

# 更接近于气调包装条件下薄膜透气系数的测算方法

张长峰<sup>1</sup>, 徐步前<sup>2</sup>, 吴光旭<sup>1</sup>

(1. 长江大学生命科学学院, 荆州 434025; 2. 华南农业大学园艺学院, 广州 510642)

**摘要:** 提出了更接近于气调包装条件下薄膜透气系数测算的新方法。新的测算方法是先假设一系列薄膜透气系数值, 并逐一代入气调包装数学模型中, 计算出相应时刻的气体浓度值, 并将该计算值与包装中气体浓度实测值比较, 当两者差的平方和最小值时, 对应的薄膜透气系数假设值即为测算值。结果表明新方法测定的透气系数能客观地反映气调包装条件下薄膜的透气系数。

**关键词:** 自发气调包装; 透气系数; 测算

**中图分类号:** S379; TS206.6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2006)01-0015-04

张长峰, 徐步前, 吴光旭. 更接近于气调包装条件下薄膜透气系数的测算方法[J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 15- 18.

Zhang Changfeng, Xu Buqian, Wu Guangxu. Method for computation of film permeability coefficient under the condition closer to modified atmosphere packaging(MAP)[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(1): 15- 18. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

自发气调包装(以下简称 MAP), 由于具有较好的抑制果实生理代谢, 延缓衰老, 保持品质, 延长贮藏期等优点, 被国内外广泛用于新鲜果蔬的贮藏保鲜上<sup>[1,2]</sup>。近几十年来国外利用计算机技术开发了一些 MAP 设计数学模型, 试图为果蔬 MAP 的最佳设计提供一条更具指导意义的新途径<sup>[1]</sup>。尽管到目前为止尚没有任何一个模型可以包揽所有的影响因素, 成为理想的 MAP 设计数学模型, 使这些模型在使用时存在一定的局限性, 但非常明确的是, 进行 MAP 设计, 必须首先掌握所用薄膜的透气性和果蔬的呼吸特性。

薄膜的透气系数是进行 MAP 设计的一个重要参数。Kader 把 MAP 技术领域中薄膜的透气系数的准确测定列为最重要的一个方面<sup>[3]</sup>。

目前市售的包装用薄膜, 一般没有提供有关透气系数资料, 即使有, 也只限于单一温度、低相对湿度、薄膜两侧气体因存在较高压力差而具有明显的流动等条件下测得的数据。这些数据的获得条件与实际 MAP 条件相差甚远(实际 MAP 条件可能是多温度、多湿度、包装内外总压力相等且不存在明显气流)<sup>[4]</sup>, 用这些数据来指导实际 MAP 设计必然会引起偏差。因此, 开发一种能更接近于 MAP 实际条件下测算薄膜透气系数的新方法, 对于正确指导 MAP 设计, 从而使这一技术在果蔬保鲜中得到有效应用和推广, 具有重要的现实意义。

本试验以低密度聚乙烯薄膜(LDPE)为材料, 根据气体透过薄膜的机理, 建立了 MAP 系统中气体透过数学模型, 利用最小二乘法并自编程序, 提出了更接近 MAP 实际条件下测算薄膜透气系数的新方法(以下简

称新法)。

## 1 薄膜透气系数测算模型

在密封的薄膜小袋中, 注入一定体积的初始气体(单一 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 或其混合气体)。以 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 3 种气体为研究对象, 某一时间间隔后, 包装中气体体积和浓度的变化由包装内外气体分压差(浓度差)所导致的气体移动来决定。根据整个测定过程的特点, 可以认为包装袋内气体状态的变化过程是一个等温定压过程, 由此建立 MAP 系统中薄膜透气系数测算模型。

在一定的时间间隔内, 薄膜袋中气体总体积的瞬时变化量可以表示为

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A}{L} \sum_{i=1}^3 K_i(Z_i P_o - X_i P) \quad = 1, 2, 3 \quad (1)$$

