

## 参考文献:

- [1] 张光亚. 中国常见食用菌图谱[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1999.
- [2] 王增池, 孔德平, 田晓亮. 灰树花的生态条件与药用价值[J]. 中国食用菌, 1998, 17(11): 39 – 40.
- [3] 郑建仙. 功能性食品(第二卷)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [4] 杜巍, 李元瑞, 袁静. 食药菌多糖生物活性与结构的关系[J]. 中国食用菌, 2002, 21(2): 28 – 30.
- [5] 邢增涛, 周昌艳, 潘迎捷等. 灰树花多糖研究进展[J]. 食用菌学报, 1999, 6(3): 54 – 58.
- [6] Nanba H., Hamaguchi A, Kuroda H. The chemical structure of antitumor polysaccharide in fruitbodies of *Grifola frondosa*[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1987, 35(3): 1162 – 1168.
- [7] Ohno N, Hayashi M. Effect of glucans on the antitumour activity of grifolan[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1986, 34(5): 2149 – 2151.
- [8] 裘娟萍, 孙培龙, 朱家荣等. 灰树花深层发酵培养基的研究[J]. 微生物学通报, 2000, 27(4): 275 – 278.
- [9] Stasinopolos S J, Seviour R J. Stimulation of exopolysaccharide production in the Fungus *Acremonium persicinum* with fatty acids[J]. Biotech and Bioengi, 1990, 52(4): 778 – 782.
- [10] Cui Y Q, Okkerse W J. Modeling and measurements of fungal growth and morphology in submerged fermentation[J]. Biotech. and Bioengi., 1998, 60(2): 216 – 229.
- [11] 杜巍, 李元瑞, 袁静等. 灰树花液体深层培养条件的研究[J]. 西北农林科技大学学报, 2002, 30(1): 110 – 114.
- [12] 杨新美. 食用菌研究法[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998.
- [13] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1999.
- [14] Ohno N, Iino K. Fractionation of acidic antitumor  $\beta$  – glucan of *Grifola frondosa* by anion – exchange chromatography using urea solutions of low and high ionic strengths[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1986, 34(8): 3328 – 3332.
- [15] Zhang C, Mizuno T, Ito H et al. Chemical modification and antitumor activity of polysaccharides from the mycelium of liquid – cultured *Grifola frondosa*[J]. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology, 1994, 41(10): 733 – 740.
- [16] Ohno N, Ohsawa M. Conformation of grifolan in the fruitbody of *Grifola frondosa* assessed by carbon – 13 cross polarization magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1987, 35(6): 2585 – 2588.

## 淀粉多糖基可食性包装纸的改性研究

陈从贵, 刘进杰, 张 杰, 王 武, 方红美  
(合肥工业大学生物与食品工程学院, 合肥 230069)

**摘 要:** 开发可食性包装材料是食品包装业研究的热点之一, 已受到发达国家的广泛关注。本文针对淀粉基薄膜拉伸强度高、柔韧性差的特点, 以改善淀粉基可食性包装纸的柔韧性与透明度, 开发可食性包装纸为目标, 试验研究马铃薯淀粉与可食性胶粘剂、增塑剂的协同增效作用。结果显示: 添加 7.5% 的丙三醇、0.15% 的 CMC 和 0.30% 的海藻酸钠, 可使包装纸的耐折度提高到 48 次, 透光率达 46.4%。

**关键词:** 淀粉基; 可食性包装纸; 柔韧性; 透明度

**Abstract:** The development of edible wrapping material is one of the research foci of food package industry, and has widely come to attention in some developed countries. Because of high intensity of tension and poor flexibility of starch – based film and in order to improve the flexibility and transparency of starch – based edible wrapping paper, experimental study on the synergic function between potato starch and edible adhesives or / and plasticizer was discussed. Results show that 7.5% glycerin, 0.15% CMC and 0.30% alginate sodium could increase the endurance life and the transparency value of the edible paper to 48 times and 46.4%, respectively.

