

DOI: 10.19663/j.issn2095-9869.20200816001

http://www.yyxxjz.cn/

邓小雪, 程腾, 赵芸, 许加超, 李昭勇, 付晓婷. 海藻酸钠/浒苔多糖复合膜的制备及性能. 渔业科学进展, 2021, 42(4): 208-214

DENG X X, CHENG T, ZHAO Y, XU J C, LI Z Y, FU X T. Preparation and properties of sodium alginate/enteromorpha polysaccharide composite film. Progress in Fishery Sciences, 2021, 42(4): 208-214

## 海藻酸钠/浒苔多糖复合膜的制备及性能\*

邓小雪<sup>1</sup> 程腾<sup>1</sup> 赵芸<sup>1</sup> 许加超<sup>1①</sup> 李昭勇<sup>2①</sup> 付晓婷<sup>1</sup>

(1. 中国海洋大学食品科学与工程学院 山东 青岛 266000;

2. 青岛市纤维纺织品监督检验研究院 山东 青岛 266061)

**摘要** 为探讨海藻酸钠与浒苔多糖的协同作用,本研究首次以海藻酸钠和浒苔多糖为基材,甘油为增塑剂制备生物降解复合膜,探究了海藻酸钠与浒苔多糖质量比、共混溶液总浓度、甘油含量对复合膜拉伸强度、断裂伸长率、水蒸气透过率和水溶性的影响,同时,利用扫描电子显微镜技术(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)进行微观结构表征。结果显示,海藻酸钠与浒苔多糖之间具有良好的相容性和协同作用,无明显的相分离现象。组分质量比、共混总浓度和甘油含量均对膜性能有较大影响,其中,质量比影响最显著,添加适量浒苔多糖可提高海藻酸钠膜的拉伸强度和断裂伸长率,降低海藻酸钠膜的水蒸气透过率,但膜水溶性略微提高。在组分质量比为8:2时,膜拉伸强度从99.22 MPa增加到108.41 MPa,断裂伸长率从5.14%增加到6.20%,水蒸气透过率从 $6.445 \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 降低到 $6.027 \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,复合膜的综合性能达到最优。进一步优化了共混总浓度和甘油含量,最佳共混总浓度为1.6%(m/v),最佳甘油含量为0.9%(m/v)。研究表明,浒苔多糖的添加增强了海藻酸钠膜的机械性能和阻隔性能。

**关键词** 海藻酸钠; 浒苔多糖; 复合膜; 性能

**中图分类号** TS254.1 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2021)04-0208-07

海藻酸钠是从褐藻中提取的一种阴离子多糖,是由 $\beta$ -D-甘露糖醛酸(M)和 $\alpha$ -L-古罗糖醛酸(G)组成的线性聚合物,结构单元以MG、MM及GG的形式排列(Lee *et al*, 2012; Bai *et al*, 2019; Guo *et al*, 2016)。海藻酸钠可与大多数的二价或多价金属离子反应,形成不可逆的稳定凝胶, $\text{Ca}^{2+}$ 是最常见的交联剂,1个 $\text{Ca}^{2+}$ 可与海藻酸钠中的2个GG片段形成典型的“蛋壳结构”(叶世著, 2015; Galus *et al*, 2013)。由于海藻酸钠具有安全无毒、良好的成膜性和生物相容性的优点,

被广泛用作膜材料(董峰等, 2019)。单一组分膜通常存在一些理化性能和功能上的缺陷,因此,2种或3种组分构成的复合膜的研究越来越广泛(Zhu *et al*, 2014)。

浒苔多糖是从浒苔(*Ulva prolifera*)中提取的一种水溶性多糖,主要由鼠李糖、葡萄糖醛酸、木糖等组成(Yu *et al*, 2017; 段元慧等, 2014)。浒苔多糖具有抗氧化、抗菌和降血脂等多种生物活性(潘晓慧等, 2019; 孙元芹等, 2013),可应用于保健食品、药品、化妆品、

\* 山东省科技重大专项(2019JZZY020613)和青岛市科技发展计划(20-3-4-31-nsh)共同资助 [This work was supported by Major Scientific and Technological Innovation Project of Shandong Province (2019JZZY020613), and Scientific and Technological Demonstration Project of Qingdao(20-3-4-31-nsh)]. 邓小雪, E-mail: 17863803440@163.com

