

果蔬保鲜技术专题

基于聚乳酸的草莓自发气调包装薄膜设计

云雪艳, 李晓芳, 董同力嘎

(内蒙古农业大学, 呼和浩特 010018)

摘要: **目的** 研究材料气体透过性及选择透过性对草莓自发气调包装效果的影响。**方法** 以密闭系统法测定草莓的呼吸速率, 结合米氏方程推导呼吸速率与包装膜渗透性的关系式。采用已知渗透性的薄膜结合渗透系统法测定实际贮藏中达到动态平衡时草莓的呼吸速率, 根据米氏和动态平衡方程推导适宜草莓自发气调材料的气体选择比。在此基础上, 选用对 CO_2 具有较强选择溶解性的聚乙二醇 (PEG) 对聚 (L-乳酸) (PLLA) 进行改性, 调整其透气性和 CO_2/O_2 选择透过性。**结果** 在一定使用面积下, 经 PEG 改性后的 PLGL35G20 膜包装内的气氛组成可以达到较理想的草莓的 AMAP 气调浓度。**结论** PEG 起到了良好的调节 PLLA 薄膜气调包装性能的效果, 推测通过调节 PEG 嵌段和 PLLA 嵌段的长度及 PEG 在共聚物薄膜中的含量, 可调控薄膜的气体渗透性和选择性, 最终使其满足不同果实自发气调包装的最佳要求。

关键词: 聚乳酸; 聚乙二醇; 气体透过性; 选择透过性; 自发气调包装

中图分类号: TB485.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)17-0001-07

Design of AMAP Packaging Film of Strawberry Based on Polylactic Acid

YUN Xue-yan, LI Xiao-fang, DONG Tungalag

(Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of gas permeability and permselectivity of films on the AMAP packaging of strawberry. The respiratory rate of the strawberry was measured in the closed system method. In combination with the Michaelis-Menten equation, the relationship between the respiratory rate and the packaging film permeability was derived. When the dynamic balance was reached in the actual storage, the respiratory rate of the strawberry was measured by combining the film with the known permeability and the permeable system method. The gas selection ratio suitable for the AMAP material of the strawberry was derived according to the Michaelis-Menten and dynamic balance equations. Based on that, the PLLA was modified by the PEG with the strong selective solubility for CO_2 , so as to adjust its permeability and CO_2/O_2 permselectivity. The atmosphere composition in the PLGL35G20 film package modified by PEG could reach a fairly ideal AMAP concentration of the strawberry under a certain usable area. PEG has properly adjusted the PLLA film's modified atmosphere packaging performance. It is predicted that the gas permeability and selectivity of the film can be adjusted by adjusting the length of PEG and PLLA blocks and the content of PEG in the copolymer film. Finally, the film can meet the best requirements of the AMAP packaging for different fruits.

KEY WORDS: polylactic acid; polyethylene glycol; gas permeability; permselectivity; AMAP packaging

聚 (L-乳酸) (PLLA) 是以植物资源为原料的具有良好生物降解性的材料, 是公认的环境友好材料之一, 但将 PLLA 作为食品包装材料用于生鲜食品包装

的研究起步较晚。研究表明, PLLA/淀粉薄膜可延长鲑鱼片保存期至 9 d^[1]; PLLA 包装容器将草莓封藏后可保存 18 d; 在青椒、生菜气调包装中也起到了延长

收稿日期: 2017-06-16

基金项目: 国家自然科学基金 (21564012); 内蒙古自治区科技创新引导奖励资金 (2016)

作者简介: 云雪艳 (1990—), 女, 内蒙古农业大学博士生, 主要研究方向为食品包装与储运。

通讯作者: 董同力嘎 (1972—), 男, 内蒙古农业大学教授, 主要研究方向为食品包装与储运。

保鲜期的效果^[2-4]。PLLA/PCL/桂皮醛复合膜包装草莓时,包装内部形成了高 CO₂、低 O₂ 的气氛环境,大幅度延长了其保质期^[5]。以上结果表明,可降解 PLLA 薄膜可代替传统的石油基食品包装材料。

PLLA 薄膜对 CO₂ 的渗透系数低于聚苯乙烯,高于聚酯材料^[6-7],其 CO₂/O₂ 的透过比(透过系数的比值)只有 3.4 左右^[8-9],说明 PLLA 的 CO₂ 渗透性及选择性较差,不能完全满足生鲜果蔬的包装需求。被动气调包装(AMAP)又称自发气调或平衡气调包装。AMAP 依靠薄膜的气体渗透性结合被包装产品的呼吸作用,使包装内建立起维持果蔬基础有氧代谢的气氛微环境,这就要求包装材料具有较好的气体选择透过性,以适应内装产品的呼吸作用。一般而言,果蔬类产品的气调包装应选用具有较好透气性和透湿性的材料,其 CO₂/O₂ 的透过比在 8~10 之间较为理想^[10]。不合理的 AMAP 包装设计可能导致被包装产品的无氧呼吸,引起生鲜食品的异味和腐败变质,因此,AMAP 包装设计需要考虑膜的气体渗透性、呼吸强度和自由空间等因素^[11]。AMAP 的设计不仅要考虑果蔬呼吸作用达到平衡时的状态,还要考虑其动态过程。果蔬在达到呼吸平衡状态前,如果长时间处于不适宜的气氛环境内,会严重影响果蔬的贮藏品质^[12-13]。在了解 PLLA 的各项包装特性的基础上,可通过化学或物理改性调整和控制其气体分子和水蒸气的渗透性,使其更加适宜于生鲜食品包装。

