

# 氯化钙体系制备的褐藻酸钙凝胶特性的研究<sup>1</sup>

许加超\* 卢伟丽 高昕 付晓婷 薛长湖

(中国海洋大学食品科学与工程学院, 青岛 266003)

**摘要:** 采用氯化钙体系制作的褐藻酸钠凝胶,其性能受氯化钙浓度、温度及褐藻酸钠的甘露糖醛酸(M)及古罗糖醛酸(G)的比值(即M/G)影响较大;当氯化钙溶液的温度为50℃、浓度为2.0%时,凝胶的性能最佳;高G的褐藻酸钙凝胶的拉伸强度优于高M的,但是吸水性能却不如高M的褐藻酸钙凝胶;通过红外光谱分析褐藻酸钠成凝胶前后结构变化,主要是-OH峰位置向高波数方向偏移以及C-H伸缩振动变弱,这是褐藻酸钠与Ca<sup>2+</sup>之间发生交链的结果。

**关键词:** M/G, 褐藻酸钠凝胶, 氯化钙

**中图分类号:** S912 **文献标识码:** A **文章编号:**

## Study on properties of alginate gel made by using of calcium chloride

XU Jia-chao\* LU Wei-li GAO Xin FU Xiao-ting XUE Chang-hu

(College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003)

**ABSTRACT** The properties of alginate gel made by using of CaCl<sub>2</sub> solution was studied in this paper. The characteristics of the gel depended on the concentration of CaCl<sub>2</sub>, temperature and M/G of the alginate. The optimal gelation property was obtained in CaCl<sub>2</sub> solution with concentration of 2.0% and at temperature of 50℃. The gel strength of the alginate gel with higher G concentration was better, while the water holding capacity was better with higher M concentration. The change of the gel structure before and after gelation was determined by IR. The results indicated that the OH peak shifted to higher range and the C-H stretching vibration became weaker, which may result from the cross-linking of alginate with calcium.

**KEY WORDS** M/G Alginate gel CaCl<sub>2</sub>

---

项目资助: 山东省科技攻关, 项目编号 2007GG10005008158

\* 通讯作者: 许加超, 男, (1963-), 主要从事海藻化学研究。Email: xujia@ouc.edu.cn

褐藻酸钠含有游离的羧基和羟基,性质活泼,这些基团能与大多数二价或多价金属离子交联反应形成不溶于水的褐藻酸金属盐<sup>[2,3,8]</sup>。利用此性质,可将褐藻酸钠通过一定直径的喷嘴喷入含二价或多价金属离子的溶液中,凝固而制备不同的褐藻酸盐凝胶。褐藻酸钙凝胶因具有生物降解性、吸湿成胶性、高透氧性、生物相容性、高离子吸附性等特点,可用作医用纱布或敷料。此外褐藻酸钙凝胶还可广泛应用于仿生食品中。因此研究褐藻酸钙凝胶的制备方法及其凝胶特性对于褐藻酸钙凝胶在食品和医学上的应用具有重要意义<sup>[4,5,6]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

4种分子量基本相同褐藻酸钠 由青岛明月海藻工业公司提供;

氯化钙,浓硫酸,PMP均为分析纯;

### 1.2 实验仪器

质构仪 TMS - Pro由美国 Food Technology Corporation生产;

NicoletNexus 470型傅里叶变换红外光谱仪产自美国Thermo Electron公司;

Agilent 1100 高效液相色谱仪来自美国安捷伦公司

ZORBAX Eclipse XDB-C18分离柱(4.6×150mm,5μm)产自美国安捷伦公司

紫外检测器(UV)产自美国安捷伦公司

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 凝胶的制备<sup>[12]</sup>

在反应器中加入定量去离子水,然后加入一定量褐藻酸钠粉末使褐藻酸钠的浓度为1%,充分溶解,脱气后将溶液倒入注射器中,注射器的另一端与氮气瓶相连,在氮气的压力作用下,褐藻酸钠溶液以一定速度挤入一定温度及浓度的氯化钙的水溶液中。5分钟后从氯化钙的水溶液中导出的凝胶,空气中干燥12h,即成为褐藻酸钙凝胶。

