

海藻酸钠-结冷胶复合膜的性能与应用研究

李昭勇¹, 陈春梅², 赵芸³, 庄晓雯², 张宁², 许加超^{2*}, 高昕², 付晓婷²

(1. 青岛市纤维纺织品监督检验研究院, 山东 青岛 266061; 2. 中国海洋大学 海藻化学及应用实验室, 山东 青岛 266003; 3. 青岛藻芸生物科技有限公司, 山东 青岛 266100)

摘要:将海藻酸钠-结冷胶复合膜与其他海藻酸钠复合膜进行性能对比, 突出优越性, 同时探究该复合膜的应用方向。选取明胶和硬脂酸分别与海藻酸钠复合成膜, 测定不同膜液总浓度、组分比例、交联浓度条件下的透水率和溶胀度情况, 和海藻酸钠-结冷胶复合膜进行抗水性对比; 测试该复合膜的耐油性和耐盐水情况以考察在其他方面的可应用性。结果表明: 海藻酸钠-结冷胶复合膜相对其他两种复合膜抗水性更高, 在油温超过 80 °C 后透水率和溶胀度趋于稳定, 分别为 $2.867 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 11.13%; 其对盐水的阻隔性能对盐水浓度的变化不敏感, 透水率和溶胀度分别为 $7.78 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、71.9%。

关键词:海藻酸钠; 结冷胶; 复合膜; 抗水性; 阻隔性

The Research of Property and Application of NaAlg-Gellan Blend Films

LI Zhao-yong¹, CHEN Chun-mei², ZHAO Yun³, ZHUANG Xiao-wen², ZHANG Ning², XU Jia-chao^{2*}, GAO Xin², FU Xiao-ting²

(1. Qingdao Institute of Textile Fibre Supervision and Inspection, Qingdao 266061, Shandong, China ;
2. Laboratory of Seaweed Chemistry and Applied Research, Ocean University of China, Qingdao 266003, Shandong, China; 3. Qingdao Zaoyun Bio-Technology Co., Ltd., Qingdao 266100, Shandong, China)

Abstract: To compared the property of NaAlg-gellan blend films with other sodium alginate (NaAlg) blend film, to highlight the superiorities, and explore the application direction of the blend films. The gelatin and stearic acid were selected to blend with NaAlg respectively, process with the water-resistant contrast with NaAlg-gellan blend films by testing water permeability (WP) and swelling degree (SD) under different component ratio, Ca^{2+} concentration and total concentration. Then tested the oil and salt water resistance of the film to explore the application in other areas. NaAlg-gellan blend films was more water-resistant than the other films, and the permeability and SD tended to stabilize after the oil temperature exceeded 80 °C, which was $2.867 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ and 11.13% respectively. The blocking ability of blend films was not sensitive to salt water concentration, the WP and SD were $7.78 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 71.9% respectively.

Key words: sodium alginate(NaAlg); gellan; blend films; water-resistance; barrier-property

引文格式:

李昭勇, 陈春梅, 赵芸, 等. 海藻酸钠-结冷胶复合膜的性能与应用研究[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(1): 21-25.

LI Zhaoyong, CHEN Chunmei, ZHAO Yun, et al. The Research of Property and Application of NaAlg-Gellan Blend Films[J]. Food Research and Development, 2021, 42(1): 21-25.

基金项目: 山东省重大科技创新工程项目(2019JZZY020613); 青岛市科技惠民专项(20-3-4-31-nsh)

作者简介: 李昭勇(1969—), 男(汉), 高级工程师, 本科, 研究方向: 水产品加工。

* 通信作者: 许加超, 男, 教授, 硕士生导师。

目前市面上的食品包装材料多是经过多次加工处理的, 而这些材料(如纸/塑复合用胶黏剂等)很可能含有对人体有害的成分, 如目前常见的一次性杯具所使用的干法覆膜胶, 其基体树脂主要是丙烯酸酯聚合物, 为提高覆膜胶的黏附力, 厂家在乳液聚合中常

