

可食性油墨的研制

邱宝伟, 邹倩, 王淑瑶, 梁雪, 刘耀文

(四川农业大学 食品学院, 四川 雅安 625014)

摘要:采用可食用材料焦糖色素、大豆油、葡萄糖、黄原胶、大豆卵磷脂、柠檬酸等研制一种既可满足印刷适性要求又符合人们食用要求的新型可食性油墨。实验通过调节油墨体系黄原胶的用量以及蒸馏水与大豆油的比例配制可食性油墨,再分别对其黏度、密度、牢固度、光泽度、流动性能以及色度差进行测定,探究最佳油墨原料配比。结果表明:综合测试性能表现最佳的油墨配方为黄原胶用量0.35 g、水油质量比1:1。黄原胶用量和水油质量比共同影响油墨体系的稳定性,稳定的油墨体系其综合印刷适性更为优良。

关键词:可食性油墨;绿色包装材料;焦糖色素;大豆油

中图分类号:TS802.3;O657.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2018)08-0122-05

Development of edible ink

QIU Baowei, ZOU Qian, WANG Shuyao, LIANG Xue, LIU Yaowen

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichuan, China)

Abstract:The edible materials(caramel pigment, soybean oil, glucose, xanthan gum, soybean lecithin, citric acid, etc) were used to develop a new type of edible ink which met the requirements of both the printability and the people's consumption. By adjusting the dosage of the xanthan gum in the ink system and the ratio of distilled water to soybean oil, the viscosity, density, firmness, glossiness, fluidity and chroma difference of the ink were determined so as to explore the best raw material ratio of ink. The results showed that the optimal formula of the comprehensive test was obtained as follows: xanthan gum dosage 0.35 g and mass ratio of water to oil 1:1. The dosage of xanthan gum and the mass ratio of water to oil affected the stability of the ink system. The stable ink system had better comprehensive printability.

Key words:edible ink; green packaging material; caramel pigment; soybean oil

传统印刷油墨含有的许多成分都对人体有较强毒性,比如传统油墨所含有的汽油、甲苯、二甲苯、煤油等溶剂成分^[1],同时也不满足可食用要求,所以无法直接印刷在食品或药品表面,因而丧失了食品或药品等表面直接进行装潢印刷的市场机会。针对这一情况,可食性油墨的研制非常必要,其绿色可

食性成为印刷行业的一个新亮点。目前可食性油墨的研究最主要的问题在于原料的选择上,既要达到呈色效果好,又对人体健康无害是目前要解决的重要问题^[2]。

色素是油墨中的固体成分,是油墨的显色物质^[3],对油墨制备十分重要。焦糖色素是目前食品领域运用最广泛的天然着色剂之一,其色率高,着色能力强,黏度适中,易溶于水,更重要的是焦糖色素还具有一定抑菌性能,细菌无法在其表面生存,故其所制的油墨保质期长。作为油墨“心脏”的连接料,含有丰富的抗氧化性维生素E的大豆油相对于其他油有较好的透明性、流动性,且所制油墨光泽度好^[4]。同时大豆油还含有人体必需的脂肪酸——亚油酸,具有补充人体必要营养元素的生理功能^[5],故其作为连接料是不二之选。作为世界上最

收稿日期:2018-01-04;修回日期:2018-05-21

基金项目:四川省教育厅项目(16ZB0044);国家自然科学基金资助项目(51073130);四川农业大学“人才引进”科研经费(03120307);国家级大学生创新训练计划项目(201710626014);四川农业大学科研兴趣计划(2018398)