**Key words:** starch – based; edible wrapping paper; flexibility; transparency

收稿日期: 2002 – 07 – 07

作者简介: 陈从贵(1963 – ), 男, 副教授, 硕导, 主要从事高新技术在农产品加工中的应用研究。

中图分类号:TS206.4, 文献标识码:A 文章编号:1002-6630(2003)03-0039-05

随着社会经济的高速发展和大众绿色消费意识的增强,可食性包装已成为世界食品工业科技发展的主要趋势,也是未来食品包装业发展的主要方向<sup>[1,2]</sup>。研究开发可食性包装材料已受到国际社会的广泛关注,是目前发达国家食品工业的一大热点<sup>[3-5]</sup>。可食性包装材料有着悠久的历史,如我国古代包装肉菜的“豆腐皮”与“糯米纸”、澳洲的明胶基薄膜等,但与合成高分子材料相比,性能上仍存在种种局限性。可食性包装纸作为一种新兴包装材料,可用于方便食品、快餐食品、糕点、调味品等食品的内外包装,有着巨大的社会与市场需求,急待研究与开发。日、美、德等国已有利用豆渣、淀粉、甲壳类物质等作基料,开发可食性包装纸的研究或应用报道;我国的相关研究起步较晚,报道较少,在包装纸的性能、生产工艺、成本、应用等方面还存在诸多问题,有待进一步研究与完善<sup>[1]</sup>。

用原淀粉溶液制取的薄膜具有很高的拉伸强度,可满足包装纸的拉伸性能要求,但这种薄膜有结晶化特征,使薄膜变脆<sup>[6]</sup>,柔韧性差,由此限制了它在可食性包装纸上的使用。本研究以改善淀粉基可食性包装纸的韧性与透明度为目标,选择马铃薯淀粉作为主要原料,添加适量可食性胶粘剂、增塑剂,以开发淀粉多糖基包装纸。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

原料及准备:市售马铃薯淀粉(食用二级,河北芦龙),并在温度 50℃、pH 值为 5.0 的条件下,普鲁兰酶处理 0.5h 后,澄清备用。

胶粘剂:瓜尔胶、明胶、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠(缩写为 CMC)、明矾等(均为食品级)。

试剂:丙三醇(AR 级)、草酸(AR 级)、普鲁兰酶 L-100(活力单位  $\geq 1000\text{U/g}$ ,无锡杰能科)。

### 1.2 仪器设备

721 分光光度计、蒸箱、数显电子游标卡尺、电子天平、玻璃成型器(培养皿)、恒温水浴、鼓风式干燥箱、调温冰柜、1.5KW 电炉、秒表等。

### 1.3 方法与检测

#### 1.3.1 制作可食性包装纸的工艺流程及要点

##### 1.3.1.1 工艺流程

原辅料→调配→混合→定量流延→加热成型→预干燥→脱模→低温凝胶化→热风干燥→成品

1.3.1.2 工艺要点 (1)调配过程应合理控制试样水分含量,约 65%,以利于后续的脱模与干燥;(2)混合过程应充分、均匀,混合后的试样需及时进行定量流延与加热成型,以防止淀粉颗粒的离析,造成纸质不均匀;(3)定量方法采用定容法,控制成品纸厚度约为 0.1mm;(4)加热成型过程必需保持玻璃成型器的水平位置,以获得厚度一致的产品,加热温度 100℃(100℃饱和蒸汽);(5)预干燥温度 50℃,时间 15min;(6)低温凝胶化温度为 2~8℃,时间 8~10h;(7)热风干燥后的成品含水量约 14%时,即可得到成品可食性包装纸。

#### 1.3.2 实验方法

以制品柔韧性和透明度为指标,采用单因素试验法,考察瓜尔胶、明胶、海藻酸钠、CMC、明矾五种胶粘剂及其浓度(均为质量浓度)对包装纸指标的影响;采用全面试验法,观察不同质量配比的复合胶粘剂(瓜尔胶与海藻酸钠)对包装纸性能的改善效果;采用正交实验设计法,考察不同添加剂及其水平对包装纸综合指标的影响。综合指标为成品包装纸柔韧性与透明度的综合评分,按百分制记分,其中柔韧性满分为 60 分,耐折度为 100 次;透明度满分为 40 分,透光率为 100%。

#### 1.3.3 检测内容与方法

柔韧性:以耐折度来反映,即以 180 度对折,按断裂前所经历的对折次数计算。

透明度:用 721 分光光度计在 650nm 波长处测量其透光率<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同胶粘剂对包装纸柔韧性和透明度的影响

胶粘剂不同,分子结构与物性有区别,与淀粉分子的结合力存在差异,由此产生强弱不同的协同作用,故选择合适的胶粘剂非常重要。胶粘剂的种类繁多,实验筛选相当困难。本研究主要从胶强度、透明性、耐酸性、悬浮性等因素考虑,选择 CMC、明胶、海藻酸钠、瓜尔胶、明矾五种胶粘剂与马铃薯淀粉混合,试验研究淀粉多糖基包装纸的柔韧性和透明度指标与胶粘剂的相关关系。结果见表 1。

