

抗氧化包装之无氧包装设计研究

孙建明¹, 李昭¹, 吴龙奇²

(1. 河南科技大学, 洛阳 471023; 2. 杭州电子科技大学, 杭州 310018)

摘要: **目的** 为保护抗氧化要求比较苛刻的产品,研究一种更加可靠的抗氧化包装工艺。**方法** 通过对现存抗氧化包装工艺的研究,对目前常用的空间除氧技术原理及效果进行分析,设计研究出一种新型抗氧化包装工艺——无氧包装工艺。**结果** 首次定义了无氧包装的相关概念,划分了无氧包装的除氧级别,设计出了无氧包装的工艺流程以及无氧包装的实现方法。无氧包装工艺主要有密闭空间系统和除氧系统等,并且设计了密闭空间的结构和除氧系统的工艺原理。**结论** 利用无氧包装工艺可克服传统抗氧化包装工艺中存在的问题,满足更加苛刻的抗氧化保护的要求,可使最终残氧量(体积分数)低于0.0001%,且残氧量可控。

关键词: 抗氧化包装; 无氧包装; 密闭空间系统; 除氧系统; 残氧量

中图分类号: TB485.9; TB486⁺.02 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)09-0041-06

Oxygen-free Packaging Design of Antioxidant Packaging

SUN Jian-ming¹, LI Zhao¹, WU Long-qi²

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: **Objective** To provide protection for products with rigid antioxidant requirements and a more reliable antioxidant packing process. **Methods** This paper designed a new antioxidant packing process—the oxygen-free packing process, through the study of the common antioxidant packing processes in present, and analysis on the principle and effects of the commonly used deoxidization technologies in space. **Results** This paper put forward the related concepts of oxygen-free packing for the first time, divided the deoxidizing levels of oxygen-free packing, designed the process flowchart and implementation of oxygen-free packing. The oxygen-free packing process included two sections: confined space system and deoxidizing system. This paper designed the structure of the confined space and the process principle of the deoxidizing system. **Conclusion** Employment of the oxygen-free packing process could overcome the problems in traditional antioxidant packing, which was suitable for more rigidly antioxidant protection. The oxygen-free packing process brought the remaining oxygen to lower than 0.0001% and the remaining oxygen could be controlled therein.

KEY WORDS: antioxidant packing process; oxygen-free packing; confined space system; deoxidizing system; remaining oxygen

氧化变质是影响食品质量的重要原因之一,目前虽然常用的抗氧化包装方法在对产品进行抗氧化保

护方面起到了一定的作用,但也存在不少缺陷,且其抗氧化往往是定性的保护,对于像油脂类对抗氧化保

收稿日期: 2014-03-09

基金项目: 国家国际科技合作计划项目(2011DFA10440);河南省教育厅自然科学研究计划项目(2008A460008);河南省科技厅国际合作科技计划项目(094300510049)

作者简介: 孙建明(1978—),男,博士,山东人,河南科技大学讲师,主要从事印刷质量在线检测系统、印刷包装机械设计与仿真等研究、包装工艺研究。

护比较苛刻的产品则无法满足要求。由此,产品的抗氧化包装技术必须进行相应的发展,以满足食品安全及产品深加工的发展要求。

1 抗氧化包装工艺分析

1.1 真空包装

真空包装是指将气密性良好包装袋内的空气抽走,达到预定真空度后,完成封口工序,使袋内产品在真空环境下能长期保存^[1]。目前我国采用腔式真空包装机,其原理见图1,工艺流程见图2。

