

## 存储温度对保鲜纸中亚氯酸钠留着率的影响

王海莉, 肖生苓, 岳金权, 李石磊  
(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

**摘要:**目的 研究不同存储温度对保鲜纸中亚氯酸钠留着率的影响。方法 利用碘量法测定亚氯酸钠的留着率,用白度仪测定基材白度的变化情况,用X射线光电子能谱仪(XPS)对纤维表面的化学特性进行表征。结果 不同温度下,亚氯酸钠留着率呈现出不同的下降趋势。通过白度测定结果可知,木素和亚氯酸钠反应会造成亚氯酸钠留着率降低。XPS测试结果表明,存储温度升高,木素和抽出物含量降低。结论 低温环境有利于亚氯酸钠留着率的保持。

**关键词:** 存储温度; 亚氯酸钠; X射线光电子能谱仪; 木素

中图分类号: TB484.1; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2015)17-0012-05

### Effect of Different Storage Temperatures on the Residual Rate of Sodium Chlorite on Preservative Papers

WANG Hai-li, XIAO Sheng-ling, YUE Jin-quan, LI Shi-lei  
(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**ABSTRACT:** The effects of different storage temperatures on the residual rate of sodium chlorite on preservative papers were studied. By the means of iodimetry, the residual rates of sodium chlorite in the papers were measured. The changes of the whiteness of the papers were measured by whiteness meter, and the chemical properties of the fiber surface were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that the residual rates of sodium chlorite showed different decreasing trends at different temperatures. The whiteness measurement results showed that the decreased residual rates of sodium chlorite were caused by the reaction between the lignin and sodium chlorite. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) test results indicated that the contents of lignin and extractives decreased with the increasing storage temperature. In conclusion, lower temperature was beneficial to maintain the residual rate.

**KEY WORDS:** storage temperature; sodium chlorite; X-ray photoelectron spectroscopy; lignin

保鲜包装材料主要包括保鲜膜和保鲜纸,保鲜膜在使用过程中具有难降解、危害人体健康的弊端。保鲜纸是一种新型保鲜材料,主要包括二氧化硫保鲜纸、中草药保鲜纸、活性炭基保鲜纸等,此类传统保鲜纸具有易“掉粉”、配方繁琐、杀菌效果不理想等缺点。二氧化氯保鲜纸是将生成二氧化氯的前驱物分别涂布在木质剩余物制作的纸基上,经干燥制成2张纸,不使用时二者分开存放,使用时直接贴合即可释

放二氧化氯。由于二氧化氯<sup>[1-2]</sup>是新型广谱杀菌剂,可以杀灭病毒、细菌和真菌等,确保该保鲜纸具有优良的杀菌性能。同时,分开存储解决了二氧化氯制剂不便运输的问题。利用木质剩余物制作纸基有利于缓解木材供需矛盾,符合我国可持续发展的基本要求<sup>[3]</sup>。

实验室条件下,以杨木剩余物为原料制作基材,将亚氯酸钠和酒石酸分别涂布在不同基材上制成A、B纸,二者贴合即得二氧化氯保鲜纸。在实验过程中

收稿日期: 2015-01-15

基金项目: 国家林业公益行业科研专项(201304506)

作者简介: 王海莉(1992—),女,安徽人,东北林业大学硕士生,主攻包装材料。

通讯作者: 肖生苓(1961—),女,黑龙江哈尔滨人,博士,东北林业大学教授,主要研究方向为农林生物质材料利用。

发现,A纸中亚氯酸钠留着率随时间的延长降低,而较高的亚氯酸钠留着率是保证后续二氧化氯释放的重要条件<sup>[4]</sup>。由此,文中以涂覆有亚氯酸钠的A纸为实验对象,研究不同存储温度对亚氯酸钠留着率的影响,得到亚氯酸钠留着率随时间变化关系图。通过白度仪测定不同基材存储前后白度的变化情况,用X射线光电子能谱(XPS)分析技术测定不同基材表面4种碳相对含量的变化情况,探讨引起亚氯酸钠留着率降低的主要因素。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

材料:清洁去皮的杨木木片,长度为30~50 mm,厚度为15~20 mm;玉米淀粉,黑龙江龙凤玉米开发有限公司;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;无水碳酸钠,分析纯,上海山浦化工有限公司;重铬酸钾,分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;亚氯酸钠,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司。

仪器:THERMO系列X光电子能谱仪,美国热电集团;YQ-Z-48A白度测定仪,杭州轻通仪器开发有限公司;ZSP-300型高浓盘磨机,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;RX-TH402温湿度记录仪,杭州美控自动化技术有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 A纸的制作