① 通讯作者: 许加超, 教授, E-mail: xujia@ouc.edu.cn; 李昭勇, 高级工程师, E-mail: qdlizhy@163.com

收稿日期: 2020-08-16, 收修改稿日期: 2020-08-25

杀菌剂和动物饲料等行业。

目前,国内外未见海藻酸钠与浒苔多糖成膜性的研究。为探究海藻酸钠与浒苔多糖间的协同作用,提高海藻酸钠膜的性能,本文首次研究了海藻酸钠与浒苔多糖复合膜的制备、力学和阻隔性能测定及微观表征,以期改善纯海藻酸钠膜的综合性能,同时扩大浒苔多糖的应用范围,也为浒苔及其多糖在农业、食品、化妆及药物领域的应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

海藻酸钠(黏度为 500 mPa·s),青岛海之林生物科技有限公司;浒苔多糖,山东省青岛海兴源生物科技有限公司;丙三醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;CaCl<sub>2</sub>,分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

### 1.2 主要设备及仪器

数显恒温水浴锅(HH-2),常州国华电器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9090A),上海精宏实验设备有限公司;电热真空干燥箱(DZG-6020),上海培因实验仪器公司;测厚规(10JEWELS),威海裕福量具有限公司;质构仪(TMS-PRO),美国食品技术公司;扫描电子显微镜(JSM-840),日本东京电子公司;X射线晶体衍射仪(D8 Advance X),德国 Bruker 公司;傅里叶红外变换光谱(Nicolet iN10),美国 Nicolet 公司。

### 1.3 方法

**1.3.1 样品制备** 将一定量的海藻酸钠溶解于蒸馏水中,60℃水浴搅拌 1 h,得到海藻酸钠溶液,然后按照一定比例添加浒苔多糖和甘油,继续搅拌至完全溶解。真空脱气 1 h,将配制好的胶液倾倒在 15 cm×15 cm 亚克力板上。然后将干燥好的膜浸泡于质量分数为 2% CaCl<sub>2</sub> 溶液(w/v)中进行交联,交联结束后,使用蒸馏水冲洗交联膜。再自然晾干,将制备的海藻酸钠/浒苔多糖复合膜置于相对湿度为 50%的干燥器中调试平衡 3 d,以备后续性能测定使用。

**1.3.2 性能测试与结构表征** SEM 分析:利用液氮冷冻处理使膜自然断裂,并将膜的表面和断面进行镀金处理,在 20 kV 加速电压下,使用扫描电子显微镜进行微观结构观察。

FTIR 分析:将复合膜充分干燥,剪碎后研磨,溴化钾压片制样,取适量样品测试。测试条件:扫描波数范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 16 次,分辨

率为 4 cm<sup>-1</sup>。

厚度的测定:使用精密度为 0.001 mm 的测厚规测量海藻酸钠/浒苔多糖复合膜的厚度。每个组分选择 3 张膜进行测量,随机在每张膜上选取 10 个点,并分别计算平均值。

力学性能的测定:本研究对复合膜力学性能的测量包括拉伸强度和断裂伸长率。参考 ASTM Method D882 标准并稍作修改(ASTM, 2012)。将膜裁成 50 mm×15 mm 的条形,设定起始夹距为 30 mm,拉伸速率为 60 mm/min,在 TMS-Pro 质构仪上进行测定,每组样品测量 10 条,最终结果取其平均值。

拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EB)计算公式如下:

$$TS = F_{\max} / A$$

式中, $F_{\max}$ 表示样品断裂所需的最大力(N); $A$ 表示膜的横截面积(膜厚度×膜宽度)(m<sup>2</sup>)。

$$EB = (L / L_0) \times 100\%$$

式中, $L$ 表示样品断裂时的伸长量(m); $L_0$ 表示样品的初始长度(m)。

水蒸气透过率的测定:参照 Han 等(2016)的方法,并稍作修改。将膜裁成直径为 8 cm 的圆,称取 25 g CaCl<sub>2</sub>(使用前 120℃烘干至恒重)置于 3 cm×5 cm 的恒重称量瓶中(相对湿度为 0%),将膜紧紧密封于称量瓶顶部,将其放置于装有定量蒸馏水的干燥器(相对湿度为 100%)中,温度保持在 25℃。12 h 内每 2 h 测量一次称量瓶的质量,每个组 3 次平行,并计算其平均值。计算公式如下:

$$WVP = \frac{\Delta m \times D}{A \times T \times \Delta p}$$

式中, $\Delta m$ 为测量前后称量瓶质量增量(g); $D$ 为样品厚度(m); $A$ 为测试杯口的面积(m<sup>2</sup>); $T$ 为测量间隔时间(h); $\Delta p$ 为膜两侧的水蒸气压力差(Pa)。