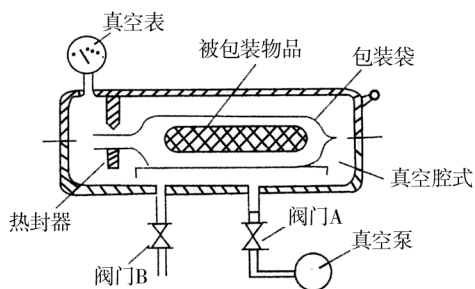


图1 腔式真空包装机原理

Fig. 1 Principle diagram of chamber vacuum packaging machine

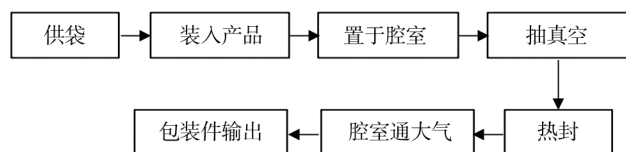


图2 真空包装工艺流程

Fig. 2 Flowchart of vacuum package

利用真空包装^[2]进行抗氧化包装简洁方便,但其除氧能力有限。目前一般真空泵所能达到的极限真空度为 133 Pa,包装效率较低,范围窄,不适合包装粉末状、外形尖锐、松脆易碎、易结块、易变形走油等产品。

1.2 气调包装

气调包装又称气调保鲜包装或置换气体包装、充气包装,是采用具有气体阻隔性能的包装材料包装食品,根据客户实际需求将一定比例 $O_2 + CO_2 + N_2$, $N_2 + CO_2$, $O_2 + CO_2$ 等混合气体或单一气体充入包装内,防止食品在物理、化学、生物等方面发生质量下降,或减缓质量下降的速度,从而延长食品货架期,提升食品价值,其原理见图3。

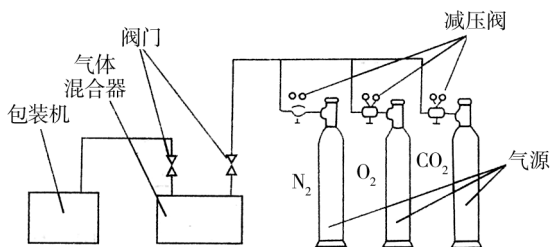


图3 气调包装原理

Fig. 3 Schematic diagram of modified atmosphere packaging

该系统主要由气源、气体混合器、气调包装机,以及管路、减压阀、压力表和开关等附件组成,各种压缩气体经减压阀减压后,进入气体混合器进行各种产品所需的最佳比例混合,然后引入气调包装机进行气调包装。

抗氧化包装常使用的气调包装气体为氮气,氮气无毒无味,化学性质稳定,在水中的溶解度很小^[3-4],但充氮包装易发生氧气的二次渗入,且抗氧化保护效果受氮气纯度制约。使用氮气纯度越高,成本越高,而使用普通氮气(氧气的体积分数为 0.5% 左右)抗氧化效果又会受到影响。研究表明,当氧气的体积分数小于 0.5% 时,大多数微生物受到抑制;氧气体积分数小于 0.1% 时,可有效抑制细菌繁殖。

1.3 脱氧剂包装

脱氧包装是指在密封的包装容器内,使用能与氧发生化学反应,或能催化氧发生化学反应的脱氧剂(又称去氧剂、吸氧剂),除去包装容器内的游离氧,使被包装物能在氧浓度很低(可使氧气的体积分数小于 0.01%) 状态下保存的一种技术^[5]。

脱氧剂包装除氧效果好,使用简单,成本低,应用范围广,但会增加消费者(尤其是儿童)误食的可能性。若脱氧剂袋破裂将严重影响产品品质,甚至引发中毒。脱氧剂除氧需要一个过程,研究表明,相对湿度在 90% 以上时,18 h 后包装中的残留氧气接近 0;相对湿度为 60% 时,则需 95 h^[6-7],这期间无法进行有效抗氧化保护。

1.4 添加抗氧化剂包装

以油脂为例,油脂具有极易氧化、不易保存的缺点,油脂氧化不仅降低其本身的营养成分,而且还会产生具有毒副作用的氧化物和过氧化物,严重影响油脂的使用安全。油脂变质的主要原因是氧化,在常温

下接触空气会自动氧化。油脂自动氧化初期,氧化速度较缓慢,随着氧化反应所产生游离基的增加,由诱导期推进到发展期,油脂氧化速度迅速增加,这是连锁反应所导致的结果,所以油脂类产品对抗氧化保护的要求比较高^[8]。