以杨木CMP为原料制作基材,定量为200 g/m<sup>2</sup>。用高锰酸钾氧化法制备氧化淀粉胶,然后加入亚氯酸钠和氢氧化钠制备稳定性涂液。将涂液涂布在基材上制成A纸,65℃环境下干燥10 min,每张纸上亚氯酸钠涂布量为1 g。到达规定时间后,将A纸取出放入干燥器备用。

#### 1.2.2 存储环境的设置

将干燥后的A纸裁成规格为1 cm×1 cm的试样,分别放于尺寸为100 mm×150 mm×0.04 mm的PE袋中,再共同置于相对湿度为(9±1)%、规格为210 mm的玻璃干燥器内,并用遮光布盖住。

将放有A纸的3个干燥器分别置于5,20和

35℃环境中,分别模拟冷藏、室温和果蔬贮存箱内的温度条件。贮藏温度的调节可以通过将干燥器分别放置于冷藏箱、室温、35℃干燥箱中实现,温度在±0.5℃范围内变化。每组温度下使用2张A纸作为平行试验。

#### 1.2.3 亚氯酸钠留着率的检测

采用碘量法<sup>[5]</sup>测定A纸中亚氯酸钠留着率,称取(0.3000±0.0030)g的试样进行测定,每张纸平行测定3次,按照公式(1)计算留着率:

$$W = \frac{CVMm}{m_0nm_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:C为硫代硫酸钠的物质的量浓度(mol/L);V为滴定用硫代硫酸钠的体积(L);M为亚氯酸钠的相对分子量,M=90.44;m为纸张总质量(g);m<sub>0</sub>为测定时所取的纸张质量(g);n为硫代硫酸钠和亚氯酸钠的化学计量数之比,n=4;m<sub>1</sub>为每张纸上亚氯酸钠的涂布量,m<sub>1</sub>=1.0 g。

#### 1.2.4 白度的测定

实验结束后,准确称取5,20,35℃存储后的剩余试样3 g(精确至0.0001 g),分别置入250 mL烧杯中用蒸馏水洗至中性。通过纤维解离、抄造纸张得到湿纸页,在(105±2)℃环境下干燥得到不同基材,按照存储温度由低至高分别称为基材a,b和c,未涂布涂液的基材称为基材k,采用白度仪测定不同基材的白度。

#### 1.2.5 XPS分析

将上述制备的不同基材利用X射线光电子能谱仪(XPS)进行分析。首先对基材进行宽扫,确定其表面元素组成,扫描范围为0~1350 eV。根据宽扫结果分别对碳和氧元素进行窄扫,得到碳和氧的特征曲线。每个样品重复5点进行测试,从测试5点中的谱图找出重复较好的谱图进行分析,确保所得图形数据的准确性,分析结果并利用高斯函数进行拟合。

## 2 结果与分析

### 2.1 温度对亚氯酸钠留着率影响的拟合曲线

按照公式(1)计算不同温度下亚氯酸钠的留着率,利用Origin 8.0对数据进行拟合,得出亚氯酸钠留着率与时间的关系,见图1。

从图1可以看出,随着实验的进行,A纸中亚氯酸钠留着率均呈下降趋势,但不同温度对保鲜纸中亚氯酸钠的留着率影响不同。实验共进行22 d,开始时亚氯酸钠留着率为(73±1)%。实验结束时,5℃和

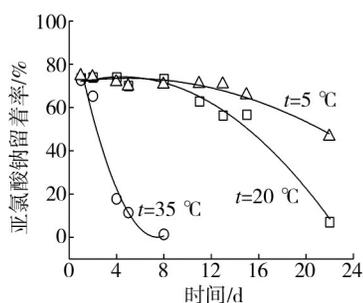


图1 不同温度下亚氯酸钠留着率与时间的关系

Fig.1 The relationship between the residual rate of sodium chlorite and time at different temperatures

20 °C条件下亚氯酸钠的留着率降至46.77%和6.85%，每天分别下降1.02%和2.81%；35 °C条件下实验进行至第8天时，亚氯酸钠的留着率降为1.24%，每天下降8.93%。说明，低温利于A纸中亚氯酸钠留着率的保持，较高温度会造成亚氯酸钠留着率的迅速下降。

