

无菌包装袋的透氧性研究

罗璇, 冯智劫, 张勇

(天津出入境检验检疫局, 天津 300300)

摘要: **目的** 研究无菌包装袋的透氧率与其厚度、材质及温湿度的关系。**方法** 用厚度测试仪测量无菌包装袋厚度, 用红外光谱仪检测材质、用氧气渗透测试仪测试透氧率, 并比较厚度、材质和温湿度对透氧率的影响。**结果** 无菌包装袋的透氧率随厚度的增加而减小; 材质对无菌包装袋的透氧率影响较大; 无菌包装袋的透氧率随着温度的增加而增加, 阻氧性能下降。**结论** 无菌包装袋的厚度、材质和环境湿度对其透氧率均有影响, 而相对湿度对透氧率无显著影响。

关键词: 无菌包装袋; 透氧率; 材质; 温度; 相对湿度

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)11-0038-04

Oxygen Permeability of Aseptic Packaging Bags

LUO Xuan, FENG Zhi-jie, ZHANG Yong

(Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300300, China)

ABSTRACT: This work aimed to study the oxygen transmission rate of aseptic packaging bags with different thickness, materials, temperatures and humidity. The thickness of aseptic packaging bags was tested by film thickness gauge; the materials were detected by infrared spectrometer; the oxygen transmission rate was tested by OX-TRAN Model. And the influences of the thickness, material and temperature and humidity on the oxygen transmission rate were compared. The oxygen transmission rate of aseptic packaging bags decreased with the increase of the thickness. Material had significant effect on the oxygen transmission rate of aseptic packaging bags. The oxygen transmission rate increased with the increasing temperature and the gas barrier properties decreased. The thickness, materials of aseptic packaging bags and ambient temperature all had impacts on the oxygen transmission rate, while the humidity had no significant effect on the oxygen transmission rate.

KEY WORDS: aseptic packaging bags; oxygen transmission rate; material; temperature; relative humidity

无菌包装袋是装有灌装口的复合软包装袋, 是液体食品无菌包装的主要容器之一。无菌包装袋广泛应用于蕃茄酱、桔子汁、浆状产品的包装; 也可以应用于灭菌牛奶、鲜乳等的包装^[1-3]。对于无菌包装而言, 包装材料的氧气阻隔性能是十分重要的性质^[4-6], 它需要有很高的阻隔性能, 以阻止氧气的侵入而导致食品氧化变质^[7-8]。无菌包装袋多采用衬有铝箔的复合包装材料, 其铝箔层是主要的阻隔层, 不但可以有效防止氧气的渗入, 而且可以保存内装

物的风味成分^[9-10]。

常见的无菌包装阻氧性测试方法分为压差法和等压法 2 种^[11-13], 其中压差法是利用试样两边的压力差来引起渗透的进行, 得到试样的透氧率。目前, 国内压差法测试透氧率试验遵循 GB 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法压差法》。等压法也叫库仑传感器法, 试样两侧氧气分压不同, 在氧气的浓度差作用下, 氧气透过薄膜并被氮气流送至氧传感器中, 由氧传感器精确测量出氮气流中携带

收稿日期: 2015-10-27

基金项目: 天津局自立科研项目 (TK054-2013)

作者简介: 罗璇 (1983—), 女, 湖北人, 天津出入境检验检疫局工程师, 主要研究方向为工业产品安全检测与评价。

的氧气量, 从而计算出材料的透氧率。国内等压法测试透氧率试验遵循 GB 19789—2005《包装材料塑料薄膜和薄片氧气透过性试验库仑计检测法》。2 种方法比较而言, 压差法试验标准老旧, 存在着很大的局限性, 测试精度误差较大, 而等压法可以通过精确地控制试样两侧的温湿度来模拟真实使用环境的影响, 灵敏度和精确性都较高, 是目前应用较广泛的 1 种方法。

包装材料的材质和厚度对无菌包装袋氧气阻隔性能有很重要的影响^[14-15]。由于运输和存储环境不同, 实际环境下的温度和相对湿度也有很大差异, 导致无菌包装袋的透氧率不同。针对上述问题, 这里对来自不同生产企业的几种无菌包装袋进行了测试, 得到了无菌包装袋的材质和厚度与透氧性的关系, 以及不同的温度和相对湿度对材料透氧性的影响, 对无菌包装袋的生产和使用企业有一定的指导作用。

1 实验

1.1 样品

A 组试样是一组不同容量的无菌包装袋, 生产加工工艺相同, 材质相同, 厚度稍有不同, 由天津某包装企业提供。B 组和 C 组试样是天津 2 家公司提供的不同种类的无菌包装袋, 材质和厚度都有所差别。

