果蔬微孔包装膜开孔模型的建立与验证

余立^{1,2},林渊智^{1,2*},王永祥³

(1.福建技术师范学院,福建福清 350300; 2.食品软塑包装技术福建省高校工程研究中心, 福建福清 350300; 3.福融新材料股份有限公司,福建福清 350399)

摘要:目的 建立一种能够有效控制果蔬气调包装袋内气体浓度的微孔膜开孔模型,以便有效延长果蔬 保质期。方法 通过分析气体在薄膜微孔中的透气机理,并结合原膜透气机理和果蔬自身呼吸速率,建 立薄膜开孔模型。以樱桃为包装对象,通过对比包装容器内实测气体浓度与预测气体浓度,判别开孔模 型的准确性。结果 开孔模型 3-1 设计的包装方案,其内部实测氧气浓度与预测氧气浓度最吻合;模型 1-1 与模型 1-2 计算的开孔方案其孔径达到毫米级,开孔数量达到 100,不适合用于薄膜开孔。模型 3-2、 模型 2-1 和模型 2-2 设计的包装方案,其内部实测气体浓度与预测气体浓度不一致。结论 微孔直径大 小会直接影响气体分子在微孔中的扩散形式和开孔模型的准确性。当微孔直径在 100 μm 时,利用 Fick 定律和 Kundsen 定律的扩散系数 D_k构建的数学模型能够准确地控制包装袋内的 O₂浓度与 CO₂浓度,依 据该模型制作的微孔气调包装袋能够有效延长樱桃的保质期。

关键词:开孔模型;微孔膜;薄膜透气机理

中图分类号: TS255.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)23-0111-07 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.23.013

Establishment and Validation of Perforation Model for Fruit and Vegetable Microporous Packaging Film

YU Li^{1,2}, LIN Yuan-zhi^{1,2*}, WANG Yong-xiang³

 (1. Fujian Polytechnic Normal University, Fujian Fuqing 350300, China; 2. Fujian Universities and Colleges Engineering Research Center of Soft Plastic Packaging Technology for Food, Fujian Fuqing 350300, China;
 3. Forop Advanced Materials Co., Ltd., Fujian Fuqing 350399, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a perforation model of microporous packaging films for fruits and vegetables, so that the gas concentration inside the bags could be accurately controlled to extend the shelf life of fruits and vegetables. By analyzing the gas permeability mechanism in the microporous films, and combining the original film permeability mechanism and the fruit and vegetable's own respiration rate, a perforation model of packaging films was established. And with cherries as the packaging object, the accuracy of the perforation model was judged by comparing the measured gas concentration in the packaging container with the predicted gas concentration. The internal measured oxygen concentration. For the package scheme designed according to model 1-1 and model 1-2, the hole diameter was as small as millimeter and the number of holes was as more as 100, it was not suitable for film perforation. The internal measured gas concentration of the packaging scheme designed according to model 3-2, model 2-1 and model 2-2 was not consistent with the predicted

收稿日期: 2023-02-23

基金项目: 2021 年度福建省中青年教师教育科研项目(科技类)(JAT210374); 食品软塑包装技术福建省高校工程研究中 心 2021 年度开放基金项目(G1—KF2109); 横向课题(HX2022079, HX2022080, HX2022078)

gas concentration. It is proved that the diameter of the microporous pores directly affects the diffusion pattern of gas molecules in the microporous pores and the accuracy of the perforation model. When the micropore diameter is 100 μ m, the mathematical model constructed using Fick's law and the diffusion coefficient D_k can accurately control the O₂ concentration and CO₂ concentration inside the bag. Microporous air-conditioned packaging bags based on this model can effectively extend the shelf life of cherries.

KEY WORDS: perforation models; microporous films; air permeability mechanism of film

果蔬气调包装,主要通过在包装容器(袋)内营 造低 O₂高 CO₂的气调氛围抑制果蔬呼吸速率,从而 延长其货架期^[1]。普通薄膜由于气体渗透率不能改 变,无法匹配果蔬呼吸速率,易导致果蔬因缺氧(无 氧呼吸)而腐败^[2]。而激光微孔技术可以在原膜上开 出不同数量、不同直径的小孔,调节单位时间内薄膜 透气量^[3]。

