

添加剂对可食性蔬菜纸耐折度的影响

胡宇枫, 巩雪, 刘喜纯, 赵鹏, 连玉玲, 宋煜娴

(哈尔滨商业大学 轻工学院, 哈尔滨 150028)

摘要: **目的** 研究复合添加剂对可食性蔬菜纸耐折度的影响, 以提高纸张的耐折度。**方法** 以芹菜为基材, 添加可食性的 CMC、明胶和海藻酸钠作为粘结剂, 甘油和山梨醇作为增塑剂, 进行制浆、抄纸、干燥, 制成可食性的芹菜纸, 并对芹菜纸的耐折度进行测定, 根据单因素实验结果, 进行复合添加剂制备芹菜纸的实验, 并建立回归方程, 绘制响应面曲线和等高线, 找出芹菜纸耐折度达到极值时的添加剂混合比例。**结果** 当粘结剂质量分数为 0.9% 时, 耐折度达到峰值 6 次, 增塑剂质量分数为 6% 时, 耐折度峰值为 10 次。当以质量分数分别为 0.34% 的 CMC、0.40% 的明胶和 5.9% 的甘油作为混合添加剂时, 芹菜纸的耐折度可达到 21 次。**结论** 复合添加剂的添加有效地提高了纸张的韧性, 对改善纸张的耐折度起到了一定的作用。

关键词: 可食性; 芹菜纸; 耐折度; 增塑剂; 粘结剂

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)11-0054-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.11.010

Effect of Additives on the Folding Resistance of Edible Vegetable Paper

HU Yu-feng, GONG Xue, LIU Xi-chun, ZHAO Peng, ZE Yu-ling, SONG Yu-xian

(School of Light Industry, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of compound additives on the folding resistance of edible vegetable paper in order to increase the folding resistance of paper. With celery as the matrix material, the edible CMC, gelatin and sodium alginate were added as binders, and the glycerin and sorbitol were added as plasticizers for pulping, papermaking and drying. The edible celery paper was prepared and its folding resistance was determined. According to the results of a single factor experiment, the experiment in which the celery paper was prepared by compound additives was carried out, and the regression equation, response surface curve and contour line were made to find out the mixing ratio of the additives when the folding resistance of celery paper reached the extreme value. The folding resistance reached 6 peaks when the mass fraction of the binder was 0.9% and 10 peaks when the mass fraction of plasticizer was 6%. The celery paper could be folded up to 21 times when mixed with 0.34% (mass fraction) CMC, 0.40% (mass fraction) gelatin and 5.9% (mass fraction) glycerin. The addition of the compound additive effectively improves the toughness of the paper and plays a certain role in improving the folding resistance of the paper.

KEY WORDS: edible; celery paper; folding resistance; plasticizer; binder

在包装行业, 与被包装产品直接接触的包装为内包装, 内包装对食品的保鲜、储运、食用安全及卫生性都起到了至关重要的作用。在现代社会, 纸和塑料薄膜材料是比较常用的食品内包装材料, 它们具有较好的韧性、阻气性, 较强的抗拉强度及断裂伸长度,

但塑料包装材料无法自然降解和回收利用, 容易造成环境的污染及大量工业垃圾的产生。据统计, 全球每年由于包装产生的工业废弃物达到了 33 亿 t, 占工业废弃物总量的 1/3。我国每年产生的包装废弃物, 约占城市固体废弃物的 33%, 并以超过 12% 的速度逐年

收稿日期: 2018-01-14

基金项目: 哈尔滨商业大学大学生创新创业项目 (201710240018)

作者简介: 胡宇枫 (1997—), 男, 哈尔滨商业大学本科生, 主攻可降解包装新材料。

通信作者: 巩雪 (1981—), 女, 哈尔滨商业大学副教授, 主要研究方向为农产品包装技术和可食性包装材料。

递增^[1]。研发经济、环保的新型包装材料就成为了食品包装产业亟待解决的问题。全球的研究人员对新型环保包装材料的研发越来越重视,开发出环境友好型的绿色包装材料已迫在眉睫^[2],可食性包装材料就是目前研究的热门材料之一。文中利用芹菜为基材纤维,通过添加可食性的食品添加剂制造出可以食用并具有一定机械强度的纸张,将其用作食品内包装材料,既可以减少包装废弃物的产生,又可以减少环境污染^[3]。