作者简介:邱宝伟(1997),男,在读本科,研究方向为可食性材料的运用(E-mail)2420611665@qq.com。

通信作者:刘耀文,副教授(E-mail)18728193060@163.com。

优越的生物胶,黄原胶具有独特的理化性质和十分全面的功能,集增稠、悬浮以及乳化稳定等功能性质于一身^[6],抗氧化、抗酶解,对温度、盐、酸、碱稳定,易溶于水、无毒无味^[7]。而大豆卵磷脂作为食品乳化剂,乳化功能很强,能使油脂乳化在水中,由于其有良好的灵活性可适用于多种乳化系统^[8],能降低可食用油墨的表面张力,保证油墨的表面张力低于承印物表面张力,从而保证油墨的印刷适性,提高水墨的稳定性。而作为食用油抗氧化剂的柠檬酸不但能增强食欲还能促进体内钙磷等物质的吸收和消化,能增加油墨的附加功能且起到了延长油墨保质期的作用。所以为了提供一个长期稳定的油墨体系,便于储存,达到不分层和不变质的目的,在本研究中加入助剂黄原胶和大豆卵磷脂。为了更加长久保存油墨,本研究选用食用柠檬酸作为防腐剂。传统油墨均通过控制树脂所占油墨体系的百分比来达到调节油墨黏度的目的,而目前尚未发现可食用的树脂,所以本实验采用易溶于水的葡萄糖作为液体糖取代树脂,液体糖既能起到色素载体的作用,还能提高油墨对印版的吸附力并使色素均匀分散在油墨中^[9]。

1 材料与方法

1.1 实验材料

焦糖色素(食品级),河南千志商贸有限公司;大豆油(食品级),中粮食品营销有限公司;黄原胶(食品级),内蒙古阜丰生物科技有限公司;大豆卵磷脂(食品级),郑州四维生物科技有限公司;一水柠檬酸(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;蒸馏水(实验室自制)。

JY3002 电子天平,CS-10 精密色差仪,QXD 刮板细度计,85-2 恒温磁力加热搅拌器,3号杯-TOYO 油墨黏度测量杯,PC3860 秒表,339 型摩擦试验机,721 分光光度计,调墨刀(5寸)。

1.2 实验方法

1.2.1 可食性油墨的制备

用电子天平称取 0.50 g 的大豆卵磷脂倒入烧杯中,再加入 34.00 g 的大豆油,设置恒温磁力加热搅拌器的温度为 80℃,然后搅拌直至其混合溶解制备得到油基。再用电子天平分别称取 0.20、0.25、0.30、0.35、0.40 g 的黄原胶和 30.00 g 的葡萄糖,混合后将其搅拌均匀,然后加入 50℃ 的蒸馏水 34.00 g 后继续搅拌至其溶解,再加入 0.5 g 焦糖色素至完全溶解。最后将混合溶液加入到油基中并加入 1.00 g 柠檬酸,保持温度在 50℃,磁力搅拌乳化 40 min,再让其自然冷却即得到可食性油墨。在此实验基础上,固定黄原胶用量 0.35 g,保证体系总质

量不变的情况下,调节蒸馏水与大豆油的用量,即蒸馏水分别为 37.78、30.22 g,大豆油分别为 30.22、37.78 g。可食性油墨配方见表 1。

表 1 可食性油墨配方 g

可食性油墨	蒸馏水	大豆油	葡萄糖	黄原胶	焦糖色素	柠檬酸
组 1	34.00	34.00	30.00	0.20	0.50	1.00
组 2	34.00	34.00	30.00	0.25	0.50	1.00
组 3	34.00	34.00	30.00	0.30	0.50	1.00
组 4	34.00	34.00	30.00	0.35	0.50	1.00
组 5	34.00	34.00	30.00	0.40	0.50	1.00
组 6	37.78	30.22	30.00	0.35	0.50	1.00
组 7	30.22	37.78	30.00	0.35	0.50	1.00

1.2.2 可食性油墨相关性能测试

将制备的油墨采用丝网印刷方式在铜版纸上印刷,选用 100 网目的丝网版,采取直接制版的方式,先曝光 4 min,进而制得 200 mm × 100 mm 的测试条,将已制备的可食性油墨组 1、组 2、组 3、组 4、组 5、组 6、组 7 分别在 70 g/m² 铜版纸上印刷图文,自然静置待其完全干燥。然后测试其密度、牢固度、细度以及色度差。再将剩余油墨分别倒入黏度测量杯测试其黏度,并用吸墨管取各油墨少量测试其流动性。

1.2.2.1 油墨密度测试

参考 GB/T 19437—2004 方法,使用分光光度计对油墨印品上选取的 4 个顶点和 4 条对角线交叉点的密度进行测量,读出仪器数据,取其平均值,作为油墨密度值。