#### 1.3.2 凝胶性能测试

##### 1.3.2.1 凝胶力学性能的测定

褐藻酸钙凝胶,固定在夹具中,用质构仪测定凝胶的拉伸强度,夹具距离10mm,拉伸速度为10mm/min,凝胶的力学性能数据取6个样品的平均值。

##### 1.3.2.2 凝胶的吸水性能的测定

将褐藻酸钙凝胶放入真空烘箱中干燥24 h,称重( $W_d$ ),然后将凝胶放入蒸馏水中

1h后取出滴淌10min,称取凝胶质量( $W_w$ ),根据凝胶吸水前后质量变化计算吸水率,即 $H=(W_w - W_d)/W_d$ 。

### 1.3.2.3 褐藻酸钠M/G的测定

样品的水解<sup>[11]</sup>:精确称取50mg褐藻酸钠,置于15mL玻璃试管中,在冰水浴中加入0.5mL80%的 $H_2SO_4$ ,室温水解18h后在冰水中加入6.5mL重蒸水,封管后沸水中加热水解5h冷却,将水解液转移至小烧杯中,加稍过量的 $CaCO_3$ 中和,抽滤,洗涤,水解液通过阳离子交换树脂除去溶液中的 $Ca^{2+}$ 。

样品的衍生与检测:取200 $\mu$ L水解好的样品,加入200 $\mu$ L PMP衍生试剂和等体积的0.3mol/L NaOH溶液,70 $^{\circ}C$ 水浴反应30min,取出,冷却10min,用200 $\mu$ L 0.3mol/L HCl中和至中性,加入1mL氯仿萃取,充分震荡,小心吸弃下层,此操作重复3次。取上层水相10 $\mu$ L进样。

### 1.3.2.4 红外光谱分析

将干燥的褐藻酸钠及褐藻酸钙凝胶样品分别与KBr压制成片,使用Nicolet-Nexus 470傅立叶变换红外光谱仪,扫描400~4000波数范围的光谱吸收值。

## 2 结果与分析

### 2.1 氯化钙浓度对凝胶性能的影响

从图1可以看出,随着氯化钙浓度的增加拉伸强度和吸水率呈先增加后降低的趋势。当氯化钙浓度低于2.0%时,由于 $Ca^{2+}$ 与 $Na^+$ 的交换速度缓慢导致 $Ca^{2+}$ 与褐藻酸钠的交联程度较低,凝固能力过弱及皮层很薄,所以随着氯化钙浓度的增加凝胶的交联程度逐渐增大,因而凝胶的拉伸程度也逐渐增大。与此同时交联程度的增大导致凝胶的结构致密,其吸水率也逐渐增大。当氯化钙达到2.0%时褐藻酸钙凝胶的拉伸强度和吸水率最大。但是当氯化钙浓度高于2.0%时,由于氯化钙浓度过高,在凝胶的表面迅速形成致密的交联结构,阻碍了 $Ca^{2+}$ 向凝胶内部的扩散,使得内部不能形成完整的凝胶结构,凝胶变脆,这又直接影响了凝胶的拉伸强度。同样对吸水率,由于凝胶表面网状结构过于致密,凝胶内部未完全的褐藻酸钙持水力低,因而凝胶的吸收率降低。张春雪等人<sup>[9]</sup>在研究中发现氯化钙浓度为1.6%时凝胶的拉伸强度和吸水率最大,这一点与本试验结果类似,两者的稍微差异可能是由于所采用的褐藻酸钠原料分子量以及M/G不同所致。

