

# 孔末端效应对微孔包装内气体动态平衡的影响

李家政<sup>1</sup>, 李晓旭<sup>2</sup>, 王晓芸<sup>2</sup>

(1. 国家农产品保鲜工程技术研究中心 天津市农产品采后生理与贮藏保鲜重点实验室, 天津 300384; 2. 天津科技大学 包装与印刷工程学院, 天津 300222)

**摘要:** 设计、组装了一套简易的微孔包装。以 CO<sub>2</sub> 为实验气体, 理论上分析了微孔包装内 CO<sub>2</sub> 气体浓度的动态变化规律, 同时测定了微孔包装内 CO<sub>2</sub> 气体浓度的动态变化数据。研究结果表明, 微孔包装内实际测定的 CO<sub>2</sub> 气体浓度远高于理论值。采用孔末端效应对此差异进行了分析, 并提出了孔有效长度修正公式  $d_{ef}=d+7r/6$ 。

**关键词:** 微孔; 包装; 动态平衡; 孔末端效应

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2013)23-0014-04

## Influence of Perforation End Effect on Dynamic Equilibrium of Gas in Perforated Packaging

LI Jia-zheng<sup>1</sup>, LI Xiao-xu<sup>2</sup>, WANG Xiao-yun<sup>2</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin 300384, China; 2. College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

**Abstract:** A simple packaging device with perforations was set up. CO<sub>2</sub> was used as experimental gas. Dynamical CO<sub>2</sub> concentration in the package was theoretically analyzed and practically measured. Results showed that practical measurement of CO<sub>2</sub> concentration in the package were much higher than theoretical analysis. The results were explicated as perforation end effect, and meanwhile the corrective formula of effective length of perforation in the film was put forward, which was  $d_{ef}=d+7r/6$ .

**Key words:** perforation; packaging; dynamic equilibrium; end effect

自发气调是果蔬保鲜的基本方法之一。将果蔬用保鲜膜包装后, 因果蔬的呼吸作用, 包装袋内的氧气浓度逐渐下降, 二氧化碳浓度逐渐上升, 经过一定时间后, 保鲜袋内的氧气和二氧化碳浓度将达到平衡状态。保鲜袋内的低氧和一定二氧化碳浓度可以抑制果蔬呼吸, 延缓其衰老过程, 同时对微生物的生长也有一定的抑制作用<sup>[1-2]</sup>。不同果蔬的呼吸强度不同, 对环境气体(主要是氧气和二氧化碳)浓度的要求也存在差异, 因而在采用自发气调保鲜时, 不同果蔬对保鲜膜的透气性有不同的要求。现在常用的果蔬保鲜膜(主要是聚乙烯和聚氯乙烯膜)的透气性和二氧化碳/氧气透气系数比难以调节, 因而它们的实际

应用在很大程度上受到限制。在保鲜膜上制孔可以改变其透气性能, 从而极大地扩展了保鲜膜的应用范围<sup>[3-5]</sup>。

研究微孔的透气特性对指导微孔包装的应用具有重要的理论意义, 不过微孔的透气特性比膜的透气性要复杂得多。在对微孔透气规律的研究过程中, 人们发现, 孔的有效长度不等于其实际长度, 即存在所谓的孔“边缘效应(edge effect)”, 或“末端效应(end effect)”。孔“边缘效应”认为, 气体通过微孔扩散时, 孔的有效长度大于其实际长度<sup>[6-7]</sup>。由于孔“边缘效应”很复杂, 很难进行定量的理论描述, 因而目前的研究结果中均采用经验公式来关联孔有效长度与其实

收稿日期: 2013-09-20

基金项目: 天津市自然科学基金一般项目(13JCYBJC25600)

