

复合眼贴膜的研制

潘廷跳, 张俊明, 潘振华, 苏晨帆, 庞杰
(福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002)

摘要: 以魔芋葡甘聚糖 (KGM)、大豆分离蛋白 (SPI) 和胶原蛋白为主要原料研制高性能复合眼贴膜。选取 pH、KGM/SPI 质量分数、甘油和单甘酯用量为优化因素, 选用正交试验分析法对工艺进行优化, 以膜的凝胶强度、失水率和透明度组成的感官性能评价指标为参考, 确定复合眼贴膜的最佳工艺参数。结果表明, 复合眼贴膜的最佳工艺参数: pH 为 8, KGM/SPI 质量分数为 0.95%, 甘油用量为 2.5%, 单甘酯用量为 0.1%。此条件下研制出的复合眼贴膜具有良好的成膜性和保水性, 使用方便, 无毒副作用, 绿色安全。

关键词: 复合眼贴膜; 魔芋葡甘聚糖; 大豆分离蛋白; 胶原蛋白

中图分类号: TQ658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7264(2012)03-0031-05

眼贴膜作为化妆品已被广泛研究, 目前市场上出现的眼贴膜除了常规的胶体膜类以外, 还有近年来比较火爆的中草药贴膜以及纸质贴膜等。但是这些眼贴膜有很大一部分都是通过添加相关化学物质来加强其功效, 因而由此引起了一系列眼部问题。此外, 有些眼贴膜存在延展性能差, 与皮肤不易贴合等一系列问题。化妆品接触性皮炎的常见致敏原主要有防腐剂、香料香精和表面活性剂, 此外, 还有防晒剂、抗氧化剂和抗菌剂等^[1]。伴随着绿色环保理念的倡导, 绿色环保产品越来越受到关注^[2]。纯天然化妆品拥有原料安全、稳定和无毒副作用等诸多优点, 而倍受人们关注^[3]。

KGM 不带电荷, 侧链上含有乙酰基, 乙酰基是 KGM 结构的特殊点, 它不仅影响着 KGM 的亲水性, 而且影响着 KGM 的凝胶性质, 如在一定的碱性条件下, KGM 的乙酰基可以脱除从而形成不可逆凝胶。以上特殊的内部结构决定了它具有优良的成膜性、保水性和凝胶性等^[4]。利用 KGM 这些特性制成的化妆品, 对皮肤有很好的润滑和保湿作用, 能防止皮肤脱水, 阻止阳光直射, 可改善皮肤对化妆品的感触^[5]。SPI 含有人体多种必需氨基酸和微量元素, 具有很高的营养价值及保健功效, 沿着它的肽链骨架, 含有很多极性基团, 因此具有较好的吸水性、凝胶性、保水性和膨胀性^[6]。胶原蛋白作为一类十分有效的化妆品原料, 近年来发展很快, 它是由 19 种氨基酸组成的天然蛋白质, 与人体皮肤胶原的结构相似, 具有低抗

原性、良好的生物相容性^[7]。有研究表明, 0.01% 的胶原蛋白纯溶液就有良好的抗各种辐射的作用, 且能形成很好的保水层, 能供给皮肤所需要的全部水分, 具有保湿、滋养、紧肤和防皱等功效^[8]。

试验以 KGM、SPI 和胶原蛋白为主要原料, 配以甘油、单甘脂等其他物质研制成复合眼贴膜, 并对其凝胶强度、保水性和透明度进行了测定, 确定最佳工艺参数, 旨在为新型复合眼贴膜的开发和应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

魔芋葡甘聚糖 (KGM): 深圳飞鸿生化有限公司; 大豆分离蛋白 (SPI): 青岛佳恒化学有限公司; 柠檬酸 (CA, 为国产分析纯): 武汉银河化工有限公司; 碳酸氢钠 (1 mol/L): 嘉兴市昌利化工有限公司; 胃蛋白酶 (1:10 000): 武汉城恒生物化工有限公司; 甘油: 广州市福洋化工科技有限公司; 单甘酯: 杭州油脂化工有限公司; 胶原蛋白 (自制)。