以袋中气体 *i* 为研究对象, 探讨其浓度随时间变化的趋势, 根据式(1)有

$$V_{(i,t+\Delta t)} = V_{(i,t)} + \frac{A\Delta t}{L} K_i(Z_i P_o - X_i P)$$

由于  $V_{(i,t)} = X_{(i,t)} V_t$ ,  $V_{(i,t+\Delta t)} = X_{(i,t+\Delta t)} V_{(t+\Delta t)}$

$$\text{有 } X_{(i,t+\Delta t)} V_{(t+\Delta t)} = X_{(i,t)} V_t + \frac{A\Delta t}{L} K_i(Z_i P_o - X_i P)$$

$$\text{由于 } V_{(t+\Delta t)} = V_t + \frac{A\Delta t}{L} \sum_{i=1}^3 K_i(Z_i P_o - X_i P)$$

有  $X_{(t+\Delta t)} =$

$$\frac{X_{(i,t)} [V_{(t+\Delta t)} - \frac{A\Delta t}{L} \sum_{i=1}^3 K_i(Z_i P_o - X_i P)] + \frac{A\Delta t}{L} K_i(Z_i P_o - X_i P)}{V_{(t+\Delta t)}}$$

$$\text{即 } X_{(i,t+\Delta t)} = X_{(i,t)} - \frac{A\Delta t}{L V_{(t+\Delta t)}} [K_i(Z_i P_o - X_i P) -$$

$$X_i \sum_{i=1}^3 K_i(Z_i P_o - X_i P)]$$

$$\text{亦即 } \Delta X_i = \frac{A\Delta t}{L V_{(t+\Delta t)}} [K_i(Z_i P_o - X_i P) - X_i \sum_{i=1}^3 K_i(Z_i P_o - X_i P)]$$

收稿日期: 2004-01-14 修订日期: 2004-12-05

作者简介: 张长峰(1976-), 男, 土家族, 农学硕士, 讲师, 研究方向为农产品贮藏与加工。荆州市荆税路 88 号 长江大学生命科学学院, 434025. Email: zcf202@yahoo.com.cn

当  $\Delta t \rightarrow 0$  时, 则有

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{A\Delta t}{LV_t} [K_i(Z_iP_o - X_iP) - X_i \sum_{i=1}^3 K_i(Z_iP_o - X_iP)] \quad (2)$$

(2) 式即包装袋内各组分气体  $i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) 在任意时刻浓度的变化情况。

由于模型中时间  $t$  是连续的, 为便于计算机运算, 将其离散化求其数值解。模型离散化后的差分方程为

$$V_{i+\Delta t} = V_t + \frac{A\Delta t}{L} \sum_{i=1}^3 K_i(Z_iP_o - X_{(i,t)}P)$$

$$X_{(i,t+\Delta t)} = X_{(i,t)} + \frac{A\Delta t}{LV_t} [K_i(Z_iP_o - X_{(i,t)}P) - X_{(i,t)} \sum_{i=1}^3 K_i(Z_iP_o - X_{(i,t)}P)]$$

取时间步长  $\Delta t = 1$  h

$$V_{i+1} = V_t + \frac{A\Delta t}{LV} \sum_{i=1}^3 K_i(Z_iP_o - X_{(i,t)}P)$$

$$X_{(i,t+1)} = X_{(i,t)} + \frac{A\Delta t}{LV_t} [K_i(Z_iP_o - X_{(i,t)}P) - X_{(i,t)} \sum_{i=1}^3 K_i(Z_iP_o - X_{(i,t)}P)]$$

式中  $A$ ——薄膜表面积,  $m^2$ ;  $L$ ——薄膜厚度,  $m$ ;  $V$ ——薄膜袋内气体体积,  $m^3$ ;  $t$ ——取样时间,  $h$ ;  $K$ ——薄膜透气系数,  $m^3 \cdot m / (m^2 \cdot s \cdot Pa)$ ;  $X, Z$ ——薄膜袋内外气体浓度, 无量纲;  $P, P_o$ ——薄膜袋内外气压,  $Pa$ , 设  $P = p = 1.01 \times 10^5 Pa$ ; 1、2、3——分别表示  $O_2, CO_2, N_2$ , 同时存在  $\sum_{i=1}^3 X_i = 1$ 。

