Agricultural Sci. J. 41 : 1 (Suppl.) : 203-206 (2010) ว. วิทย. กษ. 41 : 1 (พิเศษ) : 203-206 (2553)

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ เพื่อการออกแบบระบบการบรรจุแบบบรรยากาศดัดแปรเชิงแอคทีฟ สำหรับผักและผลไม้สด

Mathematical modelling for design of active modified atmosphere packaging systems for horticultural products

วีรเวทย์ อุทโธ[1], A.John Mawson[2] **และ** John E Bronlund[3]
Weerawate Utto[1], A.John Mawson[2] and John E Bronlund[3]

Abstract

In the present work mathematical model was developed and validated to facilitate designs of active modified atmosphere (MA) packaging systems for controlled releasing active volatiles such as ethanol hexanal and 1-MCP during packaging and handling horticultural products. Hexanal vapour was taken as a tested volatile. Experiments on releases from sachets containing hexanal saturated silica gel adsorbents were performed within LDPE bags containing intact tomatoes, kept at 20ºC for 7 days. Sachet materials were LDPE, OPP and Tyvek® films. For these systems there was a high initial concentration peak during the first 3-5 h which declined to a quasi steady-state concentration over a period of days. Peak magnitudes decreased in order of Tyvek®, LDPE and OPP, respectively, according to their hexanal vapour permeabilities. The quasi steady-state concentrations in all sachet systems were generally in minimal inhibition concentrations of *Botrytis cinerea* (MIC; 40-70 $\mu L \cdot L^{-1}$) and were well predicted by the model. The MIC levels in the bag promoted only a small hexanal uptake by tomatoes and also had minor influences on tomato qualities. A lack of fit was evident between model predictions and empirical results during the initial release stages, mainly attributed to uncertainties in hexanal-silica gel sorption isotherm coefficients and film permeabilities. More work on characterising these parameters is recommended to further improve initial release predictions. Because of its generalisation and sufficient accuracy, the model has potentials to be implemented for design active MA packages for other horticultural and food products.

Key word: active packaging, modified atmosphere packaging, horticultural products

บทคัดย่อ

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้พัฒนา เพื่อออกแบบบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปร เชิงแอคทีฟ ที่ควบคุมการปล่อยสารระเหย เช่น เอทานอล เฮกซาแนล และ 1-MCP เพื่อการบรรจุและขนส่งผักและผลไม้สด การศึกษานี้ได้เลือกเฮกซาแนลมาเป็นตัวอย่าง การทดลองปล่อยเฮกซาแนลในบรรจุภัณฑ์ได้ศึกษาในถุง LDPE ที่บรรจุมะเขือเทศสด และซองขนาดเล็กซึ่งบรรจุซิลิกาเจลที่อิ่มตัวด้วยเฮกซาแนล โดยซองทำมาจากฟิล์ม 3 ชนิด คือ LDPE, OPP และ Tyvek® ซึ่งได้ดำเนินการทดลองที่อุณหภูมิ 20ºC เป็นเวลา 7 วัน การปล่อยเฮกซาแนลจากซองประเภทต่างๆ มายังบรรยากาศมีรูปแบบคล้ายกัน คือ ความเข้มข้นในช่วงแรกจะเพิ่มขึ้นและถึงจุดสูงสุดภายใน 3-5 ชั่วโมง และลดลงมาถึงระดับคงที่ แต่ระดับสูงสุดนั้นจะแตกต่างกันโดยขึ้นอยู่กับ hexanal vapour permeability ของฟิล์ม ซึ่งลดลงจากTyvek®, LDPE และ OPP ตามลำดับ ส่วนความเข้มข้นคงที่จะอยู่ในระดับต่ำสุด (MIC; 40-70 $\mu L \cdot L^{-1}$) ที่ควบคุมการเติบโต *Botrytis cinerea* ได้ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สามารถทำนายระดับความเข้มข้นคงที่ได้เป็นอย่างดี ทั้งนี้ MIC ที่สะสมในถุง มีผลเล็กน้อยต่อการดูดซับเฮกซาแนล และ คุณภาพด้านอื่นๆของมะเขือเทศ ผลการทำนายที่คลาดเคลื่อนพบมากในช่วงแรกของการปล่อยสาร ซึ่งเกิดจากความไม่แน่นอนของข้อมูลประกอบการทำนาย โดยเฉพาะสัมประสิทธิ์ของ hexanal-silica gel sorption isotherm และ permeability จึงสรุปได้ว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์มีศักยภาพที่จะประยุกต์เพื่อการออกแบบ สำหรับผักผลไม้และอาหารชนิดอื่นๆ เนื่องจากความถูกต้องในการทำนาย อย่างไรก็ตาม จำเป็นต้องศึกษาเพิ่มเติมเพื่อปรับปรุงความสามารถการทำนายช่วงแรกของการปล่อยสารอยู่