在进行透氧率的测试前, 需将试样放到装有无水氯化钙或其他干燥剂的干燥器中进行试样状态调节, 时间不少于 48 h。

1.2 仪器

仪器: CHY-CA 型厚度测试仪, 济南兰光; NICOLET 6700 型傅里叶红外光谱仪, 美国热电; MOCON OX-TRAN Model 2/21 型氧气渗透测试仪, 美国 MOCON 公司。

1.3 方法

厚度测试: 每种无菌包装袋裁成宽 10 cm、长 30 cm 的样条, 厚度测试仪均匀测试样条的厚度, 测量 10 个点, 取所有测量值的算术平均值, 精确至 0.1 μm 。

透氧率的测定遵守等压法原理, 试样将透气室分为 2 部分。试样的一侧通纯氧气, 另一侧通氮气和氢气的混合气体(氮气和氢气的体积比为 98:2)。通过试样的氧气随氮气载气一起进入库仑计中进行化

学反应并产生电压, 该电压与单位时间内通过库仑计的氧气数量成正比, 从而计算出材料的透氧率。

2 结果与讨论

2.1 不同厚度的无菌包装袋透氧率性能

氧气透过率是指在单位时间内透过单位面积试样的氧气数量, 直接反映了材料气体阻隔性能的好坏。氧气透过系数是氧气透过量与试样平均厚度之积, 反映了材料的一种特性, 对均质材料有意义。不同厚度的无菌包装袋透氧率见表 1, 可以看出, 无菌袋的透氧率随着袋的厚度增加而降低, 阻隔性也越好。无菌袋的容量增加时, 无菌袋的厚度增加, 氧气透过系数有所升高。无菌袋有多层膜袋, 起主要阻隔作用的是铝塑复合膜。对于容量大的无菌包装袋, 铝塑膜会稍厚, 以降低无菌袋的透氧率。无菌包装袋的透氧率与袋的厚度并非简单的反比关系, 而是较为复杂的幂函数关系, 无菌包装袋的厚度显著增加时, 透氧率的降低有限。当无菌袋的厚度继续增加时, 透氧率会逐渐趋于稳定。

表 1 不同厚度的无菌包装袋透氧率
Tab.1 The OTR of aseptic packaging bags with different thickness

样品	厚度/ μm	氧气透过率 $/(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	氧气透过系数 $/(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \cdot (0.1 \text{ MPa})^{-1})$
A-1(5 L)	75.8	0.835	6.33×10^{-5}
A-2(20 L)	90.5	0.751	6.80×10^{-5}
A-3(50 L)	115.6	0.735	8.50×10^{-5}
A-4(100 L)	142.5	0.618	8.81×10^{-5}
A-5(200 L)	178.4	0.562	1.00×10^{-4}
A-6(1000 L)	185.4	0.558	1.03×10^{-4}

注: 实验温度为 23 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 50%。

2.2 不同材质的无菌包装袋的透氧率

不同材质的无菌包装袋的透氧率见表 2, A-4 试样是 A 公司生产的 100 L 的无菌包装袋, B-1, B-2, C-1 和 C-2 为天津 2 家公司生产的一系列不同种类的无菌包装袋。材质中 BOPP 为双向拉伸聚丙烯, AL 为铝箔, PE 为聚乙烯, PET 为聚酯, CPP 为未拉伸聚丙烯, VMPET 为镀铝聚酯。该 5 种试样的厚度在 85 ~ 150 μm 之间, 如表 2, 厚度的差距相对不大, 而不同材质的无菌包装袋的透氧率和氧气透过系数的差别很大。无菌包装袋的厚度差异对透氧率和氧气透过系数的影响比较有限, 因此对无菌包装袋透

氧率起主要作用的是材质的差异。铝塑复合膜和镀铝的复合膜的透氧率都要明显小于不含铝的透明双层复合膜。这说明铝膜的阻隔性非常强,起阻氧作用的主要是这一层。含铝箔的铝塑复合膜的透氧率要远小于镀铝的复合膜。含铝箔的铝塑复合膜试样 A-4 和 B-2 的透氧率都小于 1,符合标准 GB 18454—2001《液体食品无菌包装用复合袋》中的限量要求。试样 C-1 和 C-2 均为镀铝复合膜,可见

由于其他层的差异导致了透氧率有所不同,PET膜的阻氧性要优于 BOPP 膜。由于铝塑复合膜的成本较高,所以铝塑复合膜制成的无菌包装袋大多用于对阻氧性要求较高的食品,如番茄酱。镀铝复合膜制成无菌包装袋对透氧率的要求稍低,市场上的纯牛奶大多用此无菌包装。无菌包装袋生产企业可以根据包装食品的类型和限量要求来选择无菌包装袋的材质。