1.2.2.2 油墨牢固度测试

参考 GB/T 13217.7—2009 方法,将各油墨 200 mm × 100 mm 试样固定在 MCJ-01A 摩擦实验机的摩擦台;用 200 mm × 100 mm 的铜版纸通过偏心轮固定在摩擦台上,接通电源,设定摩擦回数为 40,开始摩擦实验。然后再用 721 分光光度计测量摩擦前后样品的密度。按下式计算牢固度。

$$\text{牢固度} = \frac{\text{摩擦后油墨密度}}{\text{初始印品密度}} \times 100\%$$

1.2.2.3 油墨细度测试

参考 GB/T 13217.3—2008 方法,控制温度在 (23 ± 1)℃ 条件下,用调墨刀将受试墨调匀,后用调墨刀取少量油墨,置入刮板 50 μm 处,油墨用量以能刚充满沟槽而稍多一点为最好。双手持刮刀,控制刮刀在 3 s 内由沟槽深部向浅部拉过,立刻观察沟槽中颗粒集中点(不超过 10 个颗粒),记下读数。

1.2.2.4 油墨色度差测试

参考 GB/T 14624.1—2008 方法,控制温度在

(25 ± 1)℃,以标准白墨的色度值为标准,使用 CS-10 精密色差仪测定各组油墨的色度值,可得到可食性油墨以及普通丝印油墨的色度差。先将仪器进行黑白校准,然后将仪器口紧压待测油墨印品表面,测量其彩度 c^* 、亮度 L^* 、红/绿 a^* 、黄/蓝 b^* 、色角 h^* ,读出测试数据并记录。

1.2.2.5 油墨黏度测试

参考 GB/T 13217.4—2008 方法,控制温度在 (25 ± 1)℃,先将需要检测的油墨样品搅拌均匀,再将黏度杯浸入样品油墨中,使油墨的液面与黏度杯杯面齐平为宜,然后匀速将其提出,当黏度杯底部刚拉离油墨液面的时候,按下秒表进行计时,观察油墨从黏度杯底部流出的状况,在油墨液柱发生断点的时候,立即按停秒表。秒表上所显示的时间即为可食性油墨的黏度数值,秒数大则表明油墨黏度高,反之则黏度低。

1.2.2.6 油墨流动度测试

参考 GB/T 14624.3—2008 方法,控制温度在 (23 ± 2)℃,将用于检测的油墨样品与流动度测定仪置于 20℃ 的烘箱内恒温保温 20 min,后用调墨刀取油墨试样 4 ~ 5 g,在玻璃板上调动 15 次(往返为 1 次),用吸墨管吸取试样 0.1 mL,将管口及周围余墨刮去,保证管内油墨不含气泡,然后将油墨全部挤出到金属固定盘内的圆玻璃中心,放上上圆玻璃,立刻压上 200 g 砝码,开始计时 15 min,测量 15 min 后的油墨圆柱体的直径大小。

2 结果与讨论

2.1 油墨密度(见表 2)

可食性油墨	密度	平均密度
组 1	0.60, 0.65, 0.80, 0.79, 0.72	0.712
组 2	0.63, 0.62, 0.68, 0.83, 0.71	0.694
组 3	0.82, 0.69, 0.70, 0.65, 0.82	0.736
组 4	0.87, 0.75, 0.86, 0.78, 0.76	0.804
组 5	0.87, 0.82, 0.79, 0.68, 0.73	0.778
组 6	0.87, 0.83, 0.76, 0.73, 0.84	0.806
组 7	0.72, 0.72, 0.63, 0.69, 0.78	0.708

由表 2 可知,组 4、组 5 试样油墨的密度波动较小,故其在铜版纸上印刷能得到色彩最稳定清晰的图文信息,同时密度越高,其也就越适应高性能印刷,但前提是油墨的密度要具有较强的稳定均一性^[10]。其中组 1、组 2、组 6 试样油墨的密度波动较大,所以其印刷稳定性较低。其中组 1、组 2 的密度