目前油脂常采用的抗氧化包装方法为添加天然抗氧化剂,并辅以氧阻隔性良好的材料进行包装。天然抗氧化剂本身对人体有利,流行病学研究证实,经常摄入富含抗氧化物质的食物(果蔬等),可以有效降低多种慢性疾病(如炎症、心血管疾病、癌症等)的发病风险^[9]。由此,有必要研究一种新型的抗氧化保护方式,既能满足油脂类产品在贮藏过程中的抗氧化需求,又能有效保护天然抗氧化剂,使其发挥对人体更为重要的功效。

1.5 无氧包装

针对一些抗氧化包装要求比较高的产品,如油脂、贵金属催化剂等,传统抗氧化包装的抗氧化保护功能有限,无法满足现实需求的问题,需要设计一种更可靠的抗氧化包装工艺。

无氧包装工艺过程为:先将包装设备、氧阻隔性良好的包装材料、待包装物置于密闭空间内,利用文中研制的三级除氧系统完成除氧工序,而后使产品在密闭无氧环境下完成包装,实现无氧包装^[10]。对比其他抗氧化包装工艺,文中提出的无氧包装工艺具有以下优点。

- 1) 除氧效果好,三级除氧系统可使包装内残氧体积分数低于 0.0001%。
- 2) 密闭空间操作,抗氧化效果安全可靠。
- 3) 相对于真空包装,适用范围广。
- 4) 相对于充氮包装,其操作环境密闭,无充氮时吹扫死角,无需担心氧气二次漏入。
- 5) 相对于脱氧剂包装,无安全隐患,更加绿色环保,无抗氧化保护时间间隔,达到封口即保护的效果。
- 6) 相对于添加天然抗氧化剂包装,其除氧效果好,可以最大限度地保护天然抗氧化剂。

2 无氧包装工艺

无氧包装的设计研究是为了满足越来越严格的抗氧化包装的需要,也是为企业产品的抗氧化包装保护提供一种新的解决方案。

2.1 定义

1) 无氧包装。鉴于现阶段抽真空设备所能达到的真空度为 133 Pa,以及现阶段脱氧剂所能达到的脱氧效果,密闭空间内氧气的体积分数低于 0.0276% 时,称为无氧环境。在氧气的体积分数低于 0.0276% 的密闭空间内,使用对氧气阻隔性良好的包装容器或包装材料,完成产品包装并封口的过程,称为无氧包装。为了便于表述无氧包装过程中的无氧程度,将无氧包装分为 4 个级别,见表 1。无氧包装属于产品抗氧化保护范畴,是在产品的储存阶段进行抗氧化保护。

表 1 无氧包装级别分类

Tab.1 Level classification of oxygen-free package

名称	定义
0 级无氧包装	空间氧气的体积分数低于 0.0001% 的无氧包装
1 级无氧包装	空间氧气的体积分数为 0.0001% ~ 0.001% 的无氧包装
10 级无氧包装	空间氧气的体积分数为 0.001% ~ 0.01% 的无氧包装
100 级无氧包装	空间氧气的体积分数为 0.01% ~ 0.0276% 的无氧包装

2) 无损抗氧化保护。无损抗氧化保护应在不损害产品本身有益物质的前提下,实现产品的抗氧化保护,如以牺牲对人体有益的天然抗氧化剂而进行的抗氧化保护就不属于无损抗氧化保护。