这里首先以高阻隔性尼龙/聚乙烯(PA/PE)薄膜结合密闭系统法测定草莓的呼吸速率,结合适宜贮藏气调浓度范围,推导呼吸速率与包装薄膜渗透性之间的关系式。采用自制已知气体渗透性的聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯/聚己内酯(PBAT/PCL)共混薄膜,结合渗透系统法测定实际贮藏过程中达到动态平衡过程时草莓的呼吸速率。基于草莓在理想平衡气调贮藏下的呼吸速率,根据米氏方程和动态平衡方程推导适宜草莓的自发气调包装材料的气体选择比。在理论推导和实验的基础上,使用 PEG 对 PLLA 进行嵌段共聚改性,调整其透气性和 CO₂/O₂ 选择透过性,旨在使其与被包装草莓呼吸强度相匹配,达到延长草莓保鲜期限的目的。

1 实验

1.1 材料与设备

主要材料:L-丙交酯(质量分数>99.9%),普拉克公司,使用前充分溶于乙酸乙酯中重结晶 3 次;聚乙二醇(PEG,相对分子质量为 20 000),西格玛-奥德里奇公司;辛酸亚锡(Sn(Oct)₂,质量分数>98%),乙酸乙酯、氯仿、无水乙醇等溶剂,均为分析纯,国药试剂有限公司;PBAT/PCL 薄膜,实验室自制;

PA/PE 复合膜,厦门长塑实业有限公司;草莓,采摘于呼和浩特市和林县盛乐园区种植园。主要设备:压差法透气仪(Lyssy L100-5000, Illinois, USA),顶空气体分析仪(6600, Syntech Instruments)。

1.2 方法

1) PLLA 和 PLLA-PEG-PLLA (PLGL35G20) 共聚物的制备。合成 PLLA 时以月桂醇为引发剂,合成 PLGL35G20 时以双端羟基 PEG 为引发剂,使用辛酸亚锡为催化剂,通过 L-丙交酯的开环反应制备共聚物。将 PEG 加入三口烧瓶,在油浴中加热至 100 ℃ 后,抽真空干燥 4 h。然后,加入 L-丙交酯和辛酸亚锡/甲苯溶液后搅拌均匀,置换氩气后,在 120 ℃ 下开环反应 24 h。将粗产物溶于氯仿中,逐滴滴入冷无水乙醇中得到白色沉淀,收集沉淀,真空干燥 72 h 后即最终产物。聚合物的相对分子质量由凝胶渗透色谱法(GPC)测定,PLLA 数均相对分子质量为 92 000,PLGL35G20 数均相对分子质量为 77 600,均有良好的成膜性。将嵌段共聚物 0.9 g 溶于 60 mL 氯仿中,倒入提前调整好水平度的封边玻璃板中,置于通风橱中干燥后,揭下薄膜(厚度约 15~20 μm),室温真空干燥 1 个月以上,备用。

2) 薄膜气体渗透测试。薄膜的气体透过率参照 GB/T 1038—2000,并使用 Lyssy L100-5000 压差法透气仪进行测试,在 8~10 ℃ 温度下,分别测试薄膜对的 O₂ 和 CO₂ 的透过率,并计算其透过系数。

3) 密闭法测定草莓的呼吸速率。在预实验基础上确认 PA/PE 对气体具有高阻隔性后,将一定质量(120 g)的草莓放入有效体积为 12.5 cm×8.5 cm×4.5 cm 的敞口玻璃盒,用高阻隔性 PA/PE 膜将其密封,并放置于 8~10 ℃ 的立式冷藏柜中进行贮藏。在规定时间内,测定包装内 O₂ 和 CO₂ 的浓度,直至包装内的氧气被消耗殆尽。记录时间间隔及 O₂ 和 CO₂ 气体浓度,根据相关公式计算果实呼吸强度。

4) 渗透法测定草莓的呼吸速率。采用渗透法测定草莓的呼吸强度时,将一定质量(70 g)的草莓密封在 PCL 与 PBAT 共混膜(PCL 质量分数为 80%)的包装袋(厚度为 40 μm,有效面积为 520 cm²)内。测量规定时间间隔内包装的 O₂ 和 CO₂ 浓度,直至包装内气氛组成达到动态平衡状态。将包装放置于 8~10 ℃ 的立式冷藏柜中进行贮藏,记录一定时间间隔内 O₂ 和 CO₂ 气体浓度及平衡状态时气体浓度变化,根据相关公式计算果实呼吸强度。

5) 草莓自发气调包装。将一定质量(90 g)的草莓密封在用 PLLA 和 PLGL35G20 薄膜制成的包装袋(厚度为 15~20 μm,有效面积为 310 cm²)内。将包装放置于 8~10 ℃ 的立式冷藏柜中进行贮藏,测量规定时间间隔内的 O₂ 和 CO₂ 气体浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 聚乳酸透气性