将 4 个初始测定值  $X_{(1,0)}, X_{(2,0)}, X_{(3,0)}$  及  $V_0$  作为上述差分方程的初始值, 在给定时间步长  $\Delta t$  下, 如果假定一组  $K_i$  值为已知 ( $K_i$  暂定值), 利用计算机迭代可得到相应的逐时  $X_i$  值。然后将计算值与包装袋内对应时刻的气体浓度实际测定值比较, 求出两者之差的平方。如此不断改换不同的  $K_i$  暂定值, 连续代入数学模型中进行计算, 使差的平方逐步变小。当差的平方达到最小值时, 对应的  $K_i$  暂定值就作为薄膜的透气系数值, 即用最小二乘法测算出 MAP 条件下薄膜的透气系数。全部计算采用自编程序, 计算流程图见图 1。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料

薄膜材料为市售低密度聚乙烯(LDPE), 实测厚度为  $(0.0210 \pm 0.0005)$  mm, 购回后制成  $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$  (表面积  $450 \text{ cm}^2$ ) 的薄膜小袋备用。薄膜袋用台式封口机电热密封。

### 2.2 方法

将  $500 \text{ mL } O_2, 500 \text{ mL } CO_2$  和  $250 \text{ mL } O_2 + 250 \text{ mL } CO_2$  3 种不同初始气体分别注入预先密封的薄膜小袋中, 放在设置温度为  $5, 10, 15, 20, 25 \text{ } ^\circ\text{C}$  日本 MTI-201 型多温度恒温箱 (温控精度:  $\pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) 中, 每隔一定时间抽取袋中气样  $1 \text{ mL}$  (抽气口位置用双层胶布封

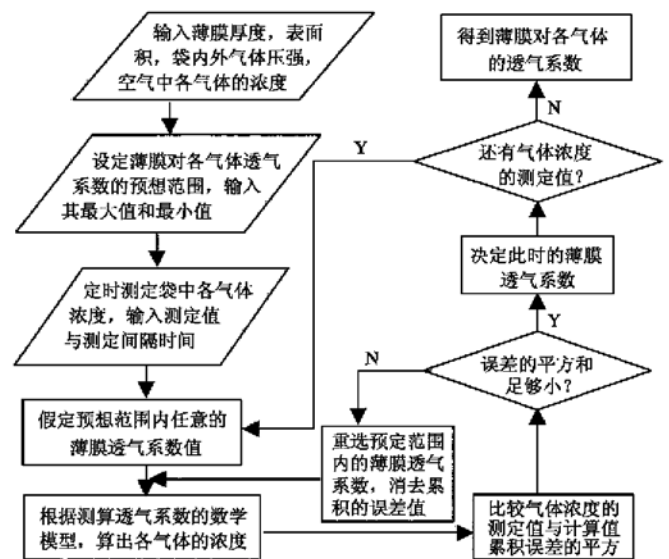


图 1 薄膜透气系数计算流程图

Fig. 1 Flowchart of computation of film permeability coefficient

住), 用日本岛津 GC17A 型气相色谱仪 (色谱柱: Molecular sieve 5A 和 PorapakQ 并列柱, 可同时测定气体中  $O_2, CO_2$  和  $N_2$  的浓度; 载气: 氦气; 柱温:  $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; 热导池检测器温度:  $120 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; 进样口温度:  $120 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; 载气流速:  $30 \text{ mL/min}$ ; 电流:  $40 \text{ mA}$ )。测定各组分气体浓度变化。设 3 次重复试验。

## 3 结果与分析

### 3.1 袋内各组分气体浓度的变化

薄膜袋中气体体积和浓度的变化主要取决于薄膜的透气作用。袋中各组分气体透过薄膜的推动力是气体分压差 (浓度差)。即使薄膜两侧气体总压相等, 只要各组分气体存在浓度差, 仍然出现该组分气体从高浓度侧向低浓度侧渗透。由于薄膜对各组分气体的透气系数的差别, 以及薄膜袋内外气体浓度差的不同, 因而使得各组分气体浓度随时间的变化趋势也不相同<sup>[3, 5]</sup>。

