

新型二氧化硫缓释保鲜垫的制备 及在生鲜面保鲜中应用

缪承杜¹, 宋玉清², 马悦², 刘一玮², 刘宏生², 吴磊³, 徐彦渊⁴, 吴俊师⁵, 林东^{6*}

(1. 广州科技金融集团有限公司, 广东广州 510627) (2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (3. 河南恒瑞淀粉科技股份有限公司, 河南漯河 462000) (4. 广州绿发材料科技有限公司, 广东广州 510555) (5. 广州辐锐高能技术有限公司, 广东省工业钴-60伽玛射线应用工程技术研究中心, 广东广州 511458) (6. 广州华隧威预制件有限公司, 广东广州 511423)

摘要: 该文采用绿色可降解、经济、具有广阔应用前景的淀粉基发泡板为基体材料, 研发了一种可对二氧化硫(SO₂)气体进行缓释的可降解保鲜垫, 并对其微观结构、吸湿行为及SO₂缓控释放特性进行了研究。研究中选用焦亚硫酸钠作为前驱体, 基于淀粉发泡材料湿敏特性逐步吸收环境中水分发生化学反应, 缓控释放出SO₂气体。选用三种不同焦亚硫酸钠用量(1.6、8.0、16.0 g/m²)的保鲜垫应用于生鲜面保鲜研究, 测定了贮存过程中生鲜面的形貌、水分含量、色差值、菌落总数、霉菌菌落数、蒸煮特性及SO₂残留量等指标。试验结果表明, 使用含量为8.0 g/m²的保鲜垫的生鲜面褐变情况较轻, 失水率、吸水率仅下降0.9%、9%, 蒸煮时间仅缩短70 s, 48 h后菌落总数为0.7×10⁵ CFU/g, 符合国家标准, 在常温下可将生鲜面的保质期从不到24 h延长至48 h以上, 同时SO₂残留量约为1.35 mg/kg, 远低于国家食品使用中的限制要求(10 mg/kg)。该研究成果表明含量为8.0 g/m²的保鲜垫对生鲜面保鲜效果最好。该研究为生鲜面及其他食品保鲜提供了一种新的途径和方案。

关键词: 淀粉基发泡材料; SO₂缓释; 生鲜面; 保鲜; 抑菌

文章编号: 1673-9078(2024)10-208-218

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.10.1112

Development of A Novel SO₂ Sustained-release Pad for Food Preservation and Its Application in Preserving Fresh Noodles

MIAO Chengdu¹, SONG Yuqing², MA Yue², LIU Yiwei², LIU Hongsheng², WU Lei³,
XU Yanyuan⁴, WU Junshi⁵, LIN Dong^{6*}

(1. Guangzhou Science and Technology Finance Group Co. Ltd., Guangzhou 510627, China) (2. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China) (3. Henan Hengrui Starch Technology Co. Ltd., Luohe 462000, China) (4. Guangzhou Green-Fill Material Technology Co. Ltd., Guangzhou 510555, China) (5. Guangdong Industrial Cobalt-60 Gamma Ray Application Engineering Technology

引文格式:

缪承杜, 宋玉清, 马悦, 等. 新型二氧化硫缓释保鲜垫的制备及在生鲜面保鲜中应用 [J]. 现代食品科技, 2024, 40(10):208-218.

MIAO Chengdu, SONG Yuqing, MA Yue, et al. Development of a novel SO₂ sustained-release pad for food preservation and its application in preserving fresh noodles [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(10): 208-218.

收稿日期: 2023-09-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(32272340); 漯河市2022年度重大科技创新专项(2022003); 广州市科技计划项目(202103000087)

作者简介: 缪承杜(1982-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 生物化学, E-mail: 94433153@qq.com

通讯作者: 林东(1972-), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 材料学, E-mail: lindong801@126.com

Research Center, Guangzhou Furui High-Energy Technology Co. Ltd., Guangzhou 511458, China)
(6. Guangzhou Huasuiwei Precast Co. Ltd., Guangzhou 511423, China)

Abstract: A novel, biodegradable, and cost-effective starch-based foam has been developed for packaging fresh noodle products of high commercial value. The packaging pads were designed to enable the formation of a modulable antimicrobial atmosphere by pre-embedding sodium metabisulfite (at three concentrations: 1.6, 8.0, and 16.0 g/m²) as precursors. An antimicrobial atmosphere showing controlled sulfur dioxide release is created via chemical interactions of the sodium metabisulfite with the environmental moisture. Throughout the storage period, various crucial parameters, including overall appearance, moisture content, color score, total bacterial/mold count, cooking properties, and sulfur dioxide residual content, were continuously monitored. The results indicate that the severity of browning in fresh noodles was reduced when the pad with a sodium metabisulfite concentration of 8.0 g/m² was used. Additionally, the water loss and absorption rates of the fresh noodles decreased only by 0.9% and 9%, respectively, and the optimum cooking time was shortened only by 70 s. The total bacterial count was maintained at 0.7×10⁵ CFU/g at 48 h, meeting national standards. Thus, the shelf life was extended from 24 h to at least 48 h. Furthermore, an ideal low residual sulfur dioxide concentration (approximately 1.35 mg/kg), which was significantly lower than the national standard safety limit (10 mg/kg), was maintained. The results demonstrate that the preservation pad with a sodium metabisulfite concentration of 8.0 g/m² is the most effective in preserving fresh noodles. The present study introduces an innovative solution for preserving fresh noodles and other similar instant foods.

Key words: starch-based foam; SO₂ sustained-release; fresh noodles; preservation; antimicrobial

淀粉基发泡材料由于其原料来源广泛、可生物降解、环境友好、价格低廉的特点,是石油基发泡材料的理想的替代品,目前已逐步应用于工业品缓冲包装等领域^[1,2]。已有研究表明淀粉基发泡板具有良好的吸湿及缓冲保护等性能^[3]。通过淀粉发泡材料吸收的水分引发保鲜剂前驱体反应,释放出保鲜气体形成动态气调包装^[4],将为保鲜包装的设计和发展提供一种新的思路和途径。

二氧化硫(SO₂)气体是一种常见的杀菌防腐剂,具有强还原性可以破坏微生物的细胞膜和细胞壁,从而达到保鲜效果。目前,SO₂主要以熏蒸、缓释等方式应用于水果保鲜,并取得了显著的效果。Chen等^[5]在室温下用浓度57.14 mg/m³的SO₂熏蒸葡萄,使霉菌数量长期维持在10³ CFU/g以下;Michelle等^[6]发现200 μL/L的SO₂熏蒸葡萄足以杀灭其中的李斯特菌和大肠杆菌;Seiya等^[7]发现聚乙烯缓释垫缓释SO₂能显著抑制蓝莓上灰霉菌菌丝的生长。然而,传统的保鲜垫通常缓释效果较差,质地轻薄,运输过程中需另添加缓冲物导致成本增加,且大多不可生物全降解,造成环境污染。

面条是亚洲国家的主食之一,种类繁多^[8]。生鲜面是以小麦粉为主要原材料,经过基本加工制作而成的传统湿面,比普通干挂面和方便面更能保持面条原始的风味,更加爽口、新鲜、有嚼劲^[9],满足人们对绿色健康食品的需求。然而,生鲜面中富