1 蔬菜纸辅助剂的作用机理

1.1 粘结剂的作用机理

粘结剂是具有一定的粘性、可以使纤维分散的稳定剂。它可以使原料的物理性质变得更好,纸张更易于成型,起到支撑的作用^[4]。

以芹菜作为唯一的基材制成的芹菜纸的包装性能相对而言会比较差,可以在芹菜纸浆中加入一定量的粘结剂,来增强芹菜纸的包装性能。加入粘结剂后,浆料的粘度会大大的增加,从而阻止芹菜浆料在流延时随意流淌;粘结剂还可以变成芹菜纸的支撑骨架,加大芹菜纸的机械强度以及韧性。目前研究中应用十分广泛的粘结剂主要有海藻酸钠、羧甲基纤维素钠(CMC)、明胶等^[5]。

1.2 增塑剂作用机理

蔬菜中的纤维素以长链葡萄糖基大分子为主要结构,大部分羟基在分子链内及分子链间形成氢键,以提高纤维素的稳定性,不定形区主要是游离羟基^[6]。纤维膜干燥过程中,氢键和范德华力的作用使蔬菜纤维分子集中在中间部位,纤维链之间的缝隙逐渐缩短,分子间作用力增大^[7-8],若加入极性小分子作为增塑剂,可以改变凝胶体系中的氢键和分子间作用力,增强包装纸的韧弹性,使包装纸的刚性结构得以软化^[9-10],同时也改进了各种基料的粘合^[11-12],提高了可食性芹菜包装纸的机械强度^[13-14]。目前,食品工业中普遍使用对人体没有任何伤害的甘油和山梨醇作为纸张的增塑剂。

2 辅助剂质量分数对可食性芹菜纸耐折度的影响

2.1 实验原料

实验以市售新鲜芹菜为主要的基材,以明胶、CMC、海藻酸钠、丙三醇、山梨醇等试剂作为辅助剂。

2.2 实验方法

在打浆完成的芹菜浆料中分别加入一定量的增

塑剂或粘结剂,搅拌均匀后进行抄纸、干燥。将制备好的芹菜纸放置在温度 25℃、相对湿度 50%的恒温恒湿箱中预处理 24 h 后,测试芹菜纸的耐折度^[15]。

耐折度的测定根据 GB/T 457—2008《纸和纸板耐折度的测定》,将试样裁剪成宽为(15±0.1)mm、长为 150 mm 的纸条,然后将试样夹持在 ZZD-025C 电子纸张耐折度测定仪(长春市月明小型试验机有限公司)的夹头上进行测定,并记下读数,记为所需测定的耐折度。

2.3 实验结果分析

2.3.1 粘结剂质量分数对芹菜纸耐折度的影响

明胶、CMC、海藻酸钠的质量分数对芹菜纸耐折度的影响见图 1。由图 1 可以看出,芹菜纸的耐折度随着粘结剂的质量分数的增加都呈现先升高后降低的趋势,这主要是由于随着粘结剂的加入增强了纤维间的作用力,由图 1 也可以看出,当质量分数为 6% 时,耐折度达到了最高值,分别为 5 次、4 次和 6 次。随着粘结剂的质量分数继续增加,芹菜纸出现了胶质化的现象,导致纸张的韧性下降,脆性增加,耐折度逐渐降低。虽然 3 种粘结剂对芹菜纸耐折度的影响呈现出相同的趋势,但影响程度存在一定的差异,其中 CMC 浓度的增加对耐折度的提高程度最小,这主要是由于 CMC 与芹菜纤维之间产生了氢键,提高了芹菜纸的纤维结构稳定性,改善了纸张的力学性能,但相应的韧性改善程度较差。

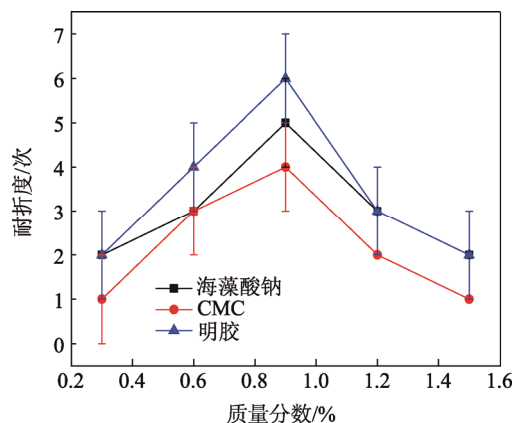


图 1 粘结剂质量分数对芹菜纸耐折度的影响

Fig.1 Effect of the adding amount of binder on the folding resistance of celery paper

