧化铈对·OH 具有一定的清除能力。

2.2 氧化铈可循环抗氧化性能分析

图 4 和图 5 分别为阴性对照(VC)和氧化铈可循环抗氧化性能测试图。由图 4 可知,经 6 h 反应后, H_2O_2 检测试纸颜色未变浅,显示较高的 H_2O_2 质量浓度,表明 VC 几乎无可循环抗氧化性能。由图 5 可知,在 0 h 首次加入 H_2O_2 时, H_2O_2 检测试纸颜色较深,经 6 h 反应后, H_2O_2 检测试纸颜色已接近未加 H_2O_2 前,表明此时氧化铈已基本清除反应体系中的 H_2O_2 。第 2 次加入 H_2O_2 反应 6 h 为第 1 次循环实验,发现氧化铈仍能较好地清除 H_2O_2 。继

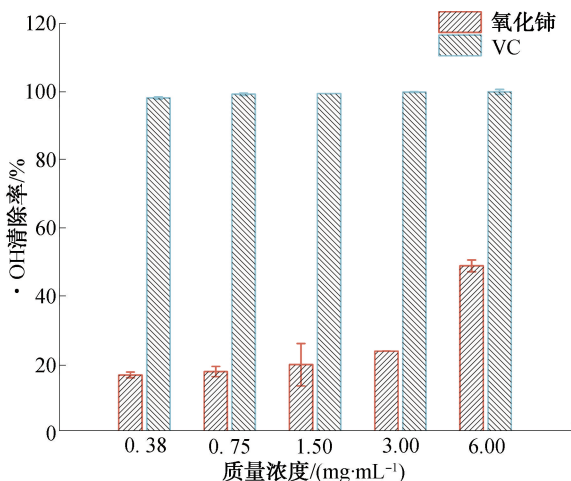


图 3 氧化铈对·OH 的清除能力

Fig. 3 Hydroxyl radical (·OH) scavenging capacity of cerium oxide

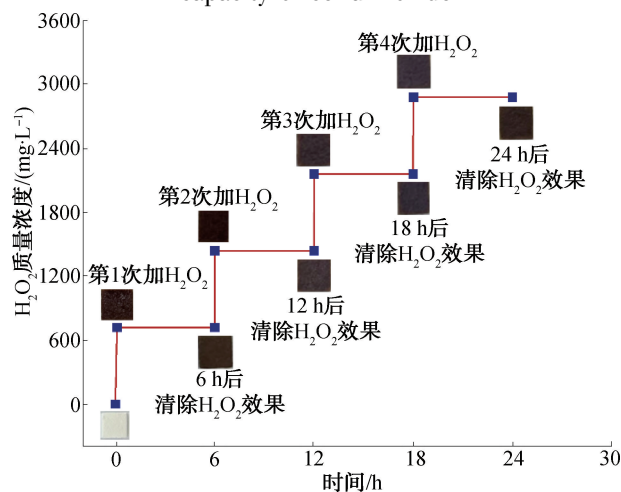


图 4 阴性对照(VC)可循环抗氧化性能测试图

Fig. 4 Recyclable antioxidant performance of negative control (VC)

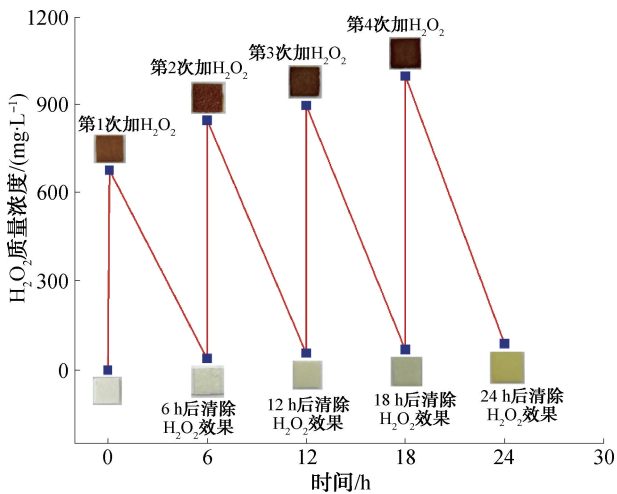


图5 氧化铈可循环抗氧化性能测试图

Fig. 5 Recyclable antioxidant performance of cerium oxide

续进行第2次和第3次循环实验,发现 H_2O_2 清除率能够保持在90%以上,证实氧化铈经多次循环实验后仍具有较好清除 H_2O_2 的能力,表明氧化铈具有良好的可循环抗氧化性能。