PLLA 具有良好的透明性和生物降解性, 被认为是最有可能替代传统石油基包装材料的生物材料之一, 且在国外已经逐步应用于食品包装领域中。常用于果蔬包装的 PE 膜的水蒸气渗透系数约为 $7.62 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$, 相对于常用的 PE 包装膜, PLLA 具有良好的水蒸气通透性, 远高于 LDPE, 相差 2 个数量级。PLLA 的 CO_2 透过系数约为 $2.22 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$, 氧气透过系数为 $0.68 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ 。单一从水蒸气和二氧化碳渗透性的角度来看, PLLA 更加适用于新鲜果蔬的包装。PLLA 薄膜对 CO_2/O_2 选择性低于 PE 膜, 实验测得 PE 膜的 CO_2/O_2 选择透过比约为 4.5 左右, 而 PLLA 的 CO_2/O_2 选择透过比仅为 3.4 左右, 当 PLLA 薄膜作为果蔬自发气调包装时很难形成理想的高 CO_2 、低 O_2 的微环境。改性的目的在于提高 PLLA 的 CO_2/O_2 选择透过比, 使其更加适用于对果蔬的自发气调包装。

PEG 属于柔性链段聚合物, 也是一种“溶解控制膜”, 即气体混合物中的大分子气体或极性分子可以优先通过。大量研究表明, PEG 中乙氧基单元与 CO_2 存在强相互作用, 对 CO_2 的选择性溶解能力较高, CO_2 可快速渗透至含有 PEG 的区域, 甚至快于小尺寸的 H_2 分子^[14]。支化交联的 PEG 具有较高的 CO_2/H_2 选择性^[15]。PEG 加入聚合物后将提高 CO_2 的渗透性, 而且薄膜对 CO_2 的分离性能随着添加的 PEG 的相对分子质量的提高而增强^[16-18]。将 PEG 添加到聚酰胺的共聚物中能提高 CO_2 的渗透性和 CO_2/H_2 分离性能^[19]。上述研究充分说明 PEG 链段对 CO_2 的强有力的吸附作用, 但未见到 PEG 在 CO_2/O_2 选择性方面的报道。此外, PEG 属于高亲水性分子, 通过与 PEG 接枝、共聚和共混等方式, 被广泛用于聚合物材料水蒸气渗透性及亲水性改性^[20-23]。这里选用相对分子质量为 20 000 的 PEG 作为中间嵌段, 合成两端 PLLA 嵌段链段长度为 35 000 的 PLLA-PEG-PLLA 嵌段聚合物, 即 PLGL35G20 嵌段物, 旨在改善 PLLA 的气体渗透及选择渗透性。

少量 PEG 嵌入后, 嵌段共聚物的 O_2 渗透性能略有降低, O_2 透过系数减小到 $0.49 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$, 略低于 PLLA。薄膜的 CO_2 渗透性能得到很大的改善, CO_2 透过系数大幅度提高至 $6.10 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$, 约为纯 PLLA 的 3 倍。对应的对嵌段共聚物薄膜的 CO_2/O_2 选择透过比高达 12.5, 约为纯 PLLA 的 4 倍左右。由于 PEG 嵌段的亲水性和吸湿性, 薄膜的水蒸气通透性能增强, 水蒸气渗透系数将近增加了 2 倍, 至 $7.55 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ 。结果表明, PEG 的嵌

入极大改善了材料的气体渗透性和选择透过性, 同时增大了薄膜的水蒸气通透性, PEG 可以作为优良的调节 PLLA 薄膜气体渗透性的小分子聚合物。改性后 PLGL35G20 薄膜更有利于建立果蔬包装内部最佳气氛条件, 下面从 2 个方面推导 PLLA 和 PLGL35G20 薄膜用于草莓自发气调保鲜包装的相关参数。

2.2 AMAP 包装参数

2.2.1 Michaelis-Menten 方程参数

AMAP 中影响包装内最终气氛组成的因素有很多, 其中与果蔬自身有关的有被包装产品质量和果蔬呼吸速率; 与包装材料有关的有薄膜厚度、薄膜面积、薄膜对 O_2 和 CO_2 的渗透性及选择透过比。在一定条件下, 建立 AMAP 系统模型最重要的因素就是确定被包装产品的呼吸速率。密闭系统法是指将果蔬放置于可开闭的密闭容器中, 容器中充满一定比例的混合气体, 在恒定温度环境下贮藏一段时间后, 参照文献中的计算公式^[24], 根据容器中的 O_2 或 CO_2 体积分数的变化来计算果蔬的呼吸速率, PA/PE 作为密闭系统密封膜所得的包装内气氛变化及对应果实理论呼吸速率见图 1—2。