作者简介: 李家政(1965—), 男, 安徽舒城人, 博士, 国家农产品保鲜工程技术研究中心副研究员, 主要从事果蔬保鲜膜的开发与自发气调保鲜应用等研究工作。

际长度之间的关系<sup>[8-9]</sup>。不同研究者得到的经验公式存在很大差异,这与他们所研究的孔的形态和孔径范围不同有关。

在薄膜上制备微孔有多种方法,如拉伸法、穿刺法、激光制孔法等<sup>[10-11]</sup>。每种制孔方法得到的微孔在形态上均有差异。其中激光制孔法具有一系列优势,如微孔形态较为规则、稳定,孔径、孔数量易于控制等。激光制孔法有望在微孔保鲜膜的商业化开发中得到广泛应用,但在保鲜膜上采用激光制孔,其孔末端效应对微孔透气性的影响尚未见报道。文中设计了一种简易的微孔包装装置,以二氧化碳为实验气体,在理论上分析了微孔包装内二氧化碳气体的动态变化规律,并与实际测定值比较,目的在于分析激光制孔条件下孔边缘效应对微孔透气性的影响。

## 1 保鲜膜上微孔透气量的理论分析

为了分析微孔包装内实验气体浓度的动态变化规律,必须首先分析气体透过薄膜上微孔的透气量。

气体通过微孔的机理有努森扩散、费克扩散、粘性流动等多种<sup>[12]</sup>,取决于微孔孔径、孔两侧总压力差等因素。努森扩散适用于气体通过孔径小于分子平均自由程(0.1 μm 以下)的微孔,粘性流动适用于孔两侧有总压力差的条件下。费克扩散适用于孔径大于分子平均自由程,且孔两侧总压力相等,但气体分子存在分压差的条件下。激光制孔法在薄膜上得到的微孔孔径基本在 0.01 mm 以上,远大于分子平均自由程,而且微孔袋在应用时膜两侧的总气压基本相等。气体从微孔膜浓度高的一侧通过微孔进入浓度低的一侧主要遵从费克扩散定律<sup>[13]</sup>,即:

$$J_A = -D_{AB}(dC_A/dd) \quad (1)$$

式中: $J_A$  为物质 A 在孔长度  $d$  方向上的扩散率, mol/(m<sup>2</sup>·s);  $D_{AB}$  为物质 A 在介质 B 中的扩散系数, m<sup>2</sup>/s;  $dC_A/dd$  为物质 A 在孔长度  $d$  方向上的浓度梯度, mol/m<sup>4</sup>(见图 1)。

稳态下,  $dC_A/dd$  在  $d$  方向上任何位置是相等的, 因而:

$$J_A = -D_{AB}(dC_A/dd) = D_{AB}(C_{A1} - C_{A2})/d \quad (2)$$

式中: $C_{A1}$ ,  $C_{A2}$  分别为物质 A 在孔两侧的浓度, mol/m<sup>3</sup>。

根据气体等压公式  $C = n/V = p/RT$ , 扩散率可改写为:

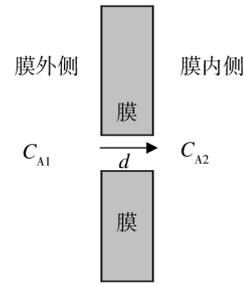


图 1 气体通过薄膜上微孔的费克扩散

Fig. 1 Sketch of gas diffusion through perforation by Fick's law

$$J_A = D_{AB} \cdot (p_{A1} - p_{A2}) / (R \cdot T \cdot d) \quad (3)$$

式中: $R$  为气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $d$  为孔长度, m;  $p_{A1}$ ,  $p_{A2}$  为孔两侧气体 A 分压, Pa。

在一定时间内通过确定孔面积的微孔的总透气量为:

$$Q_k = J_A St = D_{AB} \cdot (p_{A1} - p_{A2}) St / (RTd) \quad (4)$$

式中: $Q_k$  为气体孔扩散量, mol;  $S$  为孔面积, m<sup>2</sup>;  $t$  为气体孔扩散时间, s。

令  $q_k = D_{AB} / (R \cdot T)$ , 则:

$$Q_k = q_k \cdot (p_{A1} - p_{A2}) \cdot S \cdot t / d \quad (5)$$

式(5)说明, 气体通过微孔的透气量与孔两侧 A 气体的分压差( $p_{A1} - p_{A2}$ )、孔面积和气体孔扩散时间成正比, 与孔长度(或膜厚度)成反比。