1.2 主要仪器设备

DF-101B 集热式恒温加热磁力搅拌器 (巩义市予华仪器有限责任公司)、GZX·9240ME 数显鼓风干燥箱 (上海博迅实业有限公司医疗设备厂)、冷冻离心机 (上海安亭科学仪器厂)、冻干机 (上海安亭科学仪器厂)、EZ-S 型质构仪 (日本岛津公司)、721 型紫外-可见分光光度计 (上海佑科仪器有限公司)、HH-4 数显恒温水浴锅 (国华电器有限公司)、

收稿日期: 2012-02-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30871749; 30901004)

作者简介: 潘廷跳 (1986-), 男, 贵州人, 硕士研究生。

MP 1100B 电子天平 (上海天平仪器总厂)。

1.3 试验方法

1.3.1 胶原蛋白的提取^[9-11]

参照文献中的方法提取猪皮中的胶原蛋白, 主要步骤为: 预处理→酸酶提取→盐析→透析纯化→干燥。测得样品中胶原蛋白含量为 88.6%。

1.3.2 基膜的制备

舒子斌等^[12]的研究确定胶原蛋白的含量为 1:100; KGM-SPI 复合膜是眼贴膜成膜的骨架物质, 含量比较高, 张露等^[13]研究表明, KGM 与 SPI 的比值为 1:1 时具有较好的成膜效果。因此, 分别配制相同浓度的单一 KGM 和 SPI 样液, 且等体积混合, 在 75℃ 下迅速搅拌 10 min, 待二者充分混合后分别加入胶原蛋白、甘油及单甘酯搅拌至均匀, 并用碳酸氢钠 (1 mol/L) 调节 pH 至 8 左右, 充分搅拌, 去除气泡, 45℃ 下干燥 2 h, 揭膜即得复合眼贴膜基膜。

1.3.3 单因素实验

实验中, pH 采用 5、6、7、8 和 9, 5 个水平; KGM / SPI 质量分数采用 0.75%、0.85%、0.95%、1.05% 和 1.15%, 5 个水平; 甘油用量采用 1.5%、2%、2.5%、3% 和 3.5%, 5 个水平; 单甘酯用量采用 0.05%、0.1%、0.15%、0.2% 和 0.25%, 5 个水平。分别进行单因素实验, 考察以上 4 个因素对产品品质的影响。

1.3.4 正交实验

根据单因素实验结果, 在 4 个因素中选取 3 个适宜水平进行正交实验, 并对实验数据进行方差分析, 得出复合眼贴膜的主要影响因素和最佳工艺参数, 以便对工艺进行优化。

1.3.5 测定指标及方法

1) 膜凝胶强度的测定

凝胶强度是反映该产品质量特性的一个指标, 在性能评定的过程中有着重要的影响。利用 EZ-S 型质构仪测量其凝胶强度。

2) 膜失水率的测定

失水率是验证该产品保湿效果的一个重要指标, 同时对产品的外观也有着重要的作用。采用重量法基本原理: 在恒湿恒温的条件下, 使用重量法直接称量所散失水分的量, 水分散失率越小保湿性能越好。从干燥箱中取出干燥后的膜, 称重 (m_0), 室温下置于空气中一段时间, 再称重 (m_1), 失水率 (Q) 按公式 $Q = (m_0 - m_1) / m_0$ 计算。

3) 膜透明度的测定

透明度是溶胶的一项重要指标, 透明度越好, 溶

胶的赋色作用越好, 色泽亮, 透明度差则可能引起溶胶的赋色失色, 甚至引起颜色的改变。以蒸馏水为空白, 将制备的溶胶采用 721 型紫外-可见分光光度计于 540 nm 波长处测定溶胶吸光值, 然后按以下公式计算透光率 T :

$$T = 0.1^A \times 100\% \quad (A \text{ 为吸光度})$$

4) 膜感官性能评分表 (见表 1)