加入各类功能性助剂^[1],若这些助剂选择不当,食品用包装材料中就有可能含有有害物质,而这些有害物质的释放却相当缓慢且不易被察觉,从而对人类健康造成潜在危害。

一次性纸杯和桶装方便面由于其轻便、价格低廉的特点广受消费者喜爱,目前市面上销售的此类产品多是经过喷蜡或喷涂聚乙烯(polyethylene,PE)成膜而使其起到防水、阻油、耐湿等效果,但经过蜡或聚乙烯处理的纸杯在受热后内壁材料会溶出多环酚烃等致癌物质^[2],长期摄入则造成健康隐患,而且PE膜难以回收降解,因此传统材料生产的纸杯和桶装方便面包装内壁的阻水膜在安全性和环境友好性上令人堪忧。

海藻酸钠具有良好的成膜性和相容性,可与多糖类、脂类和蛋白类复合制成具有一定性能复合膜。关于蛋白类成膜研究较为成熟和深入的是明胶,尤其突出的是关于它的热封性能和凝胶性能^[3],所以对于解决包装膜热封性问题具有很大的研究价值。赵谋明等^[4]将海藻酸钠和明胶混合成溶液,通过测其黏度并观察变化规律,发现将二者混合后溶液黏度呈逐渐升高趋势,这说明海藻酸钠与明胶是相容的。Zhanfeng等^[5]将海藻酸钠和明胶复合并用CaCl₂交联处理,探究了复合膜的机械性能和药物缓释能力。而关于脂类成膜的研究相对成熟的是硬脂酸,刘建等^[6-7]将硬脂酸和海藻酸钠进行复合,探究了影响复合膜机械性能、透湿性和吸湿性的各种因素,并将其应用于方便面调料(盐及油料)包装,结果显示添加硬脂酸后,随硬脂酸在膜中含量的增大,机械性能下降,但是透湿性和吸湿性也随之下降,这表明硬脂酸对海藻酸钠膜的阻水性能的提升有着重要作用。

前期已经研究开发的一种安全绿色的海藻酸钠-结冷胶复合膜^[8],该复合膜以海藻酸钠为主要原料,混合结冷胶制得,改善了单纯海藻酸钠膜遇热易皱缩问题,结冷胶膜液常温易固化等缺点。之后对复合膜试验条件进行优化最终在达到传统纸杯使用效果的同时提高了其安全性。但对于一次性纸杯内膜而言,其面临的考验主要是来自热水甚至开水,但是若将复合膜应用于方便面碗或其他容器作为内膜,便会对复合膜的其他抗逆性能有新的要求。

本文首先选取了在蛋白类和脂类中具有代表性的明胶和硬脂酸作为成膜原料,以常规方法分别与海藻酸钠复合成膜。之后对比了海藻酸钠-结冷胶复合膜、海藻酸钠-明胶复合膜、海藻酸钠-硬脂酸复合膜分别在不同膜液总浓度、组分比例、交联浓度条件下的透水率和溶胀度情况,此外进行了海藻酸钠-结冷

胶复合膜对花生油和盐水在不同温度下的阻隔性测试,以考察此膜在其他方面的可应用性。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

QXG线棒涂布器:上海科梅恩工业技术有限公司;HH-2型数显恒温水浴锅、J-1精密增力电动搅拌机:国华电器有限公司;SHB-III循环水式多用真空泵:郑州长城科工贸有限公司;DHG-9146A型电热恒温鼓风干燥箱:上海精宏实验设备有限公司;MU4100D实验室超纯水机:上海森康实业有限公司;FA2004B型电子分析天平:上海天美天平仪器有限公司。

海藻酸钠(食品级):青岛海之林生物科技有限公司;结冷胶(食品级):郑州裕和食品添加剂有限公司;明胶(食品级,化学纯):国药集团化学试剂有限公司;丙三醇(分析纯):天津博迪化工股份有限公司;氯化钙(分析纯):天津市大茂化学试剂厂;硬脂酸(分析纯):莱阳市双双化工有限公司;氯化钠(分析纯):天津市永大化学试剂有限公司;鲁花生油:山东鲁花集团有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 海藻酸钠复合膜制作

1.2.1.1 膜液的配制

按比例配制一定浓度的海藻酸钠-结冷胶、海藻酸钠-明胶、海藻酸钠-硬脂酸膜液,加入0.5%丙三醇,搅拌机搅拌均匀,真空脱气大约20 min,直至烧杯中无气泡上升。

1.2.1.2 纸上膜的制备

将购买的原纸裁成14 cm×18 cm大小,置于大玻璃板上,然后将膜液以滴滴在纸上后,用QXG涂布器使膜液被均匀铺开,保持55℃,待干燥成膜后将大玻璃板整体移出烘箱,喷淋一定浓度的交联剂直至纸上附着一层均匀的水膜,在25℃下交联7 min后将纸上残留的交联剂倒掉,热风干燥后保藏待测,如图1(a)所示。