คำสำคัญ การบรรจุเชิงแอคทีฟ, การบรรจุแบบบรรยากาศดัดแปร, ผักและผลไม้สด

---

[1] Institute of Food, Nutrition and Human Health, College of Science, Massey University, New Zealand (ที่ติดต่อ ณ ปัจจุบัน ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี, อำเภอ วารินชำราบจังหวัดอุบลราชธานี 34190; present contact address via Postharvest Technology Innovation Centre, Faculty of Agriculture, Ubon Rathchathani University, Warinchamrab district, Ubon Rathchathani province, Thailand, 34190)
[2] College of Science, London South Bank of University, London, SE1 0AA, UK
[3] School of Engineering and Advanced Technology, College of Science, Massey University, Palmerston North, New Zealand

คำนำ

ระบบการบรรจุแบบบรรยากาศดัดแปร เชิงแอคทีฟ (Active Modified Atmosphere Packaging Systems; Active MAP systems) เช่น ระบบกำจัดเอทิลีน, ระบบปล่อยสาร 1-MCP หรือเอทานอล เป็นแนวทางที่มีศักภาพในการยืดอายุการเก็บรักษาผักและผลไม้สด (Utto et al., 2005) การศึกษานี้จะศึกษาระบบ Active MAP ที่ควบคุมการปล่อยและควบคุมความเข้มข้นสารระเหย (Controlled Release of Active Volatiles) ในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ ทั้งนี้การออกแบบ Active MAP มีความซับซ้อนเชิงเทคนิคเนื่องมาจาก บรรจุภัณฑ์, ผลิตภัณฑ์ และ ระบบแอคทีฟ มีคุณสมบัติที่หลากหลาย เช่น ประเภทฟิล์มบรรจุภัณฑ์ ดังนั้นความเข้าใจผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติต่างๆ ต่อระดับความเข้มข้นของสารระเหย จึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อให้การออกแบบระบบบรรจุ มีความสอดคล้องกับความต้องการด้านการบรรจุของผักผลไม้สด จากการศึกษาเอกสารอ้างพบว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematical Model) เป็นแนวทางหนึ่งใช้อย่างแพร่หลายในการออกแบบระบบบรรจุบรรยากาศดัดแปร เชิงพาสซีฟ (Passive MAP หรือ MAP ที่รู้จักโดยทั่วไป) (Song et al., 2002) อย่างไรก็ตาม แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ เพื่อการออกแบบระบบ Active MAP สำหรับผักและผลไม้สด ยังไม่ได้รับการพัฒนาและศึกษาอย่างกว้างขวาง (Charles et al., 2003) ถึงแม้ระบบการบรรจุแอคทีฟ เช่น Negamold® (Freund Industrial Co., Japan) มีการพัฒนาและใช้เพื่อยืดอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ เช่น บรอคอรี่ (Suzuki et al., 2004) และอาหารประเภทอื่นๆ (Smith et al., 1987)

ดังนั้นการวิจัยนี้จึงได้พัฒนาระบบ Active MAP ประเภท Controlled Release of Active Volatiles สำหรับผักและผลไม้สด และแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่เกี่ยวข้องเพื่อทำนายความเข้มข้นสารระเหยในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์