## 2.2 基材a,b,c和k的白度

由白度测定结果可知，基材a,b,c和k白度分别为36.38%，40.12%，52.47%和33.75%。与对照组相比，不同温度存储后，实验组基材的白度均有增加，但增加幅度略有不同。基材a,b和c的白度分别增加了2.63%，6.37%和18.72%。基材白度的增加幅度反映出基材中木素的含量和结构变化情况。纸张的颜色主要来源于木素<sup>[6-7]</sup>，白度增加有2个原因：亚氯酸钠和木素中含有 $\pi$ 电子的发色基团反应，如 $C=O$ ， $>C=C<$ ， $C=S$ ， $-N=N-$ 等，改变了发色基团的化学结构；木素被亚氯酸钠氧化分解而除去。

在纸浆漂白技术中，当漂白剂氧化电势在0.4 V以下时，只能起到脱色作用；在0.4~0.9 V之间时，漂白剂只与木素反应，纤维素很少降解；大于0.9 V时，木素和纤维素均会发生降解。由于亚氯酸根的氧化电势为1.599 V，可以初步得出结论，纸浆的白度增加主要是因为木素被脱除<sup>[8]</sup>，说明木素的存在是造成亚氯酸钠留着率降低的原因之一，且35 °C下亚氯酸钠和木素的反应速率比5 °C和20 °C快很多。

## 2.3 XPS分析

### 2.3.1 XPS谱图定性分析

XPS主要对木材纤维中碳和氧进行分析<sup>[9-13]</sup>。碳原子在纤维中主要有4种结合方式：C1来源于木素和抽出物；C2来源于纤维素分子中的各个碳原子和木素中羟基或醚键相连的碳；C3来源于木素分子中的酮基和醛基或纤维素分子的氧化产物；C4代表连接一个羰

基氧和一个非羰基氧的碳原子。C1,C2,C3和C4的峰面积比就是其碳原子比。基材a,b,c和k的扫描全谱图见图2。

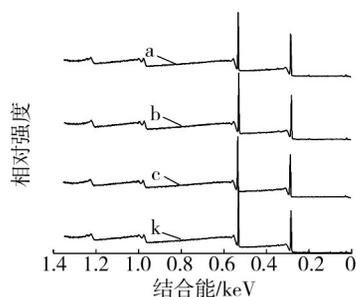


图2 不同基材的XPS全谱图

Fig.2 The full spectrogram of XPS of different papers

由图2可知，不同基材表面主要含有C(285 eV)，O(523 eV)2种元素，同时含有少量的Na(990 eV)元素和Mg元素(1230 eV)。C,O元素来源于基材表面的纤维素、半纤维素、木素和抽出物；Na元素来源于蒸煮液氢氧化钠或亚氯酸钠，由于纤维经过打浆等过程暴露出大量的羟基，羟基带有负电性会吸附带正电的 $Na^+$ ，即使用水洗涤多次也无法除去；植物在生长过程中，为了合成自身代谢必需的化合物，需通过根部从土壤中吸收某些金属离子，Mg元素来源于此<sup>[14]</sup>。

为得到不同基材表面C1,C2和C3的含量，对高分辨率的C1s峰进行高斯拟合得到不同氧化态的次级峰，具体见图3。

由图3可知，各图形状基本相似且均没有C4(—COOH)，这并不能说明基材中不含羧基。木素和半纤维素中都含有羧基，由于数量极少，因此XPS未检测到。各图不同之处在于C1(—C—C—，—C—H—)，C2(—C—O)和C3(—C=O)的峰面积不同，表明各基材表面C1,C2和C3的含量不同。

### 2.3.2 不同基材C1,C2和C3定量分析

基材表面主要含有碳和氧元素，二者含量比例相加约等于1。利用高斯拟合时，峰面积之比即碳原子的含量之比。C1含量和氧碳比均反映出原料中碳水化合物成分所占的比例。由于氧元素仅与C2,C3和C4相连，氧元素含量越高，说明C2,C3和C4的总含量越高，C1含量越少。由此可知，氧碳比越大，基材表面木素抽出物含量越少。

根据文献报道，计算木素和抽出物含量的公式主要有式(2)。Koljonen等<sup>[15]</sup>研究发现，由于纤维表面易吸收水分且对化学处理非常敏感，因此，在定量分析纤维表面木素和抽出物含量时，文中采用公式(2)计算基材表面木素含量，具体结果见表1。

