

参数估算法在气调包装果蔬呼吸速率测定中的应用

张长峰¹, 徐步前², 吴光旭¹

(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: 根据果蔬呼吸作用与薄膜透气特性的相互关系, 建立了果蔬薄膜包装数学模型, 在此基础上运用参数估算法测算出番茄呼吸速率值。新方法克服了传统密闭法的缺点, 适用于包括非平衡状态的整个贮藏阶段, 因而更能客观地反映果蔬呼吸速率的真实值。另外, 根据已建立的果蔬自发气调包装(MAP)数学模型, 通过仿真模拟出不同温度条件下袋内气体浓度和体积变化的情况, 为实际果蔬 MAP 设计和系统内气体控制提供了依据。

关键词: 估算法; 自发气调包装; 呼吸速率

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2006)02-0176-04

张长峰, 徐步前, 吴光旭. 参数估算法在气调包装果蔬呼吸速率测定中的应用[J]. 农业工程学报, 2006, 22(2): 176-179.

Zhang Changfeng, Xu Buqian, Wu Guangxu. Application of parameter estimation method to the determining respiration of fruits and vegetables in modified atmosphere packaging(MAP)[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(2): 176-179. (in Chinese with English abstract)

0 引言

自发气调包装(MAP)利用塑料薄膜包装中果蔬产品的呼吸作用与薄膜透气性之间的平衡, 在包装中形成一种高 CO₂ 浓度, 低 O₂ 浓度的微环境, 以抑制果蔬的代谢作用, 从而达到延长其贮藏寿命的目的。由于所需设备简单, 投资少, 是一种极具发展潜力的果蔬保鲜技术^[1]。近几十年来国外利用计算机技术开发了一些 MAP 设计的数学模型, 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^[1], 尽管到目前为止尚无哪一个模型可以包揽所有的影响因素, 成为理想的 MAP 设计的数学模型, 但非常明确的是, 进行 MAP 设计的数学模型, 必须首先掌握所用薄膜的透气性以及果蔬的呼吸强度特性。

果蔬的呼吸速率是进行薄膜包装设计的一个重要参数。Kader 把 MAP 技术领域果蔬呼吸速率的准确测定列为最重要的一个方面^[2]。传统呼吸速率的测定方法是将包装在薄膜中的果蔬放在密封容器中, 密闭一定时间后, 根据呼吸罐中 O₂ 或 CO₂ 浓度的变化来计算其呼吸速率。由于密闭法是以系统达到平衡状态为前提, 即假设果蔬的呼吸速率与包装内外 O₂ 和 CO₂ 气体的透过速度达到一致后进行测定的, 它只能测定系统达到相对平衡时果蔬的呼吸速率, 因此使得该法测定所得值低于真实值^[3]。另外, 用密闭法测定果蔬呼吸速率时, 密闭时间的长短也是凭研究者的经验来确定的, 密闭时间过长, 改变了 MAP 环境, 密闭时间过短, 由于气体的微量变化而导致试验仪器无法检测出气体浓度变化^[4]。因此, 开发一种能客观反映 MAP 中果蔬呼吸速率测定的新方法, 对于正确进行 MAP 设计, 普及 MAP 技术在果

蔬保鲜中的应用具有重要意义。

本文以番茄为供试材料, 根据果蔬呼吸作用与薄膜透气特性的相互关系, 建立了果蔬薄膜包装数学模型, 在此基础上运用参数估算法测算出果蔬呼吸速率值, 并模拟出不同温度条件薄膜包装中各组分气体浓度和体积的变化趋势。

1 材料与方法

1.1 材料

薄膜材料为市售低密度聚乙烯(LDPE), 实测厚度为 (0.0210 ± 0.0005) mm, 购回后制成 15 cm × 15 cm (表面积 450 cm²) 的薄膜小袋备用。薄膜袋用台式封口机电热密封。

番茄果实为 7 分着色果, 平均果重 (193.0 ± 2.1) g, 大小、果色基本一致、无外伤。将番茄放入设定温度的恒温箱中, 使果温恒定后, 于次日包装备用。