表 1 膜感官性能评分表

Tab.1 Evaluation of sensory properties of products

膜感官性能评分			
性能高低	A 凝胶强度 (35 分)	B 失水率 (35 分)	C 透明度 (30 分)
优	基膜柔软适中, 韧性较好。 A > 140: (30 分~35 分)	基膜表面湿度适中, 极易与皮肤贴合。 0 < B ≤ 4.45: (30 分~35 分)	基膜透明纯净, 无气泡出现, 且没有块状物质出现。C > 14.15: (25 分~30 分)
中	基膜较柔软, 有一定韧性。 80 ≤ A ≤ 140: (20 分~30 分)	基膜表面略干, 可与皮肤贴合。 4.45 < B ≤ 8.56: (20 分~30 分)	基膜透明, 但有少量气泡和块状物质出现。 13.21 ≤ C ≤ 14.15: (18 分~25 分)
差	膜液较稀, 成膜时间长。 A < 80: (10 分~20 分)	基膜表面较干, 难与皮肤贴合, 或者表面有大量水珠出现。 B > 8.56 或 B < 0: (10 分~20 分)	基膜颜色偏白, 且有较多气泡和块状物质出现。 C < 13.21: (10 分~18 分)

2 结果与分析

2.1 不同 pH 对膜性能的影响

pH 影响着蛋白质与多糖的电化学性质, 合适的 pH 会促使 KGM 和 SPI 之间发生静电交互作用, 形成稳定的凝胶网络结构。同时, pH 是影响多糖和蛋白质溶解性的一个重要因素, 对膜的成膜性和机械性能存在明显的影响, 见表 2。

从表 2 可以看出, pH 对失水率和透明度影响不大, 对凝胶强度有较大影响, 且在 pH 接近 8 时, 膜的凝胶强度最大, 这可能与 pH 对成膜物质的结构和溶解性以及 3 种大分子物质之间的相容性和交联性的影响有关, 此 pH 下的总体得分也为最高值。因此, 选择该复合膜制备的适宜 pH 为 8。

2.2 不同的 KGM / SPI 质量分数对膜性能的影响

KGM / SPI 质量分数的增加会使两者分子之间碰撞、结合的次数增多, 有利于形成凝胶网络结构。网

表2 不同 pH 对膜性能的影响

Tab. 2 Effect of different pH on sensory properties

编号	pH	凝胶强度 (35分)	失水率 (35分)	透明度 (30分)	总体得分 (100分)
1	5	19	17	20	58
2	6	21	18	20	59
3	7	22	19	20	61
4	8	31	28	17	76
5	9	21	24	16	61

络结构结合得越紧密, 对水分子的固定效果也就越明显, 从而降低基膜的失水率。此外, KGM 具有良好的溶胀吸水作用, 这对水分子的固定也起到促进作用, 不同的 KGM/SPI 质量分数对膜性能影响见表 3。

表3 不同的 KGM / SPI 质量分数对膜性能的影响

Tab. 3 Effect of different KGM / SPI on sensory properties

编号	KGM / SPI 质量分数 / %	凝胶强度 (35分)	失水率 (35分)	透明度 (30分)	总体得分 (100分)
1	0.75	25	28	25	76
2	0.85	25	28	25	78
3	0.95	30	27	25	82
4	1.05	30	26	18	74
5	1.15	31	25	17	73

在实验过程中, 当 KGM / SPI 质量分数小于 0.95 时, 膜液过稀, 干燥时间过长; 当质量分数大于 1.05 时, 虽然缩短了烘干时间, 但 KGM 在溶解搅拌过程中易结成小块状, 影响成膜后的外观。根据总体得分值, KGM / SPI 质量分数为 0.95 较为适宜。