1.2.1.3 板上膜的制备

将小玻璃板置于大玻璃板上,然后将膜液滴滴在上面后,用QXG线棒涂布器使膜液被均匀铺开,然后将大玻璃板整体放进烘箱并调平,保持55℃,待干燥成膜后将大玻璃板整体移出烘箱。将小玻璃板上的膜平均分割成4块,然后喷淋一定浓度的交联剂直至小玻璃板上附着一层均匀的水膜,在25℃下交联7 min后将小玻璃板上残留的交联剂用蒸馏水冲洗掉,揭膜,热风干燥后保藏待测,如图1(b)。



(a) 纸上膜

(b) 板上膜

图1 海藻酸钠复合膜

Fig.1 The NaAlg blend films

1.2.2 海藻酸钠复合膜抗水性对比

1.2.2.1 不同膜液浓度下的复合膜抗水性对比

选定膜液总浓度为0.9%、1.2%、1.5%、1.8%、2.1%、2.4%、2.7%，在混合比例为200%，Ca²⁺为5.0%下，制成复合膜，随后测定复合膜性能，对比3种膜的抗水性。

1.2.2.2 不同膜液组分比例下的复合膜抗水性对比

选定膜液混合比例为100%、150%、200%、250%、300%，在膜液总浓度为2.4%，Ca²⁺为5.0%下，制成复合膜，随后测定复合膜透水率和水溶胀度，对比3种膜的抗水性。

1.2.2.3 不同交联浓度下的复合膜抗水性对比

选定Ca²⁺浓度为1%、3%、5%、8%、10%，在膜液总浓度为2.4%，混合比例为200%下，制成复合膜，随后测定复合膜性能，对比3种膜的抗水性。

1.2.3 海藻酸钠-结冷胶复合膜耐油性、耐盐水性测试

选择食用油温度为30、40、50、60、70、80、90、100℃，来测定海藻酸钠-结冷胶复合膜的透油率与溶胀度，从而探究该复合膜的耐油性能。

据调查，我国桶装方便面调料包中平均每包含盐8.6 g^[9]，而泡面所用水量大约为700 mL，因此建立0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%的盐浓度梯度，在溶液温度为30、40、50、60、70、80、90、100℃条件下测定海藻酸钠-结冷胶复合膜的透水率和溶胀度，来探究该复合膜的耐盐水性能。

1.2.4 膜性能测试

1.2.4.1 透水率、透油率的测定

透水率、透油率测定均使用纸上膜。测试工具采用耐高温的聚苯硫醚真空瓶，将其制成一个没有底的筒状物。将具膜纸剪成刚好能放进瓶盖大小的小圆片并称重，将其放进瓶盖，再在里面放入大小合适的橡胶垫后将瓶盖拧好，将瓶倒置放在金属网上面，倒入开水或者食用油，一定时间后将整体移出，将具膜纸取出吸干表面液体，称重并记录，将小圆片前后两次

称重差记为 Δm 。透油率以透水率计算方法计算。透水率参考标准 ASTM Method E96 (ASTM, 2012b)^[10]，计算公式如下。

$$WP = \frac{\Delta m \times d}{A \times \Delta t \times \Delta p} \quad (1)$$

式中：WP为膜的透水率，g/(m·s·Pa)； $\Delta m/\Delta t$ 为单位时间内透过膜并被纸吸收的水分质量，g/s；A为与水直接接触的膜面积，m²；d为膜厚度，m； Δp 为水柱引起的水压，Pa。

1.2.4.2 溶胀度的测定

溶胀度的测定使用板上膜，测试方法参考J.B.Xu等^[11]的介绍。将膜展平后置于一个大小比膜稍大的方形塑料片上面，将其固定在塑料片上，置于开水中或食用油中，一定时间后取出，用滤纸吸干表面残液后称重，记为 W_s ，然后将湿膜置于50℃的烘箱中干燥至恒重后再次称重，记为 W_d ，最后用下述公式计算膜的溶胀度，SD为膜的溶胀度。

$$SD/\% = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

1.3 数据处理

试验结果以图表与数据形式表示，所有试验至少重复3次，数据采用平均数±标准差表示。统计分析均采用SPSS统计学软件，当试验结果 $P < 0.05$ 时，具有显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 海藻酸钠复合膜抗水性对比