水溶性的测定:参照 Norajit(2010)的方法,稍作修改。将膜裁成 3 cm×3 cm 的方形样品,放入 105℃烘箱中 24 h,称重  $m_0$ 。然后将干燥好的膜浸入装有 50 ml 蒸馏水的锥形瓶中,25℃浸泡 24 h,取出膜后再次放入 105℃烘箱中,烘至恒重,称重  $m_1$ 。每个组分取 3 个试样测定,计算其平均值。计算公式如下:

$$WS = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100\%$$

**1.3.3 数据分析** 所有数据采用平均值±标准差(Mean±SD)形式表示,利用单因素方差分析(one-way ANOVA)进行统计分析,通过 SPSS 软件进行 Duncan 分析,所有实验至少重复 3 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 扫描电镜

如图1所示,纯海藻酸钠膜的表面平整光滑,均匀分布密密麻麻的小突起,这可能由海藻酸钠与 $\text{Ca}^{2+}$ 交联引起(Xu *et al*, 2003)。然而,随着浒苔多糖含量的增加,复合膜电镜图呈现出不同的形态。与纯海藻酸钠膜相比,多糖质量比为9:1、8:2、7:3的复合膜的表面更为光滑,断面规则分布着一些条状结构,网络结构更加致密紧实,这可能有利于提高复合膜的性能。但质量比为6:4和5:5的复合膜形貌稍变粗糙并有杂质,断面结构不均匀,不致密,但均没有观察到相分离的现象。

### 2.2 傅里叶红外光谱

通过傅里叶红外光谱可分析纯海藻酸钠膜、海藻酸钠/浒苔多糖复合膜的组成以及多糖分子间作用力。如图2所示,海藻酸钠膜在3362、1598、1420

和 $1031\text{ cm}^{-1}$ 处有特征峰。其中, $3362\text{ cm}^{-1}$ 处为—OH的伸缩振动吸收峰, $1598$ 和 $1420\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应—COOH的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰, $1031\text{ cm}^{-1}$ 处为糖苷键吸收峰(Zhang *et al*, 2017; 陈妮娜等, 2018)。海藻酸钠/浒苔多糖复合膜与纯海藻酸钠膜的红外光谱基本类似,主要差异是羟基基团的拉伸振动峰向较低的波长发生偏移。

### 2.3 海藻酸钠/浒苔多糖质量比对复合膜性能的影响

如图3所示,随着浒苔多糖含量的增加,膜拉伸强度从99.22 MPa增加到108.41 MPa,然后下降到68.25 MPa,断裂伸长率也呈现类似的趋势。与纯海藻酸钠膜相比,海藻酸钠/浒苔多糖质量比为9:1和8:2的复合膜具有更佳的力学性能。这与扫描电镜观察到的结果相符合。复合膜的最佳多糖质量比为8:2。如表1所示,随着2种多糖比例的下降,复合膜厚度和水蒸气透过率显著下降( $P<0.05$ ),水溶性逐渐升高。