2.2 工艺设计

无氧包装属于抗氧化包装范畴,无氧并不是绝对无氧,而是指氧含量低于一定指标,其工艺流程见图 4。首先提供一密闭空间,将包装设备全部或工作部

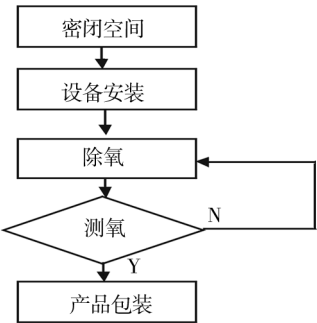


图 4 无氧包装工艺流程

Fig. 4 Process flowchart of oxygen-free packaging

分置于此密闭空间中,连接除氧系统对密闭空间进行除氧,测试氧气含量,当达到要求后进行产品的包装生产,否则重复除氧操作。

3 无氧包装实现方法

无氧包装主要包含两大系统,即密闭空间系统和除氧系统,见图 5。

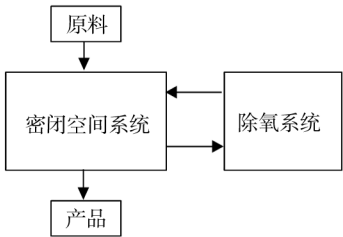


图 5 无氧包装原理
Fig. 5 Principle diagram of oxygen-free packaging

3.1 密闭空间系统设计

密闭空间系统主要包括密闭腔式以及腔内包装设备,主要解决各接口处密封问题,密闭腔式与包装设备的连接问题,设备的连续生产性问题及操作简洁性问题等。文中研制的密闭系统结构见图 6,设计构想为包装设备完全置于密闭腔式内。密闭空间系统由副腔室实现连续生产,使用手套实现对内置包装设备的操作。

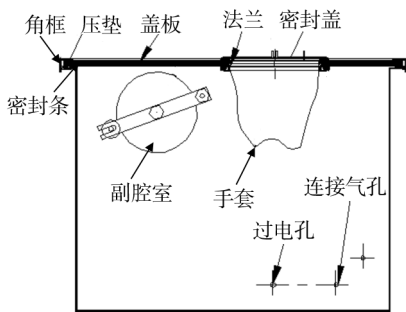


图 6 密闭系统整体设计结构
Fig. 6 Whole design structure diagram of the confined system

3.2 除氧工艺分析

在不同领域的工业生产中,都要面对除氧问题,氧气在化工、冶金、电子、食品包装等行业存在于不同的介质中,导致除氧技术具有基于不同介质的多样化性。文中主要研究分析各种有限空间除氧技术,即特定空间中气体体系的脱氧技术(简称空间除氧),主要涵盖空间除氧方法、除氧机理、除氧效果及除氧应用等,在此基础上设计除氧系统。

- 1) 除氧工艺分析。除氧工艺主要分为物理方法^[11—13]和化学方法^[14—15],其工艺类型及原理见表 2—3。
- 2) 除氧效果分析。各种除氧工艺效果分析见表 4。

表 2 物理除氧方法
Tab. 2 Methods for physical deoxidizing

类型	原理
深冷空分法	主要应用于制氮工艺,原理是将气体压缩液化和冷却后,根据组分的沸点不同,经精馏塔精馏分离除去氧气。
气体置换	主要应用于产品的气调包装、手套箱等,原理是将空间内气体抽出,然后根据产品的特性充入相应比例的混合气体或是单一气体。
变压吸附	主要用于气体的提纯、分离、净化,基本原理是利用吸附剂对不同气体的吸附容量、吸附力、吸附速度随压力的不同而存在差异的特性,选择性吸附气体。
真空法	主要应用于冶金工艺中的真空炉,真空干燥箱及食品真空包装等,原理是利用真空泵将密闭空间内的气体抽出,使其达到一定的真空度,从而除去空间中的氧气。
解析法	广泛应用于锅炉水除氧系统,基于亨利定律,将无氧的气体与含氧水强烈混合,使溶解在水中的氧析出至气体中去,而使给水达到水质要求。
气体磁力分离法	该技术除氧研究阶段,原理基于氮氧的磁化率差异,氧气具有顺磁,在不均匀磁场中向磁场最强的地方集中;氮是抗磁性物质,在不均匀磁场中向磁场最弱的地方集中,可以利用交变梯度磁场将它们分开。

表 3 化学除氧方法

Tab.3 Methods for chemical deoxidizing

类型		原理
燃烧脱氧	直接燃烧	原理是将红磷、乙醇等易氧化物质在空间中直接点燃,达到除去氧气的目的。
	无火焰燃烧	原理是将焦炭、无烟煤、炭系脱氧剂(以活性炭为载体,载上特定成分的金属体系,以降低反应温度)等加热到一定温度,然后通入含氧气体,进行无火焰燃烧,达到除去氧气的目的。
催化脱氧	加 H ₂ 催化脱氧	原理是在催化剂(主要为贵金属脱氧剂)的作用下使气体中的氧气与氢气、一氧化碳、甲醇等反应脱氧。
	加 CO 催化脱氧	
	甲醇催化脱氧	
化学吸收		通过对氧具有中等强度的化学吸附、具有 d5,d7,d8 和 d10 结构的 Mn,Ag,Cu 和 Ni 等过渡金属元素,使氧与金属单质或低价氧化物反应生成高价氧化物来完成。反应物是非贵金属脱氧剂,除氧过程不需要 H ₂ ,CO 等还原性气体,但往往需要 H ₂ 定期还原再生。

