

保鲜纸涂层对其 NaClO_2 留存率和 ClO_2 释放规律的影响

李石磊, 肖生苓, 罗瑜莹
(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 研究保鲜纸涂层氧化淀粉胶对保鲜纸中 NaClO_2 留存率和 ClO_2 释放规律的影响。**方法** 通过保鲜纸表面及横切面的 SEM 图片, 确定保鲜纸的结构特点, 采用纸基表面涂布氧化淀粉胶的方法, 用碘量滴定法计算保鲜纸中 NaClO_2 的留存率和 ClO_2 的释放量。**结果** 保鲜纸纸基表面形成的氧化淀粉胶层可以有效降低保鲜纸基结构对 NaClO_2 留存率和 ClO_2 释放量的影响, NaClO_2 的留存率和 ClO_2 的释放量得到了提高, ClO_2 的释放总量为 3.4786 mg, 增加了 70.82%。**结论** 氧化淀粉胶涂层提高了 NaClO_2 的留存率和 ClO_2 的释放量。

关键词: 保鲜纸; 氧化淀粉胶涂层; NaClO_2 ; ClO_2

中图分类号: TB485.9; TB484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)17-0031-05

Effect of Preservative Paper Coating on NaClO_2 Retention Rate and ClO_2 Release Rule

LI Shi-lei, XIAO Sheng-ling, LUO Yu-ying
(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of oxidized starch adhesive of preservative paper coating on NaClO_2 retention rate and ClO_2 release rule of the paper. Through the SEM image of the surface and cross section of the preservative paper, its structure characteristics were determined. Oxidized starch adhesive was coated on the paper base surface, and the NaClO_2 retention rate and ClO_2 release of preservative paper were calculated by the method of iodimetry. The oxidized starch adhesive coating formed on the surface of the paper could effectively reduce the influence of the paper base structure on the NaClO_2 retention rate and ClO_2 release. NaClO_2 retention rate and ClO_2 release increased, and the total release of ClO_2 was 3.4786 mg, which was 70.82% higher than before. The oxidized starch adhesive coating has improved the NaClO_2 retention rate and ClO_2 release.

KEY WORDS: preservative paper; oxidized starch adhesive coating; NaClO_2 ; ClO_2

保鲜纸以其保鲜效果好、绿色环保和易降解等特点, 被广泛应用于食品保鲜领域, 目前已有二氧化硫保鲜纸、焦亚硫酸钠保鲜纸等相关研究^[1-3]。二氧化氯(ClO_2)作为目前国际上公认的性能优良、效果最好的食品保鲜剂^[4-5], 已经得到了广泛的应用, 如在对番茄、生菜、鲜切蒲菜等果蔬的保鲜中已得到应用^[6-8]。与二氧化硫、中草药等保鲜剂相比, ClO_2 具有更高的保鲜效果, 并且无污染。氧化淀粉胶是以天然淀粉为原料, 经氧化制备而成, 具有粘接强度高、质量轻、制造容易、环保等优点, 广泛应用在食品包装

等行业^[9]。淀粉分子中的羟甲基可以被氧化为羧基, 而羧基易与纸中的纤维发生相互作用, 同时氧化淀粉胶具有良好的成膜性能, 能够在纸张表面形成胶层, 提高纸张的平整度和阻隔性能等^[10]。

ClO_2 保鲜纸由 A 纸和 B 纸组合而成, A 纸涂布有不同用量的氢氧化钠、 NaClO_2 等复配制得的保鲜涂液, B 纸涂布一定质量分数的酒石酸。以纸基为载体, 以 NaClO_2 为 ClO_2 的前驱体, 以酒石酸为活化剂, 氢氧化钠提供碱性环境, 在保鲜体系中通过 ClO_2 的缓释, 达到对果蔬杀菌保鲜的目的^[11-12]。保鲜纸的

收稿日期: 2017-06-24

基金项目: 公益性行业(林业)科研专项(201304506)