2.3 氧化铈对 HFF-1 细胞活力的影响

图6为不同质量浓度下氧化铈对HFF-1细胞活力的影响。由图6可知,当氧化铈质量浓度低于1.250 mg/mL时,HFF-1的相对细胞活率均高于85%;随着氧化铈质量浓度的增加,HFF-1的相对细胞活率降低。因此,氧化铈对HFF-1的潜在安全质量浓度选择应低于1.250 mg/mL。

图7为不同质量浓度氧化铈作用下HFF-1的形态图。由图7可知,当氧化铈质量浓度为0.625 mg/mL时,HFF-1的形态开始出现异常,而当

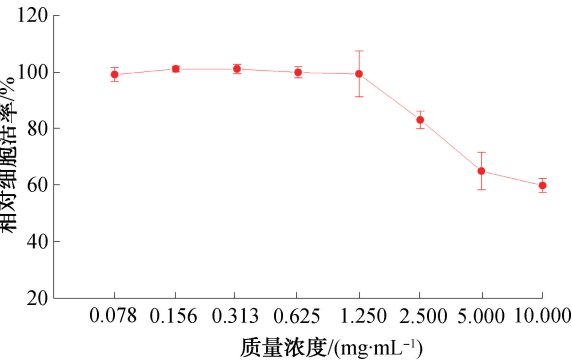


图6 不同质量浓度下氧化铈对 HFF-1 细胞活力的影响

Fig. 6 Effects of cerium oxide concentrations on HFF-1 cell viability

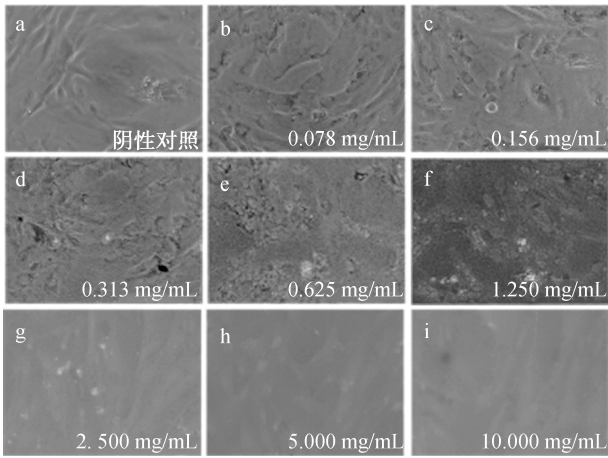


图7 不同质量浓度氧化铈作用下 HFF-1 的形态图

Fig. 7 HFF-1 cell morphology under different cerium oxide concentrations and UVA irradiation

氧化铈质量浓度为0.313 mg/mL时,HFF-1的形态基本未发生改变。因此,当氧化铈质量浓度低于0.625 mg/mL时,对HFF-1形态无显著影响,即0.039 mg/mL、0.078 mg/mL、0.156 mg/mL和0.313 mg/mL为氧化铈的安全质量浓度。

2.4 氧化铈对 UVA 诱导 HFF-1 细胞活力的影响

图8为氧化铈对UVA诱导HFF-1细胞活力的影响,其中与空白对照组相比,阴性对照组的显著性用#表示,#为 $P<0.05$,##为 $P<0.01$;与阴性对照组相比,阳性对照组样本组的显著性用*表示,*为 $P<0.05$,**为 $P<0.01$,下同。由图8可知,阴性