海藻酸钠-结冷胶膜、海藻酸钠-明胶膜和海藻酸钠-硬脂酸膜分别在不同总浓度、不同组分比例和不同交联浓度下的透水率和溶胀度对比图见图2~图4。

由图2~图4可知，3种复合膜的抗水性由高到低依次为海藻酸钠-结冷胶膜、海藻酸钠-明胶膜和海藻酸钠-硬脂酸膜，这主要是结冷胶、明胶和硬脂酸三者与海藻酸钠的不同相容性造成的，结冷胶属于多糖，与同是多糖的海藻酸钠自然良好相容，而二者分子链之间的相互吸引再加上钙离子的架桥，更是加强了这种作用。与结冷胶不同，明胶主要成分为蛋白，与海藻酸钠的水溶液在低离子强度和pH值高于明胶等电点的情况下有很好的相容性，形成的混合溶液是单相的，但都存在着两个独立的立体网络^[12]，分子链上的氨基和羧基在钙离子存在的条件下，与海藻酸钠分子链通过“架桥作用”相关联，由此形成较为稳固的网状结构用于阻水。硬脂酸分子链中主要是疏水性的烃基，与海藻酸钠的相容性弱于结冷胶和明胶。其作为一种

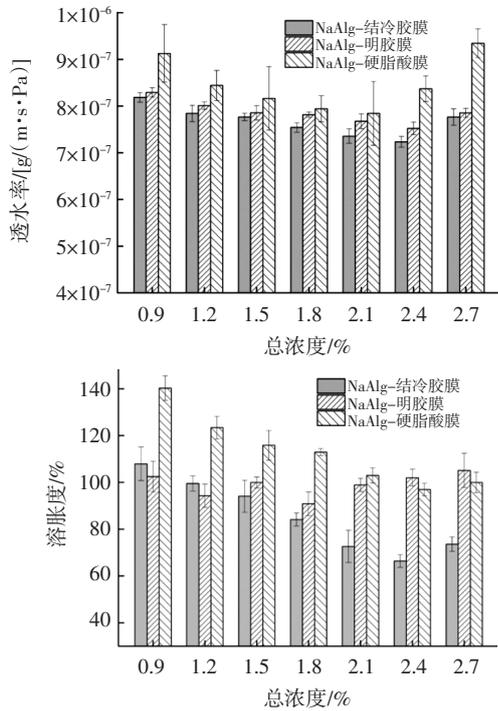


图2 总浓度对 NaAlg-结冷胶膜、NaAlg-明胶膜和 NaAlg-硬脂酸膜抗水性的影响

Fig.2 Effect of total concentration on NaAlg-gellan films, NaAlg-gelatin films and NaAlg-stearic acid films.

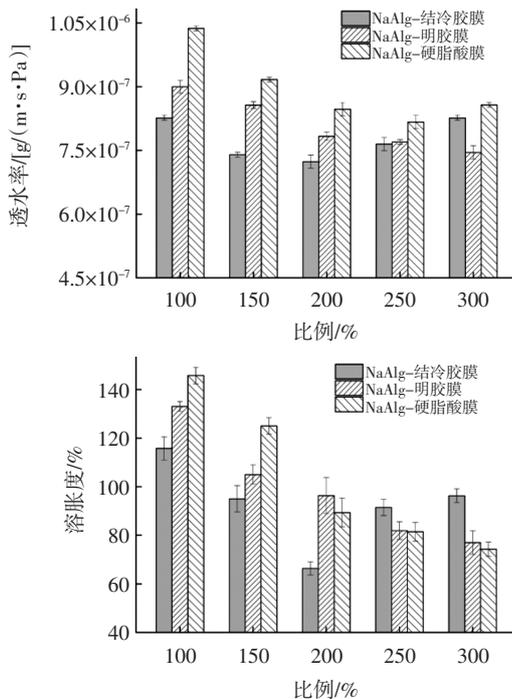


图3 组分比例对 NaAlg-结冷胶膜、NaAlg-明胶膜和 NaAlg-硬脂酸膜抗水性的影响

Fig.3 Effect of component ratio on NaAlg-gellan films, NaAlg-gelatin films and NaAlg-stearic acid films.

