

## 改性海带全粉作为地膜材料的可行性研究

张绍英<sup>①</sup>

(中国农业大学食品学院)

**摘要** 提出了用作地膜材料的改性海带全粉的生产工艺。将改性海带全粉替代褐藻酸钠用于生物材料地膜的生产,用4份改性海带全粉替代1份褐藻酸钠即可得到满足铺布要求的薄膜,成膜材料成本降低40%。进行了改性海带全粉对膜性能的影响的试验,结果表明,除透光率下降外其余参数基本与使用褐藻酸钠相同。

**关键词** 地膜;材料;海带;可行性

**中图分类号** S 986.5

### Feasibility Study on Denatured *Laminaria japonica* Powder Used for Mulch Film

Zhang Shaoying

(College of Food Science and Engineering, CAU)

**Abstract** The production technique of *Laminaria japonica* powder denatured chemically is proposed. The powder mulch film can be used to replace alginate. One-share *Laminaria japonica* powder as a substitute of four-share alginate, can meet the requirements of the qualified film. The material cost can be reduced by 40%. The influences of denatured *Laminaria japonica* powder on property of film are investigated. All is similar to using alginate except transmissivity.

**Key words** mulch film; material; *Laminaria japonica*; feasibility

地膜覆盖技术在农业生产中的普及、应用给耕作体制带来了一场革命。地膜覆盖每年给我国带来的增产效益近70亿元。据农业部门预测,到本世纪末我国地膜用量将超过50万t,覆盖农田总面积近1200万hm<sup>2</sup>。为了降低覆盖成本,一般使用超薄地膜,厚度仅为7~15μm。由于使用时地膜的一部分必须埋于地下,回收利用困难,而且覆盖地中一般有40%以上的残留地膜,严重劣化农田土质,影响作物根系的生长发育,妨碍机械作业,连续3a使用地膜会使作物减产9%,连续5a作物减产26%<sup>[1]</sup>。我国是农业大国,但人均耕地占有量仅0.08hm<sup>2</sup>,切实保护好日益减少的耕地资源,消除因使用塑料地膜造成的白色污染,维持农业长期、持续、稳定高产,解决21世纪15亿人的吃饭问题,给子孙后代留下一个干净的生存空间,已迫在眉睫。

### 1 生物材料地膜的开发

针对塑料地膜对农田环境污染所作的研究主要围绕可降解塑料的开发进行,研制出了多种光降解和生物降解塑料地膜。由于光降解塑料地膜在田间光解不彻底,降解产物可能造成二次污染,一些发达国家近年来着重进行生物降解塑料地膜的研究。生物降解塑料地膜包括微生

收稿日期:1998-03-19

①张绍英,北京清华东路17号中国农业大学(东校区)294信箱,100083

物产生型、天然高分子型、合成高分子型及天然与合成高分子混合型四大类产品。由于其分解产物为水、二氧化碳和矿物质等无害物质,从而彻底避免了可能出现的二次污染及其他未知的对环境的破坏;但生物降解塑料地膜的开发仍延续常规塑料地膜的制造思想,成膜材料质价相悖,实用性较差。为此,一些研究者探索使用生物材料、采用全新成膜覆盖工艺来达到塑料地膜的覆盖效果,其中以马铃薯淀粉和褐藻酸钠为主要成分,采用喷拉喷固田间成型湿铺成膜工艺,得到了厚度 $30\sim 35\ \mu\text{m}$ 、干膜抗拉强度 $3.2\ \text{MPa}$ 、透光率 $72\%$ 、失效期超过 $30\ \text{d}$ 的全生物材料地膜;但褐藻酸钠价格较高,其用量为膜质量的 $25\%\sim 30\%$ ,成本占成膜材料总成本的 $50\%\sim 60\%$ ,增加了覆盖成本。

