

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150165

普鲁兰多糖的吸湿、保湿性及其黏度稳定性

孙芳艳¹, 王萌¹, 王建梓¹, 郝华璇², 殷海松¹, 乔长晟^{1,2}

(1. 工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457;

2. 天津北洋百川生物技术有限公司, 天津 300457)

摘要: 通过将普鲁兰多糖与透明质酸以及甘油进行对比, 对普鲁兰多糖的吸湿和保湿性能进行了研究, 并对其吸湿过程作了初步的动力学分析. 同时研究不同黏度普鲁兰多糖的保湿性以及温度、pH 和 Na^+ 浓度对普鲁兰多糖黏度稳定性的影响. 结果表明: 普鲁兰多糖在相对湿度 81% 时其吸湿、保湿效果与透明质酸不相上下, 其吸湿过程符合二级吸附动力学模型, 相关系数达到 0.99 以上; 质量浓度为 1 mg/mL 的普鲁兰多糖(黏度为 42.7 mPa·s)保湿性能最佳. 普鲁兰多糖黏度受温度、pH 以及离子浓度的影响较小, 表明其具有较好的黏度稳定性. 因此, 这为普鲁兰多糖在食品中作为持水剂、增稠剂和稳定剂以及在化妆品中作为保湿因子提供了一定的理论依据.

关键词: 普鲁兰多糖; 吸湿性; 保湿性; 黏度稳定性

中图分类号: O636

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2016)04-0020-05

Viscosity Stability and Moisturizing Performance of Pullulan

SUN Fangyan¹, WANG Meng¹, WANG Jianzi¹, HAO Huaxuan², YIN Haisong¹,
QIAO Changsheng^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Peiyang Biotrans Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: By comparing hyaluronic acid and glycerin, the moisture absorbing and retaining capacities of pullulan were investigated. Kinetic analysis of moisture absorption process of pullulan was carried out. In addition, the moisture retaining capacity of pullulan with different viscosity and the effects of temperature, pH and Na^+ concentration on the viscosity stability of pullulan were examined. Under atmospheric condition of RH 81%, the moisture absorbing and retaining capacities of pullulan were similar to those of hyaluronic acid, and its moisture absorption process meets the mode of second-order adsorption kinetic equation with correlation coefficient higher than 0.99. The optimal concentration for moisture retention was 1 mg/mL (42.7 mPa·s). The viscosity of pullulan has good stability to temperature, pH and ion concentration. This research has provided a theoretical basis for using pullulan as a water-absorbing agent, thickener and stabilizer in food, as well as a moisturizer factor in cosmetics.

Key words: pullulan; moisture absorbing capacity; moisture retaining capacity; viscosity stability

普鲁兰多糖(pullulan)又名茁霉多糖、普鲁兰糖, 是出芽短梗霉(*Aureobasidium pullulans*)菌株在其生长过程中通过糖发酵途径合成的一种胞外中性多糖. 其分子将麦芽三糖作为基本单位, 两端再以 α -1, 6-糖苷键将其连接, 反复聚合形成高分子直链多糖, α -1, 4-糖苷键和 α -1, 6-糖苷键的比例为 2 : 1^[1]. 干燥的普鲁兰多糖是一种易溶于水的白色粉末, 溶液无

胶凝作用且黏稠稳定. 普鲁兰多糖的黏结、成膜以及阻氧性能极佳, 且具有易自然降解等独特的理化和生物学性质, 对人体无毒无害, 是一种有极大应用开发价值和前景的多功能新型生物制品^[2].

保湿是化妆品不可或缺的功效, 皮肤的湿度是保证皮肤年轻化的最基本的条件. 透明质酸(HA)是目前自然界中发现的保湿性能最好的物质^[3], 被国际化

收稿日期: 2015-10-16; 修回日期: 2015-11-23

基金项目: 天津市科技支撑计划资助项目(14ZCZDTG00025)

作者简介: 孙芳艳(1992—), 女, 甘肃人, 硕士研究生; 通信作者: 乔长晟, 教授, qiaochangsheng@tust.edu.cn.