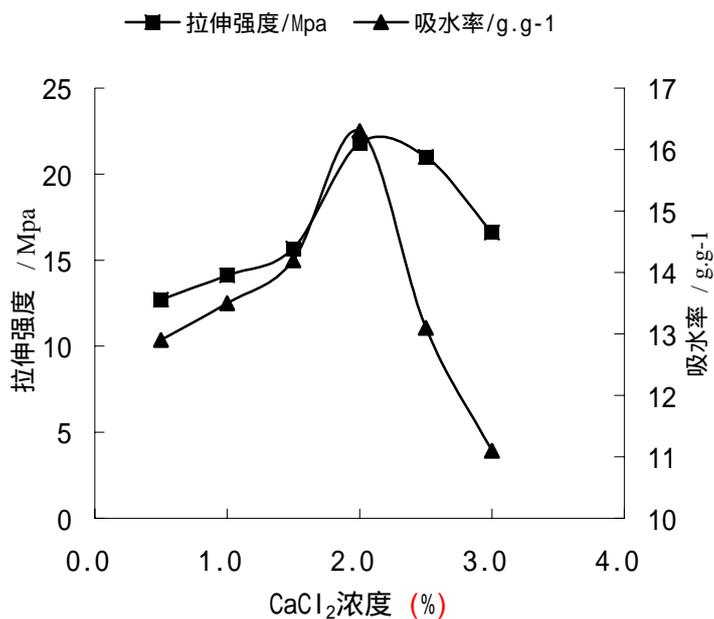


图1 氯化钙浓度对凝胶性能的影响

Fig.1 Effect of content of CaCl<sub>2</sub> on properties of alginate calcium

## 2.2 氯化钙温度对凝胶性能的影响

为了确定褐藻酸钙凝胶最佳的制备条件，选取氯化钙浓度为2.0%分别在20、30、40、50、60、70条件下成凝胶，然后测凝胶的拉伸强度和吸水率，结果如图2所示。随着氯化钙温度的不断升高凝胶的拉伸强度和吸水率有先增大后减少的趋势，其原因与Ca<sup>2+</sup>的交联程度和褐藻酸钠分子的热稳定有关。当温度低于50时，随着温度的不断升高，凝胶的吸水膨胀度就增加这使的Ca<sup>2+</sup>能充分渗透于凝胶的内部，使交联度增大，从而使凝胶的拉伸强度就大。这时凝胶大分子具有较好的致密网络结构，导致吸水率到达最大值。但是当温度高于50时，褐藻酸钠在温度高于50时会迅速降解为小分子<sup>[1]</sup>，这使凝胶中可溶部分增加使得Ca<sup>2+</sup>交联程度变小，聚合度也变小，结构变得疏松，从而导致凝胶的拉伸强度和吸水率下降。

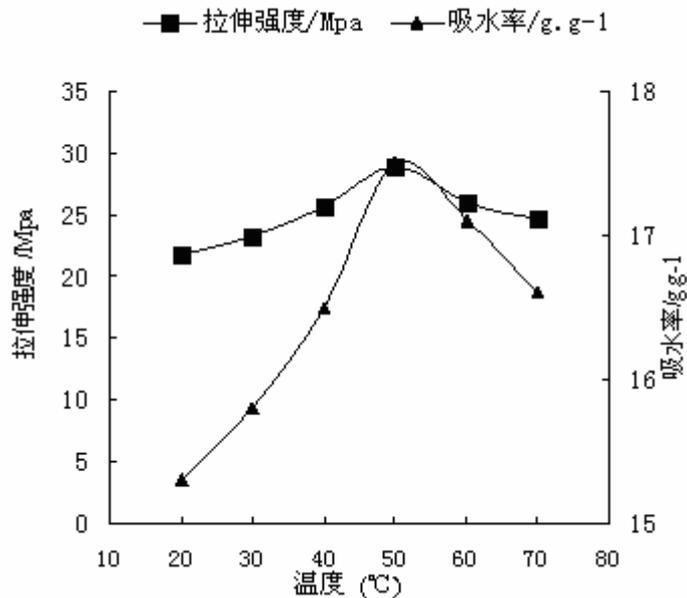


图2 氯化钙温度对凝胶性能的影响

Fig.2 Effect of temperature of CaCl<sub>2</sub> on properties of alginate calcium