不稳定原因是黄原胶用量较少,导致其增稠、悬浮以及乳化稳定等功能不如其他试样油墨,组 6 不稳定的因素可能是因为加入过多的蒸馏水而导致水油乳化不完全使得油墨系统不稳定。实验表明,黄原胶在系统中的乳化功能相当重要,如果乳化不完全,会导致油墨形成颗粒悬浮物,甚至是分层现象,导致密度测定波动较大。同时如果水油比例失调,也难以形成均一稳定的体系。但是实验所用数据,都可以印刷出具有一定稳定性的清晰图文信息。目前,市面现有油墨,均采用的是无机颜料,其密度都较大,能满足机器高性能印刷,但颗粒较粗,网点较大,印刷精度不如可食性油墨。

2.2 油墨牢固度(见表 3)

可食性油墨	摩擦前/(g/cm ³)	摩擦后/(g/cm ³)	牢固度/%
组 1	0.70	0.60	85.7
组 2	0.76	0.68	89.4
组 3	0.82	0.75	91.5
组 4	0.96	0.90	93.8
组 5	1.19	1.12	94.1
组 6	0.95	0.76	80.0
组 7	1.13	0.92	81.4

根据 GB/T 7706—2008《凸版装潢印刷品》的规定,印品在所承印的材料上,牢固度不能小于 70.0%。由表 3 可知,以上实验样品均满足在纸承印务的印刷要求。其中组 3、组 4、组 5 牢固度均十分优异,说明可食性油墨配比合适,而组 6、组 7 的牢固度相比之下较差,表明水油比例的不均衡,会导致体系乳化不完全,从而使系统稳定性降低,故使得所制油墨性能较差。乳化不完全的油墨在印刷后的干燥阶段,由于在单位时间内,水油干燥速率不同,导致在设定时间内,油含量较多体系干燥速度慢,导致颜料不能牢固地承印在印刷物表面,摩擦后,干燥较慢部分就容易被摩擦掉。因此,可以看出水油比例和黄原胶的共同作用对其牢固度影响尤为重要。作为依靠有机溶剂汽油、甲苯、二甲苯、煤油等溶解的传统油墨,其在纸面的表面张力远大于可食性油墨,其在涂抹后的干燥时间也较可食性油墨短,虽然传统油墨干燥快、牢固度强,但干燥过程会挥发出难闻刺鼻的有害气体,而可食性油墨并不会挥发任何有毒刺鼻气体,且制品干燥后也无异味。

2.3 油墨细度(见表 4)

油墨的细度与印刷质量密切相关,在单位面积里油墨所含颜料丰富,其色彩饱和,不会产生色差,所以高细度的油墨能生产出高质量的产品^[11],同时

油墨的细度好,着色力也强,印刷效果也好^[12]。由表4可知,组4、组5试样的细度较高,单位面积内颜料分布均匀且丰富,其印刷性能较高,而组1试样由于体系中黄原胶用量不足,导致体系较不稳定,所用焦糖色素未能全部分散均匀,导致在刮墨中,油墨中的焦糖色素集成为一个微小的球体,且焦糖色素本身也具有一定的黏度,成团后难以分离,故细度较小,颗粒较大。组6试样则是因为水油比例不适中导致细度较低,使体系许多试剂不能很好地乳化完全,焦糖色素难以溶解在适宜的溶剂中,使得印刷质量较低,容易出现黑点或白带。

表4 油墨细度测试

可食性油墨	细度/ μm
组1	12
组2	15
组3	17
组4	20
组5	26
组6	13
组7	18

2.4 油墨色度差(见表5)

表5 油墨色度差测试

可食性油墨	L*	a*	b*	c*	h*
组1	82.89	5.13	12.44	13.46	67.58
组2	86.25	5.08	8.91	10.25	60.31
组3	81.41	4.79	7.89	13.75	69.61
组4	84.86	4.18	9.28	10.18	65.73
组5	85.23	4.01	8.98	10.31	69.34
组6	85.17	3.68	7.10	7.99	62.61
组7	84.18	4.10	8.60	9.21	64.11