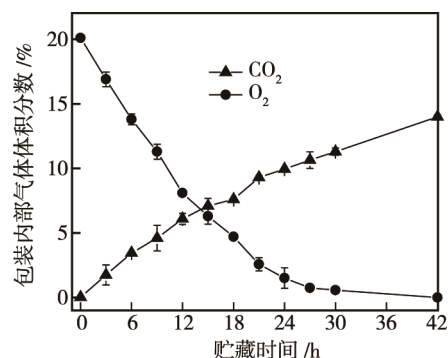


图1 草莓包装内的 O_2 和 CO_2 的气体体积分数变化
Fig.1 The O_2 and CO_2 content in close system

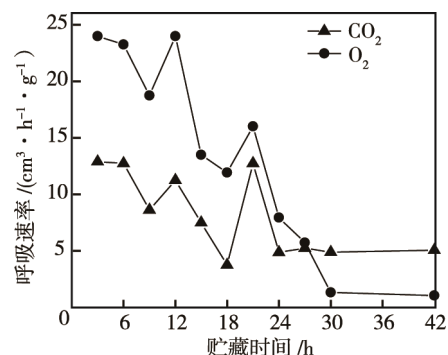


图2 包装内部草莓对应的 O_2 和 CO_2 的呼吸速率
Fig.2 The respiration rate with different O_2 and CO_2 in close system

由图1可知, 随着 O_2 体积分数的减小和 CO_2 体积分数的增大, 草莓的呼吸速率随着贮藏时间的延长

而减小。当将 CO_2 作为 O_2 的非竞争性抑制剂时, O_2 消耗率和 CO_2 产生率成函数关系, 可将其呼吸速率用 Michaelis-Menten 型呼吸速率方程表示为^[25]:

$$R = \frac{V_m \varphi_{\text{O}_2}}{K_m + (1 + \varphi_{\text{CO}_2} / K_i) \varphi_{\text{O}_2}} \quad (1)$$

式中: φ_{CO_2} 和 φ_{O_2} 分别为 2 种气体在包装内部的体积分数; V_m 为最大呼吸速率; K_m 为 Michaelis 常数; K_i 为抑制系数。 V_m , K_m 和 K_i 与温度以及包装形式都有关。将无竞争米氏方程改写为式 (2), 并利用图 1 的 O_2 和 CO_2 浓度, 图 2 中对应的呼吸速率 R , 拟合推导计算 V_m , K_m 和 K_i 参数。 R_{O_2} 中: $V_m=11.628$, $K_m=4.592$, $K_i=-4.700$ 。 R_{CO_2} 中: $V_m=20.747$, $K_m=-0.008$, $K_i=3.597$ 。

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_m}{V_m} \cdot \frac{1}{\varphi_{\text{O}_2}} + \frac{1}{K_i V_m} \varphi_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

2.2.2 气体透过系数和 CO_2/O_2 选择透过比

通过呼吸速率测定结合米氏方程可推算在某种气调条件下果蔬的呼吸速率, 根据呼吸速率可进一步确定其理想包装薄膜的气体透过率。在 10°C 贮藏条件下, 设定草莓 AMAP 包装内最终要达到的适宜平衡气体组成为 O_2 和 CO_2 的体积分数均为 3%。根据式 (1) 和上述推导出的呼吸抑制系数可计算达到此平衡气氛条件下草莓呼吸作用 O_2 消耗率和 CO_2 产生率分别为 $R_{\text{O}_2}=6.14 \text{ cm}^3/(\text{kg}\cdot\text{h})$, $R_{\text{CO}_2}=11.32 \text{ cm}^3/(\text{kg}\cdot\text{h})$ 。

设定包装草莓的薄膜表面积 $A=310 \text{ cm}^2$, 厚度 $d=15 \mu\text{m}$, 草莓平均质量 $m=90 \text{ g}$, 包装内部气氛达到平衡时, 由式 (3—4) 可计算得出薄膜的透气系数为 $P_{\text{O}_2}=1.48\times 10^{-8} \text{ cm}^3\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$, $P_{\text{CO}_2}=16.4\times 10^{-8} \text{ cm}^3\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$, 所需 CO_2/O_2 选择透过比为 11.1。

$$\frac{A}{d} P_{\text{CO}_2} P_{\text{atm}} (0.0003 - \frac{\varphi_{\text{CO}_2}}{100}) + m R_{\text{CO}_2} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{A}{d} P_{\text{O}_2} P_{\text{atm}} (0.209 - \frac{\varphi_{\text{O}_2}}{100}) - m R_{\text{O}_2} = 0 \quad (4)$$

由结果可知, 草莓在设定的最佳保藏条件下, 需要的 CO_2/O_2 选择透过比非常接近 PLLA 改性后的 PLGL35G20, 从草莓包装薄膜对 CO_2 的透过率的需求来看, PLGL35G20 薄膜没有完全满足, 但其透过率比 PLLA 要接近许多。

2.2.3 预测 AMAP 包装薄膜面积

果蔬自发气调包装最终的形式是将果蔬包裹到容器或包装袋中, 包装容器或包装袋的果蔬容积率将影响包装成本和包装效果。从经济角度考虑, 对果蔬进行包装时, 要求包装容器具有较高的容积率。在包装薄膜透气性能一定和有效面积或体积不变的情况下, 容积率的提高将导致包装内部的二氧化碳急剧上升, 而氧气快速降低, 包装膜依靠自身渗透性与外界