在温度确定的条件下  $q_k$  为定值, 取决于气体 A 在介质 B 中的扩散系数  $D_{AB}$ 。对于保鲜膜上微孔的透气性来说, 需要确定的主要是氧气和二氧化碳在空气中的扩散系数。在 0 °C, 101.33 kPa 的条件下, 氧气、二氧化碳在空气中的扩散系数分别为  $1.78 \times 10^{-5}$  和  $1.38 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s<sup>[13]</sup>。由此可以计算氧气、二氧化碳在 0 °C, 1 个大气压下的  $q_k$  值分别为  $1.43 \times 10^6$  和  $1.11 \times 10^6$  mL·m/(m<sup>2</sup>·d·atm)。根据温度(或压力)与气体扩散系数的关系式  $D = D_0(p_0/p)(T/T_0)^{3/2}$ ,  $D_0$  为  $p_0$ ,  $T_0$  条件下的气体扩散系数,  $D$  为  $p$ ,  $T$  条件下的气体扩散系数<sup>[13]</sup>。这样可以计算出, 在 20 °C, 1 个大气压条件下, 氧气、二氧化碳在空气中的扩散系数分别为  $1.98 \times 10^{-5}$  和  $1.53 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s, 因而氧气、二氧化碳在此条件下的  $q_k$  值分别为  $1.59 \times 10^6$  和  $1.229 \times 10^6$  mL·m/(m<sup>2</sup>·d·atm)。式(5)中, 等式右边的参数均为确定值或可测量值, 因此根据式(5)可以计算出气体通过微孔的透气量。

## 2 实验方法

### 2.1 微孔包装设计

微孔包装由一个圆柱形不锈钢罐(容积  $V$ )构成,在罐的侧壁上安装气体进样口和气体浓度检测取样口,两者均装有高压气阀以保证设备的密封性能。微孔膜覆盖在罐口上,并采用密封圈以保证密封性能。微孔膜为  $75\ \mu\text{m}$  厚的聚丙烯薄膜,采用激光打孔的方法在薄膜上制备不同孔径的微孔。相对于微孔透气来说, $75\ \mu\text{m}$  厚的聚丙烯薄膜的透气量可以忽略不计,包装内外的气体交换均通过微孔扩散来进行。

### 2.2 微孔包装内实验气体浓度的测定

实验气体为二氧化碳气体。首先打开气体检测取样口,使试验罐内气体与大气相通。然后由气体进样口缓慢注入二氧化碳气体,同时将罐内的部分空气从检测取样口排出。几分钟后关闭气体进样口和取样口上的阀门,将环境中的二氧化碳浓度视为零。由于在罐内外存在分压差,二氧化碳气体不断通过薄膜上的微孔从罐内向外界扩散,罐内的二氧化碳浓度逐渐下降。于不同时间从取样孔取样测试罐内的二氧化碳浓度,同时记录取样时间。罐内的二氧化碳浓度采用便携式氧气/二氧化碳测定仪测定。

### 2.3 微孔包装内二氧化碳气体浓度随时间变化的理论关系式

当实验罐内充入二氧化碳气体后,该气体便透过膜上的微孔缓慢向试验罐外扩散。公式(5)已给出气体通过微孔的透气量计算公式。在扩散过程中,试验罐内二氧化碳气体的减少量等于该气体通过薄膜上微孔的渗透量,即:

$$-V \cdot dC = q_k \cdot (p - p_0) \cdot S \cdot dt/d \quad (6)$$

式中: $V$  为测试罐的体积(mL); $p$  为实验罐内二氧化碳气体的分压(atm),在数量上等于实验气体的体积分数(%),即  $p = C \times 1\ \text{atm}$ ;  $p_0$  为大气中二氧化碳气体的分压,视为零。

式(6)可改写为:

$$-V \cdot dC = q_k \cdot C \cdot S \cdot dt/d \quad (7)$$

式中: $C$  为微孔包装内二氧化碳气体的体积分数,%。

将式(7)积分,得:

$$\ln C = - (S/V) \cdot q \cdot t/d + K \quad (8)$$

式中: $K$  为积分常数。

$$\text{即: } C = e^{-(S/V)qt/d+K} \quad (9)$$

通过式(9),可以在理论上计算不同时间下试验罐内二氧化碳气体的浓度。

### 2.4 已知参数和初始工况

不锈钢罐容积  $V = 887\ \text{mL}$ 。孔实际长度(相当于膜厚度) $d = 75\ \mu\text{m}$ 。该研究设计 2 组实验。第 1 组实验条件下,微孔直径为  $0.0683\ \text{mm}$ ,孔数量为 4,试验罐内初始二氧化碳的体积分数为  $90.1\%$ ;第 2 组实验条件下,微孔直径为  $0.1082\ \text{mm}$ ,孔数量为 4,初始二氧化碳的体积分数为  $91.4\%$ 。将初始时( $t=0$ )的二氧化碳浓度及已知参数带入(9)式,可计算出积分常数  $K$  值。整个实验在  $20\ ^\circ\text{C}$  条件下进行。

## 3 结果与分析

在设计 2 组实验中,微孔包装内二氧化碳气体浓度的理论值均小于实际测定值(见图 2)。在对无孔膜透气性进行理论分析时,气体在膜一侧的浓度(或分压)被视为均匀的。如果膜上有孔,则气体在膜一侧靠近孔边缘部分的浓度并不等于周围的该气体的浓度,而是低于(或高于)周围该气体的浓度(见图 3)<sup>[8]</sup>。在图 3 中,设二氧化碳气体由膜外侧通过微孔扩散进入膜内侧(即膜外侧二氧化碳气体分压高于膜内侧,孔道内二氧化碳分压位于两者之间且梯度下

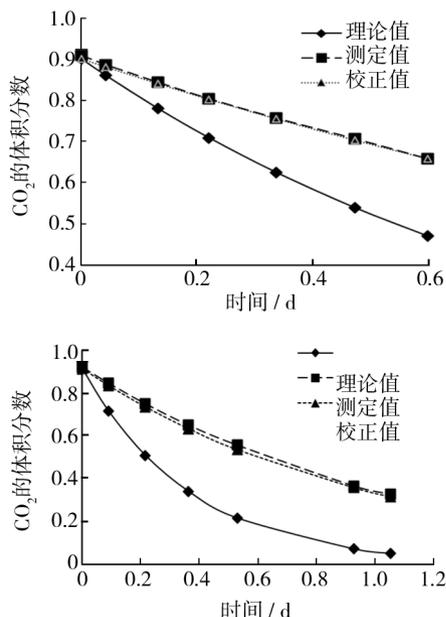


图 2 微孔包装内二氧化碳气体浓度与时间的关系

Fig. 2 Relationship between the concentration of  $\text{CO}_2$  in micro-perforated packaging and time

降)。如膜上无孔,则二氧化碳在膜外侧的分压是均等的。当二氧化碳通过微孔扩散时,孔外侧靠近孔边缘(即图3中虚线的半圆部分)的范围内,二氧化碳分压和周围的二氧化碳分压并不相等,而是低于周围的二氧化碳分压,这相当于孔的长度在这一侧增加了。孔内侧的情况也是如此。总之,孔的有效长度大于孔实际长度(膜厚度),这是孔边缘效应存在的原因。由于孔的有效长度增加,致使气体通过微孔的透气量下降,使实际测定的试验罐内二氧化碳气体的浓度始终高于理论值。

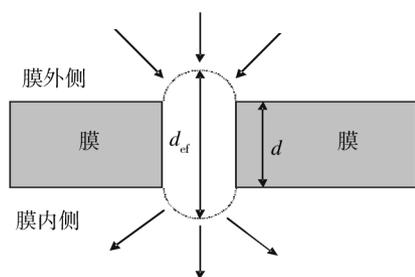


图3 孔末端效应

Fig. 3 Sketch of perforation end effect

多位学者提出了关联孔有效长度和孔径之间关系的经验公式。由于不同学者在研究时采用的制孔方法和孔径范围等条件不同,所以所提出的经验方程差异很大。D. R. Paul 等认为孔有效长度  $d_{ef} = d + 14r/6$ <sup>[8]</sup> ( $d$  为孔实际长度,或膜厚度, $r$  为孔半径), Svetlana Fishman 等认为  $d_{ef} = d + r$ <sup>[9]</sup>, 而 Renalt P 等认为  $d_{ef} = d + 2.2r$ <sup>[14]</sup>。