开孔后的塑料薄膜,气体会同时通过原膜和微孔 进行气体交换。目前,原膜的气体交换模型公认适用 Fick 定律^[4], 而微孔处的气体交换模型大多是经验模 型。如李方等^[5]建立的微孔透气量与微孔数量、微孔 直径、薄膜面积、薄膜厚度等参数之间的经验模型; Mahajan 等^[6]利用 Arrhenius 方程引入温度参数的经验 模型; Mastromatteo 等^[7]利用在同一薄膜上的 16 种不 同微孔参数建立的经验模型。这些经验模型在某一种 特定的薄膜上具有较准确的预测性。但是,当更换薄 膜品种后,就需要重新采样数据(连续不断地改变微 孔数量、微孔直径、薄膜面积、薄膜厚度等参数,并 检测相应的气体透过量),工作量巨大,操作繁琐。 本课题则是利用 Fick 定律, 通过分析气体分子在通 过微孔时所受的阻力,修改气体扩散系数的方法,确 立薄膜微孔处的理论气体交换模型(该模型计算得出 的微孔处的透气量不依赖薄膜种类,与薄膜透气系数 无关),从而推导出果蔬微孔膜的开孔模型,并在一 种果蔬(樱桃)上进行了试验验证。该理论模型仅需 要少量数据即可完成计算,可快速应用于果蔬微孔气 调包装开孔。

1 微孔膜透气机理研究

微孔气调包装膜主要是通过原膜的渗透性和微 孔,实现包装容器内外的气体交换。由于每种果蔬的 呼吸速率不同,仅靠原膜的渗透作用很难精确控制包 装容器内气体浓度,因此需要在薄膜表面开出一定数 量的微孔来调节包装容器内气体浓度。

O₂ 和 CO₂ 会同时通过原膜和微孔扩散。薄膜未 开孔部分,气体分子的交换基于 Fick 定律;而微孔 部分,气体是如何通过微孔的,目前还没有成熟的理 论模型。

1.1 原膜的气体交换机理

对于薄膜未开孔部分, 气体首先会溶解在薄膜

内,当达到饱和后,气体将由高浓度向低浓度进行扩散。在单位时间内,单位面积下气体透过薄膜的总量为 *J*^[8],见式(1)。

$$I_i = \frac{D_{\rm m} \times \varepsilon A \times (P_{i, \text{ out}} - P_i)}{L} \times \frac{1}{RT}$$
(1)

式中: J_i 为气体 *i* 单位时间内透过薄膜的量, mol/h; D_m 为气体扩散系数, m²/h; *A* 为薄膜面积, m²; *L* 为薄膜厚度, m; $P_{i. \text{ out}}$, P_i 别为气体 *i* 在大气 中的分压和在容器内的分压, Pa; *R* 为理想气体常数, 8.314; *T* 为热力学温度, K。

1.2 微孔的气体交换机理

气体通过微孔扩散,一定时间内总的扩散量主要 取决于气体分子受到的阻力。其阻力主要来源于气体 分子之间的碰撞摩擦或气体分子与孔壁的碰撞摩擦。 根据微孔中气体分子所受阻力的不同,建立了3种微 孔气体交换模型。

1)假设气体分子在微孔中流动的阻力主要源于 气体分子间的碰撞摩擦,而气体分子与孔壁的摩擦 阻力忽略不计,此时气体分子在微孔中流动的情况 近似等同于在空气中的扩散,扩散速率只与气体的 浓度梯度有关。因此微孔中的气体分子扩散仍适用 Fick 定律,但此时扩散系数改为气体分子在空气中 的扩散系数。

$$J_{i} = \frac{D_{\rm m} \times \varepsilon A \times ([i]_{\rm out} - [i]_{\rm in})}{L} \times \frac{P_{\rm total}}{RT}$$
(2)

式中: J_i 为气体 i 单位时间透过薄膜的量, mol/h; A 为薄膜面积, m²; L 为薄膜厚度, m; ε 为开孔率, %; D_m 为气体在空气中的扩散系数, m²/s, 常温常压 (25 °C, 0.1 MPa)下 O₂ 在空气中的扩散系数 $D_m=0.201\times10^{-4}$ m²/s, CO₂ 在空气中的扩散系数 $D_m=0.156\times10^{-4}$ m²/s^[9]; $[i]_{out}$ 、 $[i]_{in}$ 分别为气体 i 在大 气中的浓度和气体 i 在容器内的体积分数, %; P_{total} 为大气压强, Pa;

2)假设气体分子在微孔中流动所遇阻力部分 来源于分子间的碰撞摩擦,部分来源于气体分子 同孔壁的摩擦,此时气体分子的运动规律类似于 黏性流动^[10],气体分子在微孔中的扩散符合 Hagen-Pouiseville 定律:

$$J_i = -\varepsilon A \times \frac{C_j d^2}{32\mu} \frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}x}$$
(3)

式中: J_i 为气体 i单位时间内通过微孔的量,

mol/h; C_j 为气体 *i* 的体积浓度, mol/m³, $C_j = \frac{p_i}{RT}$; x 为微孔长度, m; p_i 为气体 *i* 的分压, Pa; μ 为气体 *i* 的内摩擦系数, Pa·h, 常温常压 (25 ℃、0.1 MPa) 下 O₂ 和 CO₂ 的内摩擦系数^[11]分别为 5.67×10⁻⁹ Pa·h 和 4.06×10⁻⁹ Pa·h。