1.2 MAP 中各组分气体浓度的测定方法

将番茄单果装入薄膜小袋, 热焊封口, 为统一袋内的初始空气量, 先将袋中气体抽空, 再用注射器注入空气 100 mL。

将袋装密封后的番茄放在温度为 5℃、10℃、15℃、20℃、25℃的多温度恒温箱中, 每隔一定时间抽取袋中气样 1 mL (抽气口位置用双层胶布封住), 用气相色谱仪(GC17A 型, 日本岛津)测定。色谱柱: Molecular sieve 5A 和 Porapak Q 并列柱, 可同时测定气体中 O₂, CO₂ 和 N₂ 的浓度。载气: 氦气。柱温: 60℃。热导池检测器温度: 120℃。进样口温度: 120℃。载气流速: 30 mL/min。电流: 40 mA。下同)。设 3 次重复试验。

2 呼吸速率的测定模型

在包装系统中以 O₂、CO₂ 和 N₂ 3 种气体为对象。某一时间间隔后, 包装中气体体积的变化由包装内外气体分压差所导致的气体移动, 与果蔬呼吸消耗的 O₂ 及生

收稿日期: 2005-05-23 修订日期: 2005-09-13

作者简介: 张长峰(1976-), 男, 土家族, 主要研究果蔬采后生理和保鲜。荆州市荆秘路 88 号 长江大学生命科学学院, 434025。Email: zcf202@yahoo.com.cn

成的 CO_2 之间的平衡来决定。

首先对薄膜包装系统作如下假设: 1) 定温假设: 一般 MAP 包装贮藏过程均要求在恒温条件下进行, 如果忽略贮藏温度的正常波动, 即可以认为贮藏过程是一个定温过程; 2) 定压假设: 由于封闭贮藏空间与外界大气是以薄膜作为隔绝材料的, 薄膜材料的厚度一般很小, 并且比较柔软, 因此它的两侧很难存在较大的压差, 可以近似认为贮藏空间的压力恒等于外界大气压, 贮藏空间内的气体变化过程为等压过程。

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, 这样, 由于果蔬的呼吸作用和薄膜的选择性透气作用所造成的贮藏空间内气体质量的变化, 可以认为是通过薄膜容积的变化来平衡的。另外, 由于薄膜包装贮藏一般用在常规贮藏设施(如冷库、通风库等)内, 薄膜体系之外空气组成十分接近新鲜空气的组成。所以在分析实际 MAP 贮藏时, 可以对外界的大气浓度作近似处理。由此建立果蔬 MAP 数学模型。

在一定的时间间隔 (t) 内, 薄膜袋中气体体积的瞬时变化量可以表示为

$$\frac{dV_1}{dt} = \frac{A}{L} K_1 (Z_1 P_0 - X_1 P) - R_1 W \quad (1)$$

$$\frac{dV_2}{dt} = \frac{A}{L} K_2 (Z_2 P_0 - X_2 P) + R_2 W \quad (2)$$

$$\frac{dV_3}{dt} = \frac{A}{L} K_3 (Z_3 P_0 - X_3 P) \quad (3)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_1}{dt} + \frac{dV_2}{dt} + \frac{dV_3}{dt} = \frac{A}{L} \sum_{i=1}^3 K_i (Z_i P_0 - X_i P) + (R_2 - R_1) W \quad (4)$$

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, $\text{m}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; X, Z ——薄膜袋内外气体浓度, 无量纲; R ——呼吸速率, $\text{mL}/(\text{kg} \cdot \text{h})$; P, P_0 ——薄膜袋内外气压, Pa (设 $P = P_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$); 1、2、3——分别表示 O_2 、 CO_2 、 N_2 , 同时存在 $\sum_{i=1}^3 X_i = 1$ 。