2.3 不同的甘油用量对膜性能的影响

甘油存在于大分子聚合链之间, 强化体系中的氢键与分子间的作用力。甘油的用量对复合膜的透湿性、吸油性、透光率和机械性能存在不同程度的影响。在本实验中, 甘油主要作为保湿剂加入复合膜液中。保湿作为眼贴膜的重要功能, 保湿效果好则更加有利于膜中其他有效成分的渗透和吸收, 使皮肤保持滋润。另外, 甘油亦可作为增塑剂, 提高膜的延展性、膨胀性和弹性等性能。同时基膜中的胶原蛋白和 KGM 含有许多亲水性基团, 因此具有一定保湿能力。在膜液中按不同的比例加入甘油, 考察膜的保湿效果, 不同的甘油用量对膜性能影响见表 4。

从表 4 可知, 甘油用量对失水率影响较大, 加入

表4 不同的甘油用量对膜性能的影响

Tab.4 Effect of different addition of glycerol on sensory properties

编号	甘油用量 / %	凝胶强度 (35分)	失水率 (35分)	透明度 (30分)	总体得分 (100分)
1	1.5	23	30	19	72
2	2	25	27	19	71
3	2.5	28	24	19	71
4	3	30	11	19	60
5	3.5	32	10	19	61

甘油后复合膜的保湿效果得到了提高, 并且在一定范围内, 其保水性随着甘油含量的增大而增强。但当用量大于 3% 时, 膜有出水现象, 原因是当甘油加入超过一定值时膜对于空气中水分的吸收程度愈加明显。因此, 甘油用量为 2.5% 左右较为适宜。

2.4 不同的单甘酯用量对膜性能的影响

单甘酯主要起乳化剂作用, 单甘酯的添加使 3 种大分子物质充分混合, 能够使 3 种大分子物质分布均匀, 相互之间结合更加紧密有利于成膜, 不同单甘酯用量对膜性能影响见表 5。

表5 不同的单甘酯用量对膜性能的影响

Tab.5 Effect of different addition of monoglycerides on sensory properties

编号	单甘酯用 量 / %	凝胶强度 (35分)	失水率 (35分)	透明度 (30分)	感官评分 (100分)
1	0.05	22	20	26	68
2	0.1	24	21	26	71
3	0.15	25	21	26	72
4	0.2	27	22	26	75
5	0.25	28	24	24	76

从表 5 可以看出, 随着单甘酯用量的增加, 膜的感官评分值平缓上升。从产品的成本角度分析, 单甘酯用量为 0.15% 左右较为适宜。

2.5 正交实验

在单因素获得适宜水平范围的基础上, 以 pH、KGM / SPI 质量分数、甘油用量、单甘酯用量为因素, 进行 4 因素 3 水平 $L_9(3^4)$ 的正交实验, 见表 6 和表 7。

用极差法对实验数据进行分析, 通过比较极差 R 值大小, 可以看出对复合眼贴膜影响因素的主次顺序为 $A > B > D > C$, 即 $\text{pH} > \text{KGM / SPI 质量分数} > \text{单甘酯用量} > \text{甘油用量}$ 。pH 为 8, KGM / SPI 质量分数为

表 6 因素水平表

Tab.6 Factor and level table for orthogonal experiment

		因 素 水 平		
试 验 号 (A)pH	(B)KGM / SPI 质量分数 / %	(C)甘油 用量 / %	(D)单甘酯 用量 / %	
1	7.5	0.9	2.3	0.1
2	8	0.95	2.5	0.15
3	8.5	1.0	2.7	0.2

0.95%，甘油用量为 2.5%，单甘酯用量为 0.1% 为优水平。

为了判断上述 4 种受控制的因素对试验结果的影响程度，采用 DPS 数据处理系统对正交试验数据进行方差分析，找出其中起主导作用的变异来源。得到正交实验的方差分析结果，如表 8 所示。

从表 8 可以看出，影响复合眼贴膜性能的主次因素是：A > B > D > C，即：pH > KGM / SPI 质量分数 > 单甘酯用量 > 甘油用量，与表 3 极差分析的结果一致。显著性测验表明，pH 与 KGM / SPI 质量分数的结果极显著，单甘酯用量的结果显著，甘油用量的结果不显著。以上结果说明 pH 不同对膜性能的影响起主要作用，这是因为 pH 会影响多糖和蛋白质的溶解，对凝胶的网络结构的形成有着密切的关系。总之，pH 和 KGM / SPI 质量分数对膜效果会产生很大影响。