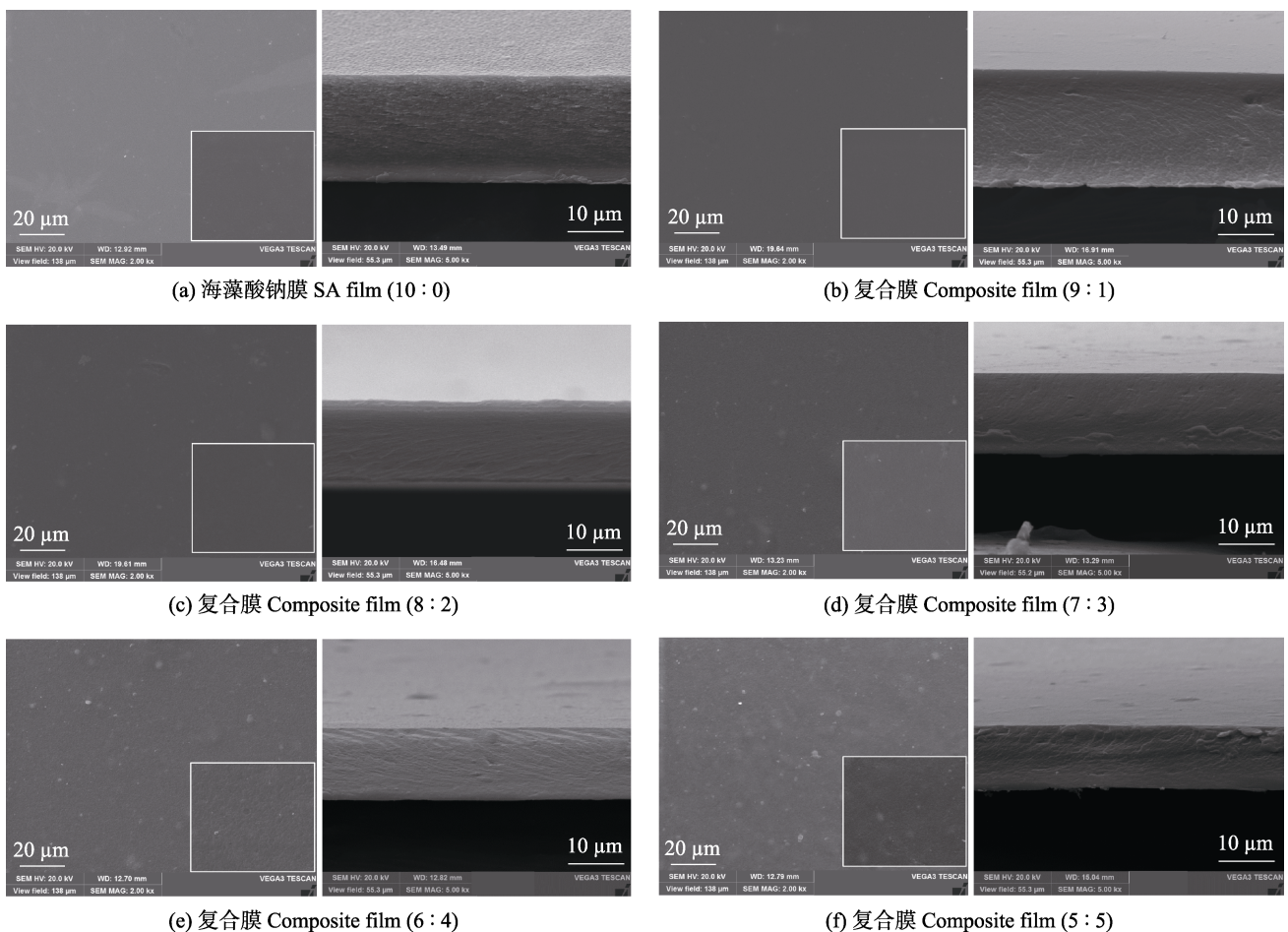


图1 不同质量比的膜表面(左)及断面(右)微观结构

Fig.1 Microstructure of surface (left) and cross-section (right) of film with different component ratio

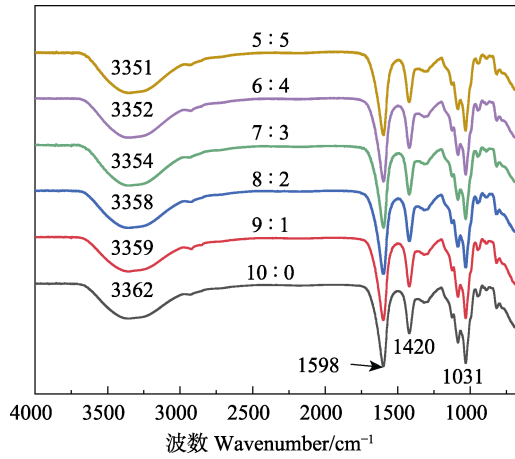


图 2 海藻酸钠膜及海藻酸钠/浒苔多糖复合膜的红外光谱  
Fig.2 FTIR spectra of SA films and SA/EP composite films

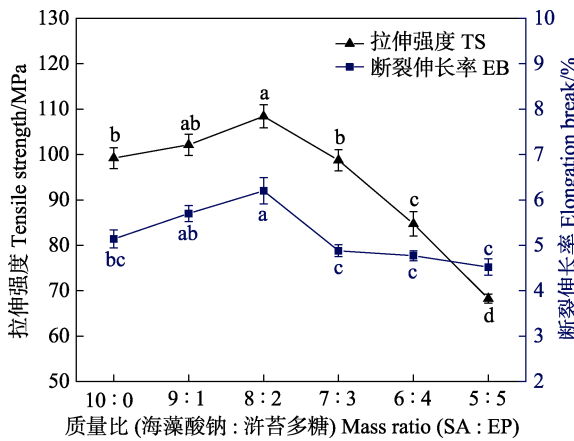


图 3 海藻酸钠/浒苔多糖质量比对复合膜力学性能的影响  
Fig.3 Effects of component ratio of SA/EP on the mechanical properties of composite films

不同上标字母表示在统计上有显著差异( $P < 0.05$ )。下同  
Different superscript letters denote statistically significant differences ( $P < 0.05$ ). The same as below

表 1 海藻酸钠/浒苔多糖质量比对复合膜物理性能的影响  
Tab.1 Effects of component ratio on the physical properties of composite films