结果表明,不同胶粘剂对包装纸的增韧效果及透

表 1 不同胶粘剂对包装纸柔韧性和透明度的影响

指 标	CMC		明胶		海藻酸钠		瓜尔胶		明矾	
	0.1%	0.3%	0.1%	0.3%	0.1%	0.3%	0.1%	0.3%	0.1%	0.3%
耐折度(次)	5	3	7	15	7	7	14	14	21	18
透光率(%)	22.4	13.1	27.4	26.5	32.2	34.0	16.4	29.4	19.6	14.7

明度影响有显著性差异,增韧的强弱排列顺序为:明矾>瓜尔胶>明胶>海藻酸钠>CMC;透明度总体呈现 海藻酸钠>明胶>瓜尔胶>CMC>明矾。但成品包装纸的柔韧性与透明度整体上仍处于低水平。因此,所选胶粘剂虽然与淀粉基具有良好的配伍性,但单纯添加一种胶粘剂,并不能有效解决淀粉基包装纸存在的韧性低问题。

2.2 胶粘剂质量浓度对包装纸柔韧性和透明度的影响

添加胶粘剂,使淀粉体系中大分子链间形成交链与螯合作用,聚集大分子。这种交链与螯合作用的强弱不仅与胶粘剂的分子结构有关,而且受制于体系中胶粘剂分子的数量,即受到胶粘剂浓度的影响。明胶浓度对包装纸柔韧性和透明度的影响较剧烈,质量浓度达到 0.2% 时,柔韧性最佳(达 15 次),而透明度下降到最低,随浓度增加,柔韧性变化较小,透明度又显著提高;海藻酸钠浓度的影响与明胶类似;CMC 浓度对包装纸柔韧性和透明度的影响则较小。参见图 1 和图 2。

2.3 复合胶粘剂对包装纸柔韧性和透明度的影响

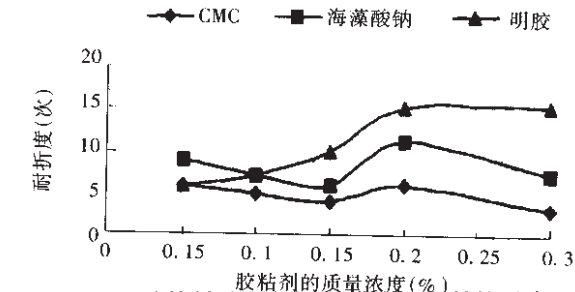


图 1 胶粘剂质量浓度对包装纸柔韧性的影响

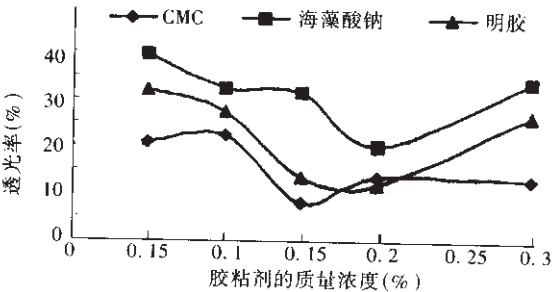


图 2 胶粘剂质量浓度对包装纸透光率的影响

虽然明矾的增韧效果明显,但由于其分子中含有高价盐离子,会使其它胶粘剂产生胶凝或沉淀,复合胶粘会对混料及成品质量产生负面影响。选择透

表 2 不同质量配比的复合胶粘剂对包装纸柔韧性与透明度的影响

瓜尔胶(%)	指 标	海藻酸钠(%)				
		0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
0.15	耐折度(次)	29	18	10	10	10
	透光率(%)	31.8	33.2	46.7	45.0	44.2
	综合分	30.1	24.1	24.7	24.0	23.7
0.10	耐折度(次)	17	15	10	15	14
	透光率(%)	30.3	35.6	44.3	41.1	45.1
	综合分	22.3	23.2	23.7	25.4	26.4
0.15	耐折度(次)	7	20	7	16	9
	透光率(%)	44.7	22.7	30.6	54.9	39.8
	综合分	22.1	21.1	16.5	31.6	21.3
0.20	耐折度(次)	21	22	9	18	12
	透光率(%)	30.0	38.5	25.8	53.3	42.3
	综合分	24.6	28.6	15.7	32.1	24.1
0.30	耐折度(次)	20	16	8	12	15
	透光率(%)	31.1	40.1	47.6	50.2	48.6
	综合分	24.4	25.6	23.8	27.3	28.4