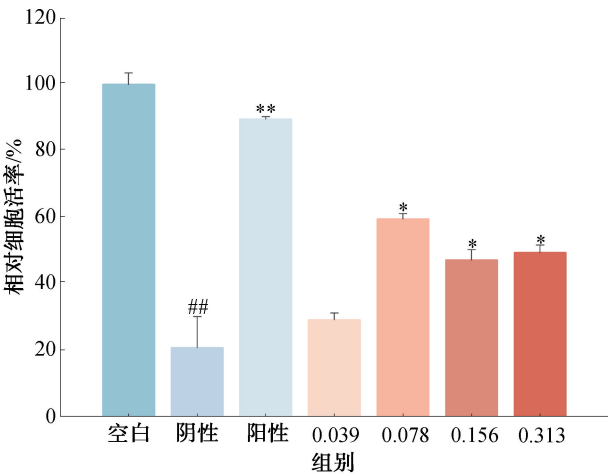


图8 氧化铈对 UVA 诱导 HFF-1 细胞活力的影响

Fig. 8 Effects of cerium oxide on UVA-induced HFF-1 cell viability

对照组的相对细胞活率较空白对照组和阳性对照组均显著下降,表明本实验体系成立。样品组中,当氧化铈质量浓度为 0.078 mg/mL、0.156 mg/mL 和 0.313 mg/mL 时,相对细胞活率较阴性对照组均显著上升,其中以 0.078 mg/mL 时最高,较阴性对照组提高了 38.78%,但低于阳性对照组(89.60%),表明氧化铈具有潜在的光防护效果。

2.5 氧化铈对 UVA 诱导 HFF-1 COL-I 表达量的测定

在皮肤老化过程中,细胞内的 MAPK 信号通路被激活,这会抑制转化生长因子β(TGF-β)的表达,同时上调基质金属蛋白酶(MMP)水平,最终导致细胞中 COL-I 分泌降低,进而加速皮肤老化,而 COL-I 的表达量是反映皮肤衰老的直观指标^[24]。

图 9 为氧化铈对 UVA 诱导 HFF-1 COL-I 表达量的影响。由图 9 可知,阴性对照组的 COL-I 表达量较空白对照组和阳性对照组均显著降低,表明本实验体系成立。样品组中,当氧化铈质量浓度为 0.078 mg/mL、0.156 mg/mL 和 0.313 mg/mL 时, COL-I 表达量较阴性对照组显著升高,分别为 92.69 pg/mL、76.33 pg/mL 和 69.13 pg/mL,其中质量浓度为 0.078 mg/mL 时的 COL-I 表达量较阴性对照组提高了 77.0 倍,但显著低于阳性对照组(519.98 mg/mL),表明氧化铈具有一定的抗光老化性能。