环境气体的交换并不能及时满足果蔬呼吸的需求。在 AMAP 包装材料自身气体渗透性能不变的情况下, 最简单的增大薄膜气体渗透率的方法就是减少薄膜的厚度或增大其使用面积, 但在实际流通销售中还要求薄膜具有一定的力学性能来抵抗外界环境的冲击等, 薄膜厚度不能无限制降低。此外, 当薄膜厚度降低到一定水平时, 材料就失去气体选择透过的优势, 起不到良好的气调效果。同时, 包装作为具有提高被包装产品商品价值的一种手段, 在选择薄膜使用面积时也要考虑其原料成本及运输成本, 不能仅通过无限增大包装膜的面积来提高材料的气体通透性。在已知薄膜的气体渗透性能、被包装产品质量、最佳贮藏气体组成、具有满足力学要求的厚度等前提下, 就可通过理论推导来选择和设计包装膜的使用面积。

假设在草莓 AMAP 包装中, 使用 PLLA 和 PLGL35G20 嵌段物薄膜作为包装膜, 薄膜的 O_2 透过系数和 CO_2 透过系数见表 1。最终草莓 AMAP 包装内想要达到的气氛组成为 CO_2 和 O_2 体积分数分别为 2%~5%和 2%~8%。假设包装薄膜的厚度为 $15 \mu\text{m}$, 被包装果实质量为 70, 90 和 110 g, 利用动态平衡方程 (3—4) 中已知的薄膜厚度、气体渗透系数、被包装果实质量及动态平衡时包装内的 CO_2 和 O_2 浓度, 可直接推算 PLLA 和 PLGL35G20 嵌段共聚物薄膜作为草莓 AMAP 包装膜时薄膜的理论使用面积^[26]。根据无竞争米氏方程可以计算不同包装质量下, 得到 2 种果实包装内部气体含量随着薄膜面积变化的趋势, 见图 3。当 PLLA 和 PLGL35G20 作为 AMAP 薄膜使用时, 随着薄膜面积的增加, 对应的包装内部 CO_2 含量逐渐增加, O_2 含量逐渐减少。

表 1 PLLA 和 PLGL35G20 薄膜的气体透过系数及透过比
Tab.1 The permeability of PLLA and PLGL35G20 films

薄膜名称	透过系数($\times 10^{-8}$)/($\text{cm}^3\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)		CO_2/O_2 透过比
	CO_2	O_2	
PLLA	2.22	0.69	3.28
PLGL35G20	6.10	0.49	12.5

大量文献已表明, O_2 和 CO_2 的体积分数分别为 2%~8%和 2%~5%的气体微环境都可以抑制草莓有氧呼吸, 延长草莓货架期。由图 3 可知, 当 PLLA 有效使用面积为 $0.08 \sim 0.145 \text{ m}^2$ 时, 包装内的 CO_2 处于理想气调浓度范围内; 当薄膜有效面积为 $0.042 \sim 0.082 \text{ m}^2$ 时, 所有包装组内的 O_2 处于理想气调浓度范围内。这说明面积在 $0 \sim 0.145 \text{ m}^2$ 范围内, PLLA 包装内的气体浓度不能同时满足理想气调需求。对于 PLGL35G20 包装膜, 薄膜有效面积在 $0.024 \sim 0.145 \text{ m}^2$ 范围内时, CO_2 达到适宜气调浓度范围; 在薄膜使用面积为 $0.063 \sim 0.123 \text{ m}^2$ 范围内时, O_2 的浓度处于理

想气调浓度范围。说明当薄膜使用面积为 $0.063 \sim 0.123 \text{ m}^2$ 范围内时, PLGL35G20 薄膜包装内气氛同时满足 2 种气体的最佳浓度要求。

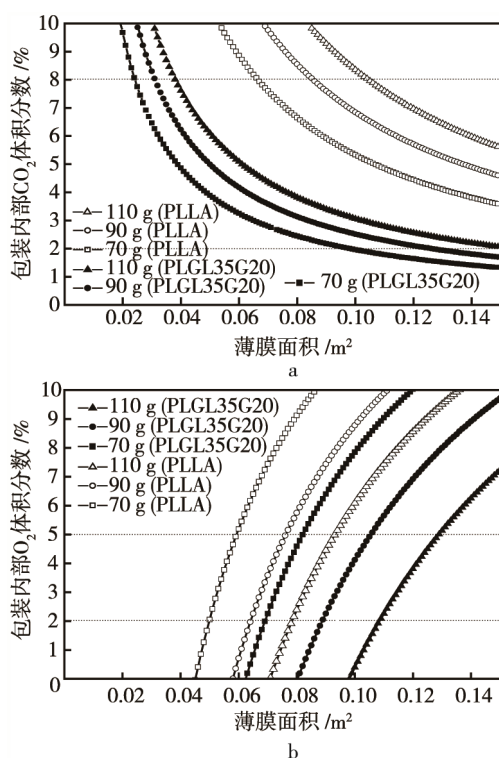


图 3 基于米氏方程的草莓 AMAP 包装的内部气氛含量与包装薄膜面积的关系

Fig.3 The variation of gas concentration in AMAP package of strawberry with different film sizes based on the Michaelis-Menten equation