由表5可知,组2的L*值最高,表明其明亮度最高,但是其余油墨与其差别并不大,表明可食性油墨印刷颜色鲜艳自然。而可食性油墨a*值随着黄原胶用量的增加而降低,表明黄原胶会让油墨红色更暗淡,而水油比例对其影响较小。油墨试样的b*值在黄原胶用量为0.2~0.3g时随其增加而减少,在黄原胶用量为0.35g时b*值出现了较大增加,在黄原胶用量为0.4g时b*值减少,故0.35g可能是黄原胶的最适用量,可使油墨的黄色和红色都能比较均匀、鲜艳地印刷出来。可食性油墨由于色素选用的是焦糖色素,故其彩度c*值较低。

2.5 油墨黏度(见表6)

由表6可知,随着黄原胶用量的增加,油墨的黏度有明显的增加,说明黄原胶对体系黏度影响很大,故其在体系中还有作为增稠剂的功能。其中组3、

组4油墨黏度较为适中,组5油墨黏度偏大,组6油墨黏度偏低,表明水油比例也会影响油墨的黏度,组7比组6的黏度高,说明在水油比例中水对黏度的影响较大,其主要是水油的不充分融合,导致体系下落的墨柱分布不均匀,其中水的黏度低于油,会导致墨柱中含水量较多的部分容易发生断丝现象,从而导致其黏度较低。

表6 油墨黏度测试

可食性油墨	时间	平均时间
组1	33.6,32.0,33.4	33
组2	35.6,37.8,37.6	37
组3	43.5,48.3,47.2	46
组4	47.1,47.9,52.1	49
组5	60.2,64.7,64.1	63
组6	30.2,31.5,34.3	32
组7	39.8,30.6,48.6	40

2.6 油墨流动度(见表7)

表7 油墨流动度测试

可食性油墨	直径	平均直径
组1	39.3,39.6,39.6	39.5
组2	41.1,41.2,40.7	41.0
组3	43.2,43.6,43.7	43.5
组4	43.1,43.2,42.7	43.0
组5	39.9,39.9,40.2	40.0
组6	46.5,47.2,47.3	47.0
组7	38.8,39.0,39.2	39.0

正常情况,油墨黏性越大也就越黏稠,油墨的流动度就越小,使墨斗不易下墨,导致印版堆积;流动度过大,黏性过小,会出现印品颜色较淡、失真、断墨等情况,因此油墨的黏性与流动度相互影响,并体现油墨性质。研究发现,较适宜的可食性油墨的流动度范围在30~150cm,最佳在39~40cm^[2]。由表7可知,除了组6油墨的流动度过大,其他油墨的流动度都在一个稳定范围内,且都在最佳油墨流动度范围两侧。组6、组7的结果表明在体系中水油质量比越大流动性越大,反之则较小,因为水油质量比变大,水含量增加,由于水流动度较大,导致整个体系的流动度增大。

3 讨论

本实验所研制的可食性油墨仍有不足之处需要改进,而未来可食性油墨将被广泛用于药品表面及日常食物表面,其可食用性能以及无毒性能可能也将用于婴儿用品表面图案的印刷,可食性油墨印刷有望成为未来印刷界的新宠^[13],但在国内无毒可食性油墨报道和研究都较少,但在国外已经有了成熟

的技术,并投入到了实际的运用中^[14]。本文所述可食性油墨为专色油墨,不能用于调色,如果选用其他可调色色料,可参照 CMYK 颜色模型,从而配制四原色的单色油墨^[15]。同时,对于某些需要特殊保护的产品,还可在可食性油墨中定向加入功能性助剂,如抗菌可食性油墨,可加入壳聚糖制得。可食性油墨能满足人们日益增长的对生活品质的追求,将来必将得到更深入的研究^[16]。

4 结 论

黄原胶用量为 0.35 g,水油质量比为 1:1 时加热混合制备得到的可食用性油墨的综合性能最佳。研究表明,可食性油墨在 23℃ 时具有最好的黏度系数和流动性能,且其耐摩擦度和光泽度也很优秀,具有良好的气味和色度,能满足印刷要求。但研究过程中发现,在环境温度低于 10℃,可食性油墨体系会被破坏,变为悬浊液,原因可能是低温使得分子间运动降低,由于体系物质极具黏性,因此极易抱团成为悬浮物,产生分层现象变为悬浊液;同时证明水油质量比为 1:1 时能保证油墨体系乳化完全。但在实验过程中也必须控制好温度,温度过高,会导致在制备油墨过程中,体系中水分大量丢失,导致体系含水量降低,水油比降低,使水油体系难以乳化完全,导致可食性油墨性能受损。