2.3.2 增塑剂对芹菜纸耐折度的影响

甘油和山梨醇质量分数对芹菜纸耐折度的影响结果见图 2。由图 2 可以看出,随着增塑剂质量分数的增加,纸张的耐折度呈现出先上升在下降的趋势,在山梨醇质量分数为 6% 时,耐折度达到了最大值 10 次,可以看出增塑剂的加入对蔬菜纸的耐折度有比较明显的改善作用,这是因为增塑剂的加入加强了芹菜

纸的韧性和延伸性,所以芹菜纸的耐折度逐渐增加,但是当增塑剂的质量分数过大,超过6%时,增塑剂容易在纸浆中达到饱和而析出,并在芹菜纸的表面形成结晶,使芹菜纸的纤维结构变差,导致耐折度下降。由图2可以看出,山梨醇对改善芹菜纸的耐折度的效果较甘油更为明显,但是山梨醇的六元醇结构特性使得芹菜纸在使用和储存过程中容易吸收过多的水分,导致芹菜纸的强度和使用性能降低,故在后续实验中选择甘油作为蔬菜纸制备的增塑剂。

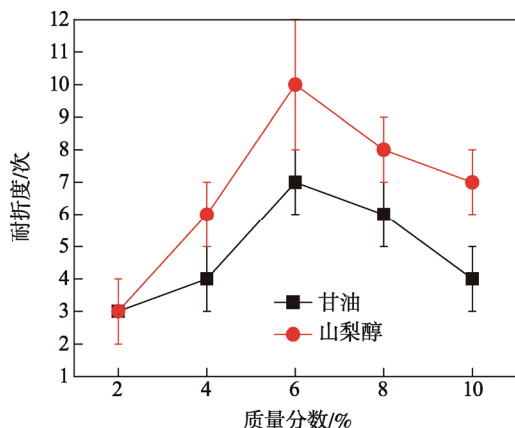


图2 增塑剂质量分数对芹菜纸耐折度的影响

Fig.2 Effect of adding amount of plasticizer on the folding resistance of celery paper

2.3.3 辅助剂质量分数对芹菜纸耐折度影响方差分析

2.3.3.1 粘结剂质量分数

粘结剂质量分数对芹菜纸耐折度影响的方差分析见表1。根据表1可知,CMC和明胶的 F 值均大于标准 F 值,对芹菜纸耐折度的影响具有显著的效果,结合纸张的综合性能,在后续复合添加剂实验中选择CMC和明胶作为芹菜纸制备的粘结剂,添加的质量分数为0.3%~0.9%。

表1 粘结剂对芹菜纸的耐折度影响的方差分析

Tab.1 Variance analysis on the effect of binders on the folding tolerance of celery paper

粘结剂	质量分数/%					F 值	假设 机率 P -value	F 临 界值
	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5			
CMC	2	3	5	3	2	8.102	0.0368	7.709
海藻酸钠	1	3	4	2	1	0.707	0.448	7.709
明胶	2	4	6	3	2	7.837	0.0291	7.709

2.3.3.2 增塑剂质量分数对芹菜纸耐折度影响的方差分析

甘油、山梨醇质量分数对芹菜纸耐折度影响的方差分析见表2。由表2可知,因素甘油对指标耐折度

的 F 值8.340,大于其标准 F 值7.709,影响显著,故选择甘油作为复合添加剂的增塑剂,质量分数为2%~6%。

表2 增塑剂对芹菜纸的耐折度(次)的方差分析

Tab.2 Variance analysis on the effect of plasticizers on the folding resistance (times) of celery paper

增塑剂	质量分数/%					F 值	假设机率 P -value	F 临界值
	2	4	6	8	10			
甘油	2	3	4	2	2	8.340	0.0447	7.709
山梨醇	3	4	5	6	4	5.944	0.0714	7.709