化妆品行业公认为最理想的天然保湿因子,但是 HA 制备方法的局限性使其价格居高不下,难以满足市场需求,寻找合适的透明质酸替代品一直是研究热点^[4]。此外,多糖物质的黏性对发挥活性功效也会产生很大影响。

目前,普鲁兰多糖作为保湿功效性添加剂在化妆品中的应用研究较浅,本实验以实验室提取干燥的普鲁兰多糖为研究对象,以 HA、甘油为对照,研究普鲁兰多糖的吸湿、保湿性,进一步研究其吸湿动力学以及黏度稳定性,旨在为低成本生产的普鲁兰多糖在食品工业和化妆品行业的应用提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

普鲁兰多糖,本实验室提取所得($M_w = 2.0 \times 10^5$);透明质酸(HA,化妆品级),山东福瑞达生物化工有限公司;甘油(分析纯),湖北化工科技开发公司;其他化学试剂均为分析纯。

1.2 仪器

101-0 型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;NDJ-1 型旋转式黏度计,北京爱格森自动化有限公司;S21-3 型磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司;FG2-FiveGo™ 型便携式 pH 计,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;SHZ-GWX 型数显恒温振荡水浴锅,金坛市国旺实验仪器厂;FA2104A 型电子分析天平,上海精天电子仪器有限公司。

1.3 普鲁兰多糖吸湿、保湿性测定

1.3.1 普鲁兰多糖吸湿性的测定

以具有吸湿性的 HA、甘油为对照,测定普鲁兰多糖的吸湿性。将普鲁兰多糖、HA、甘油置于 105 °C 烘箱中 3 h,再将样品移至干燥器中,冷却至室温后分别称取各样品 1 g 于干净玻璃培养皿中(直径 6 cm),25 °C 条件下将培养皿置于相对湿度为 81% (饱和硫酸铵溶液)的干燥器中,每隔 3 h 称量 1 次。每个样品作 3 组平行。按式(1)计算吸湿率。

$$\text{吸湿率} = \frac{m_t - m_0}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_t 为 t 小时后培养皿和样品的质量, g; m_0 为质量恒定的培养皿和样品的质量, g; m 为样品质量, g。

1.3.2 普鲁兰多糖保湿性的测定

将 1.3.1 中吸湿 24 h 后的样品移至干燥器(装有硅胶)中进行保湿实验,每 3 h 称量 1 次培养皿的质

量,按式(2)计算样品的保湿率。

$$\text{保湿率} = \frac{m_a - m_0}{m_b - m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为质量恒定的培养皿和样品的质量, g; m_a 为 a 小时后培养皿和样品的质量, g; m_b 为放入干燥器前培养皿和样品的初始质量, g。

1.4 不同质量浓度普鲁兰多糖保湿性的测定

采用 NDJ-1 型旋转式黏度计测定普鲁兰多糖溶液不同质量浓度(0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mg/mL)的绝对黏度。25 °C 下分别吸取 10 mL 不同质量浓度普鲁兰多糖溶液置于质量恒定的敞口玻璃皿中,放入相对湿度为 43% 的密闭干燥器(饱和碳酸钠溶液)中。每 3 h 称 1 次玻璃皿质量,每个样品作 3 组平行,计算保湿率。

1.5 普鲁兰多糖黏度稳定性

采用 NDJ-1 型旋转式黏度计测定普鲁兰多糖溶液的绝对黏度,探究温度、 Na^+ 浓度和 pH 对普鲁兰多糖黏度的影响^[5-6]。

1.5.1 温度对普鲁兰多糖黏度的影响

将 1.0 mg/mL 普鲁兰多糖溶液置于水浴锅中,5 ~ 95 °C (每 5 °C 为一梯度)水浴 20 min 后测溶液的黏度,每个样品作 3 组平行,测定温度对普鲁兰多糖黏度的影响。

1.5.2 pH 对普鲁兰多糖黏度的影响

将 1.0 mg/mL 普鲁兰多糖溶液 pH 分别调节至 1、3、5、7、9、11、13,静置 20 min 后测溶液的黏度,每个样品作 3 组平行,测定 pH 对普鲁兰多糖黏度的影响。