表 2 不同材质的无菌包装膜的透氧率
Tab.2 The OTR of aseptic packaging bags with different materials

试样	材质	厚度/ μm	氧气透过率/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	氧气透过系数/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \cdot (0.1 \text{ MPa})^{-1})$
A-4	BOPP/AL/PE	142.5	0.618	8.81×10^{-5}
B-1	BOPP/PE	88.7	45.8	4.06×10^{-3}
B-2	PET/AL/PE	91.8	0.422	3.87×10^{-5}
C-1	BOPP/VMPET/PE	140.1	9.40	1.32×10^{-3}
C-2	PET/VMPET/PE	144.0	6.25	9.00×10^{-4}

2.3 温度对透氧率的影响

分别选取了 A-4 和 C-1 试样进行了温度对透氧率影响的分析,见表 3。试样 A-4 和 C-1 的无菌袋材质厚度分别为 142.5 和 140.1 μm ,随着温度的升高,无菌包装膜的透氧率都随着升高,氧气透过系数升高。氧气阻隔性能下降。温度越高,透氧率升高的幅度越大。温度升高到 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,温度再升高 10 $^{\circ}\text{C}$,透氧率增加 8%左右。对于 2 种不同材质的试样,平均而言,温度每升高 10 $^{\circ}\text{C}$,透氧率增加 5%左右。可见,温度对无菌包装膜透氧率的影响较大。这主要是因为氧通过无菌包装膜袋可分为 2 个过程:环境与膜表面的交换过程;氧离子在膜内的扩散过程。温度升高时,氧分子更加活跃,环境中的氧分子与膜表面的传输交换过程以及氧分子在膜上的吸附、扩散速度都会提高。在单位时间内,通过无菌包装膜袋的氧分子增多,从而被传感器检测到。

2.4 相对湿度对透氧率的影响

同样分别选取了 A-4 和 C-1 试样进行了相对湿度对透氧率影响的分析,见表 4,可以看到,随着相对湿度的增加,无菌包装膜的透氧率和氧气透过系数基本变化不大。这是因为相对湿度的增加使水蒸气浓度差改变,但对氧分压没有改变,因此相对湿度的增加可能会对水蒸气透过率有所影响,但对透氧率基本无影响。

表 3 不同试样在不同温度下的透氧率

Tab.3 The OTR of different samples at different temperatures

试样	温度/ $^{\circ}\text{C}$	氧气透过率/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	氧气透过系数/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \cdot (0.1 \text{ MPa})^{-1})$
A-4	5	0.562	8.01×10^{-5}
	15	0.605	8.62×10^{-5}
	23	0.618	8.81×10^{-5}
	40	0.706	1.01×10^{-4}
	50	0.755	1.08×10^{-4}
C-1	5	7.90	1.11×10^{-3}
	15	8.75	1.23×10^{-3}
	23	9.40	1.32×10^{-3}
	40	10.90	1.53×10^{-3}
	50	11.50	1.61×10^{-3}

表 4 不同试样在不同相对湿度下的透氧率

Tab.4 The OTR of different samples at different humidity

试样	温度/ $^{\circ}\text{C}$	氧气透过率/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	氧气透过系数/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \cdot (0.1 \text{ MPa})^{-1})$
A-4	10	0.618	8.81×10^{-5}
	30	0.617	8.80×10^{-5}
	50	0.618	8.81×10^{-5}
	70	0.619	8.82×10^{-5}
	90	0.619	8.82×10^{-5}
C-1	10	9.39	1.32×10^{-3}
	30	9.41	1.32×10^{-3}
	50	9.40	1.32×10^{-3}
	70	9.42	1.32×10^{-3}
	90	9.41	1.32×10^{-3}

3 结语

相同材质的无菌包装袋, 厚度不同其透氧率也不同。无菌包装袋的厚度增加, 透氧率降低, 阻氧性能越好。

不同材质不同厚度的无菌包装袋, 透氧率和氧气透过系数有很大差异。厚度的影响较小, 材质影响较大。对无菌包装袋来说, 材质为铝塑复合膜的透氧率要远小于镀铝的复合膜。铝塑复合膜和镀铝的复合膜的透氧率都要远小于不含铝的透明双层复合膜。生产厂家应根据无菌包装袋所装食品的特性及所适用的标准限量情况来选择合适的材质。

无菌包装袋的透氧率和氧气透过系数随着温度的增加而增加, 阻氧性能下降。温度增加 10 °C, 透氧率增加 4% ~ 6%。相对湿度的改变对无菌包装袋的透氧率和氧气透过系数基本无影响。无菌包装袋的检测需要考虑环境温度对透氧率的影响。