3 蔬菜纸耐折度工艺参数优化

根据单因素实验结果,分别加入粘结剂和增塑剂只能在某单一方面改善芹菜纸的性能,想要综合提高芹菜纸的使用性能和包装性能,必须利用粘结剂和增塑剂之间互补作用,将其混合使用,将单因素得到的粘结剂CMC、明胶和增塑剂甘油按一定比例配制成辅助添加剂,使纤维体系中的大分子链之间形成交联作用,这样可以大幅度地提高芹菜纸的强度和韧性,改善芹菜纸的使用性能。

3.1 实验安排与结果

根据单因素实验结果对比分析后,粘结剂以CMC和明胶质量分数为实验因素,增塑剂以甘油作为实验因素,进行复合实验试剂配制的优化实验。各实验因素的质量分数分别为:CMC 0.3%~0.9%,明胶 0.3%~0.9%,甘油 2.0%~6.0%。根据实验设计方法得出实验安排明细见表3。

表3 实验安排与结果

Tab.3 Experimental arrangements and results

序号	CMC 质量 分数 X_1 /%	明胶质量 分数 X_2 /%	甘油质量 分数 X_3 /%	耐折度 Y_1 /次
1	0.01	0.6	4.0	15
2	0.6	0.6	4.0	10
3	0.3	0.3	2.0	8
4	0.3	0.9	6.0	20
5	0.9	0.3	6.0	18
6	0.3	0.3	6.0	24
7	0.6	1.1	4.0	9
8	0.6	0.6	4.0	12
9	0.3	0.9	2.0	5
10	0.6	0.1	4.0	8
11	0.6	0.6	4.0	12
12	0.6	0.6	4.0	10
13	0.6	0.6	4.0	11
14	0.6	0.6	0.6	2
15	0.6	0.6	7.4	15
16	0.9	0.3	2.0	7
17	0.9	0.9	6.0	13
18	0.6	0.6	4.0	9
19	0.9	0.9	2.0	4
20	1.1	0.6	4.0	7

3.2 复合添加剂对芹菜纸耐折度影响的响应面分析

3.2.1 回归方程的建立

根据实验结果，对实验数据进行处理，建立了 CMC、明胶、甘油与芹菜纸耐折度之间的回归方程：

$$Y=2.35-0.17X_1-0.098X_2+0.59X_3-0.029X_1X_2-0.045X_1X_3+0.065X_2X_3+$$

$$0.05X_1^2-0.017X_2^2-0.17X_3^2 \tag{1}$$

根据所建立的回归方程可以看出，芹菜纸的耐折度与 CMC、明胶和甘油的质量分数之间是非线性关系。

3.2.2 回归方程方差分析

根据实验数据，对所建立的回归方程进行了方差分析，分析结果见表 6。

表 4 耐折度实验结果方差分析
Tab.4 Variance analysis on the test results of folding resistance

方差来源	总和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	5.770	9	0.640	11.78	0.0003	显著
X_1	0.410	1	0.410	7.48	0.0210	显著
X_2	0.130	1	0.130	2.41	0.1513	
X_3	4.680	1	4.680	86.05	<0.0001	极显著
X_1X_2	0.667×10^{-3}	1	0.667×10^{-3}	0.12	0.7316	
X_1X_3	0.016	1	0.016	0.30	0.5995	
X_2X_3	0.034	1	0.034	0.63	0.4473	
X_1^2	0.036	1	0.036	0.66	0.4357	
X_2^2	0.407×10^{-3}	1	0.407×10^{-3}	0.075	0.7900	
X_3^2	0.420	1	0.420	7.80	0.0190	显著
残差	0.540	10	0.054			
失拟项	0.480	5	0.096	7.28	0.0241	显著
纯误差	0.066	5	0.013			
总和	6.310	19				

根据对实验数据进行方差分析后可以看出，耐折度的二次响应模型呈现显著性，(0.01<P<0.05)， X_1 对芹菜纸耐折度的影响是显著的（0.01<P<0.05）。 X_2 对芹菜纸耐折度的影响不显著（P>0.05）， X_3 对芹菜纸的耐折度的影响是极显著的（P<0.0001）。对所建立的回归方程进行二阶求导，得出耐折度的最优解，根据求解得到 $X_1=0.34\%$ ， $X_2=0.40\%$ ， $X_3=5.9\%$ 时，耐折度取极值，Y=21 次，将根据所建立的回归方程求得的最优解与实验设计的结果进行对比发现，计算所得理论值与实际值测得的数据较为接近；另外，回归方