อุปกรณ์และวิธีการ

ตัวอย่างระบบ Active MAP คือ Hexanal vapour (active volatile), มะเขือเทศสด (cv. 'Royale', จำนวน 6 ลูก ขนาด 65 mm), บรรจุภัณฑ์ถุงพลาสติก LDPE (ความหนา 30 μm และ ขนาด 25 × 25 cm), ซองขนาดเล็ก (Sachet) ขนาด 5 × 6 cm โดยวัสดุของซองคือ LDPE, Oriented Polypropylene (OPP; ความหนา 20 μm) และ Tyvek®(ความหนา 175 μm), Silica gel (น้ำหนัก 1.5g หน้าที่คือ carrier ของ Hexanal) และสภาวะการเก็บรักษา 20ºC เป็นเวลา 7 วัน

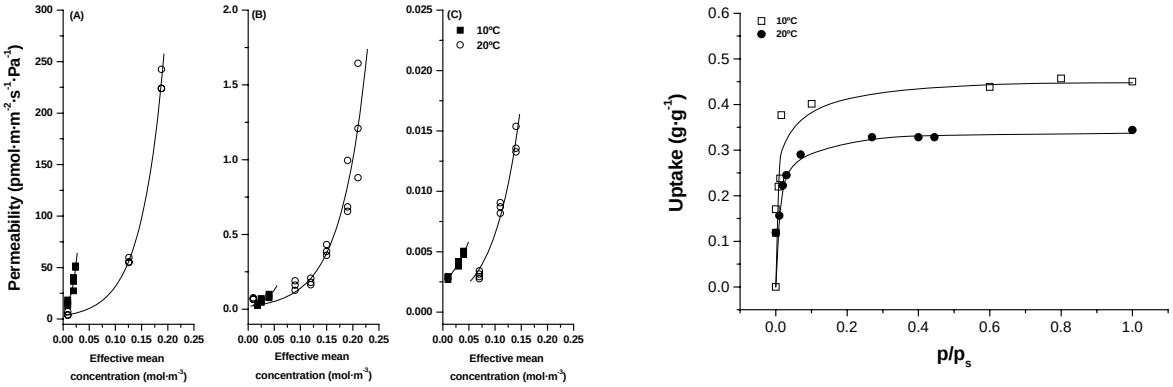
การศึกษาคุณสมบัติทางเคมี-ฟิสิกส์ ของฟิล์ม, ซิลิกาเจล และ มะเขือเทศ ที่เกี่ยวข้องกับ Hexanal แบ่งเป็น 4 การทดลองหลัก ดังนี้ (1) การทดลองเพื่อศึกษา Film permeability to hexanal vapour ของฟิล์มต่างๆ โดยวิธี Isostatic method (Chen et al., 2000) (2) การศึกษา Hexanal sorption isotherm ของ ซิลิกาเจล โดยทั้งวิธี Gravimetric method (Triantafyllou et al., 2005) และ (3) การศึกษาอัตราเกิดปฏิกริยาระหว่างมะเขือเทศและ Hexanal vapour (Apparent uptake rates of hexanal by tomatoes) (Wolford, 1998) และ (4) ผลของ Hexanal ต่อคุณภาพหลังการเก็บเกี่ยวมะเขือเทศ (Utto et al., 2008) การศึกษาเหล่านี้จะทำการศึกษา ณ อุณหภูมิ 10-20ºC และจะทำการทดลอง 3 ซ้ำ

การทดสอบแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematical Model Validation) แบบจำลองทางคณิตศาสตร์พัฒนาจากสมดุลมวลโดยรวม (Overall Mass Balance) ของกระบวนการสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการสะสมสารระเหยในบรรยากาศระบบ Active MAP เช่น การถ่ายเทของสารระเหยจากซอง, การทำปฏิกริยาของสารระเหยกับผลิตภัณฑ์ และการถ่ายเทสารระเหยจากบรรจุภัณฑ์ ไปยังสิ่งแวดล้อม ตลอดจนข้อมูลด้านฟิลิกส์-เคมี โดยสมการหลายชนิด เช่น Fick's laws of diffusion ได้ประยุกต์ใช้เพื่ออธิบายถึงกระบวนการเหล่านั้น และโปรแกรม MATLAB® (version 6.5, Mathwork Inc.) ได้นำมาใช้เพื่อการแก้สมการและการทำนาย ทั้งนี้ความเข้มข้นของ Hexanal vapour ในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ ที่ทำนายจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ จะทำการเปรียบเทียบกับความเข้มข้นที่สุ่มเก็บ ในช่วงเวลาต่างๆ (Sampling; 3 ซ้ำ ตามวิธีของ Charles et al., 2003) และวิเคราะห์โดยวิธี FID Gas chromatography (Utto et al., 2008)