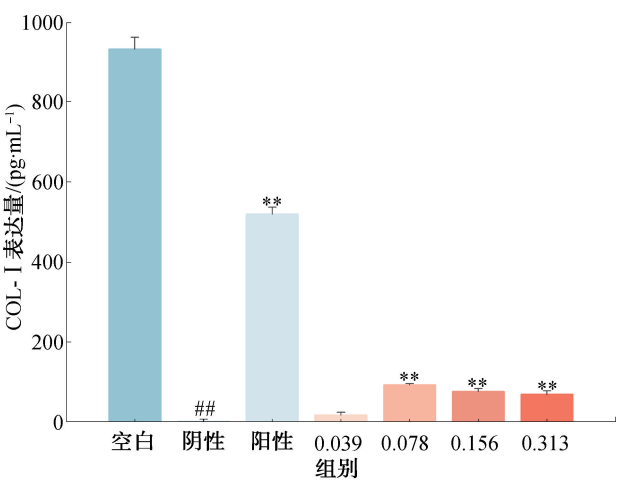


图 9 氧化铈对 UVA 诱导 HFF-1 COL-I 表达量的影响

Fig. 9 Effects of cerium oxide on COL-I expression in UVA-induced HFF-1 cells

2.6 氧化铈对模拟日光诱导 HFF-1 COL-III 表达量的影响

皮肤暴露于日光辐射下,会促使细胞内 ROS 过度生成,引起衰老相关基因表达。研究^[25-26]表明,红外辐射和可见光能够进入皮肤深层,加剧 HFF-1 DNA 损伤及 ROS 产生,诱发炎症级联反应并降低弹性蛋白与胶原蛋白的表达量,导致皮肤出现松弛、皱纹等老化现象,而 COL-III 表达量也是反映皮肤衰老的直观指标。图 10 为氧化铈对日光诱导 HFF-1 COL-III 表达量的影响。由图 10 可知,阴性对照组的 COL-III 表达量较空白对照组和阳性对照组均显著降低,表明本实验体系成立。样品组中,当氧化铈质量浓度为 0.039 mg/mL、和 0.078 mg/mL 时, COL-III 表达量较阴性对照组显著升高,分别为 14.12 ng/mL 和 12.12 ng/mL,是阴性对照组(9.40 ng/mL)的 1.5 倍和 1.3 倍,其中当氧化铈质量浓度为 0.039 mg/mL 时, COL-III 表达量为阳性对照组(13.37 mg/mL)的 1.1 倍,表明氧化铈具有潜在的抗光老化性能。

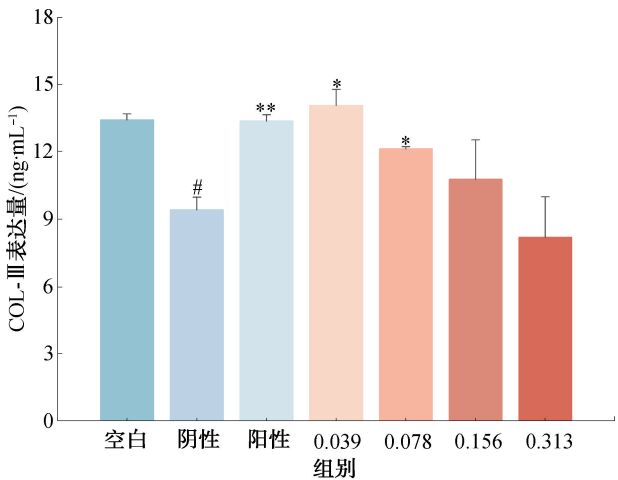


图 10 氧化铈对日光诱导 HFF-1 COL-III 表达量的影响

Fig. 10 Effects of cerium oxide on COL-III expression in simulated sunlight-induced HFF-1 cells

3 结论

本文采用 DPPH·、O₂⁻· 及 ·OH 自由基清除实验测试了氧化铈的抗氧化性能,当氧化铈质量浓度为 6.00 mg/mL 时,对 3 种自由基的清除率分别为 83.42%、30.29%和 48.50%,表现出较好的抗氧化

性能。利用 H_2O_2 循环清除实验评估了氧化铈可循环抗氧化性能,发现其经 3 次循环后,仍具有较好的可循环抗氧化性能。当氧化铈质量浓度低于 0.625 mg/mL 时,其对 HFF-1 形态无显著影响。通过 UVA 与日光模拟器诱导 HFF-1 构建光老化模型,检测其细胞活力、COL- I 表达量和 COL- III 表达量,得出:当氧化铈质量浓度为 0.078 mg/mL 时,HFF-1 相对细胞活率较阴性对照组提升了 38.78%;在该质量浓度下,COL- I 表达量较阴性对照组提高了 77.0 倍,可以保护 HFF-1 免受 UVA 诱导的光老化损伤;同时,当氧化铈质量浓度为 0.039 mg/mL 时,COL- III 表达量为 14.06 ng/mL,是阴性对照组的 1.5 倍,可以保护 HFF-1 细胞免受日光模拟器诱导的光老化,具有潜在的抗光老化性能。综上可知,氧化铈具有一定的抗氧化及抗光老化性能,是一种极具应用潜力的化妆品创新原料,未来仍需发展切实可行的工业化生产方法,以实现大规模制备符合化妆品生产质量管理规范的氧化铈原料。

参考文献:

- [1] TRAUTINGER F. Mechanisms of photodamage of the skin and its functional consequences for skin ageing [J]. *Clinical and Experimental Dermatology*, 2001, 26 (7) : 573-577.
- [2] DARÉ R G, KOLANTHAI E, NEAL C J, et al. Cerium oxide nanoparticles conjugated with tannic acid prevent UVB-induced oxidative stress in fibroblasts: Evidence of a promising anti-photodamage agent [J]. *Antioxidants*, 2023, 12(1) : 190.
- [3] MASUI T, YAMAMOTO M, SAKATA T, et al. Synthesis of BN-coated CeO_2 fine powder as a new UV blocking material [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10 (2) : 353-357.
- [4] HUDSON L, RASHDAN E, BONN C A, et al. Individual and combined effects of the infrared, visible, and ultraviolet light components of solar radiation on damage biomarkers in human skin cells [J]. *The FASEB Journal*, 2020, 34(3) : 3874-3883.
- [5] WU Z L, CHENG Y Q, TAO F, et al. Direct neutron spectroscopy observation of cerium hydride species on a cerium oxide catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(28) : 9721-9727.
- [6] ZHU Y C, LI C T, LIU X, et al. Cobalt-doped cerium dioxide enhances interfacial synergistic catalysis for boosting the oxidation of toluene [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 328 : 124993.
- [7] XU K, ZHANG H, DENG W Q, et al. Self-hydrating of a ceria-based catalyst enables efficient operation of solid oxide fuel cells on liquid fuels [J]. *Science Bulletin*, 2023, 68(21) : 2574-2582.
- [8] YOUSAF SHAH M A K, LU Y Z, MUSHTAQ N, et al. Doped ceria electrolyte rich in oxygen vacancies for boosting the fuel cell performance of LT-CFCs [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(33) : 12474-12484.
- [9] ZHANG M Z, ZHAI X Y, MA T F, et al. Sequential therapy for bone regeneration by cerium oxide-reinforced 3D-printed bioactive glass scaffolds [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(5) : 4433-4444.
- [10] CHEN C D, CUI Y Y, LI X P, et al. Novel ceria/graphene oxide composite abrasives for chemical mechanical polishing [J]. *Ceramics International*, 2024, 50 (15) : 26325-26333.
- [11] ÁLVAREZ-ASENCIO R, CORKERY R W, AHNIYAZ A. Solventless synthesis of cerium oxide nanoparticles and their application in UV protective clear coatings [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(25) : 14818-14825.
- [12] FENG Y, ZHANG D, CHEN X Y, et al. Confined-synthesis of ceria in tubular nanoclays for UV protection and anti-biofilm application [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(7) : 2307157.
- [13] ESTES L M, SINGHA P, SINGH S, et al. Characterization of a nitric oxide (NO) donor molecule and cerium oxide nanoparticle (CNP) interactions and their synergistic antimicrobial potential for biomedical applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586 : 163-177.
- [14] KANG D W, KIM C K, JEONG H G, et al. Biocompatible custom ceria nanoparticles against reactive oxygen species resolve acute inflammatory reaction after intracerebral hemorrhage [J]. *Nano Research*, 2017, 10(8) : 2743-2760.
- [15] 吕广明, 王艳杰, 刘瑞, 等. 纳米氧化铈的抗氧化生物应用 [J]. *中国科学: 化学*, 2013, 43(10) : 1309-1321.
LYU G M, WANG Y J, LIU R, et al. The application of nanoceria in the bio-antioxidation [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2013, 43(10) : 1309-1321.
- [16] THAKUR N, MANNA P, DAS J. Synthesis and biomedical applications of nanoceria, a redox active nanoparticle [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2019, 17(1) : 84.
- [17] KIM Y G, LEE Y, LEE N, et al. Ceria-based therapeutic antioxidants for biomedical applications [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(10) : 2210819.
- [18] XU H, YANG S J, LIU Y X et al. Polyvinyl alcohol-encapsulated cerium oxide nanospheres composite nanofiber membrane for enhanced antioxidant and antibacterial applications [J]. *Journal of Rare Earths*, 2025, 43 (9) , 1944-1954.
- [19] PEREZ J M, ASATI A, NATH S, et al. Synthesis of