以  $20 \text{ } ^\circ\text{C}$  为例, 在密封的薄膜小袋中分别注入  $500 \text{ mL } O_2, 500 \text{ mL } CO_2$  和  $250 \text{ mL } O_2 + 250 \text{ mL } CO_2$ , 随着时间的延长, 袋内各组分气体浓度的实际变化和计算机模拟变化趋势如图 2a~2c 所示。由图 2a 可知,  $O_2$  浓度随着时间的延长呈下降趋势, 约  $44 \text{ h}$  后趋于稳定, 平衡浓度约为  $21.3\%$ ;  $N_2$  浓度在整个测定期间一直呈上升趋势, 约  $44 \text{ h}$  后达到平衡, 平衡浓度为  $78.0\%$ ;  $CO_2$  浓度一直在  $0.03\%$  附近波动。由图 2b 可知,  $O_2$  浓度在前  $6 \text{ h}$  内逐渐上升到最大值  $48.0\%$ , 随后浓度下降, 最后稳定在  $21.0\%$  左右;  $N_2$  浓度在整个测定期间一直呈上升趋势, 平衡浓度为  $78.0\%$ ; 而  $CO_2$  浓度在前  $5 \text{ h}$  内急剧下降, 随后趋于平衡, 浓度在  $0.03\%$  左右波动。由图 2c 可知, 袋中各组分气体浓度变化趋势与图 2b 中所反映的各组分气体浓度变化趋势基本一致, 但图 2c 中所反映的各组分气体浓度的变化趋势较缓和。另外, 从各

图中可以看出, 薄膜袋中气体浓度的计算值与实际测定值随时间变化趋势相当吻合。

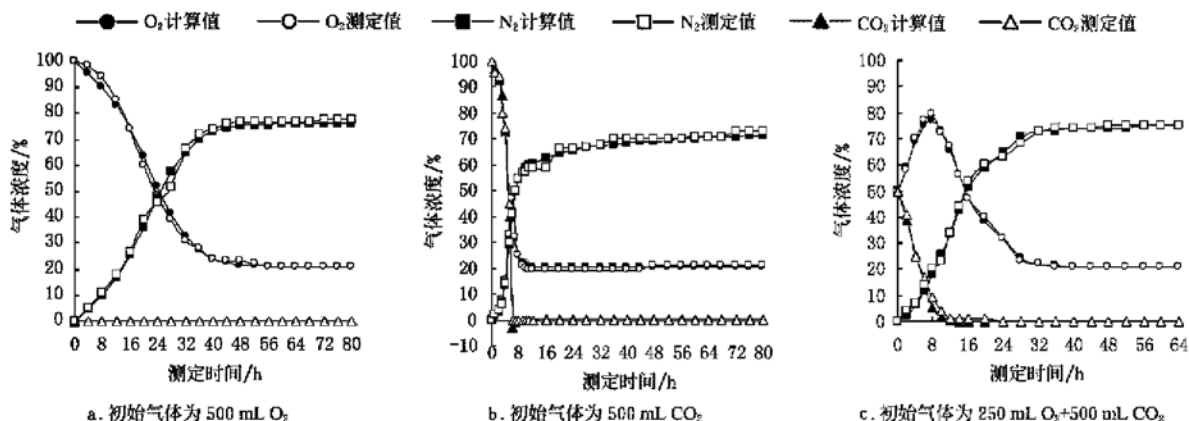


图 2 20℃下薄膜袋中气体浓度的测定值和计算值的比较

Fig. 2 Comparison of measured gaseous concentration values with the computed ones in film package at 20℃