2.3 草莓呼吸速率和 AMAP 包装参数的预测

PBAT 和 PCL 具有生物可降解性,都是具有良好柔韧性的聚合物材料。从环保和经济成本的角度来看,合成 PBAT 和 PCL 都是以石油为来源的石油基塑料,原料成本分别是 PLLA 的 2 倍和 4 倍左右,成本较高。将 PBAT/PCL 薄膜作为渗透法测定草莓呼吸速率的 AMAP 薄膜来使用,其内部气氛变化见图 4。由图 4 可知,在草莓贮藏过程中二氧化碳的浓度逐步提高,而氧气浓度迅速降低,约在 3~5 d 后就达到平衡状态。草莓包装内最终 CO_2 体积分数为 5.2%, O_2 体积分数约为 2.3%,十分接近草莓的理想气调条件。

利用式(3—4),可以推导出 PBAT/PCL 包装在理想平衡气调状态下对应的草莓的呼吸强度, $R_{\text{O}_2} = 1.84 \text{ cm}^3/(\text{kg} \cdot \text{h})$, $R_{\text{CO}_2} = 4.46 \text{ cm}^3/(\text{kg} \cdot \text{h})$ 。根据这一呼吸速率结合无竞争米氏方程后,可推算当使用 PLLA 和 PLGL35G20 薄膜作为包装薄膜达到理想呼吸速率时,不同果实质量包装内部气氛和对应薄膜面积的变化趋势,结果见图 5,图 5 中虚线为综合文献包装薄

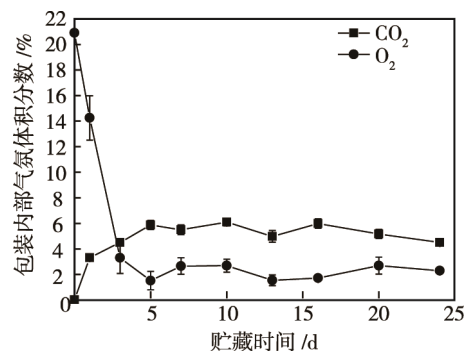


图 4 PBAT/PCL 薄膜密封草莓时的包装内部气氛变化
Fig.4 The gas concentration in PBAT/PCL package of strawberry

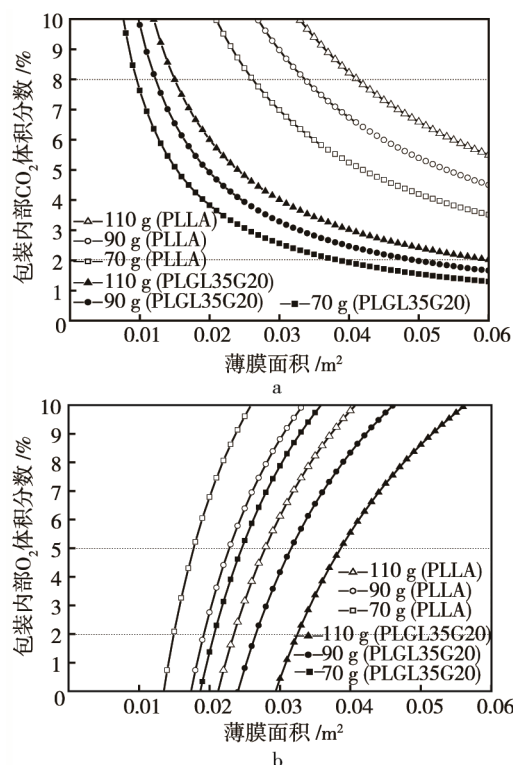


图 5 基于实验结果计算的草莓 AMAP 包装的内部气氛含量与薄膜有效呼吸面积之间的关系

Fig.5 The variation of gas concentration in AMAP package of strawberry with different filmsizes based on the actual experimental result

膜的有效面积为 $0.027 \sim 0.06 \text{ m}^2$ 时,包装内的 CO_2 浓度处于理想浓度范围。由图 5b 可以看到,当薄膜的有效面积为 $0.013 \sim 0.025 \text{ m}^2$ 时,包装内的 O_2 浓度处于理想浓度范围。在使用一定面积的 PLLA 薄膜对不同质量草莓进行 AMAP 包装时,PLLA 包装内的 CO_2 和 O_2 不能同时达到理想气调范围。对于经改性的 PLGL35G20 薄膜,当薄膜的有效面积为 $0.011 \sim 0.036 \text{ m}^2$ 时,所有包装内的 CO_2 浓度处于草莓理想气调浓度范围。相对于纯 PLLA 薄膜,在使用较小面积包装膜时,包装内的 CO_2 浓度就可达到理想气调的需求。对应的当薄膜有效使用面积为 $0.019 \sim 0.036 \text{ m}^2$ 时,

所有包装内的 O_2 浓度处于理想气调浓度范围。这说明理论上当 PLGL35G20 包装膜有效使用面积为 $0.019 \sim 0.036 \text{ m}^2$ 时, 包装内的 CO_2 和 O_2 可以同时满足理想 AMAP 包装的气体浓度要求。

