

可食性海藻酸钠膜的制备工艺条件*

牟春娅, 朱伟, 汪学荣

(西南大学荣昌校区动物科学系, 重庆, 402460)

摘 要 以海藻酸钠为成膜主料, 添加增强剂壳聚糖, 增塑剂甘油, 助塑剂十二烷基硫酸钠制备可食性海藻酸钠膜, 通过正交试验确定了膜液组成的最佳配比, 并研究了脱膜剂种类和用量、干燥温度和时间对膜性质的影响。结果表明: 可食性海藻酸钠膜液组成的最佳配比为海藻酸钠 30 mg/mL, 壳聚糖 2 mg/mL, 甘油 10 μ L/mL, SDS 0.5 mg/mL。脱膜剂种类和用量、干燥温度和时间对膜性质有一定影响, 最佳脱膜剂为吐温 80, 最适用量为 0.5 μ L/cm², 最佳干燥温度和时间分别为 50℃, 4.5 h。

关键词 可食性膜, 海藻酸钠, 制备

化学合成塑料制品因其价格便宜, 性质稳定、优良而被广泛用于食品包装和保鲜。但是化学合成塑料包装使用后遗弃在环境中不易分解, 造成严重的“白色污染”, 这已成为目前世界性的环保难题。据国际包装工业发展情况统计, 食品包装材料约占全部包装材料用量的 50%, 在破坏环境的垃圾中塑料占 72%, 其中很大一部分来源于食品塑料包装废弃物。随着人们对食品品质和保藏期要求的提高, 以及人们环保意识的增强, 以天然生物材料制成的可食性包装已成为食品包装领域的研究热点^[1~3]。

1881 年, 英国化学家 Stanford 首先对褐色海藻中的海藻酸盐提取物进行了研究, 发现该褐藻酸的提取物具有浓缩溶液、形成凝胶和成膜的能力。国内外对可食性海藻酸钠膜的研究均起始于 1990 年代。Koen Dewettinck 等人研究了 CMC、海藻酸钠等亲水胶体的起泡性能和成膜能力, 为制作可食性膜奠定了基础^[4]。Rhim 研究了经 CaCl₂ 处理的海藻酸钠膜的物理和机械性质^[5]。Yudi Pranoto 等人以海藻酸钠为成膜材料, 添加大蒜油制成了具有良好物理性能和抗菌性能的可食性膜^[6]。Zactiti 等人研究了山梨酸钾在海藻酸钠生物可降解膜中的透过性能, 以及抗菌剂浓度和交联度对膜性能的影响^[7]。刘通讯等人研究了褐藻酸钠的成膜特性及不同组分对膜物理和机械性能的影响, 钙盐、环氧氯丙烷和己二羧酸等交联剂对膜性质的影响, 褐藻酸钠与脂类复合膜的性能^[8]。徐云升以海藻酸钠和淀粉为成膜主料, 添加甘油、耐水剂制成了强度高、耐水耐油性好的海藻酸钠

可食用膜^[9]。阚建全等人对比研究了几种可食包装膜与合成包装膜的综合性质, 其中海藻酸钠复合膜的抗拉强度高于 HDPE 膜和 LDPE 膜, 直角撕裂强度和断裂伸长率低于 LDPE 膜和 HDPE 膜, 并且具有热封性、较高的阻气、阻油和阻湿性能^[10]。刘建等人研究了可食性硬脂酸-海藻酸钠复合薄膜的成膜影响因素、力学性能、透湿性、吸湿性, 并应用于方便面调料(盐及油料)包装, 结果表明, 硬脂酸-海藻酸钠复合膜有较好的水蒸气阻隔性能和阻油性能, 能达到延长贮存期和保鲜的目的^[11]。本文以海藻酸钠为成膜主料, 添加增强剂壳聚糖, 增塑剂甘油, 助塑剂十二烷基硫酸钠制备海藻酸钠膜, 得到了具有良好机械性能和阻隔性能的可食性膜。

1 材料与方法

1.1 原辅料

海藻酸钠(化学纯, 浙江省温州市东升化工试剂厂), 壳聚糖(化学纯, 山东奥康生物科技有限公司), 甘油(分析纯, 重庆迎龙化工有限公司), 十二烷基硫酸钠(SDS, 分析纯, 郑州良友化工有限公司), 色拉油(市售), 液体石蜡(分析纯, 重庆吉元化学有限公司), 吐温 80(化学纯, 浙江省龙游县化工试剂厂)。