1.5.3 Na^+ 浓度对普鲁兰多糖黏度的影响

向 40 mL 1.0 mg/mL 普鲁兰多糖溶液中分别加入 0.6、1.2、1.8、2.4、3.0 mol/L NaCl 溶液 20 mL,混匀,空白组加入 20 mL 蒸馏水,静置 20 min 后测溶液的黏度,每个样品作 3 组平行,测定 Na^+ 浓度对普鲁兰多糖黏度的影响。

1.6 数据统计分析

采用 Origin 软件整理数据,用 ANOVA 进行方差分析,结果以“平均值 ± 标准差”表示。

2 结果与分析

2.1 普鲁兰多糖的吸湿、保湿性

普鲁兰多糖、HA 和甘油的吸湿性,如图 1 所示。在高相对湿度(81%)环境下,前 12 h,3 种样品

吸湿率都随放置时间的延长而显著升高,吸湿快慢顺序为甘油>HA>普鲁兰多糖;12~15 h,3种样品吸湿率都有小幅的增大;但是15 h之后,样品的吸湿率基本达到稳定,其中HA和普鲁兰多糖的吸湿率相近,甘油则高于二者。

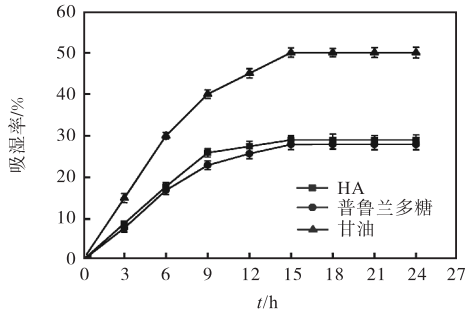


图1 普鲁兰多糖、HA和甘油的吸湿性

Fig. 1 Moisture absorbing capacities of pullulan, HA and glycerin

普鲁兰多糖、HA和甘油的保湿性,如图2所示.甘油、普鲁兰多糖和HA在干燥环境下的保湿率都随时间的延长而呈下降趋势.在前6 h样品保湿率的下降快慢顺序为甘油>普鲁兰多糖>HA;在后6 h甘油的保湿率明显下降,HA和普鲁兰多糖的保湿率趋于平稳,但HA的保湿性略高于普鲁兰多糖。

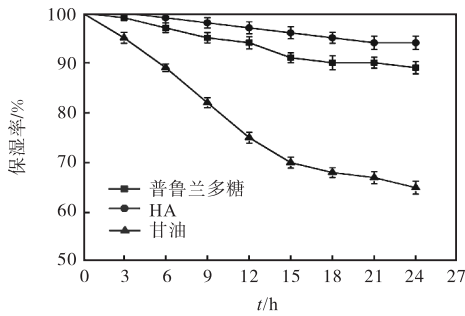


图2 普鲁兰多糖、HA和甘油的保湿性

Fig. 2 Moisture retaining capacities of pullulan, HA and glycerin

影响高分子物质吸湿、保湿性能的根本原因在于其物质结构中亲水基团的数量及其亲水性的强弱.由图1、2可知,甘油作为传统保湿剂表现出较好的吸湿性、保湿性,但保湿性却明显低于普鲁兰多糖和HA.这可能是由于甘油分子中虽然存在大量羟基导致其吸湿性能很强,但与水形成的氢键结合力较弱,水分子容易离去导致其保湿性能较差。

普鲁兰多糖和HA这两种生物多糖由于分子质量较大且都含有亲水基团使其具有吸湿、保湿特性.在吸湿、保湿性能方面普鲁兰多糖与HA相近,

但普鲁兰多糖的价格却只有HA的10%,因此,完全可以作为HA的替代品,应用于保湿化妆品行业。

2.2 普鲁兰多糖的吸湿动力学

由图1可以看出,初始阶段时普鲁兰多糖、HA和甘油的吸水速率较快,9 h后吸水速率逐渐变慢,15 h时基本达到平衡,为了进一步了解这3种样品的吸湿性能,分别采用一级和二级吸附动力学方程来拟合吸湿实验。

一级吸附的动力学方程式^[7]

$$\lg(q_e - q) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

式中: q_e 为达到吸附平衡时的吸水量,mg/g; q 为时间 t 时的吸水量,mg/g; k_1 为一级速率常数, min^{-1} ; t 为时间,min.一级动力学拟合得到的结果见图3和表1。