海藻酸钠/浒苔多糖质量比 Component mass ratio (SA : EP)	厚度 Thickness/mm	水蒸气透过率 Water vapor permeation/ [ $\times 10^{-11}$ g/(m·s·Pa)]	水溶性 Water solubility/%
10 : 0	0.025 6 $\pm$ 0.000 3 <sup>a</sup>	6.445 $\pm$ 0.073 <sup>a</sup>	3.52 $\pm$ 0.64 <sup>b</sup>
9 : 1	0.021 5 $\pm$ 0.000 3 <sup>b</sup>	6.256 $\pm$ 0.102 <sup>ab</sup>	4.07 $\pm$ 0.46 <sup>b</sup>
8 : 2	0.021 4 $\pm$ 0.000 4 <sup>b</sup>	6.027 $\pm$ 0.172 <sup>ab</sup>	4.29 $\pm$ 0.68 <sup>ab</sup>
7 : 3	0.018 2 $\pm$ 0.000 3 <sup>c</sup>	5.795 $\pm$ 0.131 <sup>b</sup>	5.35 $\pm$ 1.10 <sup>ab</sup>
6 : 4	0.015 7 $\pm$ 0.000 3 <sup>d</sup>	4.744 $\pm$ 0.094 <sup>c</sup>	6.28 $\pm$ 0.45 <sup>ab</sup>
5 : 5	0.014 2 $\pm$ 0.000 3 <sup>e</sup>	4.171 $\pm$ 0.091 <sup>d</sup>	6.98 $\pm$ 1.29 <sup>a</sup>

## 2.4 海藻酸钠/浒苔多糖共混膜液总浓度对复合膜性能的影响

如图 4 所示,随着总浓度的增加,膜拉伸强度先增大后趋于稳定,断裂伸率先增大后下降。如表 2 所示,随着共混总浓度的增大,复合膜厚度和水蒸气透过率逐渐增大,水溶性呈先减小后增大的趋势,并在总浓度为 1.6%处得到最小值。

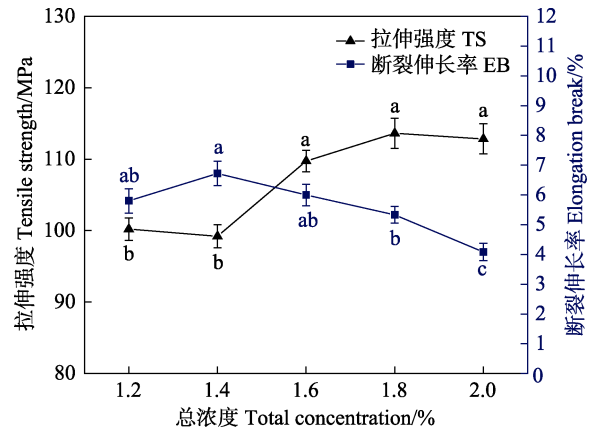


图 4 海藻酸钠/浒苔多糖总浓度对复合膜力学性能的影响  
Fig.4 Effects of total concentration of SA and EP on the mechanical properties of composite films

表 2 海藻酸钠/浒苔多糖总浓度对复合膜物理性能的影响  
Tab.2 Effects of total concentration of SA and EP on the physical properties of composite films

总浓度 Total concentration/%	厚度 Thickness/mm	水蒸气透过率 Water vapor permeation/ [ $\times 10^{-11}$ g/(m·s·Pa)]	水溶性 Water solubility/%
1.2	0.018 9 $\pm$ 0.000 5 <sup>c</sup>	3.924 $\pm$ 0.075 <sup>d</sup>	5.66 $\pm$ 0.49 <sup>a</sup>
1.4	0.019 7 $\pm$ 0.000 3 <sup>c</sup>	4.909 $\pm$ 0.118 <sup>c</sup>	4.21 $\pm$ 0.80 <sup>ab</sup>
1.6	0.022 4 $\pm$ 0.000 5 <sup>b</sup>	6.231 $\pm$ 0.068 <sup>b</sup>	3.44 $\pm$ 0.28 <sup>b</sup>
1.8	0.023 0 $\pm$ 0.000 6 <sup>b</sup>	6.808 $\pm$ 0.171 <sup>a</sup>	4.22 $\pm$ 0.84 <sup>ab</sup>
2.0	0.027 3 $\pm$ 0.000 7 <sup>a</sup>	6.937 $\pm$ 0.110 <sup>a</sup>	5.04 $\pm$ 0.16 <sup>ab</sup>

## 2.5 甘油含量对海藻酸钠/浒苔多糖复合膜性能的影响

预实验发现,不添加甘油的海藻酸钠/浒苔多糖复合膜脆性大,烘干过程易裂,不能保证膜结构的完整性,本研究选取 0.3%、0.6%、0.9%、1.2%和 1.5%的甘油含量进行优化。如图 5 所示,随着甘油含量增加,膜拉伸强度一直下降,而断裂伸长率逐渐升高。如表 3 所示,甘油含量对膜厚度无显著影响( $P > 0.05$ )。水蒸气透过率和水溶性随甘油含量增加而增大。