表 4 脱氧效果分析比较

Tab.4 Analysis and comparison of deoxidization effects

脱氧类型	脱氧效果	脱氧分析
深冷空分法	氧的体积分数约为 0.0005% ~0.001%	能耗大,设备投入大,适合大规模工业生产
气体置换	由置换气体含氧量决定	工艺复杂,效率低,成本较高
变压吸附	氧的体积分数为 0.1% ~1%	操作简单,能耗较低,但设备庞大,回收率不高,产品纯度较低
真空法	氧的体积分数为小于 1%,氧气的最低体积分数为 0.0276%	抽真空后为负压状态,对被加工产品有一定要求,经常和气体置换一起使用
解析法	氧的质量浓度为 0.05 mg/L	一般用于锅炉除氧,也可扩展到液态食品的抗氧化处理
燃烧法	氧的体积分数为小于 1%,某些炭系脱氧剂含氧量小于 0.0001%	成本低,使用炭燃烧时有一定量一氧化碳生成
催化剂法	氧的体积分数小于 0.0001%,甚至可以达到 0.000 002%	催化剂一般为贵金属,操作温度范围宽,不需再生,使用空速高,残氧量低,副反应少等优点,但引入还原气体,成本高
化学吸收	氧的体积分数小于 0.0001%	无需还原气体,脱氧效果比贵金属脱氧剂差,副反应较多

从分析结果可以得出,物理除氧方法在除去大部氧气的时候,方便快捷且成本低;化学除氧方法在进行深度除氧时,效果更好且操作简单。

3.3 除氧系统设计

为实现无氧包装工艺,文中设计出三级除氧系统。三级除氧系统综合利用几种除氧方法,分三级:抽真空,充氮气,循环除氧。经过合理配合,三级除氧系统可以充分利用各级除氧的优点,又可互补各级单独使用时所出现的缺点,便于进行工业化生产。

三级除氧系统原理见图 7,首先利用抽真空和充氮气去除密闭空间的大部氧气,然后通过循环除氧(其实质为脱氧剂除氧)完成深度除氧,利用测氧仪可

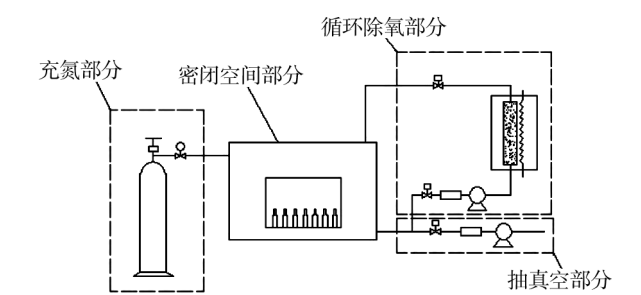


图 7 三级除氧系统原理

Fig.7 Principle diagram of the three-level deoxidizing system

控制密闭空间内氧含量,该系统可使氧气的体积分数低于0.0001%。三级除氧系统具有整合 3 种单级除氧的优势,除氧效果好;三级除氧系统整体作为一个

模块,可与多种设备配套使用;可根据实际生产选择单级、双级或三级除氧模式;残氧量可控且易于控制。

3.4 成本分析

因无氧包装工艺是按模块化设计(密闭空间模块和三级除氧模块),所以可以直接对现存抗氧化包装设备进行升级改造,在很大程度上降低了无氧包装工艺的应用成本,如可以将一些小型包装设备直接置于密闭空间内,或将设备的关键工位进行密闭改造等,这些设计改造均易于实现。

4 结语

文中研究属于抗氧化包装范畴,针对现存抗氧化包装方法存在的缺陷以及产品的实际需求,设计了无氧包装工艺,不仅可以对产品进行定量的抗氧化保护,而且抗氧化效果更可靠。文中给出无氧包装工艺的相关定义,划分了无氧包装的界限,设计了无氧包装工艺主要构成部分及相应的系统结构。无氧包装的设计研究,符合抗氧化包装未来的发展方向。