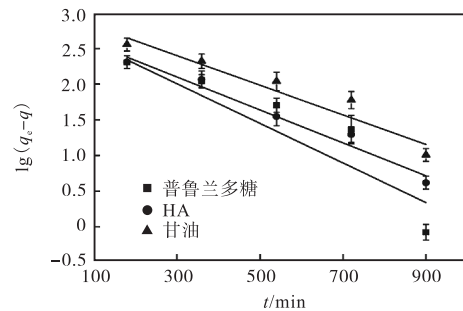


图3 普鲁兰多糖、HA和甘油的一级拟合曲线

Fig. 3 Moisture absorption kinetic curve of first-order model of pullulan, HA and glycerin

表1 一级吸附动力学模型的吸附速率常数

Tab. 1 Adsorption constant of first-order model

样品	$q_{e/exp}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_1/$ min^{-1}	$q_{e/cal}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	相关 系数
普鲁兰多糖	279.74	6.91×10^{-3}	1 263.28	0.850 5
HA	294.16	5.29×10^{-3}	650.28	0.972 5
甘油	510.79	4.61×10^{-3}	1 081.68	0.926 4

注: $q_{e/exp}$ 为实验值; $q_{e/cal}$ 为计算值。

由表1可知, $q_{e/exp}$ 和 $q_{e/cal}$ 之间差距较大,说明普鲁兰多糖、HA和甘油对水分的吸收不符合一级吸附动力学.现转用二级吸附动力学模拟,二级吸附动力学方程式^[8]

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_e 为达到吸附平衡时的吸水量,mg/g; q 为时间 t 时的吸水量,mg/g; k_2 为二级速率常数, min^{-1} .二级动力学拟合得到的结果见图4和表2。

由表2可知,用二级吸附动力学拟合后曲线的相

关系数都高于 0.99, 且 $q_{e/exp}$ 和 $q_{e/cal}$ 更为接近, 这说明用二级动力学模型拟合普鲁兰多糖、甘油和 HA 的吸湿过程更准确, 表明是化学作用在控制它们的吸湿过程. 普鲁兰多糖(相对湿度 81%) 的吸附方程式为

$$\frac{t}{q} = 0.0026t + 0.8877 \quad (5)$$

式中: t 为时间, min; q 为时间 t 时的吸水量, mg/g.

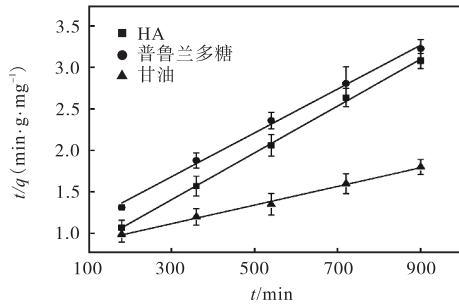


图 4 普鲁兰多糖、HA 和甘油的二级拟合曲线

Fig. 4 Moisture absorption kinetic curve of second-order model of pullulan, HA and glycerin

表 2 二级吸附动力学模型的吸附速率常数

Tab. 2 Adsorption constant of second-order model

样品	$q_{e/exp}$ (mg·g ⁻¹)	k_2 min ⁻¹	$q_{e/cal}$ (mg·g ⁻¹)	相关系数
普鲁兰多糖	279.74	1.44×10^{-5}	384.62	0.996 5
HA	294.16	2.08×10^{-5}	357.14	0.998 7
甘油	510.79	4.93×10^{-6}	909.09	0.995 8

注: $q_{e/exp}$ 为实验值; $q_{e/cal}$ 为计算值.

2.3 不同质量浓度普鲁兰多糖的保湿性

普鲁兰多糖质量浓度与黏度的关系如图 5 所示.

普鲁兰多糖的黏度与质量浓度呈线性正相关. 这可能是由于普鲁兰多糖分子之间的交联度以及聚合度随着质量浓度的增大而增大, 从而提高了多糖溶液的黏度.