程的相关系数 $R^2=0.91$ ，说明回归方程的进一步说明模型拟合度较好，所建立的回归方程可以很好地反映复合添加剂与耐折度之间的相互关系。

3.2.3 复合添加剂对芹菜纸耐折度影响的响应面和等高线

根据所建立的回归方程，得到了实验因素(X_1 , X_2 , X_3)与指标 (Y) 之间的响应面曲线和等高线。由图 3—5 可知，复合添加剂对纸张的耐折度影响显著，其表现为曲面坡度较大。由等高线图可以看出，等高

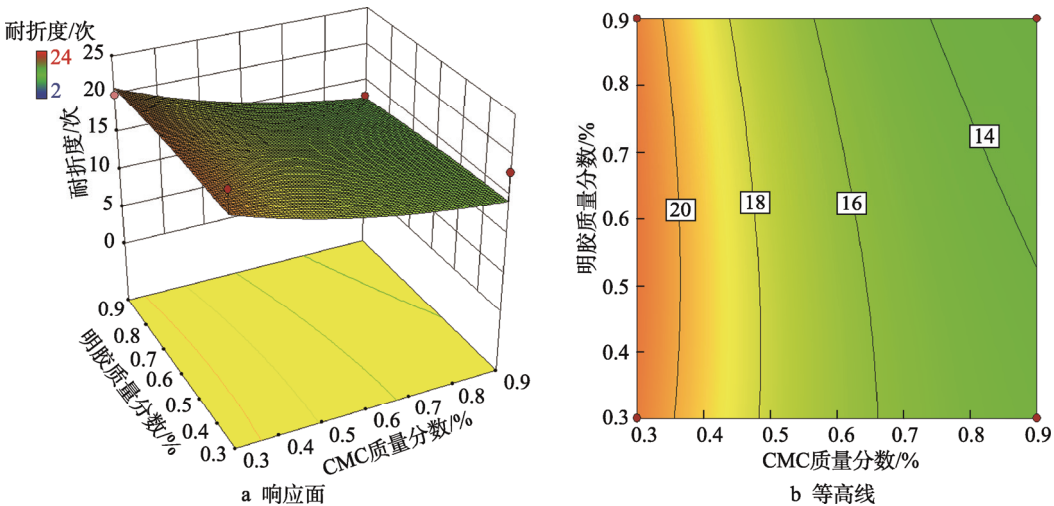


图 3 CMC 与明胶的相互作用对耐折度的影响
Fig.3 The effect of interaction between CMC and gelatin on the folding resistance