1.2 主要仪器与设备

螺旋测微器(0.01 mm), JA2003 电子天平, HH-2 数显恒温水浴锅(金坛市富华仪器有限公司), SHZ-C 循环水式多用真空泵(巩义市英峪予华仪器厂), HH. B11. 600-S 电热恒温培养箱(上海跃进医疗器械厂), JJ-1 增力电动搅拌机(金坛市富华仪器有限公司), XLW(G)-PC 型智能电子拉力机(济南兰光机电技术发展中心)。

* 第一作者: 大学本科(汪学荣副教授为通讯作者)。

* 西南大学荣昌校区大学生课外科技活动项目

收稿日期: 2008-08-07, 改回日期: 2008-11-20

1.3 测试指标

1.3.1 膜厚(FT)

用螺旋测微器在被测膜上随机取五点测定,取平均值。膜厚单位为 mm。

1.3.2 抗拉强度(TS)与断裂伸长率(E)

参照 GB/T12914—1991《纸与纸板抗张强度测定方法》用智能电子拉力机测定^[12]。抗拉强度为单位横截面积的抗张力,断裂伸长率为膜拉断时伸长长度与原长的百分比,按下式计算:

$$TS = \frac{F}{S}$$

式中:TS,抗拉强度(MPa);F,试样断裂时承受的最大张力(N);S,试样横截面积(m²)。

$$E/\% = \frac{L' - L}{L} \times 100$$

式中:E,断裂伸长率(%);L',拉断时膜长(m);L,膜原长(m)。

1.3.3 水蒸汽透过系数(WVP)

采用拟杯子法测定^[13]。常温下膜一侧以烘干的干燥剂调节使空气水蒸汽分压为 0 KPa,即 RH 为 0%,膜另一侧为饱和亚硝酸钠溶液,RH 为 65%,按下式计算:

$$WVP = \frac{\Delta W \times FT}{S \times T \times \Delta PV}$$

式中:WVP,水蒸汽透过系数(g·mm/m²·d·kPa);ΔW,时间 T 内水蒸汽透过膜的量(g);FT,膜厚(mm);S,膜面积(m²);T,测量时间(d),本试验为 2 d;ΔPV,膜两侧水蒸汽压差(kPa)。

1.3.4 透油系数(PO)

将 5 mL 色拉油加入试管中,以待测膜封口,倒置于滤纸上,放置 2d,称量滤纸质量的变化,按下式计算

$$PO = \frac{\Delta W \times FT}{S \times T}$$

式中:PO,透油系数(g·mm/m²·d);ΔW,滤纸质量的变化(g);FT,膜厚(mm);S,膜面积(m²);T,放置时间(d),本试验为 2 d。

1.4 实验方法

1.4.1 制膜工艺流程

海藻酸钠、壳聚糖→加水溶解→加热搅拌

甘油、SDS→搅拌均匀→过滤→真空脱气→成膜→干燥→揭膜→贮存→测试

1.4.2 操作要点

(1)加水溶解:称取一定量的海藻酸钠和壳聚糖于烧杯中,按比例加入蒸馏水溶解。

(2)加热搅拌:将烧杯置于 60℃ 水浴锅中加热,加入甘油和 SDS,同时用磁电动搅拌机以 120 r/min 的速度搅拌均匀。

(3)过滤:将搅匀的溶液置于 300 目不锈钢筛上进行过滤,去除未溶解残渣。

(4)真空脱气:将过滤液置于真空度为 0.095 MPa 下脱气 20 min,以除去溶液中的气泡。

(5)成膜:量取一定量的脱气液倒入涂有脱膜剂的玻璃板上流延成膜。

(6)干燥:将玻璃板放入恒温恒湿干燥箱中在不同温度下干燥一定时间,然后揭膜、贮存、测试。

1.4.3 试验方法

以海藻酸钠为成膜主料,按上述工艺制作可食性膜,选择海藻酸钠、壳聚糖、甘油和 SDS 为试验因子,以抗拉强度为测试指标,采用 L₁₆(4)⁵ 正交试验筛选出膜组成的最佳配比,然后在此最佳配比条件下,以抗拉强度、断裂伸长率、水蒸气透过系数和透油系数为测试指标,通过单因素试验确定脱膜剂的种类和用量、干燥温度和时间。

2 结果与分析

2.1 可食性海藻酸钠膜组成的确定

以抗拉强度为指标,选择海藻酸钠、壳聚糖、甘油和 SDS 为试验因子,按上述制膜工艺制备可食性海藻酸钠膜,通过 L₁₆(4)⁵ 正交试验筛选膜组成的最佳配比,因数水平见表 1,正交试验结果与极差分析见表 2,方差分析见表 3。