- biocompatible dextran-coated nanoceria with pH-dependent antioxidant properties[J]. Small, 2008, 4(5): 552–556.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. 粮油检验 粮食、油料的过氧化氢酶活动度的测定: GB/T 5522—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China and Standardization Administration of China. Grain and oil inspection-Determination of catalase activity in grains and oilseeds: GB/T 5522—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009.
- [21] 上海日用化学品行业协会. 化妆品-自由基(DPPH)清除实验方法: T/SHRH 006—2018[S]. 上海: [出版者不详], 2018.
- Shanghai Daily Chemicals Industry Association. Cosmetics-Experimental Method for Free Radical (DPPH) Scavenging: T/SHRH 006—2018[S]. Shanghai: [s. n.], 2018.
- [22] 萧华山, 何文锦, 傅文庆, 等. 一种用分光光度计检测氧自由基的新方法[J]. 生物化学与生物物理进展, 1999, 26(2): 180–182.
- XIAO H S, HE W J, FU W Q, et al. A spectrophotometer method testing oxygen radicals[J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 1999, 26(2): 180–182.
- [23] 薛山, 肖夏, 陈舒怡, 等. 双响应面法结合 Matlab 法优化葡萄籽多酚提取工艺及羟自由基清除率评价[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 160–167.
- XUE S, XIAO X, CHEN S Y, et al. Dual response surface method combined with Matlab to optimize extraction process of grape seed polyphenols and the evaluation on its hydroxyl radical scavenging rate[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(3): 160–167.
- [24] WEN W J, CHEN J W, DING L G, et al. Astragaloside exerts anti-photoaging effects in UVB-induced premature senescence of rat dermal fibroblasts through enhanced autophagy[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2018, 657: 31–40.
- [25] 黄莺莺, 张翠平, 张言政, 等. 蜂胶抗光老化功效[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2020, 49(1): 80–85.
- HUANG Y Y, ZHANG C P, ZHANG Y Z et al. Anti-photoaging function of Propolis[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2020, 49(1): 80–85.
- [26] 徐晓浩. 石斛多糖对皮肤光损伤的修复作用及其机制研究[D]. 长春: 长春中医药大学, 2023.
- XU X H. Research on the repair effect and mechanism of dendrobium polysaccharides on skin photodamage[D]. Chang Chun: Changchun University of Chinese Medicine, 2023.

Research on the antioxidant and anti-photoaging properties of cerium oxide

ZUO Lichao¹, BAO Yuanyuan¹, QU Zhaohui², WU Ke¹, LI Shujing¹, LI Xiaozhen², MENG Hong¹, HE Yifan¹

1. School of Light Industry Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. Beijing WeYep Innovation Technology Co., Ltd., Beijing 102208, China

Abstract: 【Objective】To systematically evaluate the antioxidant properties of cerium oxide and elucidate its protective efficacy against UVA- and simulated sunlight-induced photoaging. 【Methods】The antioxidant properties of cerium oxide were assessed through DPPH·, superoxide anion ($O_2^{\cdot -}$), and hydroxyl radical ($\cdot OH$) scavenging assays. Its recyclable antioxidant capacity was evaluated using an H_2O_2 recycling scavenging assay. *In vitro* photodamage models were established in human skin fibroblasts (HFF-1) using UVA irradiation and a solar simulator, followed by measurements of cellular viability and expression levels of type I (COL-I) and type III (COL-III) collagen. 【Results】Cerium oxide exhibited significant antioxidant capacity. At a concentration of 6 mg/mL, it showed scavenging efficiencies of 83.42%, 30.29%, and 48.50% for DPPH·, $O_2^{\cdot -}$, and $\cdot OH$ radicals respectively. After three H_2O_2 recycling cycles, these efficiencies remained above 90%, confirming excellent recyclable antioxidant properties. Compared to the negative control, cerium oxide at 0.078 mg/mL increased HFF-1 cell viability by 38.78% under UVA irradiation. At this concentration, COL-I expression showed a 77.0-fold increase relative to the control group. In simulated sunlight-induced damage, cerium oxide at 0.039 mg/mL increased COL-III expression to 14.06 ng/mL, representing a 1.5-fold increase compared to the negative control group. 【Conclusion】Cerium oxide demonstrates potent recyclable radical scavenging properties. By upregulating COL-I and COL-III expression, it significantly mitigates UVA- and simulated sunlight-induced photoaging damage in HFF-1 cells, indicating considerable potential for development as a novel antioxidant and anti-photoaging active ingredient.

Key words: cerium oxide; antioxidant; anti-photoaging; skin ageing; cosmetics ingredient

[责任编辑: 王晓波]