作者简介: 李石磊(1990—), 男, 东北林业大学硕士生, 主攻包装材料与工程。

通讯作者: 肖生苓(1961—), 女, 东北林业大学教授、博导, 主要研究方向为包装材料与工程。

主要成分是天然纤维,具有层状网络多孔性结构,表面存在孔洞、斜坡等一些特殊的结构形状,保鲜纸还含有大量活性官能团^[13]。保鲜纸的这些结构特点使得保鲜涂液向纸的内部渗透,同时对气体进行吸附和传输,增大了 NaClO₂ 和 ClO₂ 与纸基中活性官能团的接触,使得保鲜纸中的活性官能团与强氧化性的 NaClO₂ 和 ClO₂ 发生反应^[14],从而影响了保鲜纸中 NaClO₂ 的留存率和 ClO₂ 的释放量。保鲜纸中 NaClO₂ 的存在是得以产生 ClO₂ 气体的前提。文中实验结合保鲜纸的结构特点,采取在保鲜纸的表面施以氧化淀粉胶涂层的方法,探索提高保鲜纸中 NaClO₂ 留存率和 ClO₂ 释放量的途径。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂:玉米淀粉,黑龙江龙凤玉米开发有限公司;NaClO₂,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;硫代硫酸钠,分析纯,西陇化工股份有限公司;碘化钾,分析纯,天津市博迪化工股份有限公司。主要仪器:ZPS-300 型盘磨机,吉林市路铭造纸机械有限公司;ZT7-01 纸样成型器,兴平市中通试验装备有限公司;101-3A 型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;电热恒温水浴锅,天津市泰斯特仪器有限公司;FA-202D 全数控涂膜机,弗安(上海)企业发展有限公司;QUANTA200 扫描电子显微镜,FEI 公司。

1.2 保鲜纸的制备

利用纸张成型器制备纸基,纸基的直径为 10 cm,定量分别为 200, 150 g/m²,真空干燥 15 min,置于干燥器中平衡 24 h,备用;在 2 种纸基的表面分别施以氧化淀粉胶涂层,对照组未施以氧化淀粉胶涂层,备用;在定量为 200 g/m² 的纸基表面涂布 NaClO₂ 保鲜液,得到 A 纸,在定量为 150 g/m² 的纸基表面涂布酒石酸保鲜液,得到 B 纸。

1.3 检测方法

1.3.1 NaClO₂ 留存率

每组称取 0.3 g 保鲜 A 纸,疏解后,采用 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定保鲜纸中 NaClO₂ 的留存量^[15],按照式(1)计算每张 A 纸中 NaClO₂ 的留存率,每组每次测定 3 次,求取平均值。

$$w = \frac{cVMm}{m_0nm_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w 为 NaClO₂ 的留存率(%); c 为硫代硫酸钠的浓度(mol/L); V 为滴定用硫代硫酸钠的体积(L); M 为 NaClO₂ 的相对分子质量, $M=90.45$; m

为纸张总质量(g); m_0 为测定时所取的纸张质量(g); n 为硫代硫酸钠和 NaClO₂ 的化学计量数之比, $n=4$; m_1 为每张纸上 NaClO₂ 的涂布量, $m_1=1.0$ g。

1.3.2 ClO₂ 释放量

将 A, B 纸基涂有涂布液的一面贴合,悬空放入装有碘化钾和硫酸溶液的容器中,每隔 24 h 用 0.02 mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定^[16],按式(2)计算释放到容器中的 ClO₂ 质量。

$$m_{\text{ClO}_2} = c_s V_s M_{\text{ClO}_2} \quad (2)$$

式中: c_s 为硫代硫酸钠的浓度(mol/L); V_s 为硫代硫酸钠的体积(mL); $M_{\text{ClO}_2} = 67.5$ g/mol。

2 结果与分析

2.1 纸基结构特点

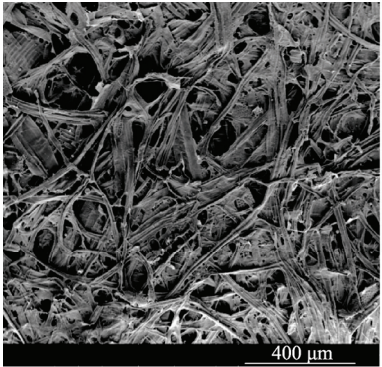
纸基的微观结构见图 1。由图 1a 可知,保鲜纸的表面为复杂的网状结构,存在不同大小、极不规则的孔洞;由图 1b 可知,纸张的内部同样存在大量大小不同、极不规则的孔洞,较大的孔洞大都平行于纸张的表面,部分孔洞与孔洞之间相互连通,部分孔洞单独存在,形成独立的空腔;由图 3c 可知,纤维的内部同样存在不同大小、不规则的空腔结构。成纸过程中,纸浆纤维相互交织平铺于纸张成型器的滤网上,不论是表面还是内部都会产生大量孔洞,整体形成孔状结构,而纸基的孔状结构会影响 ClO₂ 的释放量。