参考文献:

- [1] GOTOH T. Environmental friendly ink in the commercial printing field [J]. *J Print Sci Technol*, 2004, 41 (2): 7-12.
- [2] RUSSELL J, CANDLER A, WRIAGHT A. Printing process with edible inks; US20070087095 A1 [P]. 2007-04-19.
- (上接第 118 页)
- [7] 秦艳红,叶德赞. 海洋产油真菌的简便初筛[J]. 台湾海峡, 2010, 29(1):128-134.
- [8] 林义,钟添华,骆祝华,等. 尼罗红染色法筛选产油酵母及定量检测胞内油脂含量的研究[J]. 微生物学通报, 2012, 39(1):125-137.
- [9] 王敬国. 尼罗红在测定细菌细胞中聚- β -羟基丁酸和其他脂类贮存物质的应用[J]. 微生物学报, 1994, 34(1):71-75.
- [10] 元冬娟,蔡春,周克元,等. 广东湛江地区几种海洋微藻中的脂肪酸检测[J]. 植物生理学通讯, 2007, 43(4):721-722.
- [11] 付松,徐先顺,向奋飞. 保健油脂中多不饱和脂肪酸的 GC/MS 分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15

- [3] 赫健强,马永胜. 浅谈喷墨印刷用可食性油墨[J]. 印刷杂志, 2011, 2(5):52-54.
- [4] FERRA A, SCHULTE E, ESTEVES W, et al. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1996, 73(5):587-592.
- [5] 苏羽航. 可食性油墨的研制及其性能的研究[D]. 天津:天津科技大学, 2009.
- [6] 唐中山,苏红军,徐世艾. 黄原胶流变学性质的实验研究[J]. 烟台大学学报(自然科学与工程版), 2008, 21(2):130-133.
- [7] 麻建国. 黄原胶对 O/W 乳状液稳定性的影响[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24(1):26-33.
- [8] 李清春,张景强. 卵磷脂的特性及其在食品中的应用[J]. 保鲜与加工, 2001, 1:23-25.
- [9] 苏羽航. 油墨研制新亮点——可食性油墨[J]. 印刷技术, 2010(12):64-65.
- [10] ELLIS A, HARTLEY L, HOPKINSON N. Effect of print density on the properties of high speed sintered elastomers [J]. *Metall Mater Trans A*, 2015, 46(9):3883-3886.
- [11] 康启来. 油墨细度与印刷品质量[J]. 印刷世界, 2002, 29(2):11.
- [12] 栾存富. 油墨的物理性能对印品质量的影响[J]. 印刷杂志, 2000, 12(9):40.
- [13] 程君. 可食性油墨印刷的研究现状及趋势探讨[J]. 印刷质量与标准化, 2013(3):11-13.
- [14] 方燕,朱克永,姚瑞玲,等. 可食性油墨在食品包装印刷的研究与应用[J]. 食品与发酵科技, 2013, 49(1):85-90.
- [15] SPURGEON S L, KAMMER R B. Decorating system for edible items; US 6903841 [P]. 2005-06-07.
- [16] 田海英. 可食性油墨开辟油墨新天地[J]. 今日印刷, 2014(2):56-58.
- (9):1042-1043.
- [12] PHILLIP G, EUGENE P M, STANLEY D F. Nile red; a selective fluorescent stain for intracellular lipid droplets [J]. *J Cell Biol*, 1985, 100:965-973.
- [13] PATRICIA S, BERND H A R, RAINER K, et al. A sensitive, viable-colony staining method using Nile red for direct screening of bacteria that accumulate polyhydroxyalkanoic acids and other lipid storage compounds[J]. *Arch Microbiol*, 1999, 171:73-80.
- [14] 朱国胜,刘作易,雷邦星,等. 被孢霉 γ -亚麻酸高产菌株选育[J]. 菌物学报, 2005, 24(1):85-92.
- [15] 黄建忠,施巧琴,周晓兰,等. 深黄被孢霉高产脂变株的选育及其发酵的研究[J]. 微生物学通报, 1998, 25(4):187-191.