含高水分,在常温下极易滋生微生物,进而酸化、变质、腐败,保质期通常极短^[10]。较短的货架期已成为影响生鲜面规模化工业产的主要原因^[11,12]。

微生物增殖和面条内部组织结构被破坏是使生鲜面变质的主要原因^[13],引起生鲜面变质最常见的微生物是细菌,其次是霉菌和酵母^[14]。在生鲜面中直接添加防腐剂是较为经济的保鲜方法^[15],但在使用过程中需要严格按照国家标准控制用量,否则会危害人体健康。与传统向生鲜面原材料中添加复合化学保鲜剂的方法相比,使用SO₂保鲜垫间接、缓控释放SO₂气体能够延长保鲜作用时间,显著降低食品中化学药剂残留^[16]。

本文以淀粉发泡材料为基材,研发了一种可对二氧化硫(SO₂)气体进行缓释的可降解保鲜垫,对其微观结构、吸湿行为及SO₂缓控释放特性进行了研究,并将其应用于生鲜面保鲜,对保鲜过程中生鲜面的形貌变化、水分含量、色差值、细菌菌落数、霉菌菌落数、蒸煮特性以及SO₂残留量等指标进行测定,以期为生鲜面保鲜提供新的思路和解决方案。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

中筋面粉(食品级),中粮集团;小苏打(食品级),安琪酵母股份有限公司;甘油(食品级),中

国石油化工集团；酚酞（98%）上海润捷化学试剂有限公司；聚乙烯醇（078-20），中国石油化工集团；可溶性淀粉，羟丙基淀粉（DS=0.05），河南恒瑞淀粉科技有限公司；碳酸钙（3 000 目），广州艺丰科技有限公司；乙酸铅，广州化学试剂厂；盐酸，焦亚硫酸钠，上海阿拉丁生化科技有限公司；PCA 平板计数培养基，PDA 培养基，广东环凯微生物科技有限公司。以上试剂，无特殊说明外均为分析纯。

1.2 仪器与设备

SRZ-500 型高速混合机，张家港圣德机械有限公司；双螺杆挤出机，南京科亚化工成套设备有限公司；单螺杆挤出机，山东通佳机械有限公司；HZ-500 型热风干燥机，张家港鑫华荣精密机械；LQ-60 型塑料切粒机，江苏省泰州市鑫力橡塑公司；EVO 18 型扫描电子显微镜，德国 ZEISS 公司；JA5003B 型电子分析天平，上海精科天美科学仪器有限公司；INSTRON 5566 型万能材料试验机，美国 Instron 公司；DSG-25 型测厚仪，NM280 型游标卡尺，上海首丰精密仪器有限公司；FKT-JCY 型手持式 SO₂ 检测仪，深圳富凯特科技有限公司；KLW-400A 型热压机，深圳凯洛威智能包装机械有限公司；K-7921 型和面机，山东烟台喜来乐商贸有限公司；DYMJ001 型压面机，南京苏宁易购电子商务有限公司；QL-610A 型色差仪，上海仪电物理光学仪器有限公司；HH-2 型数显恒温水浴锅，常州澳华仪器有限公司；LKTC-C 型集热式磁力加热搅拌器，无锡杰瑞安仪器设备有限公司。

1.3 SO₂缓释保鲜垫的制备与表征

1.3.1 淀粉基发泡板及SO₂缓释保鲜垫的制备

采用项目组前期研发的技术和方法进行发泡板的制备^[17]。先在高速混合机中将 82 wt.% 羟丙基玉米淀粉、6 wt.% 聚乙烯醇、5 wt.% 甘油、5 wt.% 水、2 wt.% 碳酸钙充分混合均匀，再用双螺杆挤出机以 120 r/min 的速度对混合料进行加工处理。混合料经双螺杆挤出机加工后得到母粒。控制母粒水分含量在 14%~17%，在单螺杆挤出机中以 180 r/min 的速度加工成泡沫板材，经过冲裁、切割、定型后得到淀粉基发泡板。

如图 1 所示，制备的淀粉基缓释 SO₂ 保鲜垫呈现形似“奥利奥”的夹心结构。具体由两层淀粉基发泡板及中间 Na₂S₂O₅ 保鲜剂夹层构成（其中

Na₂S₂O₅ 用量采用面密度单位进行计量分别设定为 1.6、8.0、16.0 g/m²）。并用热压机热封边缘沾少量水的保鲜垫，制备得到四周密封的保鲜垫。



图 1 SO₂ 缓释保鲜垫结构示意图

Fig.1 Structure diagram of SO₂ sustained-release fresh-keeping pads

注：图中 1、3 代表淀粉基发泡板层，2 代表 Na₂S₂O₅ 保鲜剂夹层。

1.3.2 发泡板断面形态

用数码相机观察发泡板的表面形态特征。将发泡板样品分别置于 86%、93%、98% RH 三种不同相对湿度（分别由 KCl、Na₂SO₄、K₂SO₄ 饱和溶液调节）的干燥皿平衡一周，同时设置空白对照组（自然条件下，约 60% RH）。采用扫描电子显微镜（Scanning Electronic Microscopy, SEM）对淀粉基发泡材料的断面进行观察。样品需进行喷金处理，将加速电压设置为 10 kV。最后采用 ImageJ 软件对淀粉基发泡材料的粒径进行统计。

1.3.3 发泡板吸湿性能测定

将淀粉基发泡板试样切成 9 cm×7 cm 的块状，置于 40 °C 烘箱中干燥 12 h 后对其初始质量进行称量。为了模拟生鲜面密封时的高湿环境，室温下将样品放置于三种不同湿度（86%、93%、98% RH）的干燥皿中，每 24 h 对其进行称重，每个试样平行测量三次。材料的吸湿率按下式计算：

$$B = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

B——样品的吸湿率（MC），%；

M_t——t 时刻称量得到的样品质量，g；

M₀——样品的初始质量，g。

1.3.4 SO₂缓释性能测定

传统生鲜面含水量通常为 30%~35%，其在贮存过程中，密封包装内的环境湿度可以高达 99% RH 以上，基于生鲜面的真实贮存环境湿度，选取了 86%、93% 和 98% RH 模拟保鲜垫在不同高湿环境下释放 SO₂ 的情况。将保鲜垫置于 86%、93%、98% RH 三种不同湿度条件的恒温恒湿密封箱内，每 24 h 使用手持气体检测仪对 SO₂ 浓度进行检测。

1.4 生鲜面的制备与保鲜

1.4.1 生鲜面的制备

依照标准《面条用小麦粉》附录 A 中所述的面条制作方法稍作改动^[18]，制作不添加任何保鲜剂的生鲜面，具体流程如下：

粉质原料混合→加水 and 面→熟化（醒发）→压面→切条
为模拟工业化生产条件，生产实验室进行杀菌操作，且保证每批次生鲜面生产条件一致。

1.4.2 生鲜面的保鲜处理

用密封袋将生鲜面进行分装，每袋放置 100 g 生鲜面和不同焦亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 含量的保鲜垫，总共分为 4 组，实验组分别放置 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 含量为 1.6、8.0、16 g/m^2 的保鲜垫，分别记为样品组 N1.6、N8、N16，对照组不放置保鲜垫，记为 CK；每组 12 袋。密封袋封口后生鲜面置于保鲜垫上方，统一置于常温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 条件下保存，每 24 h 对各项指标测定一次，每次每组取三袋样品进行检测。