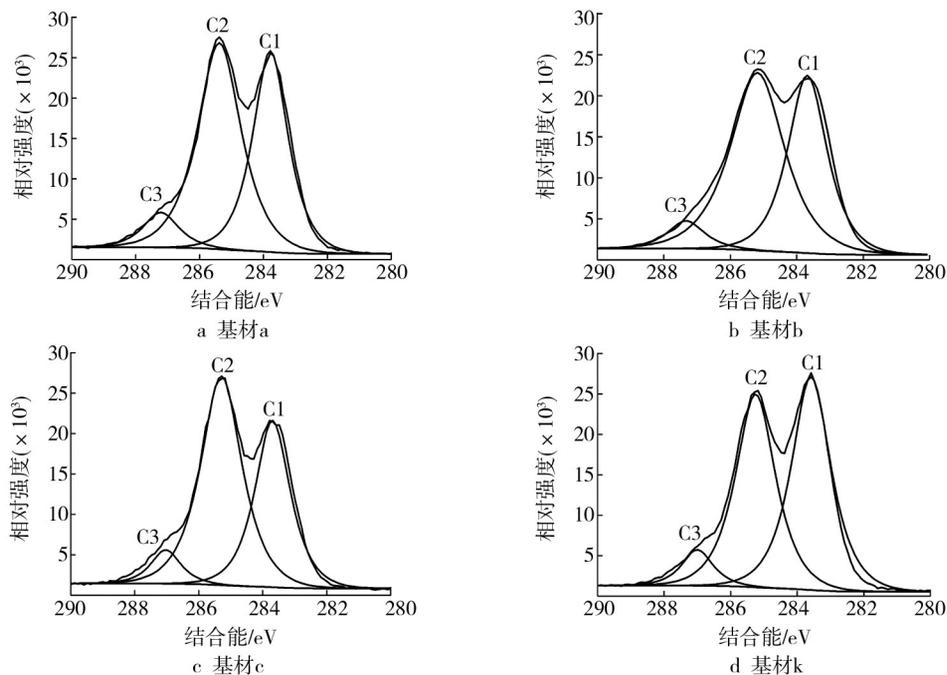


图3 不同基材的C1s谱

Fig.3 The C1s spectra of different papers

表1 不同基材的XPS数据及其表面木素含量

Tab.1 The XPS data of different papers and their surface lignin contents

基材序号	C1的质量分数/%	C2的质量分数/%	C3的质量分数/%	O的质量分数/%	氧碳质量比值	木素的质量分数/%
a	30.30	36.15	3.54	28.97	0.41	57.76
b	28.33	31.98	4.96	30.09	0.46	53.73
c	21.84	31.62	3.76	41.60	0.73	40.49
k	35.52	30.57	4.93	28.09	0.40	68.41

$$W = \frac{n_1 - n_2}{n_3 - n_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $n_1$ 为抽提后纸浆的氧碳质量比值; $n_2$ 为碳水化合物化合物的氧碳质量比值; $n_3$ 为木素的氧碳质量比值。由表1知,随着存储温度的升高,基材表面C1含量逐渐减少,说明木素含量在减少。对照组基材k表面木素质量分数为68.41%,5,20和35℃存储后的基材表面木素质量分数分别降低至57.76%,53.73%和40.49%。这进一步说明,亚氯酸钠和木素反应造成自身在纸张中留着率的降低,存储温度升高,反应速率加快。

实际上,纤维表面木素的含量远远高于基材的总木素含量。采用国标法测得的基材k中木素质量分数为25.28%,而表面木素质量分数高达68.41%,这是因为CMP制浆法中纤维的分离主要发生在富含木素和抽出物的胞间层,因此杨木CMP浆中木素和抽

出物主要集中在纤维的表面<sup>[6]</sup>。据此可以初步推断,当把涂液涂布在基材上时,亚氯酸钠会首先和纤维表面的木素接触,进而发生化学反应造成亚氯酸钠留着率的降低。

### 3 结语

1) 存储温度升高,A纸中亚氯酸钠留着率的降低速率加快。5℃和20℃条件下亚氯酸钠的留着率下降速率分别为1.02%和2.81%;35℃条件下,实验进行至第8天时,亚氯酸钠的留着率降为1.24%,下降速率为8.93%。