2.2 NaClO₂ 留存率变化规律

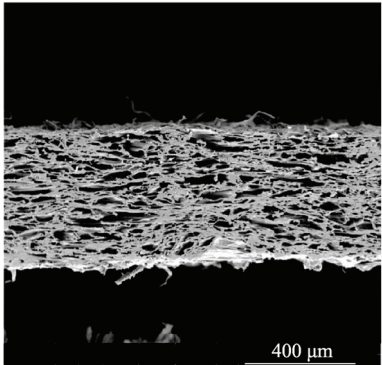
保鲜纸中的活性官能团能够与强氧化性的 NaClO₂ 反应,使得保鲜纸中 NaClO₂ 的留存率会随时间逐渐减少。在保鲜 A 纸的表面施以氧化淀粉胶涂层前后,保鲜纸中 NaClO₂ 的留存率有明显变化。以保鲜纸涂布保鲜液完成后所测定的 NaClO₂ 留存率为起始留存率,每隔 1 d 测定 1 次。NaClO₂ 的留存率随时间的变化见图 2。

由图 2 可知,不论是否在保鲜纸上施以氧化淀粉胶涂层, A 纸上 NaClO₂ 的留存率随时间逐渐降低,纸基中的活性官能团仍旧消耗着表层的 NaClO₂。在保鲜纸上施以氧化淀粉胶涂层后, NaClO₂ 留存率的变化曲线始终在对照组的上侧,即保鲜纸中 NaClO₂ 留存率的下降趋势减缓,氧化淀粉胶层降低了保鲜纸对 NaClO₂ 的消耗速率,保鲜纸上 NaClO₂ 的留存时间得以延长。还可以看出,氧化淀粉胶涂层对保鲜纸 NaClO₂ 的初始留存率影响不大。