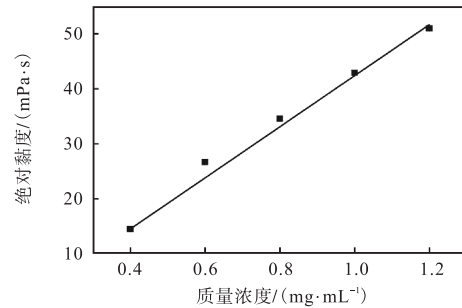


图 5 普鲁兰多糖质量浓度与黏度的关系

Fig. 5 Effects of pullulan concentration on viscosity

不同黏度普鲁兰多糖的保湿率结果见表 3. 由表 3 可知: 同一黏度普鲁兰多糖随时间延长, 保湿率逐渐减小. 当普鲁兰多糖放置 3 h, 不同黏度普鲁兰多糖保湿率几乎相同; 放置 6 h 后, 不同黏度普鲁兰多糖保湿率差异明显. 低黏度普鲁兰多糖保湿率降低速率大于高黏度普鲁兰多糖, 且当溶液的黏度为 42.7 mPa·s, 即质量浓度为 1 mg/mL 时, 普鲁兰多糖保湿率不随质量浓度的增加而变化, 保湿率几乎不变, 说明普鲁兰多糖的最佳保湿黏度为 42.7 mPa·s, 即质量浓度为 1 mg/mL. 这可能是由于随普鲁兰多糖质量浓度的增加, 普鲁兰多糖溶液中的羟基也在不断增多, 普鲁兰多糖与溶液中水分子形成氢键增多, 持水能力增强, 保湿性增强.

表 3 不同黏度普鲁兰多糖的保湿率

Tab. 3 Moisture retaining capacity of pullulan with different viscosities

黏度/ (mPa·s)	保湿率/%					
	0 h	3 h	6 h	9 h	12 h	24 h
14.5	98.72 ± 0.09	85.43 ± 0.12	76.94 ± 0.06	69.82 ± 0.11	60.83 ± 0.10	45.92 ± 0.03
26.7	98.84 ± 0.12	85.72 ± 0.09	77.63 ± 0.05	70.51 ± 0.09	64.93 ± 0.09	45.84 ± 0.09
34.6	98.62 ± 0.15	85.94 ± 0.05	78.54 ± 0.08	71.95 ± 0.08	66.46 ± 0.07	47.46 ± 0.05
42.7	98.72 ± 0.08	85.91 ± 0.02	79.95 ± 0.12	75.45 ± 0.10	73.27 ± 0.11	57.27 ± 0.01
51.3	98.61 ± 0.11	86.18 ± 0.02	80.61 ± 0.11	75.57 ± 0.11	74.09 ± 0.04	56.99 ± 0.03

2.4 普鲁兰多糖黏度稳定性

2.4.1 温度对普鲁兰多糖黏度的影响

温度对普鲁兰多糖溶液黏度的影响如图 6 所示. 普鲁兰多糖溶液的黏度几乎不受温度变化的影响, 黏度变化范围小于 4 mPa·s. 当温度低于室温时黏度有所波动, 但是在高温环境下黏度几乎不受影响, 这说明普鲁兰多糖溶液黏度具有较好的热稳定

性. 这可能是由于普鲁兰多糖本身呈线性结构导致其黏度比其他多糖低很多, 热作用未对其结构产生影响, 因此黏度的稳定性较高.

2.4.2 pH 对普鲁兰多糖黏度的影响

pH 对普鲁兰多糖溶液黏度的影响如图 7 所示. 由图 7 可知: 普鲁兰多糖溶液黏度在 pH 3~11 范围内稳定性较高; 当 pH < 3 或 pH > 11 时, 溶液黏度迅

速下降. 这可能是由于在 pH<3 或 pH>11 环境下, 大量的 H⁺和 OH⁻会破坏普鲁兰多糖的结构, 使多糖的聚合度降低, 进一步减小多糖溶液的黏度.