ผล

Permeability to Hexanal vapour ของฟิล์มชนิดต่างๆ แปรผันตามทั้งความเข้มข้นของ Hexanal vapour และอุณหภูมิ (Figure 1-I) โดยเฉพาะความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น และ Permeability สามารถอธิบายด้วยความสัมพันธ์แบบ Exponential เมื่อพิจารณา ณ ระดับความเข้มข้น และ อุณหภูมิ ที่ใกล้คียงกัน จะพบว่าฟิล์ม Tyvek® มี Hexanal Permeability สูงที่สุด และ Permeability ของ LDPE จะสูงกว่า OPP จากการศึกษายังพบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น และ/หรือ อุณหภูมิ กับ Apparent uptake rates จะมีรูปแบบที่เหมือนกันกับผลการทดลองที่รายงานใน Hexanal Permeability ของฟิล์ม (ไม่แสดงรายละเอียด) ณ สมดุล (พิจารณา Equilibrium sorption isotherm; Figure 1-II) ปริมาณ Hexanal ที่ถูกดูดซับ

(Adsorbed) บนซิลิกาเจล จะเพิ่มขึ้นสูงมากภายใต้ความเข้มข้นในสถานะก๊าซ (Gas phase) ที่ต่ำ แต่ปริมาณที่ถูกดูดซับจะคงที่เมื่อระดับความเข้มข้นก๊าซเพิ่มขึ้น โดยความสัมพันธ์ของ Hexanal ทั้งสองสถานะ สามารถอธิบายด้วยความสัมพันธ์ แบบ Langmuir isotherm model นอกจากนี้ไม่มีปรากฏการ Hysteresis อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นกระบวนการ Adsorption และ Desorption ของ Hexanal vapour และ ซิลิกาเจล สามารถย้อนกลับได้ (Irreversible process)



(I) (II)

Figure 1 Effective permeability to hexanal vapour of Tyvek® (A), LDPE (B) and OPP (C) measured at 10 and 20ºC Note Lines are drawn through exponential equations and a different y-axis scale was chosen for each graph to better represent the data (I) and Hexanal sorption isotherms at 10 and 20ºC. Solid lines were fitted using the Langmuir isotherm model (II).

การปล่อย Hexanal vapour จากซองประเภทต่างๆ มายังบรรยากาศมีรูปแบบคล้ายกัน คือ ความเข้มข้นในช่วงแรกจะเพิ่มขึ้นและถึงจุดสูงสุดภายใน 3-5 ชั่วโมง และลดลงมาถึงระดับคงที่ (Figure 2) ระดับความเข้มข้นสูงสุดและต่ำสุด ในช่วงแรกนั้นจะพบในระบบซอง Tyvek®และ OPP ตามลำดับ อย่างไรก็ตามความเข้มข้น ณ สภาวะคงที่ ของทุกระบบจะอยู่ในระดับ MIC (40-70 $\mu L \cdot L^{-1}$) (Figure 2) แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สามารถทำนายระดับความเข้มข้นนี้ ได้เป็นอย่างดี (Figure 2) ผลการทำนายที่คลาดเคลื่อนพบมากในช่วงแรกของการปล่อยสาร (12 ชั่วโมงแรก) จากการศึกษา Sensitivity of model predictions พบว่าความคลาดเคลื่อนนั้นเกิดจากความไม่แน่นอนของข้อมูล (Model Inputs) โดยเฉพาะ สัมประสิทธิ์ของ Sorption isotherm และ Film permeability ทั้งนี้ระดับ Modified Atmosphere (MA) ภายในบรรจุภัณฑ์ ณ สภาวะคงที่ คือ ~10% O_2 และ ~5% CO_2 (v/v) และแบบจำลองสามารถทำนาย สภาวะ MA นี้ได้อย่างดี นอกจากนี้ระดับ MIC ภายใต้สภาวะ MA มีผลเล็กน้อยต่อคุณภาพโดยทั่วไปของมะเขือเทศ เช่น การเปลี่ยนแปลงสี และน้ำหนัก (ไม่แสดงรายละเอียด)