孔的形态与制孔方式有关。不论采用哪种方式制孔,都很难得到几何学上边缘整齐的微孔。激光打孔是较为理想的制孔方法,但所得到的微孔的形态(尤其是边缘形态)也不规整。为了确定激光打孔条件下的有效孔长度,尝试了不同的公式,最后证实,激光打孔条件下的有效孔长度为  $d_{ef} = d + 7r/6$ 。将此关系式带入式(9),则微孔包装内二氧化碳气体浓度的理论值与实际测定值非常吻合(见图2)。激光制孔条件下,微孔包装内二氧化碳浓度的动态变化公式应为  $C = e^{-(S/V)qt/(d+7r/6)+K}$ 。

## 4 结语

激光制孔是较为理想的薄膜制孔方法,可以得到形态较为规则的圆形孔。孔边缘效应对激光制备微

孔的透气性有很大影响。在进行保鲜膜微孔透气性研究和微孔包装设计时,不能以孔的实际长度(膜厚度)代替孔的有效长度。激光制孔条件下孔的有效孔长度  $d_{ef} = d + 7r/6$ 。该研究中孔径为 0.0683 和 0.1082 mm,由于孔末端效应受孔径范围影响,因此在孔径大于或小于此范围的条件下,孔的有效孔长度与孔径间的关系式尚有待深入研究。

## 参考文献:

- [1] 卢立新. 果蔬气调包装理论研究进展[J]. 农业工程学报, 2005, 21(7): 175-180.  
LU Li-xing. Research Advances in Theories for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables [J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(7): 175-180.
- [2] 李家政. 果蔬自发气调包装原理与应用[J]. 包装工程, 2011, 32(15): 33-38.  
LI Jia-zheng. Principle & Application of Modified Atmosphere Packaging for Fruit and Vegetable [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(15): 33-38.
- [3] RENNIE T J, TAVOULARIS S. Perforation-mediated Modified Atmosphere Packaging. Part I: Development of a Mathematical Model [J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 51: 1-9.
- [4] LUCIANO Z. How to Design Perforated Polymeric Film for Modified Atmosphere Packs (MAP) [J]. Packaging Technology and Science, 2001, 14: 253-266.
- [5] DONG S L, JUN S K, PIERRE R. Dynamics of Internal Atmosphere and Humidity in Perforated Packages of Peeled Garlic Cloves [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2000, 35: 455-464.
- [6] SUSANA C F, FERNANDA A R, ISABEL B M. Modelling O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Exchange for Development of Perforation-mediated Atmosphere Packaging [J]. Journal of Food Engineering, 2000, 43: 9-15.
- [7] DONG S L, PIERRE R. Using Pinholes as Tools to Attain Optimum Modified Atmospheres in Packages of Fresh Produce [J]. Packaging Technology and Science, 1998, 11: 119-130.
- [8] PAUL D R, CLARKE R. Modeling of Modified Atmosphere Packaging Based on Designs with a Membrane and Perforations [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 208: 269-283.
- [9] SVETLANA F, RODOV S. Mathematical Model for Perforation Effect on Oxygen and Water Vapor Dynamics in Modified-atmosphere Packages [J]. Journal of Food Science, 1996, 61(5): 956-961.