由式(3)求定积分得:

$$\int_{0}^{L} J_{i} dx = \int_{P_{i,out}}^{P_{i}} \left(-\varepsilon A \times \frac{d^{2}}{32RT\mu} \right) p_{i} dp_{i} \Rightarrow$$

$$J_{i} = \frac{\varepsilon A d^{2}}{64RT\mu L} \left(p_{i,out}^{2} - p_{i}^{2} \right)$$
(4)

3) 气体分子在微孔中流动时同孔壁的碰撞概率 要大于气体分子间的碰撞概率,此时气体分子在微孔 中的扩散规律近似于气体分子在原膜中的扩散,因此 其仍然适用于 Fick 定律,但其扩散系数 *D*_k为 Kundsen 系数^[12]。

$$J_{i} = \frac{D_{k} \times \mathcal{E}A \times (C_{i, \text{ out}} - C_{i})}{L}$$
(5)

Kundsen 系数为:

$$D_{\rm k} = \frac{\mathrm{d}v_i}{3} \tag{6}$$

式中: d 为微孔直径, m; v_i 为气体分子平均速 率, m/h, 其中 $v_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}$; M_i 为气体分子 i 的摩尔质

量, kg/mol; C_i 和 C_i , out 分别为包装容器内、外的气体的体积浓度, mol/m³。

根据道尔顿定律[10]:

$$C_{i} = \frac{n_{i}}{v} = \frac{p_{i}}{RT}$$
将式(5)和式(6)代入式(4)得:
(7)

$$J_{i} = \frac{d \times \varepsilon A \times (P_{i,\text{out}} - P_{i})}{3L} \sqrt{\frac{8}{\pi M_{i} \text{RT}}}$$
(8)

1.3 包装容器气体交换理论模型构建

假设薄膜总表面积为 A,开孔率为 ε 。由于开孔 面积相较于原膜面积几乎可以忽略不计,因此未开孔 的原膜面积取 $A \times (1 - \varepsilon) \approx A$ 。则同时从未开孔部分和 微孔处透过的气体总量 J_0 ,可以用下列模型表示:

基于 Fick 定律的微孔膜气体交换模型

$$J_{0} = \frac{P_{\rm m} \times A \times (P_{i,\rm out} - P_{i})}{L} + \frac{D_{\rm m} \times \varepsilon A \times (C_{i,\rm out} - C_{i})}{L} \times \frac{P_{\rm total}}{RT}$$
(9)

基于 Hagen-Pouiseville 定律的微孔膜气体交换 模型:

$$J_0 = \frac{P_{\rm m} \times A \times \left(p_{i,\rm out} - p_i\right)}{L} + \frac{\varepsilon A d^2}{64 RT \mu L} \left(p_{i,\rm out}^2 - p_i^2\right) \quad (10)$$

基于 Kundsen 系数的微孔膜气体交换模型:

$$J_{0} = \frac{P_{m} \times A \times (p_{i,out} - p_{i})}{L} + \frac{d \times \varepsilon A \times (P_{i,out} - P_{i})}{3L} \sqrt{\frac{8}{\pi M_{i} \text{RT}}}$$

$$\exists \Phi: \varepsilon = \frac{n \pi d^{2}}{4 4}; n \text{ branch } the the transformation of transforma$$

2 设计与实验

2.1 原料与仪器

主要原料:农场新鲜采摘樱桃(品种为黑甜,产地为 福建);自制玻璃密封箱,容积为3.3L;自制 PP 流延膜, 厚度为 $30 \mu m$, O_2 渗透系数为 $1.1364 \times 10^{-12} mol m/(m^2 \cdot h \cdot Pa);$ CO₂渗透系数为 $3.358 8 \times 10^{-13} mol \cdot m/(m^2 \cdot h \cdot Pa)_{\circ}$

主要仪器:顶空气体分析仪(HGA-02),济南兰 光机电技术有限公司;薄膜测厚仪(CHY-CB),济南 兰光机电技术有限公司;薄膜渗透系数检测仪 (G2/131),济南兰光机电技术有限公司;激光打孔 机(HY-C100W),广州华越激光设备有限公司; PER30-S激光打孔机,荷兰Perftec公司。

2.2 果蔬呼吸速率测定

采用密闭系统法^[13],每组将 0.15 kg 樱桃装入自 制密封箱(不透气),置于常温常压(25 °C、0.1 MPa) 下储藏,每隔 1 h 用顶空气体分析仪检测密封箱内 O_2 的体积分数与 CO_2 的体积分数,共 3 组。呼吸速 率用式(11)进行计算,结果取平均值。

$$R_{O_2} = \frac{\Delta[O_2] \times V \times P_{\text{total}}}{m \times \Delta t \times RT}$$
(11)