在喷拉喷固田间成型湿铺成膜工艺中,褐藻酸钠的作用是与固化剂中的钙离子反应生成褐藻酸钙网状纤维,形成湿膜骨架,淀粉填充其间共同组成“钢筋混凝土”组织。此项工艺最终的产品是达到一定强度、透光率和密实度的薄膜,而对膜中的具体成分无特殊限定,因此,在分析目前通用的褐藻酸钠生产方法后,拟在上述成膜工艺中用含有褐藻酸钠并能满足成膜要求的混合物——改性海带全粉来替代褐藻酸钠,以降低覆盖成本。

海带的各种成分含量因采收季节及产地的不同而异,其成分包括有机和无机2个部分:有机部分主要包括褐藻胶(褐藻酸钙、铁、铝) $20\%\sim 31\%$ ,甘露醇 $15\%\sim 25\%$ ,岩藻多糖 $0.3\%\sim 1.5\%$ ,以及少量的褐藻糖胶和褐藻淀粉等;无机部分主要包括氯化钠、氯化钾、硫酸钠等<sup>[2]</sup>。除与成膜有直接关系的褐藻胶外,岩藻多糖、褐藻糖胶、褐藻淀粉、氯化钾的存在一定程度上有利于地膜的使用。其中具有很强吸湿作用的岩藻多糖作为持水剂和增塑剂可有效地防止膜的干脆,减少成膜液中相关成分的用量;褐藻糖胶、褐藻淀粉作为膜的基体可增加膜的密实性,减少淀粉量;而氯化钾本身就是一种钾肥。

褐藻胶广泛存在于海带、裙带菜、海蒿子、海黍子、鼠尾藻等海藻中,利用海带及其他海藻加工生产地膜,拓宽了海藻养殖业的产品市场,并将促进沿海滩涂的开发和利用。

## 2 改性海带全粉的生产工艺及各工序的影响因素

### 2.1 褐藻酸钠的常用提取工艺

在我国褐藻酸钠商业化生产的原料是人工养殖的海带。由于褐藻胶在海带中以不溶性褐藻酸盐(褐藻酸钙、铁、铝)的形式存在,其提取过程是一典型的离子交换过程。首先在海带中加入碳酸钠将不溶性褐藻酸盐转化为可溶性的褐藻酸钠,分离出不溶性杂质;然后加入盐酸使褐藻酸钠转化为不溶性的褐藻酸,分离出可溶性杂质得到褐藻酸,或加入氯化钙使褐藻酸钠转化为不溶性的褐藻酸钙,分离出可溶性杂质后再加入盐酸脱钙得到褐藻酸;最后用碳酸钠或氢氧化钠将清洗后的褐藻酸转化为褐藻酸钠。核心反应式见文献<sup>[2]</sup>。

提取工艺中几次转换的目的是去除杂质得到高纯度的褐藻酸钠,但同时也造成了褐藻酸钠的生产过程长,水、电、反应原料的耗用很大,生产成本很高。喷拉喷固成膜工艺对褐藻酸钠纯度的要求反映在不应含有对成膜有害的物质方面,而在海带中,除很少的色素物质外,大多数成分对成膜及使用是有用或无害的。在生产中把那些有害物质变为无害物质或将其分离,将不溶性褐藻酸盐转化为可溶性褐藻酸钠的同时,保留其余成分,可降低原料的生产成本,减少其他成膜原料的使用。喷拉喷固成膜工艺使用的成膜原料为水调浆状成膜液,含有溶解状态褐藻酸钠的消化液可以改性海带全粉糊的状态直接作为配制成膜液的原料,不需浓缩干燥,进一

步降低成膜成本;而且改性海带全粉(糊)可利用提碘、甘露醇后的海带加工,提高海带的综合利用率。为此,有必要对这种改性海带全粉(糊)的生产工艺及其用于地膜生产的可能性进行试验研究。

## 2.2 改性海带全粉(糊)的制作工艺

改性海带全粉(糊)的生产工艺实际上是在强化常规固色工序,增加脱色工序和色素物质分离工序的同时,保留常规褐藻酸钠生产工艺中的消化工序,删除其他工序而成的。比之常规的褐藻酸钠生产工艺,省去了能源、材料消耗大的多数工序。改性海带全粉的生产流程如下:

海带→清洗去沙去盐→固色→前脱色→切碎→消化→磨碎→分离→后脱色→细磨→成品

工艺中清洗去沙去盐工序的主要作用是去沙,降低不溶性杂质的含量,减少磨碎时对机器的磨损。在保证去除沙子的前提下,应尽量缩短清洗时间以保留尽可能多的氯化钾和岩藻多糖。固色采用常规工艺,用质量分数为 0.5% 的甲醛溶液将海带常温浸泡 4 h。为防止褐藻酸钠粘度降低,改酸碱前脱色为碱脱色,用  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氢氧化钠溶液将固色后的海带常温浸泡 1 h。以碳酸钠为消化剂的反应产物是溶解度极低的碳酸钙,离子交换反应彻底,故仍以质量分数为 5% 的碳酸钠为消化剂,在环境温度下消化以减少褐藻酸钠的降解。消化时间为 24 h,每 3 h 搅拌 1 次。磨碎主要是将经消化软化的海带磨制成浆,将已被溶解和溶胀的胶冻状物质与不溶解的表皮纤维脱离,以便分离。分离工序将表皮纤维分离出去,提高膜的透光率。后脱色的目的与分离工序的目的基本相同,通过消除或减少加工过程中溶出的色素成分来提高膜的透光率。细磨的目的则是将前面工序得到的产品胶体化,使之更均匀、细腻、无颗粒,确保膜表面平整光滑,减少散射,提高透光率。

## 2.3 改性海带全粉(糊)品质指标的控制

改性海带全粉(糊)的品质主要由褐藻酸钠的含量及粘度、色素物质含量、不溶性杂质含量等 3 个指标来衡量。褐藻酸钠的含量及粘度是衡量改性海带全粉(糊)品质最重要的指标,其含量决定成膜液成膜性和膜的抗拉强度及延展率;色素物质含量直接影响膜的透光率;不溶性杂质含量影响膜微观组织的均匀性和密实性,进而影响膜的强度和透气性。另外,由于不溶性杂质除碳酸钙微粒外多为磨碎的表皮组织,在显微镜下观察其存在形态为黑褐色细丝状或羽片状,其含量对膜透光性也有直接影响。

**2.3.1 褐藻酸钠含量及粘度的控制** 在加工过程中应避免褐藻酸钠的降解和其粘度的降低。在常规生产工艺中,引起褐藻酸钠降解和粘度降低的原因是前处理工序的酸处理和消化工序的高温处理。酸处理的目的是加速溶出褐藻糖胶、褐藻淀粉和无机盐,以利于褐藻酸钠的提取。酸处理后的产品的粘度都有不同程度的降低,而褐藻糖胶、褐藻淀粉在全粉生产中为要保留的成分,因此,前处理工序不再进行酸处理。长时间的高温能使褐藻酸钠大量降解、粘度降低,所以在全粉的消化工艺中采取质量分数为 0.8% 的碳酸钠常温 24 h 消化以最大限度地提高提取率和粘度。甲醛固色处理过程中甲醛与藻体内的苯酚化合物也抑制了褐藻胶的氧化降解及粘度的降低。

**2.3.2 色素物质含量的控制** 在常规生产工艺中,前处理工序设有碱脱色工序以溶出碱性条件下溶于水的褐色素,提高产品的色泽和透光率。全粉生产中保留了碱脱色工艺,并在分离出表皮纤维后增加后脱色工序,进一步改善透光性。

**2.3.3 不溶性杂质含量的控制** 常规褐藻酸钠的生产工艺中,通过几次转换、分离了除褐藻

酸钠外的所有杂质,而在改性海带全粉(糊)生产过程中除要去掉部分无机盐、甘露醇和表皮纤维外,其余成分应全部保留。不溶性杂质是通过介质过滤去除的,试验时使用 200 目尼龙网滤除褐色、土绿色羽状表皮纤维及少量未软化和磨碎的块状组织,得到淡绿色改性海带全粉糊。