理论模型下的推导一般与实际应用存在一定差异, 为了进一步验证改性 PLGL35G20 薄膜对草莓的保鲜效果。将 90 g 草莓分别密封在厚度为 $15 \sim 20 \mu\text{m}$ 、有效面积为 0.031 m^2 的 PLLA 和 PLGL35G20 包装袋内, 并放置于 $8 \sim 10^\circ\text{C}$ 的立式冷藏柜中进行贮藏, 贮藏期间薄膜包装内 CO_2 和 O_2 含量变化见图 6。由图 6 可以看到, 贮藏 7 d 后 PLLA 包装内的 CO_2 体积分数已超过 10%, 且贮藏期内缓慢升高。对应的 O_2 含量迅速下降, 贮藏 12 d 后其体积分数维持在 $2\% \sim 3\%$ 范围内。相对于 PLLA 包装组, PLGL35G20 包装组的 CO_2 和 O_2 含量在贮藏 12 d 后达到体积分数为 6% 左右的平衡状态至贮藏结束, 这说明改性后的 PLGL35G20 薄膜依靠自身的气体透过性及选择透过性更好地建立和维持了包装内低氧高二氧化碳的气调状态。这与理论推导结果一致, 较纯的 PLLA 薄膜和 PLGL35G20 能够同时满足 AMAP 包装内较理想的气调浓度需求。

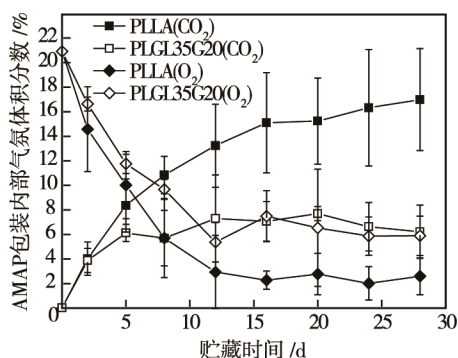


图 6 贮藏期间薄膜包装内 CO_2 和 O_2 含量变化

Fig.6 The change of CO_2 and O_2 in packages during storage

3 结语

以草莓自发气调包装为例, 首先以阻隔性能优异的 PA/PE 薄膜结合密闭系统法测定草莓的呼吸速率, 并结合文献报道的适宜贮藏草莓气调浓度范围来推导呼吸速率与包装薄膜渗透性之间的关系式。基于草莓在理想平衡气调贮藏下的呼吸速率, 根据 Michaelis-Menten 呼吸速率和动态平衡方程推导适宜草莓的自发气调包装材料的气体选择比。在理论推导的基础上, 选取对 CO_2 具有较强选择分离性的 PEG 对 PLLA 进行改性, 调整其透气性和 CO_2/O_2 选择透过性, 旨在使其与被包装果实呼吸强度相匹配。进一步采用实验室自制的已知气体渗透性的 PBAT/PCL 共混薄膜, 结合渗透系统法测定实际贮藏中达到动态平衡时果实的呼吸速率。利用实验中 PBAT/PCL 共混

膜的草莓 AMAP 包装达到理想气调动态平衡时的果蔬呼吸速率, 代入动态平衡方程。推导当使用 PLLA 和 PLGL35G20 嵌段物薄膜作为草莓 AMAP 包装膜情况下, 达到该呼吸速率时包装内的气氛变化与薄膜面积之间的关系。实验结合理论推导结果再次表明, 在同等使用面积下, 经 PEG 改性后的 PLGL35G20 膜包装内的气氛组成更接近于草莓的 AMAP 理想气调浓度。

理论推导和实验结果都表明了 PEG 可起到良好的调节 PLLA 薄膜气调包装性能的效果。基于这一结论, 推测出可通过调节 PEG 嵌段和 PLLA 嵌段的长度及 PEG 在共聚物薄膜中的含量, 来调控薄膜的气体渗透性及选择性, 最终使其满足不同果实自发气调包装的最佳要求。实验结果表明, PLGL35G20 薄膜的 CO_2 透过性明显变大, 其 CO_2 和 O_2 透过比由 PLLA 的 3.3 增加到 12.5, 包装草莓后该包装内部气氛自动调节到理想气氛范围。

参考文献:

- [1] PETTERSEN M K, BARDET S, NILSEN J, et al. Evaluation and Suitability of Biomaterials for Modified Atmosphere Packaging of Fresh Salmon Fillets[J]. Packaging Technology & Science, 2011, 24(4): 237—248.
- [2] ALMENAR E, SAMSUDIN H, AURAS R, et al. Postharvest Shelf Life Extension of Blueberries Using a Biodegradable Package[J]. Food Chemistry, 2008, 110(1): 120—127.
- [3] KOIDE S, SHI J. Microbial and Quality Evaluation of Green Peppers Stored in Biodegradable Film Packaging[J]. Food Control, 2007, 18(9): 1121—1125.
- [4] NOBILE M A, CONTE A, CANNARSI M, et al. Use of Biodegradable Films for Prolonging the Shelf Life of Minimally Processed Lettuce[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 85(3): 317—325.
- [5] QIN Y, LIU D, WU Y, et al. Effect of PLA/PCL/ Cinnamaldehyde Antimicrobial Packaging on Physicochemical and Microbial Quality of Button Mushroom (Agaricus Bisporus)[J]. Postharvest Biology & Technology, 2015, 99(3): 73—79.
- [6] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials[J]. Macromolecular Bioscience, 2004(4): 835—864.
- [7] AURAS R, HARTE B, SELKE S. Effect of Water on the Oxygen Barrier Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) and Polylactide Films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 92(3): 1790—1803.
- [8] DONG T, SONG S, LIANG M, et al. Gas Permeability and Permselectivity of Poly(L-Lactic Acid)/ SiO_x Film and Its Application in Equilibrium-Modified Atmosphere Packaging for Chilled Meat[J]. Journal of Food Science, 2017, 82(1): 97.