1.4.3 水分含量测定

生鲜面中水分含量采用卤素水分测定仪进行测定。

1.4.4 色差值测定

取适量面条捏合成直径为 5 cm 的圆形面片，用色差仪测定其色差值。其中 L^* 值代表亮度指数， a^* 代表红绿值， b^* 代表蓝黄值。

1.4.5 菌落总数测定

生鲜面菌落总数按照 GB 4789.2-2022 测定^[19]，称取 25 g 样品均质得样品匀液，制备不同稀释倍数的样品匀液分别与平板计数琼脂培养基混匀，培养 48 h 后记录稀释倍数和相应的菌落数。

1.4.6 霉菌菌落总数测定

生鲜面霉菌菌落数量按照 GB 4789.15-2016^[20]进行测定，称取 25 g 样品均质制得样品匀液，制备不同稀释倍数的样品匀液与平板计数琼脂培养基混合均匀，培养 48 h 后记录稀释倍数及相应的菌落数。

1.4.7 最佳蒸煮时间测定

按照参考文献的方法，略有改动^[21]。分别取 10 根长度相同的面条，放入沸水中进行蒸煮，并记录其蒸煮时间。每隔 10 s 捞出一根面条，从中间将面条截断，观察面条中段横截面的白芯是否消失，面条下入锅中至白芯完全消失所用时间为面条最佳蒸煮时间。

1.4.8 吸水率测定

按照参考文献^[21]方法，略有改动。称取 20 g 面条，放入沸水中煮至面条的最佳蒸煮时间，捞出面条，在厨房纸上沥干 5 min。在面条表面无明显水珠后称量，按下述公式计算其吸水率：

$$w = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

w ——生鲜面吸水率，%；

M_1 ——面条煮前质量，g；

M_2 ——面条煮后质量，g。

1.4.9 SO_2 残留测定

按照 GB 5009.34-2022 测定生鲜面中 SO_2 残留量^[22]。称取 5.00 g 生鲜面样品，蒸馏收集 SO_2 ，并用碘标准溶液滴定，记录消耗的碘标准溶液的体积。

试样中的 SO_2 含量按下式进行计算：

$$X = \frac{(V - V_0) \times 0.032 \times c \times 1000}{m} \quad (3)$$

式中：

X ——样品中 SO_2 残留量，g/kg；

V ——滴定生鲜面样品消耗的碘标准溶液体积，mL；

V_0 ——滴定空白组消耗的碘标准溶液体积，mL；

0.032——1 mL 碘标准溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{I}) = 1.0 \text{ mol/L}$] 相当于 SO_2 的质量，g；

C ——碘标准溶液浓度，mol/L；

m ——生鲜面样品质量，g。

1.4.10 数据分析

使用 Origin 2018 软件作图，SPSS 26.0 软件进行数据分析，采用 LSD 法进行显著性检验 ($P < 0.05$ ，差异显著)。

2 结果与分析

2.1 淀粉基发泡板表观形态

图 2 为淀粉基发泡板的实物图及其在四种不同相对湿度条件下的微观形态。从图 2a 中可清晰看到发泡板的表面呈波浪形褶皱，这种特殊形态能够增大发泡板与外界空气环境的接触面积，增强其吸湿作用和效果。图 2b 显示的是淀粉发泡板在四种不同湿度环境下 (60%、86%、93%、98% RH) 下的泡孔结构变化。可以看出，随着湿度增加，泡孔孔径呈现减小的趋势。这一现象可通过孔径分布统计数据 (图 2c~2f) 得到证明：湿度增加导致

致孔径均值数据逐渐减小，从大约 0.69 mm 降至 0.32 mm；同时孔径大小正态分布曲线逐步变窄，表明泡孔结构开始变得紧凑。

2.2 淀粉基发泡板吸湿性能

图 3 为淀粉基发泡板分别在 86%、93% 和 98% RH 下的吸湿性变化及对比曲线。可以清晰看出，在上述湿度环境中，淀粉发泡板的吸水行为呈现两

阶段的变化趋势：先快速上升后趋于平衡。在变化初期（前 4 d）快速上升，6 d 后则变化缓慢。在不同湿度环境下，发泡板最终平衡时的吸水率也不同，分别为 8%、11% 和 15%。同时，研究结果表明发泡材料初期的吸湿速率也与环境中的相对湿度有关，随着相对湿度增加呈现上升趋势，这与淀粉原料的亲水性及发泡材料的吸湿饱和度直接相关^[23]。