式中: R_{O_2} 为果蔬呼吸速率, mol/(kg·h); *m* 为果 蔬质量, kg; $\Delta[O_2]$ 为一定时间间隔内的氧气体积分数 变化量,%; *V* 为容器体积, m³; Δt 为时间间隔, h。

2.3 微孔膜开孔方案设计

利用果蔬的呼吸作用, 使包装容器内的气体浓度 达到动态平衡^[14], 包装袋内的 O₂的体积分数和 CO₂ 的体积分数维持在预设的气体浓度值附近。

采用三边封形式制作包装袋,包装袋长为 30 cm、宽为 20 cm、总面积为 0.12 m²,薄膜厚度为 30 μ m,被包装樱桃质量为 0.15 kg,樱桃理想储藏气体体积分数预设: $[O_2]$ 为 5%, $[CO_2]$ 为 10%。根据以上参数计算出相应的开孔方案。

樱桃的呼吸速率模型[15]如下:

$$R_{O_{2}} = \frac{V_{m}[O_{2}]}{K_{m} + [O_{2}](1 + \frac{[CO_{2}]}{K_{u}})} \stackrel{\text{T}}{\longrightarrow}$$

$$R_{CO_{2}} = \frac{V_{m}[CO_{2}]}{K_{m} + [CO_{2}](1 + \frac{[O_{2}]}{K_{u}})}$$
(12)

式中: R_{02} 为基于 O_2 的果蔬呼吸速率, mol/(kg·h); R_{02} 为基于 CO_2 的果蔬呼吸速率, mol/(kg·h); V_m 为 果蔬最大呼吸速率, mol/(kg·h); $[O_2]$ 为平衡时氧气的 体积分数,%; $[CO_2]$ 为平衡时二氧化碳的体积分 数,%; K_m 为米氏常数; K_u 为抑制米氏常数。

当包装容器内外达到动态平衡时,果蔬呼吸消耗的 O₂等于通过微孔膜渗透进来的O₂^[16](产生的CO₂等于排 出的CO₂),分别用式(13)、式(14)和式(15)表示。 求解式(13)、式(14)和式(15),即得到6种开孔模型。

$$R \times W = \frac{P_{\rm m} \times A \times |(P_{i, \text{ out}} - P_{i})|}{L} + \frac{D_{\rm m} \times \varepsilon A \times |(C_{i, \text{ out}} - C_{i})|}{L} \times \frac{P_{\text{total}}}{RT}$$
(13)

将式(12)代入式(13),得开孔模型 1-1 见式(14)和开孔模型 1-2 见式(15)。

开孔模型 1-1:

$$nd^{2} = \frac{\frac{V_{\rm m}[O_{2}] \times L \times W}{K_{\rm m} + [O_{2}](1 + \frac{[CO_{2}]}{K_{\rm u}})} - P_{\rm m} \times A \times \left| (P_{i, \text{ out}} - P_{i}) \right|}{D_{\rm m} \times \left| (C_{i, \text{ out}} - C_{i}) \right| \times \pi}$$
(14)

$$4 \times \frac{RT}{P_{\text{total}}}$$
开孔模型 1-2:
$$\frac{V_{\text{m}}[\text{CO}_{2}] \times L \times W}{K_{\text{m}} + [\text{CO}_{2}](1 + \frac{[O_{2}]}{K_{u}})} - P_{\text{m}} \times A \times \left| \left(P_{i, \text{ out}} - P_{i} \right) \right|$$

$$nd^{2} = \frac{D_{\text{m}} \times \left| \left(C_{i, \text{ out}} - C_{i} \right) \right| \times \pi}{D_{\text{m}} \times \left| \left(C_{i, \text{ out}} - C_{i} \right) \right| \times \pi}$$
(15)

$$4 \times \frac{1}{P_{\text{total}}}$$

$$R \times W = \frac{P_{\text{m}} \times A \times \left| \left(p_{i, \text{ out}} - p_{i} \right) \right|}{L} + \frac{\varepsilon A d^{2}}{64 RT \mu L} \left| \left(p_{i, \text{ out}}^{2} - p_{i}^{2} \right) \right|$$
(16)

将式(12)代入式(16),得开孔模型 2-1 见式(17)和开孔模型 2-2 见式(18)。

开孔模型 2-1:

$$nd^{4} = \frac{\frac{V_{\rm m}[O_{2}] \times L \times W}{K_{\rm m} + [O_{2}](1 + \frac{[CO_{2}]}{K_{\rm u}})} - P_{\rm m} \times A \times \left| \left(p_{i, \text{ out}} - p_{i} \right) \right|}{\left| \left(p_{i, \text{ out}}^{2} - p_{i}^{2} \right) \right| \pi}$$
(17)