2) 亚氯酸钠留着率降低是因为亚氯酸钠和木素发生反应,反应的结果是木素被降解,并非被改性。

3) XPS分析技术表明,存储温度升高,基材中C1含量减少,氧碳比增加,木素和抽出物含量降低。

## 参考文献:

- [1] 李江阔,张鹏,张平. 二氧化氯在水果保鲜中的应用研究进展[J]. 食品工业科技,2011(9):439—442.  
LI Jiang-kuo,ZHANG Peng,ZHANG Ping. Research Progress in Application of Chlorine Dioxide in Fruit Fresh-keeping[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011(9): 439—442.
- [2] 陈莉,杨双全,张义明. 稳定性亚氯酸钠溶液对青椒的保鲜效果[J]. 贵州农业科学,2009(8):174—175.  
CHEN Li,YANG Shuang-quan,ZHANG Yi-ming. The Effect of Stabilized Sodium Chlorite Solution on Freshness Preservation of Green Peppers[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2009(8): 174—175.
- [3] 陈玉霄,肖生苓,王强. 林区木质剩余物合理利用的研究[J]. 森林工程,2007(6):1—5.  
CHEN Yu-xiao,XIAO Sheng-ling,WANG Qiang. Research on the Utilization of Wood Residues in Forest Area[J]. Forestry Engineering,2007(6):1—5.
- [4] TAYLOR M C, WHITE J F, VINCENT G P, et al. Vincent. Chemistry of Chlorites[J]. IND Engineering Chemistry, 1942, 34(7):782—792.
- [5] 姚文莉. 碘量法测定亚氯酸钠含量[J]. 消毒与灭菌,1984(4):219—220.  
YAO Wen-li. The Measurement of Sodium Chlorite by the Way of Iodimetry[J]. Disinfection and Sterilization, 1984(4): 219—220.
- [6] 江燕斌,钱宇,俞天翔,等. 保险粉在纸浆漂白中的应用[J]. 中国造纸,2000(1):54—60.  
JIANG Yan-bin,QIAN Yu,YU Tian-xiang. Application of Sodium Dithionite in Bleaching of Pulps[J]. China Pulp and Paper,2000(1):54—60.
- [7] 王跃强,张占柱,刘维伟. 新型双氧水漂白活化剂的应用研究[J]. 染整技术,2011(2):17—21.  
WANG Yue-qiang,ZHANG Zhan-zhu,LIU Wei-wei. A New Hydrogen Peroxide Bleaching Activator[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal,2011(2):17—21.
- [8] 吴维昌,冯洪清,吴开治. 标准电极电位数据手册[M]. 北京:科学出版社,1991.
- WU Wei-chang,FENG Hong-qing,WU Kai-zhi. The Standard Electrode Potential Data Handbook[M]. Beijing: Science Press,1991.
- [9] SIEGBAHN K, NORDING C, FAHLMAN A, et al. Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy[J]. Nova Acta Regiae Societatis Sci Upsallensis,1967,4(20):1—12.
- [10] DORRIS G M, GRAY D G. The Surface Analysis of Paper and Wood Bres by ESCA I Application to Cellulose and Lignin[J]. Cellul Chem Technol, 1978, 12:9—23.
- [11] DORRIS G M, GRAY D G. The Surface Analysis of Paper and Wood Bres by ESCA II Surface Composition of Mechanical Pulps[J]. Cellul Chem Technol, 1978, 12:721—734.
- [12] LEENA S J, CAMPBELL J M, KRISTA K. Evaluation of Surface Lignin on Cellulose Fibers with XPS[J]. Applied Surface Science, 1999, 144/145:92—95.
- [13] 张欣艳,苏润洲,赵达. X射线光电子能谱(XPS)在木质材料研究领域中的应用[J]. 黑龙江八一农垦大学学报,2007(2):79—84.  
ZHANG Xin-yan,SU Run-zhou,ZHAO Da. X-ray Photoelectron Spectroscopy Application in Wood Science Field[J]. Journal of Heilongjiang August First Land Reclamation University,2007(2):79—84.
- [14] 陈晓军,邱玉桂,徐德,等. 木材原料中金属离子的测定及分布的研究[J]. 广东造纸,1999(S1):100—106.  
CHEN Xiao-jun,QIU Yu-gui,XU De, et al. The Profile of Metal Ions in Several Wood Materials[J]. Guangdong Pulp and Paper, 1999(S1):100—106.
- [15] KOLJONEN K, STERBERG M, JOHANSSON L S, et al. Surface Chemistry and Morphology of Different Mechanical Pulps Determined by ESCA and AFM[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 228:143.
- [16] 黄崇杏,杨崎峰,王双飞. 白腐菌改性CTMP浆纤维表面的XPS分析[J]. 中国造纸,2011(7):7—11.  
HUANG Chong-xing,YANG Qi-feng,WANG Shuang-fei. Fiber Surface Characterization of CTMP Pulps Modified by White-rot Fungi[J]. China Pulp and Paper,2011(7):7—11.



# 欢迎订阅

# 欢迎投稿