### 3 改性海带全粉(糊)成膜工艺试验及其对膜主要性能的影响

#### 3.1 以改性海带全粉(糊)为主要原料的成膜工艺的试验

喷拉喷固田间成型湿铺成膜工艺所用成膜材料主要由马铃薯淀粉、褐藻酸钠、固化剂、持水剂、改良剂组成。改性海带全粉(糊)替代褐藻酸钠后,除与固化剂反应生成湿膜的骨架外,海带中所含的褐藻糖胶、褐藻淀粉等成分还可填充褐藻酸钙网状组织的空间,增加膜的密实性,起到淀粉糊的作用从而相应减少淀粉的用量。根据海带中各种成分的含量及褐藻酸钠常用生产工艺中褐藻酸钠的得率可知,由于水洗去除了大部分无机盐及可溶性物质,消化工艺后在改性海带全粉中褐藻酸钠的质量分数为 30%~35%,其余为褐藻糖胶等。试验时按褐藻糖胶、褐藻淀粉量减少了等量的淀粉的使用,除固化剂仍采用硝酸钙溶液外,成膜液组分调整见表 1。

表 1 成膜液配方(质量分数)调整表 %

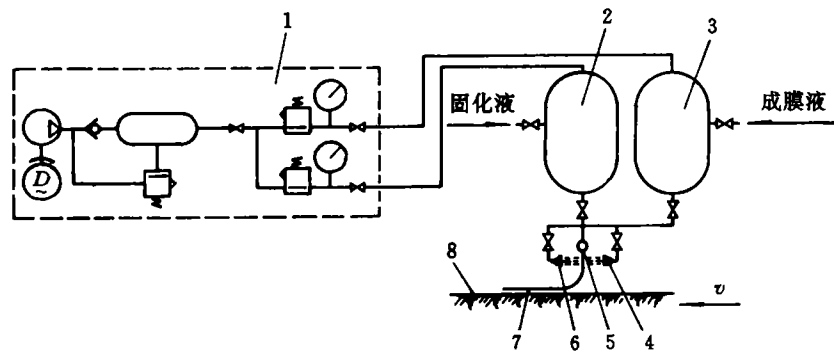
褐藻酸钠成膜液配比		改性海带全粉成膜液配比	
马铃薯淀粉	5.0	马铃薯淀粉	2.0
褐藻酸钠	0.8	改性海带全粉	2.0~8.0
增塑剂	0.5	增塑剂	0.3
持水剂	0.02	持水剂	0.02

说明:改性海带全粉添加量按海带原料(干品)的 80% (质量分数)计,以下同。

#### 3.2 改性海带全粉(糊)对膜主要性能的影响

配制成膜液时,将淀粉与适量的水混匀后加热糊化,持水剂加水溶胀并与淀粉糊混合,然后加入增塑剂和改性海带全粉糊,充分混匀后即可作为成膜液。当改性海带全粉质量分数为 5%时,用上述配方制得的成膜液流动性好,粘度值为 43 mPa·s,贮藏特性较好,配制后 8 h 内粘度变化不大。

用图 1 所示喷膜装置对上述成膜液进行喷膜试验,结果表明,这种成膜液喷出流畅,成膜均匀,但收聚性较原配方强,应将固化剂雾化喷头适当上调靠近喷膜头,使帘状湿膜一出喷膜头即被固化成型。试验时看到,湿膜固化过程中的湿强度和延展性略有下降,表现为喷出速度与行进速度较大时膜易出现孔洞,对地表不平敏感,局部尖状突起处易出现破裂。色素物质分离不彻底以及残留表皮纤维和碳酸钙微颗粒的存在,使干膜质地不均,表面粗糙,透光率较低,但干膜的强度可提高至 5 MPa,柔韧性也有所