256*RT*μ

. *RT*

$$nd^{4} = \frac{\frac{V_{\rm m}[\rm CO_{2}] \times L \times W}{K_{\rm m} + [\rm CO_{2}](1 + \frac{[\rm O_{2}]}{K_{\rm u}})} - P_{\rm m} \times A \times \left| \left(p_{i, \, \text{out}} - p_{i} \right) \right|}{\left| \left(p_{i, \, \text{out}}^{2} - p_{i}^{2} \right) \right| \pi}$$
(18)

 $R \times W = \frac{P_{\rm m} \times A \times |(p_{i, \text{ out}} - p_i)|}{L} + \frac{d \times \varepsilon A \times |(P_{i, \text{ out}} - P_i)|}{3L} \sqrt{\frac{8}{\pi M_i \text{RT}}}$ (19)

将式(12)代入式(19),得到开孔模型 3-1 见 式(20)和开孔模型 3-2 见式(21)。

井 北 模型 3-1:

$$\frac{V_{\rm m}[O_2] \times L \times W}{K_{\rm m} + [O_2](1 + \frac{[CO_2]}{K_{\rm u}})} - P_{\rm m} \times A \times (p_{i,\rm out} - p_i)$$

$$nd^3 = \frac{V_{\rm m}[O_2](1 + \frac{[CO_2]}{K_{\rm u}})}{([O_2]_{\rm out} - [O_2]_{\rm in}) \times P_{\rm in}^{\rm total} \sqrt{\frac{8\pi RT}{M_{O_2}}}} \times (20)$$

12RT

开孔模型 3-2:

$$\frac{V_{\rm m}[\rm CO_2] \times L \times W}{K_{\rm m} + [\rm CO_2](1 + \frac{[\rm O_2]}{K_{\rm u}})} - P_{\rm m} \times A \times \left(p_{i,\rm out} - p_i\right) \\
\frac{1}{\left|\left([\rm CO_2]_{\rm out} - [\rm CO_2]_{\rm in}\right)\right| \times P_{\rm in}^{\rm total} \sqrt{\frac{8\pi RT}{M_{\rm CO_2}}}} \times (21)$$

12RT

2.4 果蔬微孔包装袋气体浓度检测

设计 3 组平行实验,每组根据模型开孔方案使 用激光打孔机在薄膜上打孔,将包装袋置于 25 ℃、 0.1 MPa 的环境中储藏,每隔 24 h 用顶空气体分析 仪检测袋内气体浓度。3 组平行实验实测气体浓度 如相差不超过 1%,则取平均值作为实验结果,否则 重新检测。

3 结果与分析

3.1 樱桃呼吸速率模型

将常温常压下每间隔 1 h 内测得的 O₂浓度变化 量与 CO₂浓度变化量,代入式(11)计算出相应的呼 吸速率^[17-18],通过线性回归分析拟合出樱桃的呼吸速 率模型,见式(22)和式(23)。

$$R_{O_2} = \frac{0.0082 \times [O_2]}{0.0958 + [O_2](1 + \frac{[CO_2]}{0.0086})} \quad \texttt{f} \not\equiv R^2 = 0.857 \quad (22)$$

3.2 开孔方案计算

将樱桃呼吸速率方程相关参数、预设气体浓度和 包装面积等数据代入式(13),计算得到开孔模型 1-1 和开孔模型 1-2,分别见式(24)和式(25)。

 $256RT\mu$

井井 エル 1 1

$$Re^{\frac{1}{2} I-1}:$$

$$nd^{2} = \frac{\frac{V_{m}[O_{2}] \times L \times W}{K_{m} + [O_{2}](1 + \frac{[CO_{2}]}{K_{u}})} - P_{m} \times A \times |(P_{i, \text{ out}} - P_{i})|}{D_{m} \times |(C_{i, \text{ out}} - C_{i})| \times \pi} \times (24)$$

$$4 \times \frac{RT}{P_{\text{total}}} = 0.631 \, 4 \times 10^{-4}$$

$$\frac{\&}{\&} \underline{RT} = \frac{V_{\text{total}} \left[CO_{2} \right] \times L \times W}{K_{\text{m}} + [CO_{2}](1 + \frac{[O_{2}]}{K_{u}})} - P_{\text{m}} \times A \times \left| (P_{i, \text{ out}} - P_{i}) \right|$$

$$nd^{2} = \frac{V_{\text{m}} [CO_{2}](1 + \frac{[O_{2}]}{K_{u}})}{D_{\text{m}} \times \left| (C_{i, \text{ out}} - C_{i}) \right| \times \pi} \times (25)$$