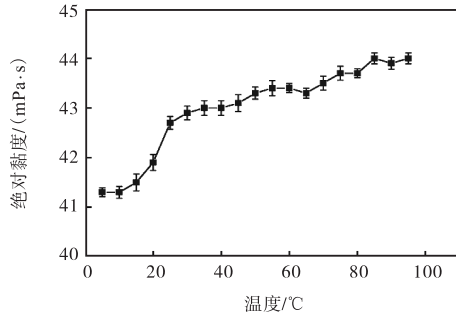


图6 温度对普鲁兰多糖溶液黏度的影响

Fig. 6 Effects of temperature on pullulan viscosity stability

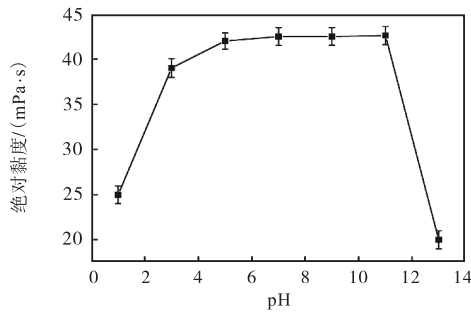


图7 pH对普鲁兰多糖溶液黏度的影响

Fig. 7 Effects of pH on pullulan viscosity stability

2.4.3 Na⁺浓度对普鲁兰多糖黏度的影响

离子浓度对普鲁兰多糖溶液黏度的影响如图 8 所示. 由图 8 可知, Na⁺的浓度并不影响普鲁兰多糖溶液的黏度, 说明即使在电解质溶液中普鲁兰多糖也表现出较好的黏度稳定性. 因此当普鲁兰多糖用作食品添加剂时其效果不会因盐分的存在而发生变化.

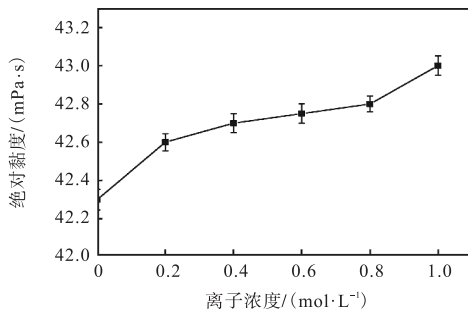


图8 离子浓度对普鲁兰多糖溶液黏度的影响

Fig. 8 Effects of ion concentration on pullulan viscosity stability

3 结论

普鲁兰多糖的吸湿、保湿性能和 HA 相近, 可作为 HA 的替代品用于化妆品中; 甘油表现出较好的吸湿性能, 但保湿效果却不理想. 用二级动力学模型拟合普鲁兰多糖、甘油和 HA 的吸湿过程曲线的相关系数均高于 0.99, 表明是化学作用在控制样品的吸湿过程. 质量浓度为 1 mg/mL 的普鲁兰多糖(黏度为 42.7 mPa·s)保湿性能最佳. 普鲁兰多糖溶液黏度受温度、离子浓度的影响较小, 表现出很好的黏度稳定性, 并且在较广 pH 范围(pH 3~11)内黏度较稳定. 因此, 这为普鲁兰多糖在食品中作为持水剂、增稠剂和稳定剂以及在化妆品中作为保湿因子提供了一定的理论依据.

参考文献:

[1] Mishra B, Vuppu S, Rath K. The role of microbial pullulan, a biopolymer in pharmaceutical approaches: A review[J]. Journal of Applied Pharmaceutical Science, 2011, 1(6): 45-50.

[2] Prajapati V D, Jani G K, Khanda S M. Pullulan: An exopolysaccharide and its various applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1): 540-549.

[3] 崔媛, 段潜, 李艳辉. 透明质酸的研究进展[J]. 长春理工大学学报: 自然科学版, 2011, 34(3): 101-106.

[4] Sudha P N, Rose M H. Chapter nine: Beneficial effects of hyaluronic acid[J]. Advances in Food and Nutrition Research, 2014, 72: 137-176.

[5] 纵伟, 王会晓, 闵婉平, 等. 红枣多糖黏度特性的研究[J]. 食品科技, 2011, 36(2): 69-71.

[6] Jang H Y, Zhang Ke, Chon B H, et al. Enhanced oil recovery performance and viscosity characteristics of polysaccharide xanthan gum solution[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 741-745.

[7] 汪剑炜, 毕丹霞, 杨柳林, 等. 透明质酸与两种甲壳素类新保湿剂的吸湿/保湿动力学[J]. 商丘师范学院学报, 2007, 23(3): 13-17.

[8] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.

责任编辑: 郎婧