### 2.3 褐藻酸钠M/G对凝胶性能的影响

褐藻酸钠主要来源于海带、巨藻、马尾藻等几种褐藻，其来源不同，M/G（M为甘露糖醛酸，G为古罗糖醛酸）就不相同，而且M/G对褐藻酸钠凝胶的性能有着重大的影响。本试验选用2种不同的原料制备的褐藻酸钠在上述确定的最佳条件下来制备凝胶。一种为巨藻制备的褐藻酸钠M/G比分别为0.842、1.66，另一种为海带制备的褐藻酸钠M/G比值为2.15、2.35。图3结果表明，高G凝胶的拉伸强度比高M的大，但是吸水性能却不如高M。这4种褐藻酸钠分子量相同，所以造成这种现象的主要因素是M/G比例的不同。因为在与Ca<sup>2+</sup>交联时，GG链段在两个单体之间形成了一个很容易包含Ca<sup>2+</sup>离子的空间，即蛋壳结构，所以含G高的褐藻酸钠可以跟Ca<sup>2+</sup>形成强度比较大的凝胶，正因为Ca<sup>2+</sup>和高G的褐藻酸钠结合的牢固，所以在吸水时水就不易渗透到凝胶内部，故吸水性能较差。但是由于M中的羧基团的活性较低，对Ca<sup>2+</sup>的结合力较差，形成的凝胶虽然强度弱但是吸水性能好。

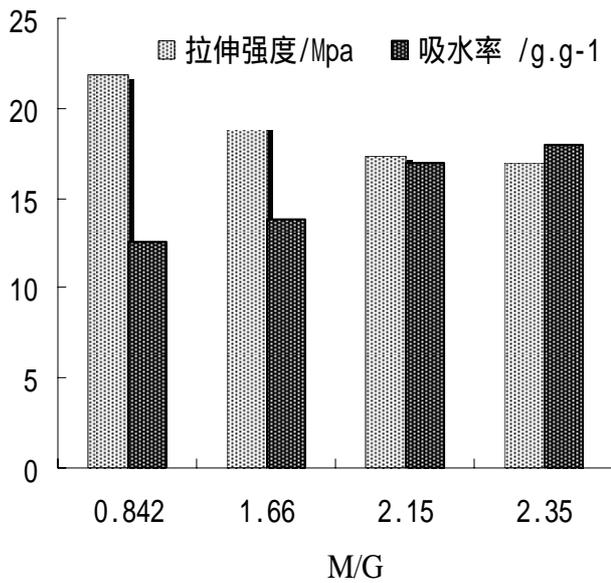


图3 M/G对凝胶性能的影响

Fig. 3 Effect of M/G on properties of alginate calcium

## 2.4 褐藻酸钠和褐藻酸钙凝胶的红外光谱分析

图4为褐藻酸钠和褐藻酸钙凝胶的红外光谱图,其中  $3370-3420\text{cm}^{-1}$  归属为褐藻酸盐中-OH伸缩振动峰,  $2930\text{cm}^{-1}$  归属为C-H基团的伸缩振动峰,  $1540-1650\text{cm}^{-1}$  是褐藻酸羧基的反对称伸缩振动峰,  $1488-1350\text{cm}^{-1}$  是羧基的对称伸缩振动峰,  $1000-1100\text{cm}^{-1}$  是吡喃糖环 C-O 伸缩振动峰。由图3-10可以看出,褐藻酸钠在成凝胶前后发生的最明显的变化就是-OH峰的位置,成凝胶前-OH峰的波数为  $3395\text{cm}^{-1}$  而成凝胶后为  $3418\text{cm}^{-1}$ ,成凝胶后向高波数方向偏移了  $23\text{cm}^{-1}$ ,这些变化主要是因为褐藻酸钠成凝胶后GG段与  $\text{Ca}^{2+}$  形成了配位结构,两个羧基氧一个环间氧和一个羟基氧参与了配位<sup>[1,7]</sup>,由于羟基氧参与了配位降低了氢键缔合程度使得-OH峰向高波数偏移。另外在  $2930\text{cm}^{-1}$  处褐藻酸钠在成凝胶之前C-H伸缩振动吸收较强而成凝胶后C-H伸缩振动吸收较弱。其原因在于褐藻酸钠成凝胶后  $\text{Ca}^{2+}$  与GG交联形成的网格状结构限制了六元环上C-H键的伸缩振动,使得偶极矩变化较小,而吸收峰较弱。此外,  $1540-1650\text{cm}^{-1}$  和  $1488-1350\text{cm}^{-1}$  吸收强度减弱,这主要是由于钙的交联形成了C-O-Ca-O-CO-基团结构,在  $1540-1650\text{cm}^{-1}$  和  $1488-1350\text{cm}^{-1}$  处明显地显示出来,这充分表明褐藻酸钠中羧基与  $\text{Ca}^{2+}$  形成了螯合结构,进而证明了褐藻酸钙分子是由  $\text{Ca}^{2+}$  离子的交联形成的网状大分子,这些功能基团的变化为制备功能性褐藻酸钙凝胶提供理论依据。