- [9] 张新林, 许文才, 王正铎, 等. 聚乳酸薄膜表面 SiO_x 层的制备与阻隔性研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2010, 2(5): 61—64.
ZHANG Xin-lin, XU Wen-cai, WANG Zheng-duo, et al. Preparation and Barrier Property of SiO_x Layer on Polylactic Acid Film[J]. China Printing and Packaging Study, 2010, 2(5): 61—64.
- [10] 章建浩. 生鲜食品贮藏保鲜包装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
ZHANG Jian-hao. The Preservation and Packaging Technology Fresh Food[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [11] HIRATA T, MAKINO Y, ISHIKAWA Y, et al. A Theoretical Model for Designing Modified Atmosphere Packaging with a Perforation[J]. Transactions of the ASAE, 1996, 39(4): 1499—1504.
- [12] 田平海. 黄桃冷藏气调小包装呼吸速率模型与品质变化实验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2003.
TIAN Ping-hai. Studies on Respiration Rate and Quality of Modified Atmosphere Packaged Yellow Peach Combined with Cold Storage[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2003.
- [13] 王相友, 李霞, 王娟, 等. 气调包装下果蔬呼吸速率研究进展[J]. 农业机械学报, 2008, 39(8): 94—100.
WANG Xiang-you, LI Xia, WANG Juan, et al. Advances of Respiration Rate in Modified Atmosphere Packaging for Fruits and Vegetables[J]. Journal of Agricultural Machinery, 2008, 39(8): 94—100.
- [14] LIN H, FREEMAN B D. Materials Selection Guidelines for Membranes that Remove CO_2 from Gas Mixtures[J]. Journal of Molecular Structure, 2005(9): 57—74.
- [15] LIN H Q, WAGNER E V, FREEMAN B D, et al. Plasticization-enhanced Hydrogen Purification Using Polymeric Membranes[J]. Science, 2006, 311: 639—642.
- [16] SADEGHI M, POURAFSHARI CHENAR M, et al. Gas Permeation Properties of Polyvinylchloride/Polyethyleneglycol Blend Membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(2): 1093—1098.
- [17] PATEL N P, SPONTAK R J. Gas-transport and Thermal Properties of a Microphase-ordered Poly (Styrene-b-ethylene Oxide-b-styrene) Triblock Copolymer and Its Blends with Poly (Ethylene Glycol)[J]. Macromolecules, 2004, 37(8): 2829—2838.
- [18] MANNAN H A, MUKHTAR H, MURUGESAN T, et al. Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes[J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(11): 1838—1846.
- [19] CAR A, STROPNIK C, YAVE W, et al. PEG Modified Poly (Amide-b-ethylene Oxide) Membranes for CO_2 Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 307(1): 88—95.
- [20] 郅晶晶, 张帆, 张立群, 等. 含亲水性 PEG 侧链的膦手性螺旋聚合物[C]// 全国高分子学术论文报告会, 2011.
QIE Jing-jing, ZHANG Fan, ZHANG Li-qun, et al. Phosphine Chiral Helical Polymers Containing Hydrophilic PEG Side Chains[C]// The National academic Report Symposium on Polymers, 2011.
- [21] 李继航, 胡娜, 吴畏, 等. PLA-b-PEG 共聚物的合成与亲水性研究[C]// 全国高分子学术论文报告会, 2009.
LI Ji-hang, HU Na, WU Wei, et al. The Synthesis of PLA-b-PEG Copolymer and the Study of Its Hydrophilicity[C]// The National Academic Report Symposium on Polymers, 2009.
- [22] 杨亚楠, 李良飞, 杨海东, 等. PSF/PEG 共混超滤膜的性能研究[J]. 长春工业大学学报, 2006, 27(4): 298—301.
YANG Ya-nan, LI Liang-fei, YANG Hai-dong, et al. The Study of Property of PSF/PEG Blend Ultra-filtration Membrane[J]. Journal of Changchun University of Technology, 2006, 27(4): 298—301.
- [23] 舒波, 赵丽娜, 陈文清. 凝固条件对聚砜-聚乙二醇超滤膜结构和性能的影响研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(6): 45—49.
SHU Po, ZHAO Li-na, CHEN Wen-qing. The Effect of Solidification Conditions on Structure and Properties of the Polysulfone-Poly(Ethylene Glycol) Ultrafiltration Membrane[J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(6): 45—49.
- [24] 卢立新. 果蔬及其制品包装[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
LU Li-xin. The Packaging of Fruit and Vegetable and Its Products[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [25] LEE D S, HAGGAR P E, LEE J, et al. Model for Fresh Produce Respiration in Modified Atmospheres Based on Principles of Enzyme Kinetics[J]. Journal of Food Science, 1991, 56(6): 1580—1585.
- [26] 刘颖, 李云飞, 王如竹, 等. 基于 Michaelis-Menten 型呼吸速率模型的实验研究[J]. 上海交通大学学报, 2004, 38(7): 1170—1173.
LIU Ying, LI Yun-fei, WANG Ru-zhu, et al. Experimental Study on Michaelis-Menten Type Respiration Model[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2004, 38(7): 1170—1173.