乳化剂,在海藻酸钠连续介质中是分散相,其浓度越高,则分散相粒的表面积越大,形成的对水分子的疏

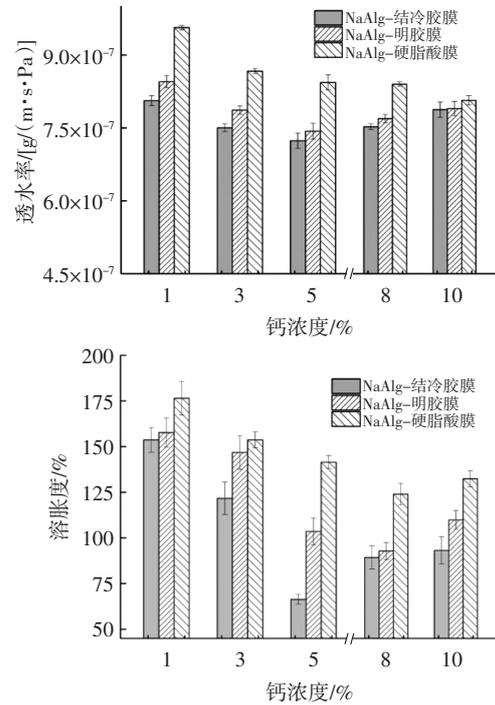


图4 钙浓度对 NaAlg-结冷胶膜、NaAlg-明胶膜和 NaAlg-硬脂酸膜抗水性的影响

Fig.4 Effect of Ca^{2+} concentration on NaAlg-gellan films, NaAlg-gelatin films and NaAlg-stearic acid films

水层疏水性越强,而由此也造成钙离子难以进入膜结构与海藻酸钠交联,图4中海藻酸钠-硬脂酸膜的透水性随钙离子浓度增加一直下降也说明了这点,此外其在3种复合膜中抗水性最差更主要是由于硬脂酸在热水中的稳定性较差。

2.2 耐油性测试

海藻酸钠-结冷胶复合膜在不同温度食用油条件下的透油率和溶胀度如图5所示。

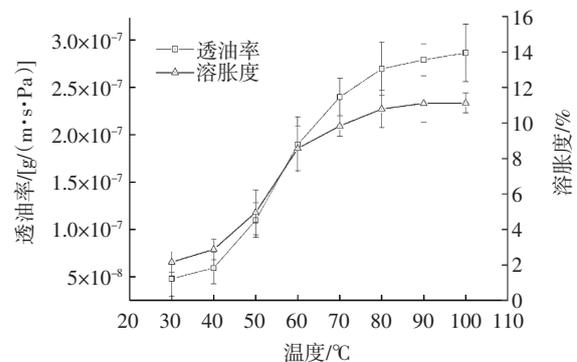


图5 油温对 NaAlg-结冷胶膜的影响

Fig.5 Effect of temperature of oil on NaAlg-gellan films

复合膜在低油温区的阻隔性能变化并不明显,在50℃~70℃之间出现较大的突越,而在温度升到80℃后透油率和溶胀度变化则不明显,整个变化趋势呈“S”形,透油率和溶胀度最高为 $2.867 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和

11.13%，远低于蒸馏水试验条件下的透水率和溶胀度，这可能是由于花生油内部大部分分子相对水分子要大得多，难以通过在低温区相对稳定的复合膜结构空隙，而随温度升高，膜结构开始逐渐变得不稳定，直到最终到达极限范围。