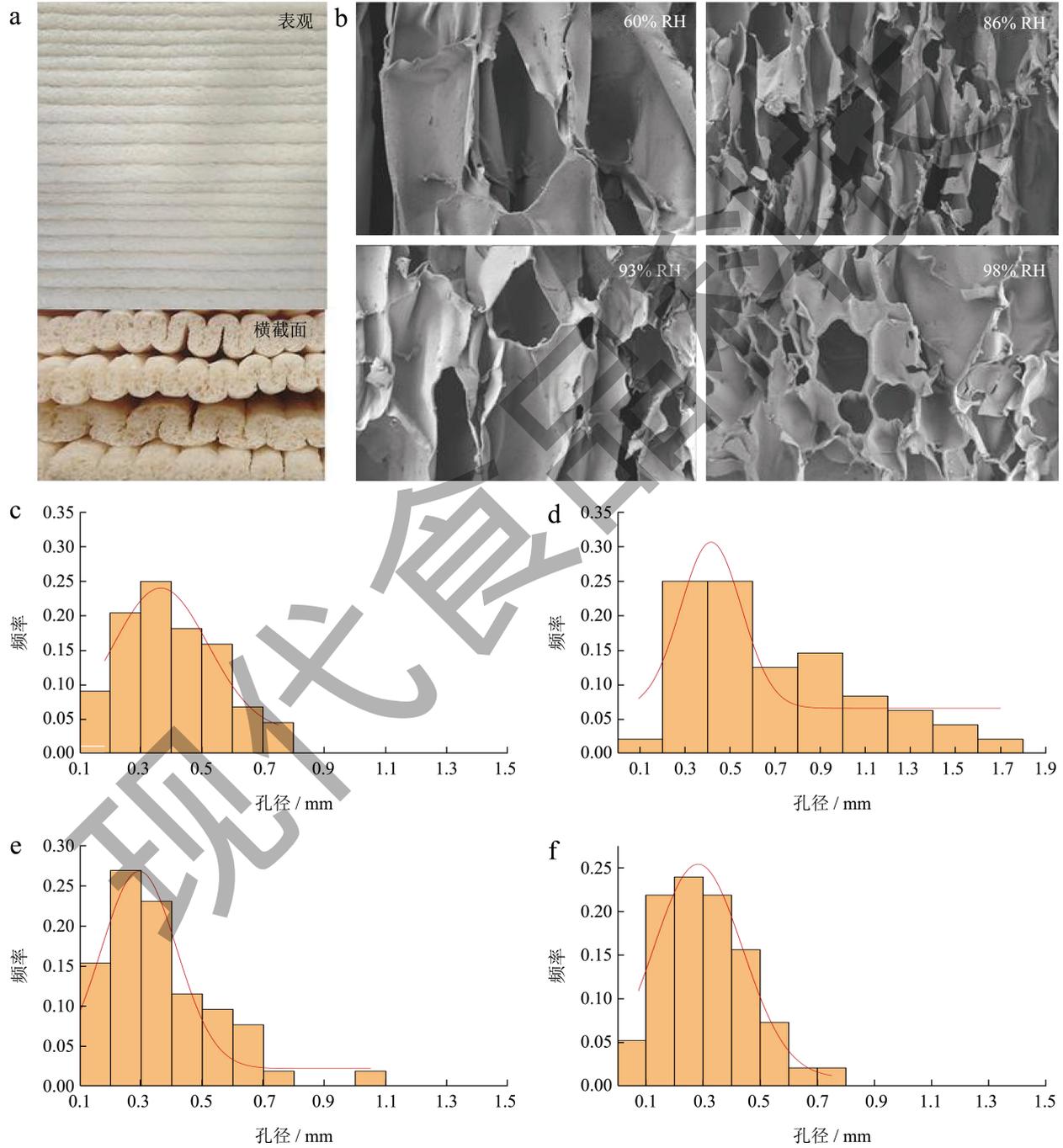


图 2 淀粉基发泡板的表观和截面图 (a)，在不同相对湿度下断面的扫描电镜图 (b)，及孔径分布统计图 (c~f)

Fig.2 Appearances and cross section of starch-based foam sheets (a), SEM micrographs of cross section of these sheets at different humidity environment (b) and their cell size distribution (c~f)

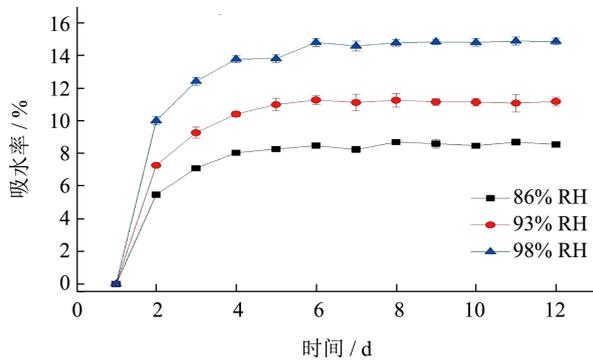


图3 淀粉基发泡板在不同相对湿度下的吸湿曲线

Fig.3 Moisture absorption of starch-based foam sheets under different relative humidity

2.3 SO₂缓释机制分析

基于淀粉材料的湿敏特性，进一步研究了保鲜垫在不同湿度下的SO₂产生和缓释性能。由图4可知，焦亚硫酸钠在水分子环境中发生化学反应而产生SO₂。需要指出：当Na₂S₂O₅含量不同时，保鲜垫在三种不同湿度环境（86%、93%、98% RH）中呈现出不同的二氧化硫释放趋势。当Na₂S₂O₅含量较低时（1.6 g/m²），在三种湿度环境中，SO₂释放均呈现出先下降然后逐渐达到平衡的趋势；当Na₂S₂O₅含量提升至8.0 g/m²和16.0 g/m²，SO₂释放呈现先快速上升后缓慢下降再趋于平衡。SO₂释放的最大量（曲线峰值）也与Na₂S₂O₅含量有关，当其含量从1.6 g/m²提升至16.0 g/m²时，峰值从12.5 μL/L增加到341.1 μL/L。当Na₂S₂O₅含量相同时，SO₂缓释曲线随着湿度增加（从86% RH到98% RH）而呈整体下移趋势，均是在相对湿度为86%的曲线中出现最大峰值浓度，分别为12.5、73.6、341.1 μL/L（对应Na₂S₂O₅含量1.6、8.0、16.0 g/m²）。而当SO₂浓度达到平衡后，则均为93%RH曲线维持最高释放浓度，分别为0.6、20.7、41.0 μL/L（对应Na₂S₂O₅含量1.6、8.0、16.0 g/m²）。此外，不同Na₂S₂O₅含量的保鲜垫在三个相对湿度条件下缓释时间均能维持21 d以上。研究结果表明：湿敏性淀粉保鲜垫在高湿环境下的SO₂释放趋势整体呈现为：先较高浓度突释，后低浓度释放。进而实现长效缓释的效果。

二氧化硫产生主要是由于具有吸湿性能的淀粉保鲜垫吸收环境中水分，而水分又会随着湿度梯度向发泡材料内部转移，从而与内部的Na₂S₂O₅接触发生反应。在此过程中，一部分生成的SO₂可透过具有多孔结构的发泡材料释放，另一部分则可与吸收的水分进一步反应生成亚硫酸（H₂SO₃）。因此体

系中SO₂的浓度变化是通过上述两个反应实现的动态平衡，最终呈现为缓释的效果。具体过程主要涉及的化学反应如下：

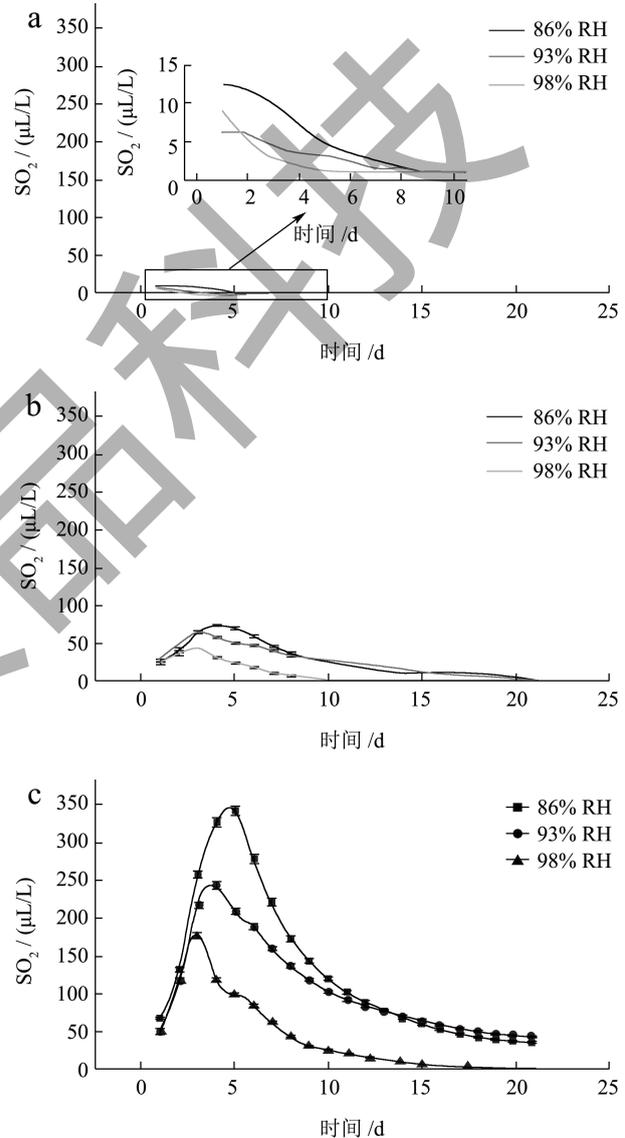
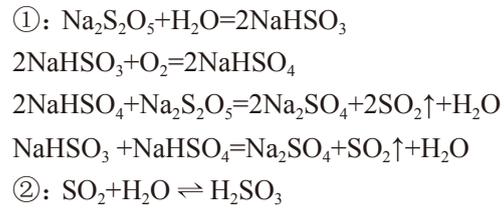