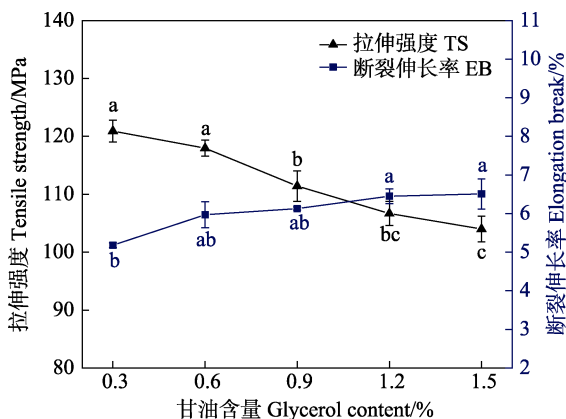


图5 甘油含量对海藻酸钠/浒苔多糖复合膜力学性能的影响

Fig.5 Effects of glycerol content on the mechanical properties of SA/EP composite films

表3 甘油含量对海藻酸钠/浒苔多糖复合膜物理性能的影响

Tab.3 Effects of glycerol content on the physical properties of SA/EP composite films

甘油含量 Glycerol content/ %	厚度 Thickness/ mm	水蒸气透过率 Water vapor permeation/ [ $\times 10^{-11}$ g/(m $\cdot$ s $\cdot$ Pa)]	水溶性 Water solubility/ %
0.3	0.020 1 $\pm$ 0.000 4 <sup>a</sup>	5.296 $\pm$ 0.035 <sup>b</sup>	2.50 $\pm$ 0.81 <sup>b</sup>
0.6	0.021 4 $\pm$ 0.000 4 <sup>a</sup>	5.197 $\pm$ 0.065 <sup>b</sup>	3.53 $\pm$ 0.70 <sup>ab</sup>
0.9	0.020 1 $\pm$ 0.000 6 <sup>a</sup>	6.017 $\pm$ 0.052 <sup>a</sup>	4.29 $\pm$ 0.88 <sup>ab</sup>
1.2	0.020 9 $\pm$ 0.000 5 <sup>a</sup>	6.068 $\pm$ 0.058 <sup>a</sup>	4.57 $\pm$ 0.17 <sup>a</sup>
1.5	0.020 1 $\pm$ 0.000 8 <sup>a</sup>	6.205 $\pm$ 0.046 <sup>a</sup>	4.99 $\pm$ 0.32 <sup>a</sup>

### 3 讨论

#### 3.1 微观表征分析

扫描电镜图表明,含量低于30%的浒苔多糖可均匀分散在膜基质中,海藻酸钠与适量浒苔多糖具有良好的相容性,浒苔多糖能够均匀地镶嵌在海藻酸钠稳定的“蛋壳”结构中。傅里叶红外光谱分析显示,复合膜与海藻酸钠膜有大致相同的主峰,主要差异是羟基基团的拉伸振动峰。随着海藻酸钠与浒苔多糖比例的减小,代表—OH的吸收峰移至较低的波数,说明添加浒苔多糖增强了复合膜内部的分子间作用力,2种多糖分子链上的羟基和羧基之间以及自身有较强的氢键作用。

#### 3.2 多糖质量比对复合膜性能的影响

海藻酸钠/浒苔多糖质量比对复合膜的性能有显著影响。通过图3和表1分析可知,海藻酸钠与浒苔多糖具有良好的相容性。添加浒苔多糖增强了链条分

子内和分子间的氢键作用,使得复合膜网络结构更紧实。另一方面,浒苔多糖均匀镶嵌在海藻酸钠“蛋壳”结构中,膜基质中链条纠缠可能更加复杂,从而提高了膜的机械性能,降低了膜的透气性。但当浒苔多糖含量超过30%时,复合膜的机械性能下降,水溶性增加,这可能是由于浒苔多糖几乎没有成膜性,过多的浒苔多糖会破坏海藻酸钠稳定的结构。相类似的复合膜研究中,Xiao等(2002)研究发现,海藻酸钠/羧甲基魔芋葡甘聚糖复合膜在8:2组分比下达到最佳的力学性能。柳有财等(2018)研究发现,海藻酸钠/丝素比为3:1时,复合膜有最好的机械性能。