- els in China[J]. China Wood Industry, 2005(4):5-8.
- [5] 张洋. 麦秸人造板的研究[D]. 南京:南京林业大学, 2001.  
ZHANG Yang. Research on Wheat Straw Panel[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2001.
- [6] 李凯夫, 彭万喜. 国内外秸秆制人造板的研究现状[J]. 世界林业研究, 2004, 17(2):34-36.  
LI Kai-fu, PENG Wan-xi. The Present Situation and Developing Trends of the Research on Straw-based Panels at Home and Abroad[J]. World Forestry Research, 2004, 17(2):34-36.
- [7] 张洋, 华毓坤. 麦秸表面的润湿性研究[J]. 木材工业, 2001(2):6-8.  
ZHANG Yang, HUA Yu-kun. A Study of Moisture Character of Wheat Straw[J]. China Wood Industry, 2001(2):6-8.
- [8] 于旻, 何春霞, 刘军军, 等. 不同表面处理麦秸秆对木塑复合材料性能的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(9):171-177.  
YU Min, HE Chun-xia, LIU Jun-jun, et al. Effects of Different Surface Treatment for Wheat Straw on Performances of Wood-Plastic Composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(9):171-177.
- [9] 刘艳萍, 张洋, 江华, 等. 木聚糖酶处理对麦秸表面性能的影响[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2009(5):548-551.  
LIU Yan-ping, ZHANG Yang, JIANG Hua, et al. Influence of Xylenes Treatment on Surface Properties of Wheat Straw[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2009(5):548-551.
- [10] 刘志明. 麦秆表面特性及麦秆刨花板胶接机理的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2002.  
LIU Zhi-ming. Study on Characterization of Wheat Straw and Mechanism of Adhesive Joints for Wheat Straw Particle Board[D]. Harbin: North-East Forestry University, 2002.
- [11] 吴章康, 周定国. 稻草原料表面特性 FTIR 和 XPS 分析[J]. 木材工业, 2003(6):6-8, 23.  
WU Zhang-kang, ZHOU Ding-guo. Surface Characterization of Rice Straw and Its Fibers by FTIR and XPS[J]. China Wood Industry, 2003(6):6-8, 23.
- [12] 连海兰, 周定国, 尤纪雪. 麦秸秆成分剖析及其胶合性能的研究[J]. 林产化学与工业, 2005(1):69-72.  
LIAN Hai-lan, ZHOU Ding-guo, YOU Ji-xue. Studies on Layer Composites of Wheat Stalk and Their Adhesion Properties[J]. Chemistry & Industry of Forest Products, 2005(1):69-72.
- [13] 张洋, 华毓坤. 木纤维与麦秸刨花制造纤维刨花板的工艺研究[J]. 木材工业, 2001(5):6-9.  
ZHANG Yang, HUO Yu-kun. Study on Manufacture Technology of Wood Fiber/Wheat Straw Particle Composite Board[J]. China Wood Industry, 2001(5):6-9.
- [14] 姚飞, 周定国. 稻草-木纤维复合材料制造工艺研究[J]. 林产工业, 2005, 02:21-25, 36.  
YAO Fei, ZHOU Ding-guo. Study on Manufacture Technique of Rice-straw/Wood Fiber Composite [J]. China Forest Products Industry, 2005(2):21-25, 36.
- [15] 顾凯, 周定国, 李晓平, 等. 稻草碎料-木纤维配比对复合板性能的影响[J]. 森林工程, 2006(5):45-47, 53.  
GU Kai, ZHOU Ding-guo, LI Xiao-ping. The Effects of Substitution Level on Straw-wood Composite Board[J]. Forestry Engineering, 2006(5):45-47, 53.

(上接第 17 页)

- [10] 杨思广, 梁兴泉, 唐忠锋, 等. 微孔保鲜膜研究的进展[J]. 技术与开发, 2004, 33(3):29-31.  
YANG Si-guang, LIANG Xing-quan, TANG Zhong-feng, et al. Research Progress of Microporous Membranes for Keeping Fresh[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2004, 33(3):29-31.
- [11] 李芳, 卢立新. 果蔬微孔膜气调包装模型与实验验证[J]. 农业工程学报, 2010, 26(4):375-378.  
LI Fang, LU Li-xing. Theoretical Model and Experimental Validation for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables with Micro Perforated Film[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(4):375-378.
- [12] 王铁柱, 李喜宏, 陈丽, 等. 多孔保鲜膜 MA 机理与数学模型研究[J]. 保鲜与加工, 2004, 4(1):20-23.  
WANG Tie-zhu, LI Xi-hong, CHEN Li, et al. Study on Modified Atmosphere Mechanism and Mathematical Model of Fruit and Vegetable Microporous Freshness-keeping Film [J]. Storage and Process, 2004, 4(1):20-23.
- [13] 管国锋, 赵汝薄. 化工原理[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.  
GUAN Guo-feng, ZHAO Ru-bo. Principle of Chemical Engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [14] RENALT P, HOUAL L, JACQUEMIN G, et al. Gas Exchange in Modified Atmosphere Packaging: 2. Experimental Results with Strawberries[J]. International Journal of Food Science and Technology, 1994, 29:379-394.