图4 不同Na₂S₂O₅含量的淀粉基保鲜垫的SO₂缓释曲线

Fig.4 SO₂ sustained-release curves of starch-based fresh-keeping pads with different dosage of sodium metabisulfite

注：(a) 1.6 g/m²；(b) 8.0 g/m²；(c) 16.0 g/m²。

保鲜材料在高湿环境下产生并缓释SO₂的过程可简单分为三个阶段：第一阶段，足量的Na₂S₂O₅与水反应生成SO₂气体，而其中小部分气体则可进一步与体系中的水分子反应生成H₂SO₃。在此过程

中, 反应①占主导, SO_2 释放速率远大于消耗速率, 故缓释曲线在反应初期呈上升趋势。随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的大量消耗, 生成的气体逐渐减少, 同时由于淀粉基发泡板在湿度环境中泡孔孔径逐步变小 (图 1), 生成的气体变的难逸出, 而更多溶于水生成 H_2SO_3 , SO_2 释放速率逐渐下降。当 SO_2 的释放速率和消耗速率相近时, 其释放浓度也达到峰值。第二阶段, 随着淀粉发泡材料进一步吸收水分, 反应②正向过程占主导地位, 环境中的 SO_2 浓度开始快速下降。第三阶段, 反应②达到平衡, 环境中的 SO_2 浓度维持在低浓度水平。

基于上述机理, 进一步分析不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 用量导致的 SO_2 缓释曲线出现差异的原因。如图 4a, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 含量为 1.6 g/m^2 时的 SO_2 释放曲线未出现增速释放阶段, 可能由于其用量不足导致反应的第一阶段持续时间较短, 在初期短时间内已经释放出大部分的 SO_2 气体, 直接进入第二、第三阶段。而在图 4b~4c 中, 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 含量相同的情况下, 随着环境相对湿度从 86% RH 增加到 98% RH, 曲线整体呈现出下移的趋势, SO_2 释放峰值分别下降了 $27.7 \mu\text{L/L}$ 和 $163.2 \mu\text{L/L}$, 这可能是由于保鲜垫在高湿环境下吸水后孔径变小, 对 SO_2 的阻隔性增强, 部分气体无法释放到环境中, 进而与水反应生成 H_2SO_3 , 致使整个过程中 SO_2 释放量下降。而在缓释后期, 在 93% RH 条件下达到的平衡值最高。根据图 3 淀粉基发泡板的吸湿曲线推测, 这可能是由于在 86% RH 下, 前期发泡板吸水量少, 在第一阶段生成的 H_2SO_3 少, 导致第三阶段反应②平衡时 SO_2 的浓度较低; 而在 98% RH 下, 发泡板孔径减小致使第一阶段释放到环境中的 SO_2 就远少于 93% RH 及 86% RH, 经过后续反应达到的平衡浓度更低。淀粉保鲜垫的反应机理示意图如图 5 所示。

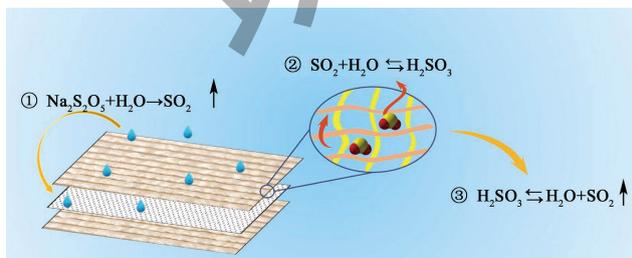


图 5 淀粉基保鲜垫缓释 SO_2 机理

Fig.5 Mechanism of starch-based fresh-keeping pads for slow releasing SO_2

2.4 生鲜面保鲜期间形貌变化

图 6 为 0~72 h 时各组面条的形貌变化。常温下对照组生鲜面的颜色在储藏了 24 h 后变得暗黄, 且有肉眼可见的霉斑出现, 随着储藏时间增加, 出现了严重的粘团结块现象, 而 N1.6、N16 组生鲜面略微变黄, N8 组生鲜面颜色无明显变化, 三个实验组的生鲜面均未出现发霉、粘团结块现象。在 48 h 时, N1.6、N16 组的生鲜面的颜色明显变黄, N8 组颜色相较更白; 在 72 h 时, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 用量较低 (1.6 g/m^2) 的生鲜面可用肉眼观察到霉斑生长; 而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 用量较高 (8.0 g/m^2 、 16.0 g/m^2) 的实验组中, 生鲜面均未发现霉斑生长, 且生鲜面粘团结块程度较轻。以上现象说明, 保鲜垫释放出的 SO_2 能在一定程度上延缓生鲜面形貌的劣变。 SO_2 缓释保鲜垫在高湿环境中会吸收水分, 所以相比于对照组, 实验组的生鲜面表面水分更少, 相对较迟出现粘团结块现象, 同时结合图 4 SO_2 缓释曲线, 可以推测 SO_2 对生鲜面的保鲜效果与其在包装内的浓度有关, 使用高 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 含量的保鲜垫, 能释放出高浓度 SO_2 , 更能维持生鲜面的形貌。

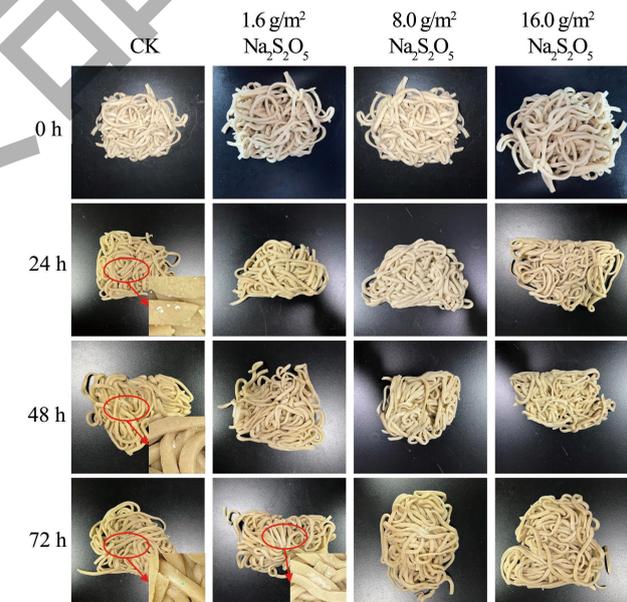


图 6 不同生鲜面在保鲜期间形貌变化

Fig.6 Morphological changes of fresh noodles during fresh-keeping

2.5 SO_2 缓释保鲜垫对生鲜面色差的影响

生鲜面的色泽是决定其市场销售的关键。褐变是影响生鲜面品质的重要因素之一, 而多酚氧化酶 (PPO) 所引起的酶促褐变反应是影响生鲜面条色

泽变化及产生黑点的主要原因^[24]。如图7所示,随着储藏时间的延长,对照组生鲜面的 L^* 值从70.8降低到67.0, a^* 值和 b^* 值分别上升了1.69和1.50,说明生鲜面的颜色逐渐变黄变暗,这一现象在前24 h内变化最为明显,24~72 h内变化趋于平缓,与图6所示实物图相符。Li等^[25]研究生鲜面在常温储藏下的变化发现, L^* 值在储藏过程中持续下降,面条变暗主要发生在前24 h,与本文研究结果相似。