2.3 耐盐水测试

海藻酸钠-结冷胶复合膜在不同盐浓度梯度，不同温度条件下的透水率和溶胀度如图6所示。

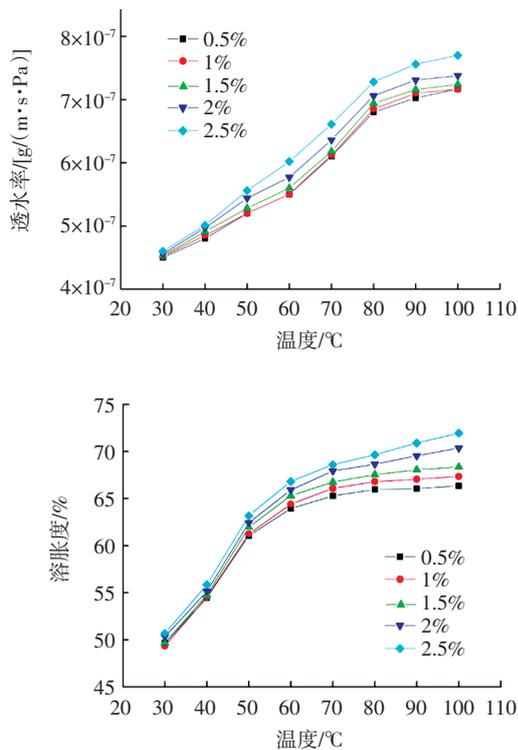


图6 盐水温度对NaAlg-结冷胶膜的影响

Fig.6 Effect of temperature of salt water on NaAlg-gellan films

由图6可知，复合膜在盐水条件下的阻隔性对盐水浓度变化不太敏感，在2.5%的盐水浓度、100℃条件下的透水率为 $7.78 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、溶胀度为71.9%，对比使用蒸馏水所测试数据[透水率 $7.233 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、溶胀度66.35%]，复合膜对盐水的阻隔性能稍微下降，这可能是由于高温条件下钠离子破坏了部分钙离子结合位点，导致自由体积空穴一定程度的变大。

3 结论

本文主要介绍了海藻酸钠-结冷胶复合膜、海藻酸钠-明胶复合膜、海藻酸钠-硬脂酸复合膜分别在不同膜液总浓度、组分比例、交联浓度条件下的透水率和溶胀度情况，然后进行了对花生油和盐水在不同

温度下的阻隔性测试。结果表明：3种复合膜在考察条件下的抗水性能从高到低依次为：海藻酸钠-结冷胶复合膜>海藻酸钠-明胶复合膜>海藻酸钠-硬脂酸复合膜，这可能归咎于物质间相似相容的原则。海藻酸钠-结冷胶复合膜的透水率相对透水率低得多，在油温超过80℃后透水率和溶胀度趋于稳定，透水率和溶胀度分别为 $2.867 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和11.13%。海藻酸钠-结冷胶复合膜对盐水的阻隔性能对盐水浓度的变化不敏感，最高盐水浓度条件下的透水率要高于蒸馏水条件下的透水率，其透水率和溶胀度分别为 $7.78 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、71.9%。

参考文献：

- [1] Zhai D. Study on preparing laminating adhesive emulsion by non-toxic dry method for food packaging materials [J]. China Adhesives, 2013, 292(25): 412-421.
- [2] Ahmad M, Bajahlan A S. Leaching of styrene and other aromatic compounds in drinking water from PS bottles[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(4): 421-428.
- [3] 李慧. 一种蛋白质/多糖可食性膜的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [4] 赵谋明, 李敏, 孙哲浩, 等. 明胶与海藻酸钠的相互作用及其应用[J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(3): 10-14.
- [5] Dong Z F, Wang Q, Du Y M. Alginate/gelatin blend films and their properties for drug controlled release[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1-2): 37-44.
- [6] 刘建, 赵宁阳. 硬脂酸-海藻酸钠复合薄膜调料包装袋的研究[J]. 食品科学, 1999, 20(6): 67-70.
- [7] 刘建, 赵宁阳. 硬脂酸-海藻酸钠复合薄膜用作方便面调料包装袋的研究[J]. 食品科技, 1999(4): 44-52.
- [8] Zhang N, Xu J C, Gao X, et al. Factors affecting water resistance of alginate/gellan blend films on paper cups for hot drinks [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 156: 435-442.
- [9] 刘敏, 陈宗伦. 一包方便面, 油盐都超标[J]. 家庭医药·快乐养生, 2016, 10(8): 17-24.
- [10] ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of material E96/E96 M. Annual book of ASTM[S]. Philadelphia, PA: America Society for Testing and Materials, 2012: 80-96.
- [11] Xu J B, Bartley J P, Johnson R A. Preparation and characterization of alginate-carrageenan hydrogel films crosslinked using a water-soluble carbodiimide (WSC)[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 218(1-2): 131-146.
- [12] 程晋生. 海藻酸盐和明胶/海藻酸钠混合凝胶[J]. 明胶科学与技术, 2004(4): 169-177.

加工编辑: 张璐

收稿日期: 2020-08-18