以袋中 O_2 为例, 探讨其浓度随时间变化的模型, 根据式(1)有

$$V_{(1,t+\Delta t)} = V_{(1,t)} + \frac{A \Delta t}{L} K_1 (Z_1 P_0 - X_1 P) - R_1 W \Delta t$$

$$\text{由于 } V_{(1,t)} = X_{(1,t)} V_t, V_{(1,t+\Delta t)} = X_{(1,t+\Delta t)} V_{(t+\Delta t)},$$

$$\text{则有: } X_{(1,t+\Delta t)} V_{(t+\Delta t)} = X_{(1,t)} V_t + \frac{A \Delta t}{L} K_1 (Z_1 P_0 - X_1 P) - R_1 W \Delta t,$$

$$\text{由于 } V_{(t+\Delta t)} = V_t + \frac{A \Delta t}{L} \sum_{i=1}^3 K_i (Z_i P_0 - X_i P) + (R_2 - R_1) W \Delta t,$$

$$\text{则有 } X_{(1,t+\Delta t)} = \{X_{(1,t)} [V_{(t+\Delta t)} - \frac{A \Delta t}{L} \sum_{i=1}^3 K_i (Z_i P_0 - X_i P) - (R_2 - R_1) W \Delta t] + \frac{A \Delta t}{L} K_1 (Z_1 P_0 - X_1 P) -$$

$$R_1 W \Delta t\} / V_{(t+\Delta t)}$$

即

$$X_{(1,t+\Delta t)} = X_{(1,t)} + \{-X_{(1,t)} [\frac{A \Delta t}{L} \sum_{i=1}^3 K_i (Z_i P_0 - X_i P) + (R_2 - R_1) W \Delta t] + \frac{A \Delta t}{L} K_1 (Z_1 P_0 - X_1 P) - R_1 W \Delta t\} / V_{(t+\Delta t)}$$

亦即

$$\Delta X_1 = \frac{-X_{(1,t)} \Delta t}{V_{(t+\Delta t)}} [\frac{A}{L} (\sum_{i=1}^3 K_i (Z_i P_0 - X_i P) + (R_2 - R_1) W)] + \frac{A \Delta t}{L V_{(t+\Delta t)}} K_1 (Z_1 P_0 - X_1 P) - \frac{R_1 W \Delta t}{V_{(t+\Delta t)}}$$

当 $\Delta t \rightarrow 0$ 时, 则有

$$\frac{dX_1}{dt} = \frac{-X_{(1,t)}}{V_{(t)}} [\frac{A}{L} (\sum_{i=1}^3 K_i (Z_i P_0 - X_i P) + (R_2 - R_1) W)] + \frac{A}{L V_{(t)}} K_1 (Z_1 P_0 - X_1 P) - \frac{R_1 W}{V_{(t)}} \quad (5)$$

同理, 可以得到袋内 CO_2 、 N_2 浓度随时间变化的模型,

$$\frac{dX_2}{dt} = \frac{-X_{(2,t)}}{V_{(t)}} [\frac{A}{L} (\sum_{i=1}^3 K_i (Z_i P_0 - X_i P) + (R_2 - R_1) W)] + \frac{A}{L \cdot V_{(t)}} K_2 (Z_2 P_0 - X_2 P) + \frac{R_2 W}{V_{(t)}} \quad (6)$$

$$\frac{dX_3}{dt} = \frac{-X_{(3,t)}}{V_{(t)}} [\frac{A}{L} (\sum_{i=1}^3 K_i (Z_i P_0 - X_i P) + (R_2 - R_1) W)] + \frac{A}{L V_{(t)}} K_3 (Z_3 P_0 - X_3 P) \quad (7)$$

(5)、(6) 和 (7) 式为包装袋内气体 i ($i = 1, 2, 3$) 在任意时刻的浓度变化的数学模型。

3 模型参数估算方法

模型参数的估算过程是首先假定一组参数值, 选用适当的方法, 根据已建立的初步模型求出不同时刻 t_k ($k = 0, 1, 2, \dots$) 时各变量的值, 再求出与实际测定值的偏差, 若不为极小值点, 或者不在允许的误差范围内, 则按照求极小值的方法确定一组新的参数值。重复上述过程, 直到达到允许的误差范围内。