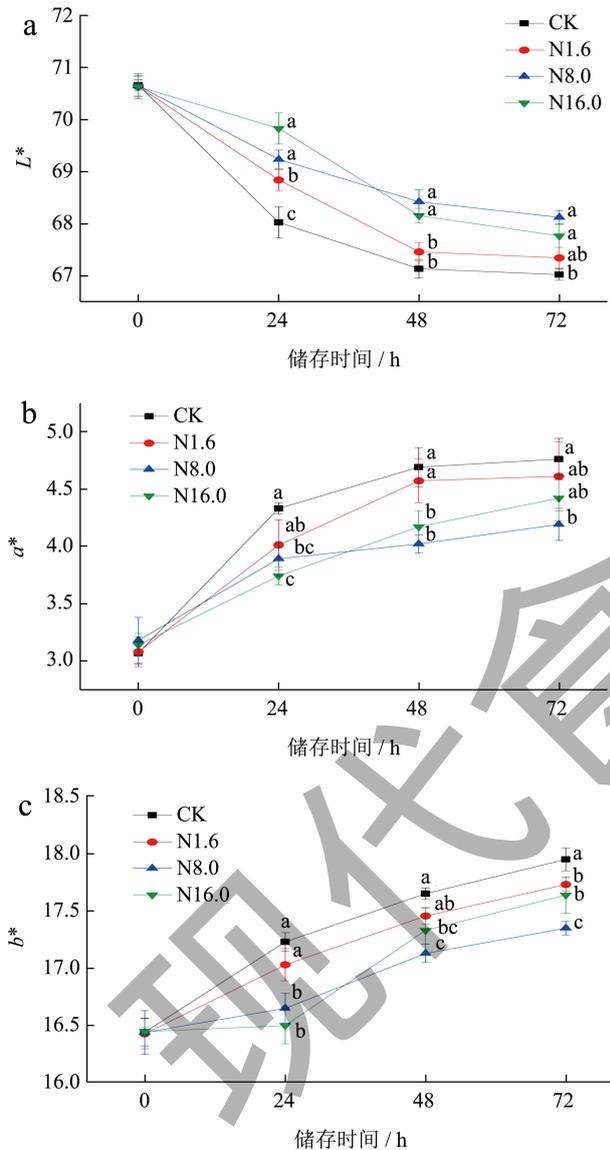


图7 淀粉基缓释保鲜垫中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的含量对生鲜面色差值的影响

Fig.7 Effect of starch-based sustained-release fresh-keeping pads with different dosage of sodium metabisulfite on color difference of fresh noodles

注:同一列数据上标字母不同表示有显著性差异($P < 0.05$)。

同时,如图7所示,在72 h内,三个不同

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 用量的实验组中的生鲜面 L^* 、 a^* 、 b^* 值变化程度均低于对照组,护色效果为N8组>N16组>N1.6组。其中,N8组生鲜面 L^* 、 a^* 、 b^* 值变化幅度在约前36 h高于N16组,低于N1.6组,而在36~72 h低于这两组。在72 h,N8组的 L^* 值为68.1最高, a^* 值、 b^* 值分别为4.19、17.35相比最低,色度变化最小,与图6所示实物图颜色变化的现象一致。这是因为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 保鲜垫缓释的 SO_2 可以抑制PPO活性^[26],进而在一定程度上抑制生鲜面的褐变,而在36 h后, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 用量最高(16.0 g/m²)的实验组的 L^* 、 a^* 、 b^* 值变化幅度增大,可能是由于包装内 SO_2 浓度过高,破坏面团中蛋白质的二硫键、分子间的凝聚作用与分子间的氢键,蛋白质的有序结构被打乱^[27],进一步破坏面筋的结构,使生鲜面更容易氧化褐变。

2.6 SO_2 缓释保鲜垫对生鲜面中微生物数量的影响

使用不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 含量保鲜垫的生鲜面常温储藏过程中菌落总数、霉菌总数的变化如图8所示。由图8a可知,在0~24 h时,对照组菌落总数快速上升,在24 h后已经超过国家卫生标准^[19]临界值(10^5 CFU/g),达到 10^6 CFU/g;N1.6组菌落数量接近国家卫生标准的临界值,而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 用量更高(8.0 g/m²、16.0 g/m²)的实验组的生鲜面的菌落总数低于 10^4 CFU/g,仍维持在安全水平内。在约36 h时,N1.6、N16组的生鲜面菌落总数高于N8组,且已经接近或超过标准值。48 h后,只有N8组细菌菌落总数仍低于 10^5 CFU/g,为 0.7×10^5 CFU/g。以上实验结果说明 SO_2 对微生物的生长繁殖有一定的抑制作用,且抑制效果与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的用量有关,用量较低时包装内 SO_2 浓度不足以破坏微生物的细胞结构,无法起到抑菌作用来有效延长生鲜面保鲜期,高剂量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 在保鲜初期对微生物有较好的抑制作用,能够在一定程度上延长生鲜面的保质期。赵迪等^[28]在生鲜面制作过程中添加D-异抗坏血酸钠0.06%、叶绿素铜钠0.015%、氯化钠1.50%,在25℃下放置48 h后菌落总数为 2.5×10^5 CFU/g,高于本实验中的N8组,说明使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 缓释保鲜垫保鲜生鲜面条的抑菌效果不逊色于直接添加保鲜剂。

在储藏期间生鲜面霉菌菌落总数的变化如图8b所示,霉菌菌落数量变化曲线与微生物总菌落数量变化曲线趋势相似,对照组72 h内霉菌菌落数量增长了近 10^3 倍以上,达到了 4.9×10^5 CFU/g,不同用量的保鲜剂均对霉菌具有一定抑制效果,但N1.6组

的霉菌菌落数量 72 h 内达到 1.2×10^5 CFU/g, 增长了近 10^3 倍, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 用量更高 (8.0 g/m^2 、 16.0 g/m^2) 时抑制霉菌效果明显优于 1.6 g/m^2 , 分别为 0.7×10^4 、 0.2×10^5 CFU/g, 且 48 h 后 N8 组的生鲜面中的霉菌菌落数量更少, 仅为 0.3×10^4 CFU/g, 综上, N8 组抑制微生物的效果更好。