表 1 因素水平表

水平	(A)海藻酸钠	(B)壳聚糖	(C)甘油	(D)SDS
	/mg·mL ⁻¹	/mg·mL ⁻¹	/μL·mL ⁻¹	/mg·mL ⁻¹
1	10	1	5	0.5
2	20	2	10	1.0
3	30	3	15	1.5
4	40	4	20	2.0

表 2 L₁₆(4⁵) 正交试验结果与分析表

试验号	A	B	C	D	抗拉强度 /MPa
1	1(10)	1(1)	1(5)	1(0.5)	14.6
2	1	2(2)	2(10)	2(1.0)	16.2
3	1	3(3)	3(15)	3(1.5)	14.9
4	1	4(4)	4(20)	4(2.0)	15.5
5	2(20)	1	2	3	23.1
6	2	2	1	4	21.6
7	2	3	4	1	19.2
8	2	4	3	2	16.8
9	3(30)	1	3	4	20.6
10	3	2	4	3	21.7
11	3	3	1	2	21.1
12	3	4	2	1	24.2
13	4(40)	1	4	2	22.3
14	4	2	3	1	21.4
15	4	3	2	4	19.7
16	4	4	1	3	17.8
K1	61.2	80.6	75.1	79.4	T=310.7
K2	80.7	80.9	83.2	76.4	
K3	87.6	74.9	73.7	77.5	
K4	81.2	74.3	78.7	77.4	
R	26.4	6.6	9.5	2.0	
因子主次 A>C>B>D					
最优组合 A ₃ B ₂ C ₂ D ₁					

表 3 方差分析表

变异来源	SS	df	MS	F	F _α
海藻酸钠(A)	97.84	3	32.613	4.950	
壳聚糖(B)	9.507 5	3	3.169	<1	
甘油(C)	13.497 5	3	4.499	<1	F _{0.05(3,3)} =9.28
SDS(D)	1.172 5	3	0.391	<1	
误差	19.762 5	3	6.588		
总变异	141.78	15			

由表 2 极差分析可知,对可食性海藻酸钠膜抗拉强度的影响依次为海藻酸钠,甘油,壳聚糖,SDS,膜液组成最佳配比为海藻酸钠 30 mg/mL,壳聚糖 2 mg/mL,甘油 10 μL/mL,SDS 0.5 mg/mL。从表 3 方差分析可看出,各因素的 F 值均不显著,这可能是由于误差自由度过小,分析的灵敏度不高的缘故;加之这种分析方法的误差实际上是由空列来估计的,有时空列并不空,而是包含了一些互作效应,所以误差平方和较大,从而使因素的效应达不到显著水平^[14]。

2.2 脱膜剂种类和用量对膜性质的影响

表 4 脱膜剂种类和用量对膜性质的影响

脱膜剂	用量 /μL·cm ²	抗拉强度 /MPa	断裂伸长率 /%	水蒸汽透过系数 /(g·mm)·(m ² ·d·kPa) ⁻¹	透油系数 /(g·mm)·(m ² ·d) ⁻¹
色拉油	0.1	34.3	18.5	1.48	0.45
	0.3	32.6	23.8	1.23	0.67
	0.5	29.7	29.3	0.86	0.76
液体石蜡	0.1	35.6	21.2	1.37	0.39
	0.3	33.8	27.1	1.09	0.52
	0.5	31.2	34.9	0.78	0.68
吐温 80	0.1	36.2	24.7	1.52	0.36
	0.3	34.5	32.3	1.44	0.41
	0.5	32.4	41.5	1.17	0.57

由表 4 可知,脱膜剂种类和用量对海藻酸钠膜的性质有一定影响。植物油脱膜效果较差,随着其用量的增加,膜阻湿性能增强,这是因为植物油在膜表面形成一层脂质层,此脂质层因脂类的疏水性,减少了水蒸气在膜表面的吸附溶解和在膜内的扩散速度,从而提高了膜的阻湿性能;但抗拉强度有所下降,断裂伸长率提高,阻油性能下降,这是由于植物油的憎水作用削弱了多糖分子间的键合作用,以及植物油本身成膜后的机械性能并不理想,抗拉强度较低,并且形成脂质层后导致膜表面脂质层和多糖层的应力分布不均匀^[15]。液体石蜡的脱膜效果好于植物油,并且由于其更容易被乳化,疏水性更强,可在膜表面形成

均匀连续的蜡质层,结晶析出较少,故阻湿性能更强。吐温 80 脱膜效果最好,并对膜性质的影响小于前二者,故为最佳脱膜剂,综合考虑各指标可确定其最适用量为 0.5 μL/cm²。