解初值型常微分方程和求极小点的过程分别由一子程序来完成, 在参数估算过程中可以随时调用。包装袋内气体 i 在任意时刻的浓度变化的数学模型是一组微分方程。本文采用龙格-库塔法计算在某一组呼吸速率参数 R_i ($i = 1, 2$) 下的各组分气体浓度变量 X_i ($i = 1, 2, 3$) 的模型值。为了减少累计误差, 采用某一试验点的前一点的试验数据作为初始值, 由此按照模型求出模型值。在确定一组新的 R_i ($i = 1, 2$) 值时, 采用单纯形法。计算所用程序自编, 计算流程图见图 1。

4 果蔬 MAP 系统中各组分气体变化过程仿真

通过模型参数估算出果蔬的呼吸速率值, 从而也就确定了果蔬 MAP 系统中气体变化过程的数学模型。根据这一模型在计算机上进行仿真试验, 可以计算出不同

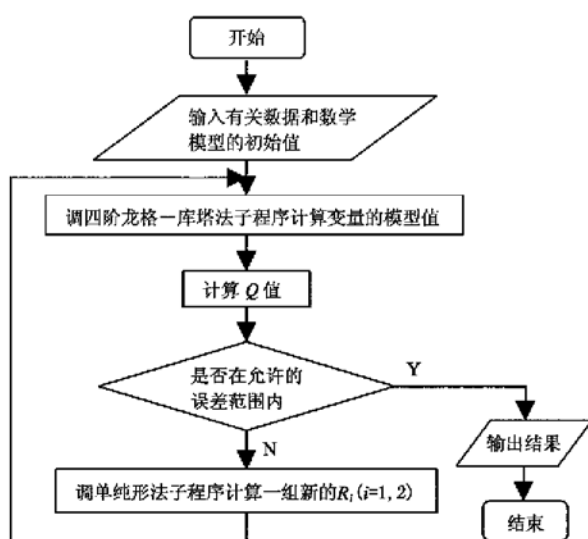


图1 模型参数估算流程图

Fig. 1 Flowchart of parameter estimation method

时刻所对应的袋内各组分气体浓度和体积值,最后以图的形式将各气体浓度和体积随时间的变化情况表示出来,作为实际果蔬 MAP 贮藏最优过程控制的依据。计算所用程序自编,仿真流程图如图 2 所示。

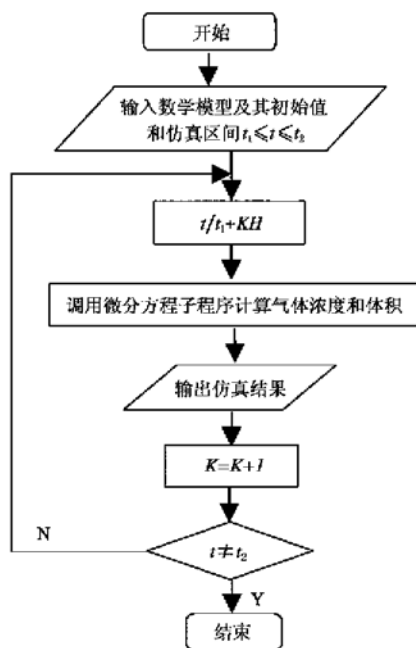


图2 各组分气体浓度和体积变化仿真流程图

Fig. 2 Flowchart of simulation of gaseous concentration and volume changes

5 结果与分析

5.1 温度与呼吸速率的关系

温度影响番茄 O_2 吸收速率(简称 R_1) 和 CO_2 释放速率(简称 R_2),即随着温度的上升, R_1 和 R_2 均随着上升。在温度为 $5^\circ C$ 、 $10^\circ C$ 、 $15^\circ C$ 、 $20^\circ C$ 和 $25^\circ C$ 的条件下,番茄 R_1 值分别为 6.0, 14.3, 18.1, 35.0 和 41.4

$mL/(kg \cdot h)$, 对应的 R_2 值分别为: 5.2, 12.2, 17.0, 31.7 和 $40.1 mL/(kg \cdot h)$ 。根据阿伦纽斯定理 (Arrhenius' law) 将 R_1 和 R_2 分别取自然对数,将绝对温度(K) 取倒数作阿伦纽斯图 (Arrhenius' Plot) 发现番茄的 R_1 和 R_2 的自然对数值和绝对温度的倒数之间的存在着明显的线性关系(相关系数均在 0.95 以上)(图 3)。温度与呼吸速率的这种关系可以为果蔬 MAP 贮藏时确定贮藏温度提供参考依据。