综上所述,海藻酸钠与浒苔多糖间具有良好的协同作用,适量浒苔多糖的添加可提升海藻酸钠膜的机械和阻隔性能,在8:2时取得最优质量比。

#### 3.3 共混总浓度对复合膜性能的影响

当多糖浓度增大时,膜溶液中的分子数量增加,复合膜交联度也会随之增加,聚合物分子链间的相互作用增强,从而提高了复合膜的拉伸强度(Lazaridou *et al.*, 2003)。但共混膜液浓度过高时,膜内部分子易发生聚集,会使膜内分子链无序排列,且膜液黏度大,脱气困难,使膜结构不均匀、不致密,导致膜断裂伸长率下降,水溶性增加。膜水蒸气透过率一直增大的一部分原因是膜厚度的增大。综上所述,海藻酸钠/浒苔多糖复合膜在1.6%总浓度下综合性能最优。

#### 3.4 甘油含量对复合膜性能的影响

甘油作为增塑剂,可削弱分子间的相互作用力,破坏复合膜的内部结构,从而导致膜拉伸强度下降(卞紫秀等, 2018)。但甘油是小分子有机物,易与膜基质中其他大分子结合,增加链段流动性,增强复合膜塑性,而增加薄膜的柔软性。水蒸气透过率和水溶性随着甘油含量增加而增大,这归因于甘油中含有大量亲水基团,甘油含量过高,亲水基团含量增多,增大膜内的自由体积,使得复合膜阻隔性能下降。综合海藻酸钠/浒苔多糖复合膜的机械性能及阻隔性能,甘油含量0.9%最为适宜。

本研究探讨了海藻酸钠与浒苔多糖的协同作用,优化了总浓度和甘油含量2个因素。结果表明,海藻酸钠与浒苔多糖具有良好的相容性和协同作用,复合膜内部结构均匀、致密。适量浒苔多糖可增强复合膜的机械性能,降低膜的水蒸气透过率。通过优化得出最佳膜配方参数:质量比8:2,总浓度1.6%,甘油含量0.9%。在最佳配方参数下,复合膜综合性能最优,复合膜拉伸强度为111.42 MPa,断裂伸长

率为6.13%,水蒸气透过率为 $6.017 \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,水溶性为4.29%。

## 参 考 文 献

- American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting: ASTM D882. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards, 2012
- BAI Y, ZHAO Y, LI Y, *et al.* UV-shielding alginate films crosslinked with  $\text{Fe}^{3+}$  containing EDTA. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 239: 115480
- BIAN Z X, DONG Z, ZHANG X, *et al.* Preparation and performances of sodium alginate/carrageenan composite packaging film. *China Plastics Industry*, 2018, 46(9): 39–43 [卞紫秀, 董增, 张旭, 等. 海藻酸钠与卡拉胶复合膜的制备及性能. *塑料工业*, 2018, 46(9): 39–43]
- CHEN N N, ZHU Y Y, YANG L Y, *et al.* Preparation and characterization of cross-linking composite films based on sodium alginate and pomelo pectin. *China Food Additives*, 2018, 170(4): 124–133 [陈妮娜, 朱亚燕, 阳丽媛, 等. 海藻酸钠-果胶改性复合膜的制备及表征. *中国食品添加剂*, 2018, 170(4): 124–133]
- DONG F, HUANG S C, WEI Z Z, *et al.* Preparation and properties of alginate-nanocrystalline cellulose blend films. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2019, 37(3): 401–416 [董峰, 黄帅超, 魏占锋, 等. 海藻酸钠-纳米纤维素共混膜的制备及性能. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(3): 401–416]
- DUAN Y H, XING L J, DING H Y, *et al.* Analysis of monosaccharides in *Enteromorpha polysaccharide* by pre-column derivatization high performance liquid chromatography. *Progress in Fishery Sciences*, 2014, 35(2): 117–123 [段元慧, 邢丽红, 丁海燕, 等. 柱前衍生-高效液相色谱法测定浒苔多糖的组成. *渔业科学进展*, 2014, 35(2): 117–123]
- GALUS S, LENART A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115(4): 459–465
- GUO L L, ZHENG D, XU J C, *et al.* Effects of ionic crosslinking on physical and mechanical properties of alginate mulching films. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 259–265
- HAN Y Y, WANG L J. Sodium alginate/carboxymethyl cellulose films containing pyrogallol acid: Physical and antibacterial properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 97(4): 1295–1301
- LAZARIDOU A, BILIADERIS C G, KONTOGIORGOS V. Molecular weight effects on solution rheology of pullulan and mechanical properties of its films. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 52(2): 151–166
- LEE K Y, MOONEY D J. Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(1): 106–126
- LIU Y C, KE M F, ZHANG J H, *et al.* Preparation and properties of silk fibroin/sodium alginate composite films. *Journal of Silk*, 2018, 55(6): 1–7 [柳有财, 柯梅芳, 张俊华, 等. 丝素/海藻酸钠复合薄膜的制备与性能. *丝绸*, 2018, 55(6): 1–7]
- NORAJIT K, KIM K M, RYU G H. Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. *Journal of Food Engineering*, 2010, 98(3): 377–384
- PAN X H, WU H, PAN M, *et al.* Separation, purification and component analysis of *Enteromorpha polysaccharides* from Jiangsu. *Chinese Journal of New Drugs*, 2019, 28(18): 2274–2278 [潘晓慧, 吴皓, 潘旻, 等. 江苏产浒苔多糖的分离纯化和成分分析. *中国新药杂志*, 2019, 28(18): 2274–2278]
- SUN Y Q, LI Q C, LU J, *et al.* Optimization of processing techniques for *Enteromorpha prolifera* dried fish floss by response surface analysis. *Progress in Fishery Sciences*, 2013, 34(1): 166–171 [孙元芹, 李翘楚, 卢珺, 等. 响应面法优化浒苔鱼松的加工工艺. *渔业科学进展*, 2013, 34(1): 166–171]
- XIAO C B, WENG L H, ZHANG L N. Improvement of physical properties of crosslinked alginate and carboxymethyl konjac glucomannan blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(13): 2554–2560
- XU J B, BARTLEY J P, JOHNSON R A. Preparation and characterization of alginate-carrageenan hydrogel films crosslinked using a water-soluble carbodiimide (WSC). *Journal of Membrane Science*, 2003, 218(1/2): 131–146
- YE SZ. Permeability of calcium alginate and blends modified complex film. Master's Thesis of Guizhou University, 2015 [叶世著. 海藻酸钙及其共混改性复合膜的渗透性研究. 贵州大学硕士研究生学位论文, 2015]
- YU Y, LI Y, DU C, *et al.* Compositional and structural characteristics of sulfated polysaccharide from *Enteromorpha prolifera*. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 165: 221–228
- ZHANG N, XU J C, GAO X, *et al.* Factors affecting water resistance of alginate/gellan blend films on paper cups for hot drinks. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 156: 435–442
- ZHU G, SHENG L, TONG Q. Preparation and characterization of carboxymethyl-gellan and pullulan blend films. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35: 341–347