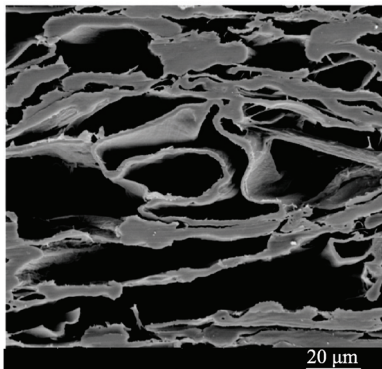
保鲜纸中大直径的孔洞和保鲜纸之间的缝隙会



a 纸基表面放大100倍



b 纸基横切面放大100倍



c 纸基横切面放大1000倍

图 1 纸基 SEM 形貌

Fig.1 SEM of preservative paper

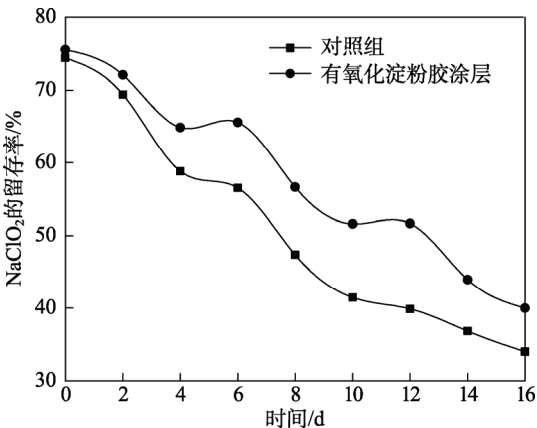


图 2 A 纸中 NaClO₂ 留存率随时间变化曲线

Fig.2 Curves of the NaClO₂ retention rate in A paper with time

成为水蒸气和 ClO₂ 气体的进出通道,在水蒸气的作用下,NaClO₂ 和酒石酸在保鲜纸中进行迁移,提高了 NaClO₂ 在保鲜纸中的渗透,增大了 NaClO₂ 与保鲜纸中活性官能团的接触概率,同时也增大了 NaClO₂ 与酒石酸的接触概率。NaClO₂ 与保鲜纸中活性官能团的接触会消耗 NaClO₂,不利于 ClO₂ 的产生。由于保鲜纸为多孔性高分子材料,同时纸基的表面能较高,纸基上含有亲水性基团,从而导致保鲜涂液向纸张内部渗透。涂布有氧化淀粉胶层的保鲜纸表面 SEM 形貌见图 3,可以看出,涂布氧化淀粉胶涂层后,保鲜纸表面的孔隙被氧化淀粉胶密封,纸张的表面封闭性得到提高,氧化淀粉胶涂层在一定程度上可阻碍 NaClO₂ 向纸基内部的渗透,减少保鲜纸对 NaClO₂ 的消耗。综上可知,氧化淀粉胶涂层提高了保鲜纸上 NaClO₂ 的留存率和留存时间。

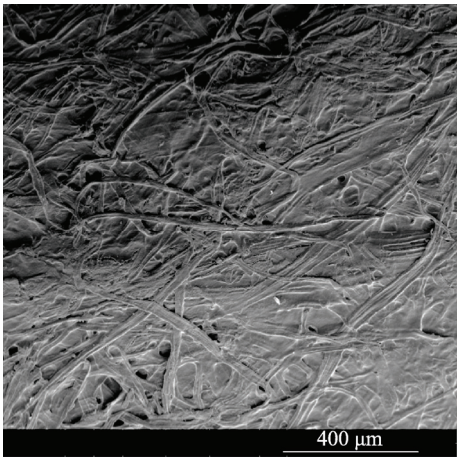


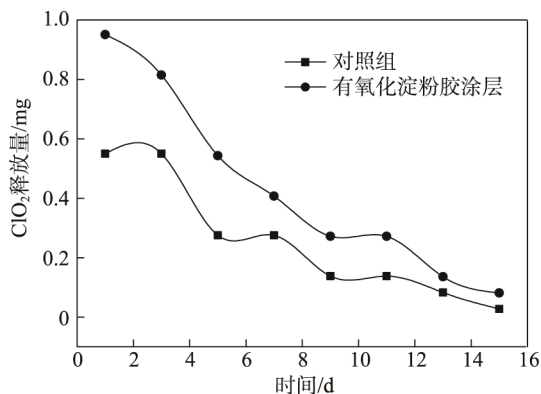
图 3 涂布氧化淀粉胶层的保鲜纸表面 SEM 形貌

Fig.3 SEM of the preservative paper's surface coating of oxidized starch adhesive

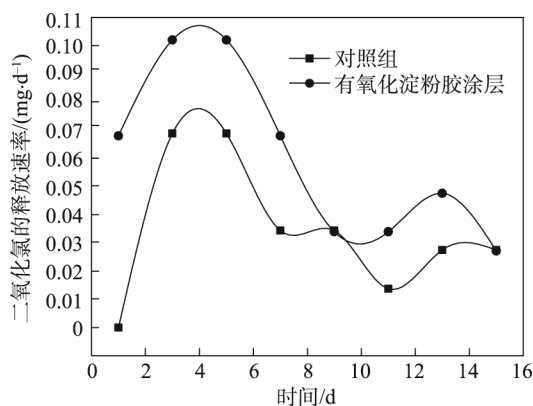
2.3 ClO₂ 释放量变化规律

比较在保鲜纸的表面施以氧化淀粉胶涂层前后 ClO₂ 的释放规律,以保鲜纸涂布保鲜液完成后的第 1 天开始测定容器中 ClO₂ 的释放量,ClO₂ 随时间的释放量见图 4。由图 4 可知,不论是否在保鲜纸上施以氧化淀粉胶涂层,ClO₂ 的释放量随时间逐渐降低,保鲜纸中的活性官能团仍旧消耗着释放产生的 ClO₂。在保鲜纸上施以氧化淀粉胶涂层后,有氧化淀粉胶涂层的 ClO₂ 释放量的变化曲线始终在对照组的上侧,即氧化淀粉胶涂层提高了保鲜纸中 ClO₂ 的释放量。