1. 加压系统; 2. 固化剂贮罐; 3. 成膜液贮罐; 4. 前喷头;  
5. 成膜液喷头; 6. 后喷头; 7. 湿膜; 8. 地面

图 1 喷膜试验装置原理图

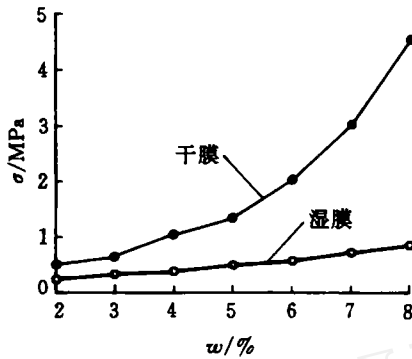


图2 海带改性全粉质量分数  $w$  与干湿膜强度  $\sigma$  的关系

可见,随改性海带全粉(糊)质量分数的增加透光率呈加速下降趋势,并且其加入作用明显,即使质量分数很小时透光率也已有明显下降。原因是改性海带全粉中的色素及不溶性杂质的存在遮挡光线,降低了膜的透光率。

延伸率极限的标志是受拉延展的膜出现孔洞或裂纹。使用褐藻酸钠时,随其质量分数的增加湿膜拉伸率直线上升;随改性海带全粉(糊)质量分数的增加,拉伸率也呈上升趋势,但上升较平缓(见图3)。这同样与湿膜中的褐藻酸钙网状组织被表皮纤维等不溶性杂质隔断、整体性变差有关。由于网状组织失去整体性,受拉时在被隔断处出现薄弱点并由此发生断裂使湿膜拉伸率降低。

### 3.3 调整后的成膜液配比

基于上述试验结果,笔者对使用改性海带全粉的成膜液配比进行调整确定为:马铃薯淀粉3%,海带改性全粉4.4%,增塑剂0.3%,持水剂0.02%。

## 4 结 论

改性海带全粉(糊)生产工艺可满足田间成型湿铺工艺对固化定型、湿膜强度、延展性的要求,以其替代褐藻酸钠同样喷出了整体连续的薄膜。试验发现,用4份改性海带全粉(按原料海带干质量的80%计)替代1份褐藻酸钠的使用即可满足成膜要求,且制膜成本下降40%,干膜强度提高15%,湿膜强度降低13%、延伸率下降20%,透光率下降46%,膜的柔韧性明显提高。

用改性海带全粉(糊)制得的膜可用作半透明地膜或特殊用途地膜。强化脱色和分离工序后的膜的使用范围将进一步扩大。

## 参 考 文 献

- 1 陈 晶,黄邦升,纪洪彦,等. 残留地膜对农业环境影响的研究初报. 农业环境保护,1989,8(2):16~19
- 2 金 俊,林美娇. 海藻利用与加工. 北京:科学出版社,1993. 19~22,33,81

增强。在模拟失效试验中发现,地表和地下的失效期均比使用褐藻酸钠制得的膜长10d左右。

在使用褐藻酸钠时,随其质量分数的增加,干、湿膜强度均呈现加速增长的态势(见图2);随着改性海带全粉质量分数的增加湿膜强度逐渐提高,但提高的速度较平缓,而干膜强度仍呈加速增长态势,尤其是当质量分数大于5%时增长速度明显加快。这表明由于湿膜中的褐藻酸钙网状组织被表皮纤维等不溶性杂质隔断,整体性变差,减缓了湿膜强度的增加速度;而随湿膜失水变干,褐藻酸钙网状组织和表皮纤维在淀粉糊及褐藻糖胶等的粘合作用下干结粘连,加速提高了干膜强度。

由图3

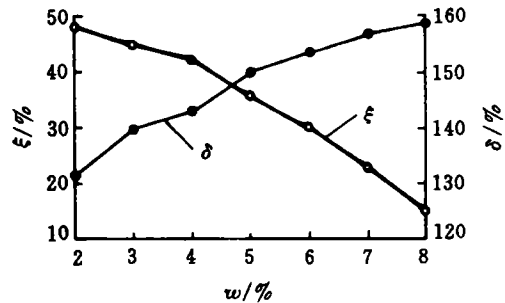


图3 海带改性全粉质量分数  $w$  与透光率  $\xi$  及延伸率  $\delta$  的关系

由于网状组织失去整体性,受拉时在被隔断处出现薄弱点并由此发生断裂使湿膜拉伸率降低。