### 3.2 薄膜透气系数与温度的关系

试验数据处理结果表明, 在特定的温度条件下, 对同种薄膜注入不同初始气体所得到的薄膜的透气系数相同, 表明注入的初始气体的成分不影响该种薄膜的透气系数。在设定的 5、10、15、20、25℃ 5 个温度条件下测定的 O<sub>2</sub> 透气系数(简称  $K_o$ ) 分别为:  $2.03 \times 10^{-17}$ 、 $2.36 \times 10^{-17}$ 、 $2.95 \times 10^{-17}$ 、 $3.61 \times 10^{-17}$  和  $4.32 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 对应的 CO<sub>2</sub> 透气系数(简称  $K_c$ ) 分别为:  $6.95 \times 10^{-17}$ 、 $8.02 \times 10^{-17}$ 、 $10.12 \times 10^{-17}$ 、 $13.96 \times 10^{-17}$  和  $19.50 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , N<sub>2</sub> 在实际果蔬贮藏中为辅助气体, 在此不探讨。将  $K_o$  和  $K_c$  分别取自然对数, 将以  $K$  为单位的绝对温度取倒数作阿伦纽斯图(Arrhenius Plot), 发现  $K_o$  和  $K_c$  的自然对数( $\ln(K_i)$ ) 与绝对温度的倒数(1/T) 之间具有很强的线性关系( $r > 0.98$ ), 其对应关系可以用阿伦纽斯方程(Arrhenius' equation) 来反映(如图 3), 利用方程可求得任意温度下 LDPE 的  $K_o$  和  $K_c$  值。

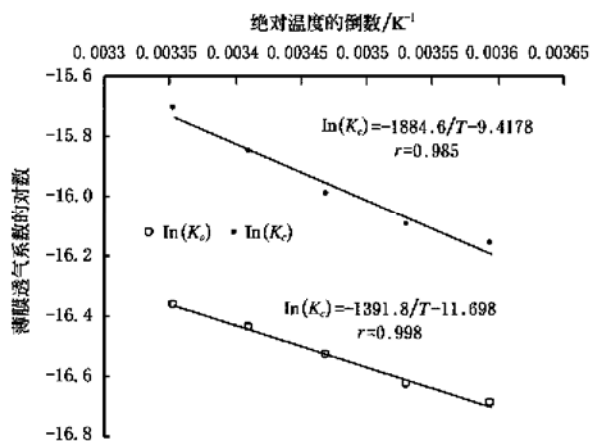


图 3 温度与 LDPE 薄膜透气系数的阿伦纽斯图  
Fig. 3 Arrhenius plot of the relationship between temperature and film permeability coefficient

### 3.3 新方法与其他方法的比较

在一定的温度条件下, 不同方法对同类 LDPE 薄膜透气系数的测定结果如表 1。

表 1 不同方法对同类 LDPE 薄膜透气系数的测定结果对比\*

Table 1 Comparison of LDPE film permeability coefficient values measured by different methods

$10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$

测定温度/℃	O <sub>2</sub> 透气系数	CO <sub>2</sub> 透气系数	透气比**	参考文献
15	2.95	10.12	3.4	本试验
15	3.45	10.04	2.9	Chen 等 <sup>[5]</sup>
20	3.61	13.96	3.9	本试验
20	2.26	9.75	4.3	李路平 <sup>[6]</sup>
20	3.60	10.43	2.9	施考遇 <sup>[7]</sup>
20	2.36	9.45	4.0	黄黎明 <sup>[8]</sup>
30	5.14	23.20	4.5	本试验
30	4.63	20.25	4.4	叶保平 <sup>[9]</sup>

注: \* 表中数据为文献数据经过单位换算后的数值; \*\* 透气比为 CO<sub>2</sub> 透气系数与 O<sub>2</sub> 透气系数的比值, 无量纲。