2.3 干燥温度和时间对膜性质的影响

从表 5 可看出,随着干燥温度的升高,干燥时间缩短,同时干燥温度和时间对膜性质有一定影响。海藻酸盐是一种含聚甘露糖醛酸和聚古罗糖醛酸链段结构的天然聚合物,加热会导致海藻酸盐降解,其降解程度与加热温度和时间有关^[16]。一般认为,海藻酸钠在 60℃ 以下比较稳定,当温度超过 60℃ 时降解速度明显加大,因此干燥温度应控制在 60℃ 以下。

由表 5 可知,随着干燥温度的升高和干燥时间的缩短,膜抗拉强度逐渐下降,断裂伸长率增大,膜阻水阻

油性性能下降,综合考虑各指标,适宜的干燥温度和时间 为 50℃,4.5 h。

表 5 干燥温度及时间对膜性质的影响

干燥温度 /℃	干燥时间 /h	抗拉强度 /MPa	断裂伸长率 /%	水蒸汽透过系数 /(g·mm)·(m ² ·d·kPa) ⁻¹	透油系数 /(g·mm)·(m ² ·d) ⁻¹
40	8.0	36.2	11.9	1.49	0.32
45	6.5	33.8	13.3	2.14	0.39
50	4.5	29.5	16.6	2.57	0.44
55	3.0	24.1	19.2	3.11	0.49
60	2.0	18.4	23.7	5.68	0.56

3 结论与讨论

可食性海藻酸钠膜液组成的最佳配比为海藻酸钠 30 mg/mL,壳聚糖 2 mg/mL,甘油 10 μL/mL, SDS 0.5 mg/mL,同时最佳脱膜剂为吐温 80,最适用量为 0.5 μL/cm²,最佳干燥温度和时间 为 50℃,4.5 h。

海藻酸盐是一种含聚甘露糖醛酸和聚古罗糖醛酸链段结构的天然聚合物^[17],相对分子质量较大,分子链较长,可形成一种可食性膜,这种膜机械强度高,阻隔性能优良,并且透明,可作为食品包装材料。

壳聚糖是一种天然高分子聚合物,属于氨基多糖,是天然多糖中唯一带阳离子的碱性多糖^[18],其来源广泛,具有抑菌作用和良好的成膜性能,并且与海藻酸钠具有很好的相溶性,可以提高海藻酸钠膜的强度。

甘油又叫丙三醇,是一种无色、无臭、约带甜味、透明的浓稠液体,相对分子质量较小的亲水性分子,可轻易插入多糖分子链间,并与其中众多的亲水基团形成氢键。当这些多元醇参与成键作用成功,多糖分子间或分子内本身的相互作用会大为减弱,软化了膜的刚性结构,使膜得以有效地延展,赋予其柔韧性,达到改善膜机械性能的目的,使膜变得柔软、有光泽和富有弹性^[19]。

十二烷基硫酸钠(SDS)是一种阴离子表面活性剂,易溶于水,有很强的表面活性,与多糖等高分子接触时在多糖分子表面定向排列,与其疏水基团作用,减弱了多糖分子间的相互作用,增强了膜的塑性,起到了助塑剂的作用^[20]。

参 考 文 献

1 罗学刚. 国内外可食性包装膜研究进展[J]. 中国包装, 1999,19(5):102~103

2 袁海涛,芮汉明,陶学红,等. 可食性膜研究进展[J]. 粮油食品科技,2002,10(2):17~18

3 杨君. 可食性膜及其研究进展[J]. 广东农工商职业技术学院学报,2001,17(2):77~81

4 Koen Dewettinck, Lidewij Deroo, Winy Messens, et al. Agglomeration tendency during top-Spray fluidized bed coating with gums[J]. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 1998,31(6):576~584

5 Rhim Jong-Whan. Physical and mechanical properties of-water resistant sodium alginate films[J]. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie,2004, 37(3):323~330

6 Yudi Pranoto, Vilas M Salokhe, Sudip K Rakshit. Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil[J]. Food Research International,2005,38(2):267~272

7 Zactiti E M, Kieckbusch T G. Potassium sorbate permeability in biodegradable alginate films: effect of the antimicrobial agent concentration and crosslinking degree[J]. Journal of Food Engineering,2006,77(3):462~467