 $4 \times \frac{RT}{P_{\text{total}}} = 8.0713 \times 10^{-4}$

根据结算结果,得出第1种模型开孔方案如表1 所示。

表 1 模型 1 开孔方案 Tab.1 Perforation scheme for model 1

开孔方案	<i>n</i> (孔数)	d/µm
模型 1-1	100	800
模型 1-2	100	2 841

将果蔬相关参数代入模型式(14),得到开孔模型 2-1 和开孔模型 2-2,分别见式(26)和式(27)。 模型 2-1:

$$nd^{4} = \frac{\frac{V_{\rm m}[O_{2}] \times L \times W}{K_{\rm m} + [O_{2}](1 + \frac{[CO_{2}]}{K_{\rm u}})} - P_{\rm m} \times A \times \left| \left(p_{i, \text{ out}} - p_{i} \right) \right|}{\left| \left(p_{i, \text{ out}}^{2} - p_{i}^{2} \right) \right| \pi}$$
(26)

 $256RT\mu = 4.445 4 \times 10^{-20}$

模型 2-2:

$$nd^{4} = \frac{\frac{V_{\rm m}[\rm CO_{2}] \times L \times W}{K_{\rm m} + [\rm CO_{2}](1 + \frac{[\rm O_{2}]}{K_{u}})} - P_{\rm m} \times A \times \left| \left(p_{i, \text{ out}} - p_{i} \right) \right|}{\left| \left(p_{i, \text{ out}}^{2} - p_{i}^{2} \right) \right| \pi} \times (27)$$

 $256RT\mu = 4.7986 \times 10^{-18}$

根据结算结果,得出第2种模型开孔方案如表2 所示。

表 2 模型 2 开孔方案 Tab.2 Perforation scheme for model 2

10012 1 01101 000		
开孔方案	孔数 n	d/µm
模型 2-1	1	15
模型 2-2	1	50

将果蔬相关参数代入模型式(15),得到开孔模型 3-1 和开孔模型 3-2,分别见式(28)和式(29)。 模型 3-1:

$$nd^{3} = \frac{\frac{V_{\rm m}[O_{2}] \times L \times W}{K_{\rm m} + [O_{2}](1 + \frac{[CO_{2}]}{K_{\rm u}})} - P_{\rm m} \times A \times \left(p_{i, \text{ out}} - p_{i}\right)}{\left([O_{2}]_{\rm out} - [O_{2}]_{\rm in}\right) \times P_{\rm in}^{\rm total} \sqrt{\frac{8\pi RT}{M_{O_{2}}}}}$$
(28)

$$12RT = 85\ 219.440 \times 10^{-16}$$

模型 3-2:

$$nd^{3} = \frac{\frac{V_{\rm m}[\rm CO_{2}] \times L \times W}{K_{\rm m} + [\rm CO_{2}](1 + \frac{[\rm O_{2}]}{K_{\rm u}})} - P_{\rm m} \times A \times \left(p_{i, \text{ out}} - p_{i}\right)}{\left|\left([\rm CO_{2}]_{\rm out} - [\rm CO_{2}]_{\rm in}\right)\right| \times P_{\rm in}^{\rm total} \sqrt{\frac{8\pi RT}{M_{\rm CO_{2}}}}}$$
(29)

 $12RT = 83\ 229.256\ 6 \times 10^{-15}$

根据结算结果,得出第3种模型开孔方案,如表3所示。

表 3 模型 3 开孔方案 Tab.3 Perforation scheme for model 3

开孔方案	孔数 n	d/µm
模型 3-1	8	100
模型 3-2	10	200

据以上开孔模型计算结果,模型 1-1 和模型 1-2 计算得到的开孔数量较多且孔径过大(达到毫米级)。 说明气体分子在微孔中流动时,只有在孔径足够大 的情况下,才能判定其阻力主要源于气体分子间的 碰撞摩擦,而忽略气体分子与孔壁的摩擦。但是孔 径过大且孔的数量太多,会严重影响果蔬包装袋的 外观和机械强度,因此认为模型 1-1 和模型 1-2 不适 合用于果蔬微孔包装膜开孔。模型 2-1、模型 2-2、 模型 3-1、模型 3-2 的开孔方案与无包装和密闭不开 孔包装方案在常温常压条件下进行对照实验,具体方 案如表 4 所示。