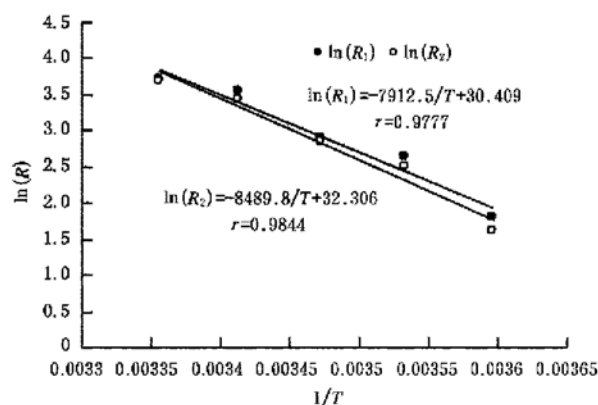
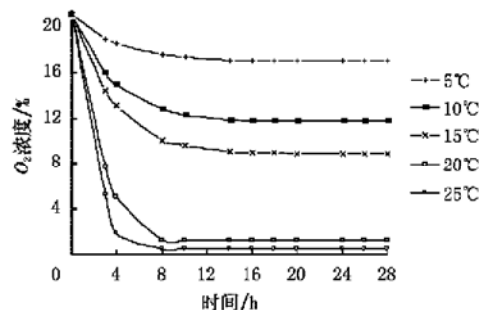


图3 温度与呼吸速率的阿伦纽斯关系

Fig. 3 Arrhenius' plot of the relationship between temperature and respiration rate

5.2 薄膜袋内各组分气体浓度与体积变化模拟趋势

在不同的温度条件下,袋内气体浓度的变化模拟趋势如图 4、5 所示。随着时间的延长,袋内各气体浓度变化情况是:在最初的 4 h 内 O_2 、 CO_2 分别表现为急剧下降和急剧上升,随后渐趋稳定,达到相对平衡状态。不同的温度条件下,变化的具体情况有所不同:在温度为 $5^\circ C$ 、 $10^\circ C$ 、 $15^\circ C$ 、 $20^\circ C$ 和 $25^\circ C$ 的条件下,薄膜袋中 O_2 平衡浓度分别为 17%、11.7%、8.87%、1.23% 和 0.5%,对应的 CO_2 平衡浓度分别为: 0.9%、2.17%、3.07%、5.66% 和 7.79%。以 $20^\circ C$ 为例,袋内气体浓度的计算值与测定值的变化如图 6 所示。从图 6 可以看出,包装袋内 O_2 和 CO_2 的计算值与测定值相当吻合。

图4 不同温度条件下包装袋内 O_2 浓度随时间的模拟变化Fig. 4 Changes of O_2 concentration simulated in the modified atmosphere packaging at various temperatures

O_2 、 CO_2 和 N_2 3 种气体的体积相加即为包装中气体体积的总和。各温度条件下番茄包装内气体的体积变化模拟表明(图 7):随着时间的延长,包装内气体体积

都呈下降趋势; 并且温度越高体积下降速度越快。温度升高, 番茄呼吸速率与薄膜的透气性都呈上升趋势, 一定时间内包装内外气体交换量也增大。另外, CO_2 与 O_2 的气体移动速度差和温度对果蔬呼吸速率的影响大于

温度对薄膜透气性的影响^[5], 从而造成从内向外的移动量大于从外向内的移动量^[6,7], 所以温度越高包装袋体积的缩小越快, 这与试验过程中观察到的现象是一致的。