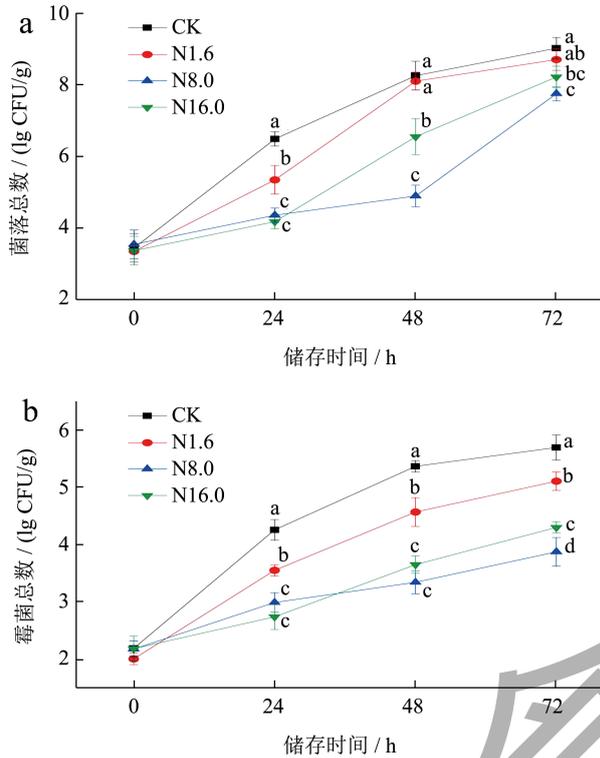


图 8 淀粉基缓释保鲜垫中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的含量对生鲜面菌落数 (a)、霉菌菌落数 (b) 的影响

Fig.8 Effect of starch-based sustained-release fresh-keeping pads with different dosage of sodium metabisulfite on the number of total number of bacterial colonies (a) and the number of fungal colonies (b) in fresh noodles

注: 同一列数据上标字母不同表示有显著性差异 ($P < 0.05$)。下图同。

2.7 SO_2 缓释保鲜垫对生鲜面蒸煮特性、含水量和 SO_2 残留的影响

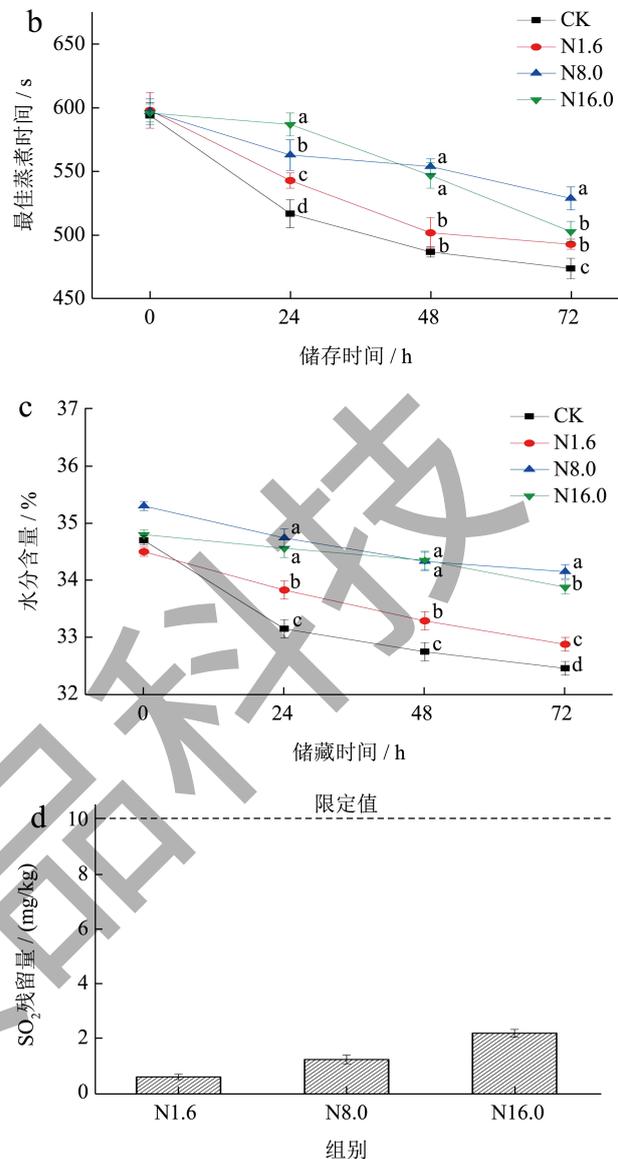
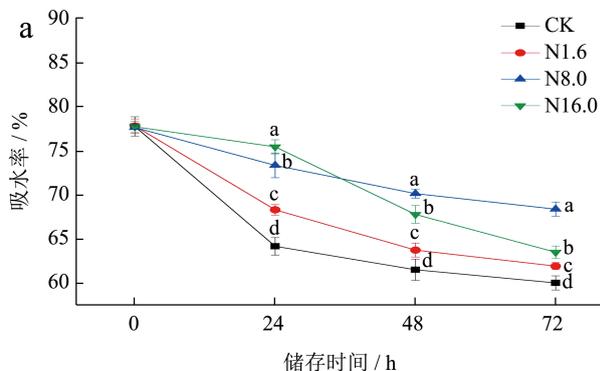


图 9 淀粉基缓释保鲜垫中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的含量对生鲜面蒸煮特性

Fig.9 Effect of starch-based sustained-release preservation pads with different dosage of sodium metabisulfite on cooking characteristics

生鲜面的蒸煮特性包括最佳蒸煮时间和吸水率等。图 9a、9b 呈现的是对照组和实验组的蒸煮特性曲线变化, 可以看出, 所有组别的生鲜面蒸煮特性在储藏期间均有不同程度的下降, 对照组的生鲜面蒸煮时间缩短了 120 s, 吸水率从 77.8% 下降到 60.0%, 实验组的生鲜面的蒸煮特性明显优于对照组, 其中 N8 组的品质最稳定, 最佳蒸煮时间仅缩短了 70 s, 吸水率为 68.4%, 下降了不到 10%。生鲜面的蒸煮特性发生明显变化可能是因为在储藏过程中微生物大量生长和繁殖、产酸产气破坏了面筋网络蛋白结构, 减弱了对淀粉的包埋效果^[29]。在煮

制过程中,蛋白质和淀粉结构的变化易导致面汤浑浊,面条与水结合作用减弱,故蒸煮时间大大缩短,吸水率降低。

如图9c所示,生鲜面储藏过程中水分含量总体呈下降趋势。在储藏期间,对照组中生鲜面水分含量从34.7%下降到32.5%,而实验组生鲜面含水量减少量均在1.6%以内,其中N8组的水分含量变化最小,72 h后为34.2%,仅降低了0.9%。生鲜面的水分可以通过影响面筋结构与淀粉颗粒的结合程度从而影响其最终口感^[29],其含水量下降的主要原因是微生物生长繁殖消耗了其中的水分^[30]。由图9a~9c可知,N16组在约前36 h保持生鲜面的吸水率、最佳蒸煮时间及水分含量的效果优于N8组,而在36 h后N8组表现更佳,这与图8中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 对微生物数量的影响的规律一致,可以推测 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 能通过抑制微生物的生长繁殖而维持生鲜面的蒸煮特性和含水量。