明度较高的海藻酸钠与增韧效果较佳的瓜尔胶作为复合胶粘剂,进行全面试验,观察不同质量配比的复合胶粘剂对包装纸柔韧性与透明度的影响。试验结果见表 2。

结果表明:与使用单一胶粘剂相比,低浓度的复合胶粘剂可获得较强的增韧效果,分别添加 0.05% 的海藻酸钠与瓜尔胶,即可将包装纸的耐折度提高到 29 次;而较高浓度的复合胶粘剂则可以明显改善包装纸的透明度,用 0.20% 的海藻酸钠和 0.15% 的瓜尔胶复配,透明度最佳;但从综合效果来看,0.20% 的海藻酸钠和 0.20% 的瓜尔胶复配,其协同作用的效果最强。由此说明,添加复合胶粘剂可以提高对淀粉结晶区的破坏程度,一定程度上改善淀粉基的塑化效果,增强包装纸的柔韧与透光性。

#### 2.4 增塑剂对包装纸柔韧性和透明度的影响

胶粘剂可以强化淀粉多糖分子三维网络结构的键合作用,改善淀粉多糖纸的性能,在此基础上,加入极性有机溶剂(增塑剂),可削弱淀粉分子间的次价键<sup>[7]</sup>,强化体系中的氢键与分子间作用力,进一步改善淀粉多糖纸的柔韧性与透明度。选择丙三醇作增塑剂,按照淀粉用量的 5% 添加于配料中,考察与不同胶粘剂配合使用的增效作用。在五种质量浓度的 CMC 和海藻酸钠中,添加丙三醇前后,淀粉多糖纸柔韧性与透明度的变化结果分别如图 3、图 4 所示。

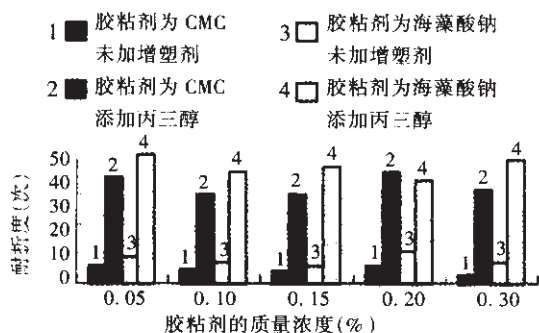


图 3 添加丙三醇前后包装纸柔韧性的变化

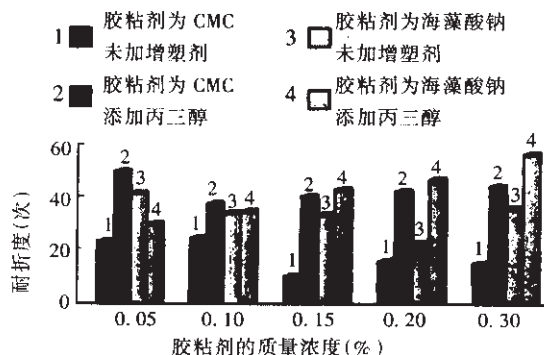


图 4 添加丙三醇前后包装纸透明度的变化

由图可见,在两种胶粘剂中添加丙三醇,均可成倍提高淀粉多糖纸的柔韧性;而当胶粘剂浓度高于 0.15% 时,添加丙三醇,还可显著提高淀粉多糖纸的透明度,其中,以 0.3% 的海藻酸钠加 5% 的丙三醇增效最为显著,纸的耐折度达到 42 次,透光率高达 54.8%。对于明胶等其它三种胶粘剂,添加丙三醇也获得了类似的增塑效果。

#### 2.5 多种添加剂的协同增效作用

淀粉是一种天然的高分子材料,能与直链型高分子相互缔合。海藻酸盐是一种直链型亲水性聚合物,分子结构中含有糖醛酸构成的链节,与淀粉分子具有良好的相容性。CMC 是一种大分子量的纤维素衍生物,其分子链中含有大量的亲水基团,与淀粉及其酸性衍生物有协同增效作用,此外,通过塑化处理,还可以转变为不溶于水的防潮产品。瓜尔胶也是由半乳糖残基和甘露糖残基结构单元组成的直链型多糖化合物,链上的羟基可与淀粉多糖及海藻酸钠等亲水性胶体形成氢键,具有很好的配伍与协同增效作用<sup>[8]</sup>。明胶虽有较佳的配伍性,但在搅拌混合过程中,易形成泡沫,降低了包装纸生产的工艺性能及成品结构的致密性。因此,在前述试验基础上,考虑到胶粘剂间的配伍性、瓜尔胶的有限促进作用及明矾在绿色食品中的禁止性使用,选择海藻酸钠、CMC 和丙三醇三种添加剂进行添加剂复配,研究其协同增效作用,优选添加剂配方。试验方案与结果见表 3。