(编辑 冯小花)

## Preparation and Properties of Sodium Alginate/Enteromorpha Polysaccharide Composite Film

DENG Xiaoxue<sup>1</sup>, CHENG Teng<sup>1</sup>, ZHAO Yun<sup>1</sup>, XU Jiachao<sup>1①</sup>, LI Zhaoyong<sup>2①</sup>, FU Xiaoting<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266000, China;

2. Qingdao Institute of Textile Fibre Supervision and Inspection, Qingdao, Shandong 266061, China)

**Abstract** Owing to its non-toxicity, excellent biodegradability, film-forming property, and biocompatibility, sodium alginate (SA) is used as a common and promising raw material for biopolymer films. However, pure SA films tend to have defects in performance and functionality; therefore, blend films, consisting of two or more types of components, are more widely used as precursors for biopolymer films. To investigate the synergy between SA and Enteromorpha polysaccharide (EP), a degradable composite film was fabricated by blending SA and EP with glycerol as a plasticizer. The effect of different polysaccharide mass ratios, total mixed solution concentrations, and glycerol contents on the tensile strength, elongation at break, water vapor permeation, and water solubility of the films was investigated. In addition, the microstructure of the films was characterized through Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. Results showed a good compatibility and synergy between SA and EP. Moreover, no obvious phase separation was observed in all SA/EP composite films. The component mass ratio, total concentration, and glycerol content had a significant influence on the properties of composite films. Among these factors, mass ratio had the most significant influence on the films. The addition of an appropriate amount of EP improved the tensile strength and elongation at break of the SA film and reduced its water vapor transmission rate; however, it slightly increased the water solubility of the SA/EP composite film. When the component mass ratio was modified from 10:0 to 8:2, the tensile strength increased from 99.22 MPa to 108.41 MPa, the elongation at break increased from 5.14% to 6.20%, and the water vapor transmission rate decreased from  $6.445 \times 10^{-11}$  g/(m·s·Pa) to  $6.027 \times 10^{-11}$  g/(m·s·Pa), which were the comprehensive optimal mechanical and barrier properties of the films. The total concentration and glycerol content of the SA/EP composite films were further optimized. The best total concentration and glycerol content were 1.6% (*m/v*) and 0.9% (*m/v*), respectively. The results demonstrate that the addition of EP enhanced the mechanical and barrier properties of the SA films and that there is a relatively strong synergistic effect between SA and EP.

**Key words** Sodium alginate; Enteromorpha polysaccharide; Composite film; Properties

① Corresponding author: XU Jiachao, E-mail: xujia@ouc.edu.cn; LI Zhaoyong, E-mail: qdlizhy@163.com