参考文献:

- [1] 潘松年. 包装工艺学[M]. 北京:印刷工业出版社,2013.
PAN Song-nian. Packaging Technology[M]. Beijing: Printing Industry Press, 2013.
- [2] 付春英,李霞. 真空包装大米贮藏品质影响因素的研究[J]. 包装工程,2011,32(17):96—59.
FU Chun-ying, LI Xia. Research of Influencing Factors on Storage Quality of Vacuum-packed Rice[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(17): 96—59.
- [3] 谢凤宽,孟令东,李庆全. 充氮包装技术防护性能研究[J]. 包装工程,2012,33(7):84—86.
XIE Feng-kuan, MENG Ling-dong, LI Qing-quan. Research on Protection Property of Nitrogen-filled Packing Technology[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 84—86.
- [4] 王鹤腾,董静. 充氮包装下榛子品质变化的动力学建模[J]. 包装工程,2012,33(12):49—53.
WANG He-teng, DONG Jing. Kinetics Modeling of Hazelnut Quality Change under Nitrogen Packaging[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(12): 49—53.
- [5] 汪秋安,张春香. 脱氧剂及其脱氧包装技术的开发与应用[J]. 包装工程,2004,25(3):7—10.
WANG Qiu-an, ZHANG Chun-xiang. Development and Application of the Deoxidizer and Deoxidizer Packaging Technology[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(3): 7—10.
- [6] 林灿煌,张灿河,李薇. 脱氧包装原理及脱氧剂的研究和发展现状[J]. 包装与机械,2004,25(5):115—119.
LIN Chan-huang, ZHANG Chan-he, LI Wei. Principle of Deoxidizer Packaging and Research and Development of deoxidizer[J]. Science and Technology of Food Industry, 2004, 25(5): 115—119.
- [7] WANG Jian. The Research on the Deoxidization Process of Calcium Based Deoxidizer[J]. Advanced Materials Research, 2013, 634/638:1803—1806.
- [8] 郑素霞,吴龙奇. 菜籽油无氧包装研究[J]. 食品与机械, 2013(1):177—179.
ZHENG Su-xia, WU Long-qi. Study on Oxygen-free Packaging for Rapeseed Oil[J]. Food and Machinery, 2013(1): 177—179.
- [9] STEINMETZ K A, POTTER J D. Vegetables Fruit and Cancerprevention: A Review[J]. J Am Diet Assoc, 1996, 96(10):1027—1039.
- [10] 李彦. 猕猴桃片无氧加工工艺及设备研究[D]. 杭州:杭州电子科技大学,2011.
LI Yang. Study on Oxygen-free Processing Technology and Equipment of Kiwifruit Slice[D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2011.
- [11] 刘琳,卢立新,王利强,等. 冲洗式气体置换的流场分析及其结构优化[J]. 包装工程,2009,30(8):16—18.
LIU Lin, LU Li-xin, WANG Li-qiang, et al. Flow Field Analysis and Structure Optimization of Flushing Replacement[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(8): 16—18.
- [12] KUO J C, WANG K H, CHEN C. Pros and Cons of Different Nitrogen Removal Unit (NRU) Technology[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012, 7:52—59.
- [13] LIU Cong-min, DANG Yan-yan, ZHOU Ya-ping, et al. Effect of Carbon Pore Structure on the CH₄/N₂ Separation[J]. Adsorption Journal of the International Adsorption Society, 2012, 18(3/4):321—325.
- [14] 吴晓军,桂建舟,王利,等. 气体脱氧方法与应用[J]. 工业催化,2008(2):8—11.
WU Xiao-jun, GUI Jian-zhou, WANG Li, et al. Techniques and Applications of Gas Dioxidation[J]. Industrial Catalysis, 2008(2): 8—11.
- [15] GEMILI S, YEMENICIOGLU A, ALTINKAYA S A. Development of Antioxidant Food Packaging Materials with Controlled Release Properties[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 96(3):325—332.