极差分析结果显示,影响淀粉多糖纸性能的主要因素排列顺序为(由主→次):B、C、A。按照正交实验设计的均匀可比性质分析,以及试验范围内获得的最高综合得分,最优因素水平组合为  $B_1C_3A_3$ 。此外,从提高包装纸的可食性和降低成本的角度考虑,应尽可能减少添加剂的使用量,对于次要因素 A,由于  $K_1$  与  $K_3$  相差无几,故较优的因素水平组合可以确定为  $B_1C_3A_1$ 。因此,淀粉基可食性包装纸的较优添加剂质量配比可选定为丙三醇 5.0%、CMC 0.15%、海藻酸钠 0.30%。

#### 3 结 语

3.1 对于淀粉多糖基包装纸生产而言,单纯添加一种胶粘剂,调整胶粘剂的添加量,虽可改变包装纸的柔韧性与透明度,但并不能有效解决淀粉基包装纸韧性低的问题。



表 3 多种添加剂协同作用的正交试验方案及试验结果

序号	试 验 方 案				试 验 结 果		
	A(丙三醇)	B(CMC)	C(海藻酸钠)	D(空白)	耐折度(次)	透明度(%)	综合得分
1	1(5.0%)	1(0.15%)	1(0.15%)	1	40	43.4	41.4
2	1	2(0.20%)	2(0.20%)	2	39	47.1	42.2
3	1	3(0.30%)	3(0.30%)	3	33	42.3	36.7
4	2(6.25%)	1	2	3	37	39.6	38.0
5	2	2	3	1	40	41.3	40.5
6	2	3	1	2	34	43.6	37.8
7	3(7.5%)	1	3	2	48	46.4	47.4
8	3	2	1	3	35	42.1	37.8
9	3	3	2	1	32	40.5	35.4
K <sub>1</sub>	120.3	126.8	117.0	117.3	T = K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub> + K <sub>3</sub> = 357.2 主次因素 :B、C、A 最优因素水平组合 :B <sub>1</sub> C <sub>3</sub> A <sub>3</sub>		
K <sub>2</sub>	116.3	120.5	115.6	127.4			
K <sub>3</sub>	120.6	109.9	124.6	112.5			
K <sub>1</sub> /3	40.1	42.3	39.0	39.1			
K <sub>2</sub> /3	38.8	40.2	38.5	42.5			
K <sub>3</sub> /3	40.2	36.6	41.5	37.5			
R	1.4	5.7	3.0	5.0			

3.2 添加复合胶粘剂可有效提高淀粉多糖纸的柔韧性与透明度。而添加增塑剂，则可在保持纸质透明度的情况下，显著提高纸的柔韧性。以 0.3% 的海藻酸钠加 5% 的丙三醇增效最为显著，纸的耐折度达到 42 次，透光率高达 54.8%（综合得分为 47.1）。  
3.3 多种添加剂的协同增效研究结果显示：影响淀粉纸性能的添加剂主次排列顺序为 CMC> 海藻酸钠> 丙三醇；添加 7.5% 的丙三醇、0.15% 的 CMC 和 0.30% 的海藻酸钠，可使纸的耐折度提高到 48 次，而透光率则下降到 46.4%(综合得分为 47.4)。但从包装纸的可食性、经济性及添加剂因素水平的主次关系考虑，生产淀粉纸的添加剂质量配比可选定为丙三醇 5.0%、CMC0.15%、海藻酸钠 0.30%。  
3.4 本研究中考察的添加剂种类与浓度有限，其协同增效作用还未得到充分体现，仍有待于进一步研究与开发。

参考文献:

[1] 杨福馨,吴龙奇. 食品包装实用新材料新技术[M]. 北京: 化学工业出版社 2002. 123-300.

[2] 薛志成. 日本开发生物分解性食品包装材料的新动向[J]. 包装科技,1998(3):18-19.

[3] 庾晋. 我国白色污染现状及对策[J]. 生态经济, 1999 (6) 56-58.

[4] 林钦荣. 绿色可食性包装的研究与开发[J]. 中外轻工科技 2000 (5):12-13.

[5] 李刚. 发达国家开发可食性包装日新月异[J]. 包装与食品机械,1999 (6) 35-36.

[6] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999 26-29.

[7] 熊汉国,蔡明耀,胡雪峰等. 淀粉的塑化及其生物降解餐具性能研究[J]. 中国粮油学报 2002 (2) 55-58.

[8] 黄来发,洪文生,黄恺编著. 食品增稠剂[M]. 北京:中国轻工业出版社 2000. 10-395.

权威探究食品工艺  
倾心奉献科研成果