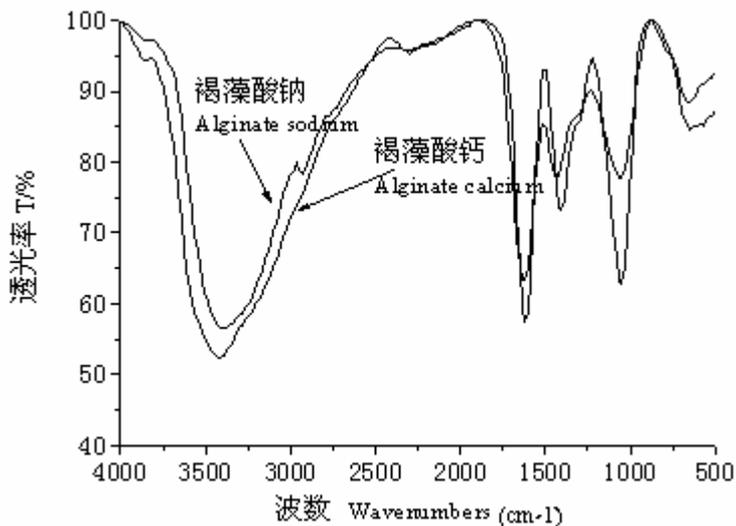


图4 褐藻酸钠和褐藻酸钙凝胶的红外光谱  
Fig.4 FTIR spectra of alginate and alginate calcium

### 3. 结论

采用氯化钙体系制作的褐藻酸钙凝胶,其性能受氯化钙浓度、温度及褐藻酸钠M/G影响较大;当氯化钙温度为50℃、浓度为2.0%时,凝胶的性能最佳;高G含量的褐藻酸钙凝胶的拉伸强度优于高M,但是吸水性能高G却不如高M的褐藻酸钙凝胶;通过红外光谱分析褐藻酸钠及褐藻酸钙凝胶前后结构变化,主要是-OH峰位置向高波数方向偏移以及C-H伸缩振动变弱,这是由于褐藻酸钠与Ca<sup>2+</sup>之间发生了交联。本实验为褐藻酸钙凝胶体系在食品、纺织、药物等领域的应用提供比较可靠的理论参考数据

#### 参考文献

- 申瑞玲,姚惠源.裸燕麦麸-葡聚糖的流变学特性及凝胶形成.无锡轻工业大学学报,2005,24(1):41-44
- 邝生鲁编.现代精细化工高新技术与产品的合成工艺.北京:科学技术文献出版社,1997,574-575
- 刘昌龄译.海藻酸盐凝胶和绷带.印染译丛,2000(4):99-103.
- 江体乾.化工流变学.上海:华东理工大学出版社,2004:212-220.
- 张春雪,王苹,袁晓燕.新型药物释放材料褐藻酸盐凝胶的制备研究.天津理工学院学报,2004,2(1):82.
- 李安平.人心果乳汁的流变学特性.中南林学院学报,2005,4(25):88
- 李辉芹,巩继贤.可生物降解的海藻酸盐凝胶及应用,新纺织,2002(1):35-37.

周宇英,唐伟强. 食品流变特性研究的进展. 粮油加工与食品机械,2001,8:7-8

郑瑞津,吕志华,于广利,宋琳. 褐藻胶M/G比值测定方法的比较. 中国海洋药物2003,6:35-37.

秦益民. 甲壳胺和海藻酸凝胶在医用敷料中的应用. 针织工业,2004(10):60-63.

谢平. 海藻酸及其盐的食用和药用价值. 开封医专学报,1997,16(4):28-31

David P Tong. Process for the Production of Alginate Fiber Material and Products Made Therefrom, American Patent, 4562110