过量的 SO_2 残留会影响到食品的品质和食用者的健康^[31]。如图9d所示,72 h后N1.6、N8.0、N16组的生鲜面中 SO_2 残留量分别为0.86、1.80、2.58 mg/kg,均远低于国家限定值^[22](10 mg/kg),由此证明本 SO_2 缓释保鲜垫应用于生鲜面的保鲜方式能够保证食品安全。以上结果说明适量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 能够延缓生鲜面的腐败变质,且能最大限度地维持其品质。

3 结论

本文基于淀粉基发泡板为基体材料,研发了一种可对 SO_2 进行缓释的绿色可降解保鲜垫。该保鲜垫具有特殊多孔结构和吸湿性,可在高湿环境下逐步吸收水分,进而和前驱体($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)反应释放出 SO_2 气体,并呈现先快速释放后缓慢下降。在三种不同相对湿度环境中,保鲜垫可在密封包装里自发形成低浓度的 SO_2 气调环境,并可维持21 d以上。将三种不同含量(1.6、8.0、16.0 g/m²)的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 保鲜垫应用于生鲜面保鲜,均可延缓生鲜面外观、水分含量、蒸煮特性的劣变及减少微生物的繁殖,从而延长保质期,同时 SO_2 残留远低于国家标准。其中, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (8.0 g/m²)的保鲜垫对生鲜面的保鲜效果最好,在常温下可延长保质期至48 h以上,菌落总数在48 h后时仍低于国家标准,外观褐变较轻,水分含量仅下降1%,最佳蒸煮时间缩短了70 s,在延长保质期的同时维持了生鲜面的外观品

质。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 用量更多时,高浓度 SO_2 会对面筋结构造成破坏,导致保鲜效果降低。

参考文献

- [1] TAPIA-BLÁCIDO D R, AGUILAR G J, DE ANDRADE M T, et al. Trends and challenges of starch-based foams for use as food packaging and food container [J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 119: 257-271.
- [2] ENGEL J B, AMBROSI A, TESSARO I C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 225: 115234.
- [3] DUAN Q, ZHU Z, CHEN Y, et al. Starch-based foams nucleated and reinforced by polysaccharide-based crystals [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(6): 2169-2179.
- [4] ZHANG Y, ZHAO X, BAO X, et al. Effects of pectin and heat-moisture treatment on structural characteristics and physicochemical properties of corn starch [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 117: 106664.
- [5] CHEN X, ZHU Z, ZHANG X, et al. Modeling the microbiological shelf life of table grapes and evaluating the effects of constant concentrations of sulfur dioxide [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(4): e13058.
- [6] CARTER M Q, CHAPMAN M H, GABLER F, et al. Effect of sulfur dioxide fumigation on survival of foodborne pathogens on table grapes under standard storage temperature [J]. Food Microbiology, 2015, 49: 189-196.
- [7] SAITO S, OBENLAND D, XIAO C L. Influence of sulfur dioxide-emitting polyethylene packaging on blueberry decay and quality during extended storage [J]. Postharvest Biology and Technology, 2020, 160: 111045.
- [8] FU B X. Asian noodles: history, classification, raw materials, and processing [J]. Food Research International, 2008, 41(9): 888-902.
- [9] 胡玲,余梦玲,张三杉,等.生鲜面防腐保鲜研究[J].食品与发酵工业,2022,48(6):77-83.
- [10] LI M, MA M, ZHU K X, et al. Critical conditions accelerating the deterioration of fresh noodles: a study on temperature, pH, water content, and water activity [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(4): e13173.
- [11] LI M, ZHU K, GUO X, et al. Effect of water activity (aw) and irradiation on the shelf-life of fresh noodles [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2011, 12(4): 526-530.
- [12] 周文化,郑仕宏,张建春,等.生鲜湿面的保鲜与品质变化关系研究[J].中国粮油学报,2007,1:19-22.
- [13] SKOVGAARD N. Essentials of the Microbiology of Foods:

- a Textbook for Advanced Studies [M]. Essentials of the Microbiology of Foods A Textbook for Advanced Studies, 1995.
- [14] RAY B. Fundamental Food Microbiology [M]. Fundamental Food Microbiology, 2004.
- [15] 王晓明,陈洁,吕莹果,等.生鲜面保鲜技术研究进展[J].粮食与油脂,2013,26(2):12-15.
- [16] 赵猛,王春生,李建华,等.SO₂两段释放处理对红提葡萄贮藏品质的影响[J].果树学报,2011,28(4): 685-688.
- [17] 孟令晗.淀粉基发泡材料的制备与性能及防水性研究[D].广州:华南理工大学,2019.
- [18] LS/t 3202-1993,面条用小麦粉[S].
- [19] GB 4789.2-2022,食品安全国家标准 食品微生物学检验菌落总数测定[S].
- [20] GB 4789.15-2016,食品安全国家标准 食品微生物学检验霉菌和酵母计数[S].
- [21] 章绍兵,陆启玉,吕燕红.脂类对面条品质的影响[J].粮油食品科技,2005,1:12-15.
- [22] GB 5009.34-2022,食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定[S].
- [23] MALI S, GROSSMANN M V E, GARCIA M A, et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 75(4): 453-460.
- [24] ASENSTORFER R E, APPELBEE M J, MARES D J. Impact of protein on darkening in yellow alkaline noodles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(7): 4500-4507.
- [25] LI M, MA M, ZHU K X, et al. Delineating the physico-chemical, structural, and water characteristic changes during the deterioration of fresh noodles: understanding the deterioration mechanisms of fresh noodles [J]. Food Chemistry, 2017, 216: 374-381.
- [26] KUMAR D, MISHRA D S, CHAKRABORTY B, et al. Pericarp browning and quality management of litchi fruit by antioxidants and salicylic acid during ambient storage [J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2013, 50(4): 797-802.
- [27] 石林凡,陈洁,王远辉,等.焦亚硫酸钠对拉面面团延伸性影响的研究[J].河南工业大学学报(自然科学版),2015, 36(2):37-41.
- [28] 赵迪,温青玉,张康逸,等.复配型护色剂对菠菜生鲜面贮藏品质的调控[J].现代食品科技,2021,37(4):139-148,130.
- [29] 陈媛媛.生鲜面条的贮藏保鲜技术研究[D].天津:天津科技大学,2017.
- [30] LI M, ZHU K X, SUN Q J, et al. Quality characteristics, structural changes, and storage stability of semi-dried noodles induced by moderate dehydration understanding the quality changes in semi-dried noodles [J]. Food Chemistry, 2016, 194: 797-804.
- [31] 曹扬,赵琨,孙颖宜,等.辣椒及其干制品中二氧化硫残留量的调查分析和快速准确检测方法的探究[J].包装与食品机械,2021,39(1):38-43.