由图 4 相对应的数据计算得出,无氧化淀粉胶涂层时,保鲜纸中 ClO₂ 的释放总量为 2.0364 mg,有氧化淀粉胶涂层时,保鲜纸中 ClO₂ 的释放总量为 3.4786 mg。涂布氧化淀粉胶层后,保鲜纸中 ClO₂ 的释放总量增加了 70.82%。释放速率的提高,能够快速释放出 ClO₂,有利于果蔬保鲜。

图4 ClO₂随时间变化的释放量曲线Fig.4 The release curves of ClO₂ with time

ClO₂ 释放速率曲线见图5。由图5可知,在保鲜纸纸基的表面涂布氧化淀粉胶层后,ClO₂的释放速率也得到了提高,结合实验数据可知,在第4天时,涂胶前后都出现最大的释放速率,分别为 $v_1=0.0774$ mg/d, $v_2=0.1069$ mg/d,而最大释放速率的数值提高了38.11%。

图5 ClO₂的释放速率曲线Fig.5 The release rate curves of ClO₂

NaClO₂与保鲜纸中酒石酸的接触,释放出ClO₂气体。产生的ClO₂气体一部分会被保鲜纸的微孔吸附,进而与保鲜纸中的活性官能团反应,消耗ClO₂;另一部分通过保鲜纸的大孔和保鲜纸之间的缝隙释放到容器中,起到保鲜作用。保鲜纸中的微孔以及纤维素、半纤维素和木素等大量自由基的羟基对水分的吸附,会进一步促进保鲜纸对ClO₂的吸附作用。

在保鲜纸的表面施以氧化淀粉胶涂层后,在水蒸气的作用下,NaClO₂与酒石酸进行反应,产生ClO₂气体。由图3可以看到,对保鲜纸的表面施以氧化淀粉胶,表面变得平整光滑,并形成一层均匀致密的膜层。孔隙被氧化淀粉胶封闭,减少了NaClO₂和酒石酸在保鲜纸内部的渗透,提高了NaClO₂与酒石酸相互接触的条件,则ClO₂的释放量得到提高。同时,氧化淀粉胶涂层可以减少水蒸气对保鲜纸贴合面的影响,降低ClO₂⁻与氢离子的扩散速率,延长ClO₂的释放时间。由于保鲜纸表面的孔洞被氧化淀粉胶涂

层封闭,保鲜纸对气体的吸附结构和传输通道被阻断,气体将难以通过氧化淀粉胶层进入保鲜纸内部,保鲜纸对ClO₂的消耗量降低,ClO₂的释放量则会得到提高。

3 结语

1)纸基的多孔结构影响了保鲜纸中NaClO₂的留存率和ClO₂的释放效果,氧化淀粉胶层降低了纸基结构对两者的影响。在保鲜纸的表面施以氧化淀粉胶涂层后,NaClO₂在保鲜纸中的渗透量减少,NaClO₂的留存率得到了提高,同时延长了NaClO₂的留存时间。

2)在保鲜纸的表面涂布氧化淀粉胶层后,ClO₂的释放量和释放速率得到了提高。与无氧化淀粉胶涂层相比,有氧化淀粉胶涂层时,保鲜纸中ClO₂的释放最大速率提高了38.11%,ClO₂的释放总量增加了70.82%。

参考文献:

- [1] 吴忠红,马晓芬,张婷,等. 二氧化硫保鲜纸对无核白葡萄果实采后品质的影响[J]. 新疆农业科学, 2014, 51(8): 1512—1518.
WU Zhong-hong, MA Xiao-fen, ZHANG Ting, et al. Effects of Sulphur Dioxide Preservation Paper on Postharvest Quality of Thompson Seedless Grape[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2014, 51(8): 1512—1518.
- [2] 屈彦伯,孙静,章程辉. 保鲜纸对“红地球”葡萄品质的影响[J]. 北方园艺, 2015(24): 118—122.
QU Yan-bo, SUN Jing, ZHANG Cheng-hui. Effect of Pastic Wrap on Quality of “Red Globe” Grape[J]. Northern Horticulture, 2015(24): 118—122.
- [3] 徐淑艳,谢元仲,孟令馨. 生物质基复合材料在食品包装中的应用[J]. 森林工程, 2016, 32(3): 85—88.
XU Shu-yan, XIE Yuan-zhong, MENG Ling-xin. Application of Biomass-based Composite Materials in Food Packaging[J]. Forest Engineering, 2016, 32(3): 85—88.
- [4] WU V, KIM B. Effect of a Simple Chlorine Dioxide Method for Controlling Five Foodborne Pathogens, Yeasts and Molds on Blueberries[J]. Food Microbiology, 2007, 24(7/8): 794—800.
- [5] COATES D. An Evaluation of the Use of Chlorine Dioxide(Tristel One-Shot) in an Automated Washer/Disinfector(Medivator) Fitted with a Chlorine Dioxide Generator for Decontamination of Flexible Endoscopes[J]. Journal of Hospital Infection, 2001, 48(1): 55—65.
- [6] 黄和升,王海平,张珊. 稳定态二氧化氯对鲜切蒲菜的抑菌保鲜作用[J]. 江苏农业学, 2015, 43(6): 245—

247.
HUANG He-sheng, WANG Hai-ping, ZHANG Shan. Effect of Stable Chlorine Dioxide on the Preservation of Fresh Cut Vegetables[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2015, 43(6): 245—247.
- [7] 史孟凡. 采后 ClO_2 水溶液清洗对樱桃番茄的保鲜效果[D]. 西安: 西北农林科技大学, 2013.
SHI Meng-fan. Effects of Postharvest Washing With Chlorine Dioxide Solution on Cherry Tomato Fruit Shelf Quality[D]. Xi'an: North West Agriculture and Forestry University, 2013.
- [8] 郑雯, 周伟, 李沛生, 等. ClO_2 消毒处理对色拉生菜品质影响的研究[J]. 农产品加工, 2013(17): 13—17.
ZHENG Wen, ZHOU Wei, LI Bian-sheng, et al. Effects of ClO_2 Treatment on the Quality of Salad Romaine Lettuce[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2013(17): 13—17.
- [9] 司红岩. 玉米淀粉胶黏剂的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
SI Hong-yan. Experimental studies of Corn Starch Adhesive[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2015.
- [10] RUDNIK E, MATUSCHEK G, MILANOV N, et al. Thermal Properties of Starch Succinates[J]. Thermochimica Acta, 2005(1): 163—166.
- [11] 肖生苓, 刘银鑫, 李琛, 等. 二氧化氯缓释保鲜纸保鲜涂液配方优化[J]. 食品科学, 2016, 37(8): 248—254.
XIAO Sheng-ling, LIU Yin-xin, LI Chen, et al. Optimization of the Formulation of Preservative Coating Used in Slow-Releasing ClO_2 Preservative Paper[J]. Food Sciences, 2016, 37(8): 248—254.
- [12] 王海莉, 肖生苓, 岳金权, 等. 木素含量对保鲜纸中亚氯酸钠留着率的影响[J]. 包装工程, 2015, 36(15): 62—66.
WANG Hai-li, XIAO Sheng-ling, YUE Jin-quan, et al. Influence of Different Lignin Content on Sodium Chlorite Retention in Preservative Paperp[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(15): 62—66.
- [13] 李小龙. 纸张表面微观形貌的分析与表征研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
LI Xiao-long. Analysis and Characterization of Paper Surface Micro-topography[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [14] 裴继诚. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2014.
PEI Ji-cheng. Lignocellulosic Chemistry[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2014.
- [15] 王海莉, 肖生苓, 岳金权, 等. 存储温度对保鲜纸中亚氯酸钠留着率的影响[J]. 包装工程, 2015, 36(17): 12—16.
WANG Hai-li, XIAO Sheng-ling, YUE Jin-quan, et al. Effect of Different Storage Temperatures on the Residual Rate of Sodium Chlorite on Preservative Papers [J]. Packaging Engineering, 2015, 36(17): 12—16.
- [16] BEBESHKO G I, KARPOV Y A. Current Methods of Determination of Chlorine in Inorganic Substances (Overview)[J]. Inorganic Materials, 2012, 48(15): 1341—1348.