8 刘通讯,曾庆孝,何慧华. 可食性褐藻酸膜的成膜特性及其应用的研究[J]. 食品工业科技,1996(4):4~9

9 徐云升. 可食用膜的研制[J]. 食品工业科技,1998(3):39~40

10 阙建全,陈宗道,陈永红等. 可食包装膜与合成包装膜综合性质的对比研究[J]. 食品与发酵工业,1999,25(6):10~13

11 刘建,赵宁阳,黄锦辉,等. 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(6):67~70

12 谭国民. 纸包装材料与制品[M]. 北京:化学工业出版社,2002.10

13 叶保平,黄贻辉. 塑料膜透过性测定技术研究[J]. 食品科学,1990(4):52~56

14 王钦德,杨坚. 食品试验设计与统计分析[M]. 北京:中国农业大学出版社,2002.12

15 李升锋,周瑞,曾庆孝. 含脂大豆分离蛋白复合膜研究[J]. 山地农业生物学报,2001,20(5):353~356

- 16 Rojas-Grau M A, Tapia M S, Rodriguez F J, et al. Alginate and gellan-based edible coatings as carriers of anti-browning agents applied on fresh-cut Fuji apples[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(1):118~127
- 17 Tuncer cayıkar, Serkan Demirci, Mehmet S Ero glu, et al. Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate[J]. Polymer, 2005, 46(24):10 750~10 757
- 18 Natrayasamy Viswanathan, Meenakshi S. Enhanced fluoride sorption using La(III) incorporated carboxylated chitosan beads[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 322(2):375~383
- 19 罗建锋, 田少君. 增塑剂对可食性小麦蛋白膜性能的影响[J]. 郑州工程学院学报, 2003, 24(2):35~38
- 20 Schmidt V, Giacomelli C, Soldi V. Thermal stability of films formed by soy protein isolate-sodium dodecyl sulfate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(1):25~31

Studies on the Processing of Edible Sodium Alginate Film

Mou Chunya, Zhu Wei, Wang Xuerong

(Animal Science Department of Southwest University RongChang Campus, Chongqing 402460, China)

ABSTRACT Sodium alginate, chitosan, glycerin and sodium dodecyl sulfate were used to prepare edible alginate film. The best processing parameters were confirmed by orthogonal test. The influence of removal agents and its dosage, drying temperature and time on film properties were also studied. The results showed the best ratio of film solution composing was :sodium alginate 30mg/mL, chitosan 2 mg/mL, glycerin 10 μ L/mL, sodium dodecyl sulfate 0.5mg/mL. The best condition for removal agent was Tween 80 at 0.5 μ L/cm². The best drying temperature and time were 50 $^{\circ}$ C for 4.5h.

Key words edible film, sodium alginate, preparation

信息窗

天津将设立 50 亿元基金发展生物医药

天津出台了《京津冀生物医药产业化示范区优惠政策》,目的在于吸引国内外生物医药企业和研发机构来示范区落户。京津冀生物医药产业化示范区位于天津滨海新区,区内将设立不少于 50 亿元的“生物医药产业发展基金”,以支持生物医药企业发展。

为聚集国内外生物医药领域知名企业、研发机构,吸引并扶持具有自主知识产权和国际竞争力的生物医药产品研发与产业化项目,《京津冀生物医药产业化示范区优惠政策》对进入示范区的国内外知名企业、研发机构及其分支机构、对海内外创业领军人才入区创办的企业,以及在区内实施研发和转化的项目给予了明确的扶持和优惠。

按照政策,对进驻示范区建立研发总部,从事研发与转化工作的国内外知名生物医药企业、研发机构,给予 500 万元至 2 000 万元的研发或产业化经费补贴。市科委每年还将安排不低于 1 亿元生物医药研发转化专项资金,用于支持新药研发与转化,并根据不同的研发阶段及项目规模,安排资助额度最高达 1 000 万元的补贴。

通过一系列优惠政策的实施,天津力争 5 年内吸引海内外创新创业人才 200 名,支持重大生物医药研发转化项目 100 项,聚集国内外生物医药企业、研发机构 100 家,带动形成 500 亿元人民币的产业规模。

政策法规标准

食品包装将实行生产许可证准入制度

继日韩致癌 PVC 中国销售引发媒体报道之后,食品安全引起社会的关注。近日,国家质检总局在杭州市召开的“食品用塑料包装、容器和工具检验工作研讨会”上明确了中国将对食品用塑料包装、容器和工具等制品将实行生产许可证市场准入制度。即对食品包装产品进行 QS 市场准入制度。QS 认证是中国对食品包装制品企业实行的第一个市场准入强制认证制度,基本上等同于生产许可证或质量安全许可证。由于此次是由国家质检总局负责,其发放相当严格, QS 认证将对食品包装生产企业产生重大影响。