这里对无菌包装袋的透氧率进行了探讨, 分析了无菌包装袋厚度、材质以及温湿度对透氧率的影响, 为今后包装生产厂家对无菌包装袋的设计和选材提供了技术指导。

参考文献:

- [1] 江谷. 液体食品无菌包装袋生产工艺[J]. 印刷技术, 2005(12):56—58.
JIANG Gu. The Production Technology of Aseptic Liquid Food Packaging Bags[J]. Printing Technology, 2005(12): 56—58.
- [2] 孙书静. 食品无菌包装技术的发展概况[J]. 塑料包装, 2015, 25(3):13—15.
SUN Shu-jing. The Development of Food Aseptic Packaging Technology[J]. Plastics Packaging, 2015, 25(3):13—15.
- [3] MICHELE M, GIUSEPPE V. Comparative Life Cycle Assessment of Hot Filling and Aseptic Packaging Systems Used for Beverages[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 147(2):39—48.
- [4] 丘苑新, 曾晓房. 蒸煮袋 PET/BOPA/PP 经加热处理后阻隔性能的研究[J]. 包装与食品机械, 2009, 27(6): 41—43.
QIU Yuan-xin, ZENG Xiao-fang. Study on the Barrier Properties of Retort Pouch PET/BOPA/PP after Heating[J]. Packaging and Food Machinery, 2009, 27 (6): 41—43.
- [5] 谷吉海, 董静. 阻隔薄膜在复合软包装材料中的应用与发展动向[J]. 包装工程, 2010, 31(5):112—115.
GU Ji-hai, DONG Jing. Application and Development Trend of Barrier Films in Composite Flexible Package Materials[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(5):112—115.
- [6] 王兴东, 赵江. 阻隔性检测在乳品包装中的应用[J]. 中国乳品工业, 2007, 5(7):53—55.
WANG Xing-dong, ZHAO Jiang. Application of Permeability Test in Dairy Package[J]. China Dairy Industry, 2007, 5(7):53—55.
- [7] LIM M, KWON H, KIM D, et al. Highly-enhanced Water Resistant and Oxygen Barrier Properties of Cross-Linked Poly(Vinyl Alcohol) Hybrid Films for Packaging Applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2015(5):68—75.
- [8] KAMALIA Z, SUZINA S, NORIMAH Y. Effects of Different Doses of Gamma Irradiation on Oxygen and Water Vapour Transmission Rate of Preserved Human Amniotic Membrane[J]. Engineering & Transplantation of Cells and Tissues, 2015, 16(1):55—63.
- [9] 徐绍虎, 崔爽. 无菌包装食品冷杀菌技术研究进展[J]. 包装工程, 2010, 31(15):113—116.
XU Shao-hu, CUI Shuang. Research Progress in Cold Sterilization Technique for Aseptic Packaging Foods[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(15):113—116.
- [10] 张钦发, 许霞, 智玲玲. 材料透氧率对包装鲜鱼肉 TVB-N 值的动态变化影响[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 328—330.
ZHANG Qin-fa, XU Xia, ZHI Ling-ling. Effect of Packaging Materials with Different Permeability on TVB-N in Packaged Fish during Storage[J]. Food Science, 2012, 33 (20):328—330.
- [11] 赵江. 包装材料的等压法透氧性测试[J]. 中国包装工业, 2005(11):71—72.
ZHAO Jiang. Equal Pressure Method Oxygen Permeability Test of Packaging Materials[J]. China Packaging Industry, 2005(11):71—72.
- [12] 郑雪菲. 包装件氧气透过性的测定及不确定度评定[J]. 中国包装, 2015(5):61—63.
ZHENG Xue-fei. Oxygen Permeability Measurement and Assessment of Uncertainty for Package[J]. China Packaging, 2015(5):61—63.
- [13] 陈仲立. 食品包装用塑料薄膜氧气透过性测试方法(压差法)中真空压差法与正压差法的比较[J]. 中国包装工业, 2015(5):44—45.
CHEN Zhong-li. Oxygen Permeability Testing Methods in Comparative Vacuum Pressure Method and the Positive Pressure Method for Food Packaging Plastic Film[J]. China Packaging Industry, 2015(5):44—45.
- [14] 鲁建东. 包装薄膜厚度与阻湿性能关系的研究[J]. 包装工程, 2007, 28(2):37—39.
LU Jian-dong. Research on the Relation between Packaging Film Thickness and Moisture Barrier Performance[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(2):37—39.
- [15] 刘钊, 万富, 刘洋. 不同材质食品包装用塑料袋阻透性研究[J]. 包装与食品机械, 2012, 30(6):26—28.
LIU Zhao, WAN Fu, LIU Yang. Study on Permeability of Plastics with Different Materials for Food Packaging[J]. Packaging and Food Machinery, 2012, 30(6):26—28.