> 表 4 开孔方案 Tab.4 Perforation scheme

包装方案	数量 <i>n</i>	d/µm
1	无包装	
2	不开孔	
3	8	100
4	10	200
5	1	15
6	1	50

3.3 各包装容器内实测气体浓度及开孔模型验证

各包装方案的气体体积分数的变化变化见图 1 和图 2。



Fig.2 Variation of CO₂ concentration in the packaging bag

各组包装方案中出现第 1 粒樱桃腐烂的时间见

表 5。

结果显示,模型 3-1 计算得出的方案(8孔 100 μm) 使包装袋内的气体浓度在第7天开始进入动态平衡, 且 O₂的体积分数与 CO₂的体积分数分别维持在 5%和 10%左右,与预测气体浓度([O₂]为 5%,[CO₂]为 10%) 接近(实验进行至第11天该方案出现1粒坏果,且 该方案最晚出现坏果,则将第11天定为实验结束时 间)。模型 3-2 计算得出的方案 (10 孔 200 µm) 的包 装袋内的气体浓度则在第4天开始进入动态平衡,且 O2的体积分数与 CO2的体积分数分别维持在 15%和 5%左右,该方案实测气体浓度与预测气体浓度不符。 这可能是由于200 µm的孔径对O2分子和CO2分子来 说太大,气体分子在微孔中流动时与孔壁的碰撞概率 小于气体分子之间的碰撞概率,故不能将气体分子 在微孔中的扩散近似看成在原膜中的扩散,即不能 采用 Kundsen 系数替代 Fick 定律中薄膜气体渗透散 系数 D_k的方法建模。因此判定模型 3-2 不适用于果 蔬微孔包装膜开孔。当微孔直径为 100 µm 时, 孔径 足够小, O,分子和 CO,分子在微孔中流动的阻力主 要来源于气体分子同孔壁的碰撞, 方可用 Kundsen 系数替代 Fick 定律中薄膜气体渗透系数 D_m的方法 建立开孔模型。以此判定模型 3-1 可以用于果蔬微 孔包装膜开孔。

基于模型 2-1 计算得出的开孔方案(1 孔 15 μm) 和基于模型 2-2 计算得出的开孔方案(1 孔 50 μm),均 使包装袋的 O₂的体积分数维持在 3%, CO₂的体积分数 维持在 11%。其实测 O₂体积分数与预设 O₂体积分数不 符,而实测 CO₂体积分数与预设 CO₂体积分数接近。 这可能是因为当微孔直径太小时,由于 O₂分子的体积 比 CO₂分子的体积要小,O₂分子在通过微孔时其阻力 主要源于 O₂分子同孔壁的碰撞摩擦,而 CO₂分子在通 过微孔时其阻力部分源于气体分子间的碰撞摩擦,部分 源于 CO₂分子同孔壁的摩擦。即当微孔直径足够小时 (50 μm),只有 CO₂分子在微孔中的扩散情况符合黏 性流动规律,适用 Hagen-Pouiseville 定律。以此判定模 型 2-1 与模型 2-2 不适合用于果蔬微孔包装膜开孔。

Tab.5 Decay of cherries											
包装方案 (18 粒×3 组)					每	天腐烂的	句数量				
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d	11 d
无包装	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0
无开孔	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0
8 孔 100 µm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1×3
8 孔 200 µm	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	1
1 孔 15 µm	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0
1 孔 50 µm	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0

表 5 樱桃腐烂情况

4 结语

模型 1-1 与模型 1-2 计算得出的微孔孔径过大, 开孔数量太多,影响包装袋外观和机械强度,不适合 用于果蔬微孔包装膜开孔。模型 2-1 的开孔方案,包 装袋内实测O2浓度和CO2浓度与预设气体浓度不符, 模型 2-2 设计的开孔方案,包装袋内实测 O2浓度与 预设 O₂浓度不符,只有实测 CO₂浓度与预设 CO₂浓 度接近,因此判定模型 2-1 与模型 2-2 不适合用于果 蔬微孔包装膜开孔。模型 3-2 的开孔方案,包装袋内 实测 O2浓度和 CO2浓度与预设气体浓度不符,同样 不适合用于果蔬微孔包装膜开孔。模型 3-1 的开孔方 案,包装袋内实测 O2浓度和 CO2浓度与预设气体浓 度最为接近,说明当微孔直径为100 μm 时,可以将 O2 分子和 CO2 分子在微孔中的扩散状况近似看作气 体分子在原膜中的扩散状况。故仅需将气体分子在原 膜中的扩散系数 D 换成 Kundsen 系数即可,即模型 3-1 可用于果蔬微孔包装膜开孔。

参考文献:

- OLIVEIRA M, ABADIAS M, USALL J, et al. Application of Modified Atmosphere Packaging as a Safety Approach to Fresh-Cut Fruits and Vegetables a Review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 46(1): 13-26.
- [2] 张岩,卢芳芳,张海燕,等.果蔬自发气调包装中呼吸速率研究进展[J].食品安全质量检测学报,2021,12(18):7105-7111.
 ZHANG Yan, LU Fang-fang, ZHANG Hai-yan, et al. Research Progress on Respiratory Rate in Spontaneous Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegeta-
- 12(18): 7105-7111.
 [3] BOONTHANAKORN J, DAUD W, AONTEE A, et al. Quality Preservation of Fresh-Cut Durian Cv. 'Monthong' Using Micro-Perforated PET/PE Films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 23: 100452.

bles[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021,

- [4] 胡红艳. 微孔膜果蔬气调包装机理及其应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007: 4-5.
 HU Hong-yan. Study on Mechanism and Application of Modified Atmosphere Packaging for Fruits and Vegetables with Microporous Membrane[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007: 4-5.
- [5] 李方, 卢立新. 微孔膜气调包装内外气体交换数学模型的建立[J]. 食品科学, 2010(4): 257-259.
 LI Fang, LU Li-xin. Modeling of Gas Exchange in Modified Atmosphere Packaging with Perforated Film[J]. Food Science, 2010, 2(4): 257-258.
- [6] MAHAJAN P V, OLIVEIRA F A R, MONTANEZ J C, et al. Development of User-Friendly Software for Design of Modified Atmosphere Packaging for Fresh and Fresh-Cut Produce[J]. Innovative Food Science & Emer-

gingTechnologies, 2007, 8(1): 84-92.

- [7] MASTROMATTEO M, CONTE A, PREVITALI M A, et al. Simplified Approach Based on Polynomial Equations to Predict the Permeability of Micro-Perforated Polymeric Films[J]. Packaging Technology and Science, 2016, 29(11): 549-558.
- [8] LWIN H P, LEE J, LEE J. Perforated Modified Atmosphere Packaging Differentially Affects the Fruit Quality Attributes and Targeted Major Metabolites in Bell Pepper Cultivars Stored at Ambient Temperature[J]. Scientia Horticulturae, 2022, 301: 111131.
- [9] 陈涛,张国亮. 化工传递过程基础[M]. 3 版. 北京: 化 学工业出版社, 2009.
 CHEN Tao, ZHANG Guo-liang. Fundamentals of Chemical Transfer Process[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [10] 柯斯乐. 扩散流体系统中的传质[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 111-116.
 CUSSLER E L. Mass Transfer in Fluid Systems[M].
 Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 111-116.
- [11] 王爱荣, 王跃, 唱桂凤. Maxwell-Stefan 方程在多孔结构内传质方面的应用[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2004, 18(3): 100-105.
 WANG Ai-rong, WANG Yue, CHANG Gui-feng. Maxwell-Stefan Equation to Mass Transfer in Porous Structure[J]. Journal of Shandong University of Technology (Science and Technology), 2004, 18(3): 100-105.
- [12] 傅献彩,侯文华.物理化学-下册[M].6版.北京:高等教育出版社,2022:22-24.
 FU Xian-cai, HOU Wen-hua. Physical Chemistry-Volume II[M]. 6th ed. Beijing: Higher Education Press, 2022: 22-24.
- [13] 侯玉茹,王宝刚,李文生,等. 草莓呼吸特性与发酵 阈值研究[J]. 保鲜与加工, 2019, 19(1): 25-31.
 HOU Yu-ru, WANG Bao-gang, LI Wen-sheng, et al. Study on Respiratory Characteristics and Fermentation Threshold of Strawberry[J]. Storage and Process, 2019, 19(1): 25-31.
- [14] LEE D S, HAGGAR P E, LEE J. Transient State In-Pack Respiration Rates of Mushroom under Modified Atmosphere Packaging Based on Enzyme Kinetics[J]. Journal of Food Science, 1991, 56(6): 1580-1585.
- [15] HO P L, TRAN D T, HERTOG M L A T M, et al. Modelling Respiration Rate of Dragon Fruit as a Function of Gas Composition and Temperature[J]. Scientia Horticulturae, 2020, 263: 109138.
- [16] WINOTAPUN C, ISSARASEREE Y, SIRIRUTBUNKAJAL P, et al. CO₂ Laser Perforated Biodegradable Films for Modified Atmosphere Packaging of Baby Corn[J]. Journal of Food Engineering, 2023, 341: 111356.
- [17] RAI D R, PAUL S. Transient State In-Pack Respiration Rates of Mushroom under Modified Atmosphere Packaging Based on Enzyme Kinetics[J]. Biosystems Engineering, 2007, 98(3): 319-326.
- [18] KANDASAMY P. Respiration Rate of Fruits and Vegetables for Modified Atmosphere Packaging: a Mathematical Approach[J].Journal of Postharvest Technology, 2022, 10(1): 88-102.