由表 1 可知, 在特定测试温度条件下, 本试验测定的 LDPE 薄膜的 O<sub>2</sub> 透气系数和 CO<sub>2</sub> 透气系数的测定值普遍高于其它方法的测定值。上述结果的差异, 可以从各自不同的测定原理来解释。其他测算薄膜透气系数的数学模型都建立在气体总体积不发生变化的基础之上的, 由此设计的测定装置通常是整个气体交换过程在一个相对固定的空间内(以固定容器作为气体扩散腔, 用试样膜隔离成两个空间)或某个相对固定的空间与大气环境之间(用试样膜将固定容器与外界环境隔离), 从而测定出薄膜的透气系数。另外, 用这些测定方法来测算薄膜透气系数时, 必须等到气体扩散达到稳定后测定的数据资料才有实际意义, 在未稳定之前所测定的数据资料, 用来进行计算必然会引起偏差, 而且气体扩散达到稳定这一状态很难进行量化, 而新法是在气体总体积不断变化的基础之上的, 这一状态基本上与实际 MAP 条件吻合。另外, 与其它方法不同的是, 新法直接

从袋中抽取气体,不受气体扩散达到稳定后才能测定这一条件的限制,而且计算手段先进、便捷,所得到的薄膜透气系数值更能客观反映实际 MAP 条件下的真实值。

#### 4 结 论

1) 建立了薄膜透气系数的测算模型,并测算出了 LDPE 薄膜的透气系数。根据该模型,利用计算机迭代模拟出气体浓度变化趋势与实际测定气体浓度变化趋势相当吻合,可以认为新法测定的结果能客观地反映 MAP 条件下薄膜的透气系数。

2) 初始气体的组成不影响薄膜的透气系数。因此新法在初始气体的组成为单一气体的条件下测定的薄膜透气系数能够反映实际 MAP 条件下( $O_2$ 、 $CO_2$  和  $N_2$  等气体同时存在)薄膜的透气系数。

#### [参 考 文 献]

- [1] 张长峰. 气调包装条件下果蔬呼吸强度模型的研究进展[J]. 农业工程学报, 2004, 20(3): 281- 285.
- [2] 陈发河, 吴光斌, 李趁粉. 薄膜气调包装对枇杷果实冷藏期间呼吸和品质性状的影响[J]. 农业工程学报, 2003, 19(5): 147- 151.
- [3] Kader A A, Zagory D, Kerbel E L. Modified atmosphere packing of fruits and vegetables [J]. Food Sci Nutr, 1995, 28, 1- 30.
- [4] 韩雪山. 包装材料透气性能测试方法的研究与探讨[J]. 中国包装, 2000, 20(4): 58- 60.
- [5] Chen X Y, Maarten L A T M, Hertog N, et al. The effect of temperature on gas relations in MA packages for capsicums (*Capsicu mann uumL.*, cv. Tasty): an integrated approach[J]. Postharvest Biol Technol, 2000, 20: 71- 80.
- [6] 李路平. 高分子选择性透气膜的透气性测定方法的比较[J]. 甘肃工业大学学报, 1996, 22(2): 109- 112.
- [7] 施考遇. 改进型体积法测定多类型高分子材料的透气性[J]. 膜科学与技术, 1988, 8: 1.
- [8] 黄黎明. 计算机在真空- 压力法测定薄膜透气性装置上的应用[J]. 膜科学与技术, 1987, 18: 4.
- [9] 叶保平, 黄赣辉. 塑料薄膜透性测定技术研究[J]. 南昌大学学报, 1994, 16(2): 18- 22.

## Method for computation of film permeability coefficient under the condition closer to modified atmosphere packaging(MAP)

Zhang Changfeng<sup>1</sup>, Xu Buqian<sup>2</sup>, Wu Guangxu<sup>1</sup>

(1. College of Life Science, Yangtze University, Jingzhou 434025, China;

2. College of Horticulture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** A new method for computing film permeability coefficient under the condition closer to modified atmosphere packaging(MAP) was presented in this paper. The method was as follows: a series of film permeability coefficient values were tentatively set, and they were respectively put into the mathematical model of MAP, so gaseous concentration values could be computed respectively at sometime. When the square of difference between gaseous concentration value computed and its counterpart measured actually in MAP at sometime was the least, a tentative film permeability coefficient value was the needed one accordingly. The results showed that the film permeability coefficient value computed by the new method was closer to the objective film permeability coefficient than the one by other methods.

**Key words:** modified atmosphere packaging(MAP); film permeability coefficient; computation