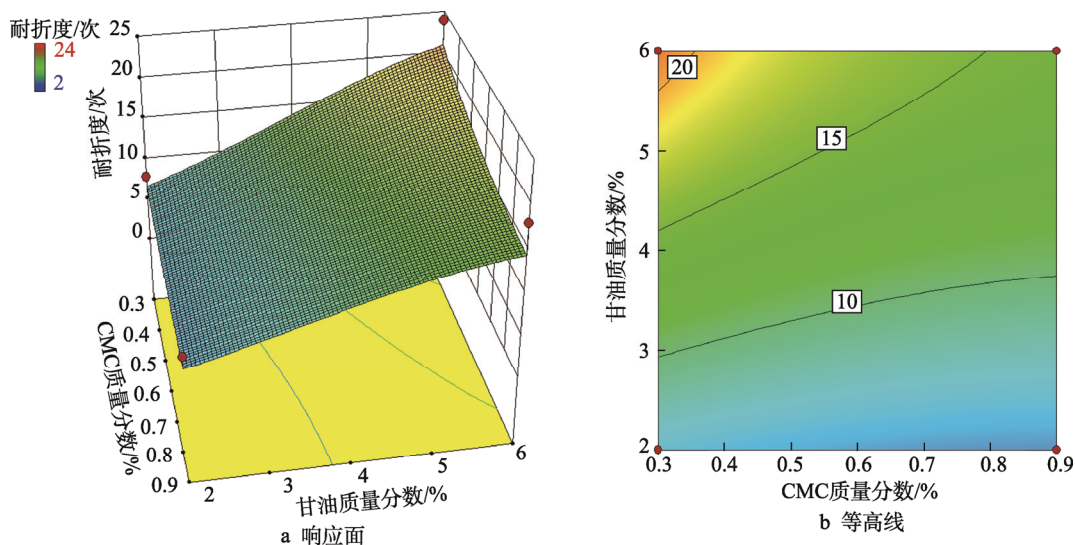


图4 CMC与甘油的相互作用对耐折度的影响

Fig.4 The effect of interaction between CMC and glycerol on the folding resistance

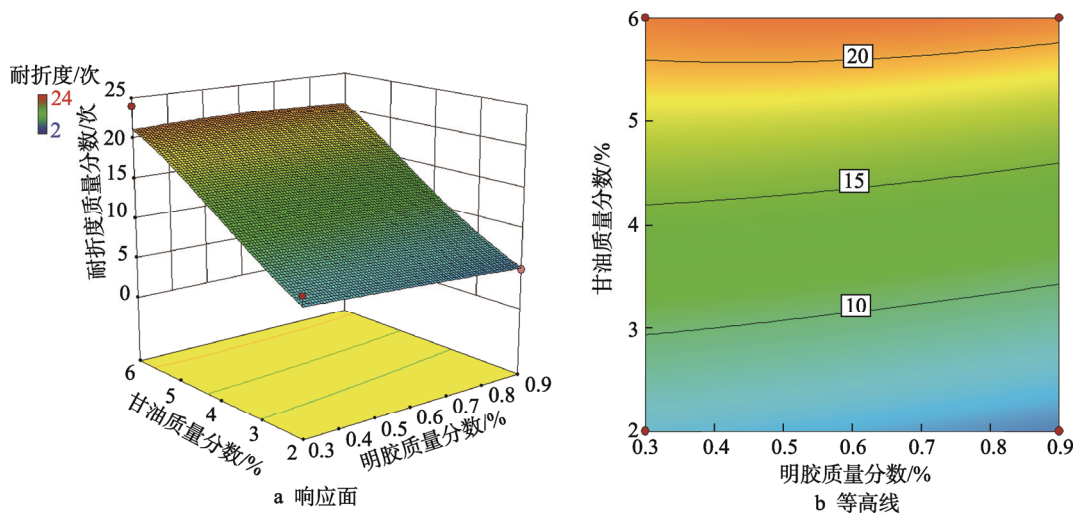


图5 明胶与甘油的相互作用对耐折度的影响

Fig.5 The effect of interaction between gelatin and glycerol on the folding resistance

线的形状接近椭圆,说明2种添加剂之间对蔬菜纸耐折度的影响比较大。图3—5分别表示了CMC与明胶、CMC与甘油、明胶和甘油之间的作用规律,等高线比较密集的方向对应的横纵坐标所说明的因素为交互作用的主要方向。当CMC与明胶固定时,芹菜纸的耐折度随着甘油的质量分数的增加而升高;当CMC与甘油固定时,随着明胶质量分数的增加,芹菜纸的耐折度先升高后降低;当明胶和甘油固定时,随着CMC的质量分数的增加,芹菜纸的耐折度也是先升高后降低,这与各因素的作用机理是一致的。

4 结语

以CMC、明胶和海藻酸钠作为粘结剂,以甘油、山梨醇作为增塑剂,分别加入芹菜纸的纸浆中,制备成芹菜纸,经过实验测定,当山梨醇作为增塑剂加入,

质量分数在6%时,耐折度达到峰值10次,但和工业生产对纸张的使用性能要求还有一定的差距,因此,将粘结剂和增塑剂按一定比例进行混合,加入芹菜纸浆中进行制备,通过对实验数据进行分析,当CMC质量分数为0.34%、明胶质量分数为0.40%、甘油质量分数为5.9%时,耐折度达到最大值21次,与单一添加剂制备的纸张相比,耐折度有了明显的提高。在后续研究中,还要采用其他方式将蔬菜纸的使用性能进行改善,以达到复合工业生产的最佳状态。

参考文献:

- [1] 李军, 桑雪梅, 王小凤. 绿色包装材料的进展[J]. 重庆环境科学, 2003, 5(6): 43—45.
LI Jun, SANG Xue-mei, WANG Xiao-feng. Progress of Green Packaging Materials[J]. Chong Qing Environ-

- mental Science, 2003, 5(6): 43—45.
- [2] 赵亚, 石启龙. 白菜、芹菜、海带复合蔬菜纸的研制[J]. 食品工业, 2013, 34(11): 144—147.
ZHAO Ya, SHI Qi-long. Development of Compound Vegetable Paper with Chinese Cabbage, Celery and Kelp[J]. 2013, 34(11): 144—147.
- [3] 张素华, 时爱华, 葛庆丰, 等. 蔬菜纸加工技术参数研究[J]. 食品科学, 2002, 23(7): 87—92.
ZHANG Su-hua, SHI Ai-hua, GE Qing-feng, et al. Study on Technical Parameters of Vegetable Paper Processing[J]. Food Science, 2002, 23(7): 87—92.
- [4] 郝素娥, 庞满坤, 钟耀光, 等. 食品添加剂的制备与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 201—225.
HAO Su-e, PANG Man-kun, ZHONG Yao-guang, et al. Preparation and Application Technology of Food Additives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003, 201—225.
- [5] 张占霞. 白菜基可食性包装材料的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2007.
ZHANG Zhan-xia. Study on Chinese Cabbage Edible Packaging Materials[D]. Jilin: Jilin University, 2007.
- [6] 李晓文, 盛灿梅. 芹菜纸型食品的研制[J]. 食品科学, 1999, 20(5): 68—69.
LI Xiao-wen, SHENG Can-mei. Development of Celery Paper Type Food[J]. Food Science, 1999, 20(5): 68—69.
- [7] 赵力超, 彭志妮, 游曼洁, 等. 增塑剂对改性纤维素膜性能的影响及其机理研究[J]. 食品科学, 2013, 31(1): 105—109.
ZHAO Li-chao, PENG Zhi-ni, YU Man-jie, et al. Effects of Plasticizers on Properties of Modified Cellulose Membranes and Their Mechanisms[J]. Food Science, 2013, 31(1): 105—109.
- [8] 朱丽, 季强, 宋建恒. 增塑剂的增塑机理及其安全性探讨[J]. 中国医疗器械信息, 2017, 23(3): 38—39.
ZHU Li, JI Qiang, SONG Jian-heng. Study on Plasticizing Mechanism and Safety of Plasticizers[J]. China Medical Apparatus Information, 2017, 23(3): 38—39.
- [9] 曾凤彩, 武军. 增塑剂对纤维素膜表面结构和性能的影响[J]. 包装工程, 2006, 27(1): 16—17.
ZENG Feng-cai, WU Jun. The Influence of Plasticizer on the Surface Structure and Properties of Cellulose Membrane[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(1): 16—17.
- [10] 许学勤, 舒枝, 夏文水, 等. 水芹菜叶蔬菜纸成型工艺研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(8): 308—311.
XU Xue-qin, SHU Zhi, XIA Wen-shui, et al. Study on the Processing Technology of Vegetable Paper Cress Leaves[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(8): 308—311.
- [11] 林静. 水芹菜软包装产品加工工艺的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
LIN Jing. Researching on the Products Processing of Cress Soft Packaging[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2006.
- [12] 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.
LUO Jian-feng, TIAN Shao-jun. Effect of Plasticizers on the Properties of Edible Wheat Gluten Films[J]. Journal of Zhengzhou College of Engineering, 2003, 24(2): 35—38.
- [13] 王晓璇. 可食性南瓜纸的研制[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
WANG Xiao-xuan. Development of Edible Pumpkin Paper[D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [14] 赵京敏. 蔬菜纸加工工艺研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2012.
ZHAO Jing-min. Study on Processing Technology of Vegetable Paper[D]. Jinan: Shandong Light Industries College, 2012.
- [15] 隋海涛, 宗元, 张新华, 等. 紫甘蓝蔬菜纸的研制[J]. 食品工业, 2012, 33(4): 52—56.
SUI Hai-tao, ZONG Yuan, ZHANG Xin-hua, et al. Development of Purple Cabbage Vegetable Paper[J]. Food Industry, 2012, 33(4): 52—56.