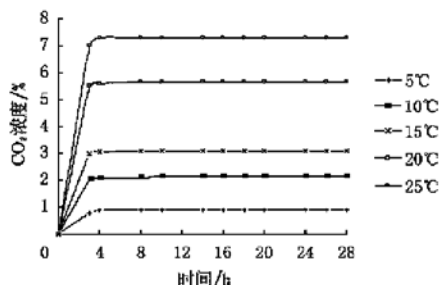


图5 不同温度条件下包装袋内 CO_2 浓度随时间的模拟变化

Fig. 5 Changes of CO_2 concentration simulated in the modified atmosphere packaging at various temperatures

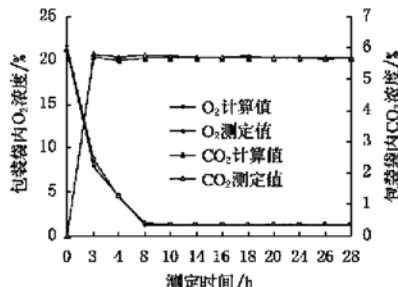


图6 20℃下包装袋内 O_2 和 CO_2 浓度的测定值和计算值的比较

Fig. 6 Comparison of measured gaseous concentration values with the computed ones in film package at 20°C

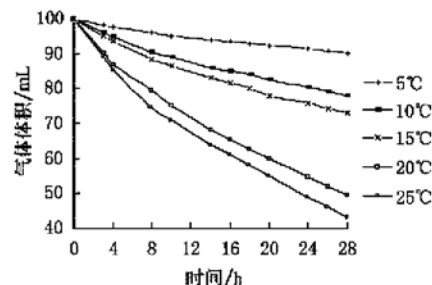


图7 不同温度条件下包装袋内气体总体积随时间的模拟变化

Fig. 7 Changes of gaseous volume simulated in the modified atmosphere packaging at various temperatures

6 结 论

1) 模型参数估算法在 MAP 体系内, 同时考虑了果蔬的呼吸作用及薄膜的透气特性两个因素引起的 O_2 、 CO_2 和 N_2 3 种气体的收支平衡, 克服了传统密闭法的缺点, 适用于包括非平衡状态的整个贮藏阶段, 能客观地反映果蔬呼吸速率的真实值。

2) 根据已建立的果蔬 MAP 数学模型, 通过仿真试验, 模拟出不同温度条件下袋内各组分气体浓度和体积的变化情况, O_2 和 CO_2 浓度的计算值与实际值相当吻合, 可以为实际果蔬 MAP 的设计和系统内气体控制提供参考依据。

[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] Kader A A, Zagory D, Kerbel E L. Modified atmosphere packing of fruits and vegetables [J]. Food Sci Nutr, 1995, 28: 1– 30.
- [3] 徐步前, 余小林. 薄膜包装中果蔬呼吸强度的测定[J]. 农业工程学报, 2000, 16(5): 110– 113.
- [4] 张长峰. MAP 包装中薄膜透气性与香蕉呼吸强度的测算 [D]. 广州: 华南农业大学园艺学院, 2002.
- [5] 张长峰, 徐步前. 温度对薄膜包装中气体浓度和香蕉呼吸强度的影响[J]. 食品科学, 2004(4): 174– 177.
- [6] Talasila P C, Cameron A C. Free volume changes in modified atmosphere packages containing fresh produce: measurement and control[J]. Hort Sci, 1995, 30(4): 817.
- [7] Exama A, Arul J, Lencki R W, et al. Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables[J]. J Food Sci, 1993, 58(6): 1365– 1370.

Application of parameter estimation method to determining respiration rate of fruits and vegetables in modified atmosphere packaging(MAP)

Zhang Changfeng¹, Xu Buqian², Wu Guangxu¹

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

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

Abstract: By matching film permeation for O_2 and CO_2 with the respiration rate of fruits and vegetables, a mathematical model for modified atmosphere packaging(MAP) was established in this paper. On the basis of the model the model the in respiration rate of tomato was determined by parameter estimation method. The new method that could be used in the whole storage period including steady and unsteady state was superior to the traditional method and respiration rate computed was closer to the real one in MAP. In addition, the changes of gaseous concentration and volume were simulated, which provides a reference for designing and controlling the MAP of fruits and vegetables.

Key words: estimation method; modified atmosphere packaging(MAP); respiration rate