表 7 正交实验结果

Tab.7 Results of orthogonal experiment

		因 素					
试 验 号 (A)pH	(B)KGM / SPI 用量 / %	(C)甘油 用量 / %	(D)单甘酯 用量 / %	综合得分			
1	1	1	1	77	80		
2	1	2	2	81	82		
3	1	3	3	72	75		
4	2	1	2	76	79		
5	2	2	3	85	83		
6	2	3	1	77	80		
7	3	1	3	67	73		
8	3	2	1	75	76		
9	3	3	2	76	77		
K1	467	452	465	478			
K2	480	482	471	460			
K3	444	457	455	453			
\bar{k}_1	77.83	75.33	77.50	79.67			
\bar{k}_2	80.00	80.33	78.50	76.67			
\bar{k}_3	74.00	76.17	75.83	75.50			
优水平	A2	B2	C2	D1			
R	6.00	5.00	2.67	4.17			
主次序					A	B D C	

表 8 正交设计方差分析表 (完全随机模型)

Tab.8 Table of variance analysis of orthogonal experiment

变异来源	偏差平方和	自由度	均 方	F 值	F _{0.05}	F _{0.01}
pH (A)	110.777 78	2	55.388 89	12.620 25**	F _{0.05} (2,9)=4.26	F _{0.01} (2,9)=8.02
KGM / SPI 质量分数(B)	86.111 11	2	43.055 56	9.810 13**		
甘油用量 (C)	21.777 78	2	10.888 89	2.481 01		
单甘酯用量 (D)	55.444 44	2	27.722 22	6.316 46*		
误差	39.5	9	4.388 89			
总变异	313.611 11	17				

3 结论与讨论

以 KGM、SPI 与胶原蛋白为主要原料制备的眼贴膜，确定胶原蛋白的含量为 1 : 100。KGM 与 SPI 的比值为 1 : 1 时，复合眼贴膜的最佳工艺参数：pH 为 8，KGM / SPI 质量分数为 0.95%，甘油为 2.5%，单

甘脂为 0.1%，此条件下可以研制出具有良好的成膜性和保水性、使用方便、无毒副作用且绿色安全的复合眼贴膜。

该复合眼贴膜是一种新型的化妆品，以环境和健康为出发点而制备出的绿色产品。其中涉及到的各种原料都是无毒、无污染的。此眼贴膜克服了纸质眼贴

膜的延展性差,不能很好与眼部贴和的缺点,具有使用方便、工艺简单和性价比高等特点。该产品的开发亦有广阔的市场前景。

参考文献:

- [1] 邳楠, 王海涛, 董银卯, 等.天然抗敏植物功效成分在化妆品中的应用[J].北方园艺, 2009(9): 119-121.
- [2] 舒子斌, 张铭让. 21世纪的化学——绿色化学[J].四川师范大学学报, 2000, 23(2): 202-203.
- [3] 陈德文, 金训伦.化妆品的安全性及其有害物质的分析研究进展[J].分析实验室, 2010, 29(S1): 238-242.
- [4] 杜惠蓉, 王碧.魔芋葡甘聚糖在生物材料领域的应用研究进展[J].化学世界, 2000(2): 571-573.
- [5] 祁黎, 李光吉.植物聚多糖葡甘聚糖的性质与应用[J].高分子通报, 2004(6): 73-79.
- [6] 莫耽, 黄行健, 段雅庆.辐照对大豆分离蛋白功能特性影

响[J].食品科学, 2011, 32(1): 52-55.

- [7] 吴铭, 徐珍珍, 孙旻, 等.胶原蛋白在化妆品中的应用及研究进展[J].日用化学品科学, 2011, 34(2): 19-23.
- [8] 任俊莉, 付丽红, 邱化玉.胶原蛋白的应用及其发展前景(续)[J].中国皮革, 2004, 33(1):36-38.
- [9] 罗发兴, 薛新顺, 罗志刚.酸溶液对猪皮中胶原蛋白溶出率的影响[J].中国酿造, 2006(3): 9-11.
- [10] 周玉惠, 叶正涛, 肖立芳, 等.猪皮胶原蛋白的提取及其结构表征[J].湖北大学学报, 2008, 30(3): 287-289.
- [11] 金勇, 徐社阳, 刘宗惠, 等.猪皮提取胶原的研究[J].精细化工, 2001, 18(5): 302-304.
- [12] 舒子斌, 袁礼军, 胡建芳, 等.胶原蛋白保湿面膜的研制[J].四川师范大学学报, 2008, 31(6): 739-741.
- [13] 张露, 马庆一, 陈玉璇, 等.魔芋葡甘聚糖及其与大豆蛋白复合成膜的研究[J].食品科技, 2003, 31(10): 29-32.

Study of the composite eyes film

PAN Ting-tiao, ZHANG Jun-ming, PAN Zhen-hua, SUN Chen-fan, PANG Jie

(College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: In this work, konjac glucomannan (KGM), soy protein isolate (SPI) and collagen were used as the main materials to study on and produce composite eyes film. The optimal processing parameters of composite eyes film were determined through the orthogonal test choosing such factors as concentration of KGM / SPI, pH, the dosage of glycerol and that of dihydroxypropyl octadecanoate as the optimizing factors and the membrane gel strength, water loss rate and transparency as the inference index. It showed that the optimal processing parameters were as following: concentration of KGM / SPI at 0.95%, pH = 8, dosage of glycerol at 2.5%, dihydroxypropyl octadecanoate at 0.1%. Under these conditions, we can produce composite eyes film with nice membrane and water-retaining, which is safe and can be used conveniently with non-toxic side effects.

Key words: composite eyes film; konjac glucomannan; soy protein isolate; collagen

(上接第30页)

- [2] 金征宇, 刘学民, 丁霄霖.乙二醇葡糖苷用作化妆品保湿剂的研究[J].精细化工, 1995, 12(1): 2-6.
- [3] 恽愧宏.有机化学[M].北京:高等教育出版社, 1990, 554-562.
- [4] 宋晓锐, 陈妍, 邓淑华, 等.烷基葡糖苷合成工艺研究[J].现代化工, 1995(11): 32-331.

- [5] 周卯星, 黄利群.烷基糖苷的气相色谱分析[J].日用化学工业, 1991(6): 40-44.
- [6] 肖翠玲, 丁伟.十二烷基葡萄糖苷的合成及其表面性能[J].精细石油化工, 2000, 1(1): 18-20.
- [7] 傅献彩, 沈文霞, 姚天杨.物理化学(第4版)下册[M].北京:高等教育出版社, 1990, 746-753.

Control of the composition of glycol glucoside

BAI Liang, YANG Xiu-quan, YANG Qing-li

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan, Shanxi 030001, China)

Abstract: Glycol glucoside was prepared from glucose and ethylene glycol in the presence of acid catalyst. The effects of reaction pressure, reaction temperature, amount of catalyst employed and mole ratio of glycol to glucose on the composition of glycol glucoside or the degree of polymerization (DP) were investigated by Gas chromatography (GC). The results show that: under the premise of ensuring product quality and the economic and technical rationality in the synthesis process, appropriate changes in pressure and reaction temperature have little impact on the composition of products; while adjusting the amount of catalyst and the ratio of raw materials can control the proportion of the products. DP decreased with the increase of the amount of catalyst and the ratio of glycol to glucose. DP reduced from 1.39 to 1.14 when the amount of catalyst ascended from 0.2% to 0.5%; on the other hand, DP increased from 1.31 to 1.95 when the ratio of glycol to glucose descended from 4:1 to 1:1.

Key words: glycol glucoside; preparation; process; degree of polymerization