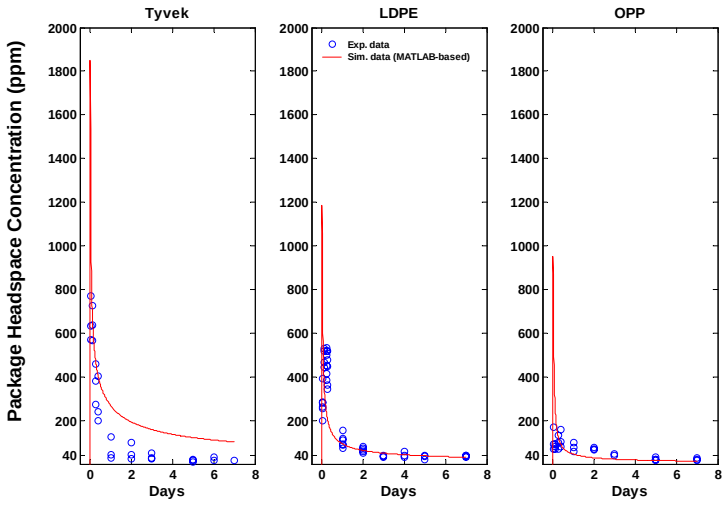


Figure 2 Effects of sachet systems on hexanal concentration in the headspace of package containing tomatoes kept at 20ºC. Lines are concentrations predicted by the mathematical model developed.

วิจารณ์และสรุป

ระบบ Active MAP ประเภท Controlled release sachet สามารถปล่อยและควบคุมความเข้มข้นของ Hexanal vapour ในบรรยากาศถุงพลาสติกที่บรรจุมะเขือเทศสด ณ สภาวะคงที่ ให้อยู่ในระดับ MIC ตลอดระยะเวลาและสภาวะการเก็บรักษาที่กำหนด โดยความเข้มข้น MIC นี้สามารถควบคุมการเติบโต *Botrytis cinerea* ในมะเขือเทศสดได้ (Utto et al., 2008) ทั้งนี้ระดับความเข้มข้นคงที่ ที่ใกล้เคียงกันในทุกระบบซอง (Figure 2) สามารถอธิบายได้จาก ผลการทำนายอัตราการสูญเสียมวล (Mass loss rates) ของ Hexanal จากบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ ที่พบว่า Mass loss rates ผ่านฟิล์มบรรจุภัณฑ์ (จากถุงไปยังสิ่งแวดล้อม) สูงกว่า Mass loss rates โดย Uptake rates ซึ่งเกิดในอัตราต่ำมากภายใต้ MIC จากผลการทำนายนี้ทำให้ทราบว่ากระบวนการถ่ายเทมวลผ่านซอง และฟิล์มบรรจุภัณฑ์ เป็นกระบวนการสำคัญที่ควบคุมความเข้มข้น ณ สภาวะคงที่ และสรุปได้ว่าวัสดุซองทั้งสามประเภทสามารถใช้ทดแทนกันได้ โดยเฉพาะฟิล์ม LDPE ที่หาได้ง่าย (Robertson, 1993) ทั้งนี้ซอง Tyvek® อาจประยุกต์ใช้กับการบรรจุที่ต้องการความเข้มข้นที่สูง ณ ช่วงเริ่มต้นของการเก็บรักษา เพราะ Tyvek® มี Permeability ที่สูง (Figure 1-I) เนื่องจากคุณสมบัติความเป็นรูพรุนที่สูง (Marotta, 1997) ส่วนซอง OPP อาจใช้งานร่วมกับระบบประเภท Slow release และ low initial concentration เพราะ OPP มี Permeability ที่ต่ำมาก

การลดลงอย่างรวดเร็วของความเข้มข้นภายหลังจากการช่วงแรกของการปล่อยสาร (ภายหลัง 4 ชั่วโมง) นั้นสามารถอธิบายได้จาก Sorption isotherms (Figure 2-II) พบว่าการลดลงเพียงเล็กน้อยของปริมาณ Hexanal ที่ถูกดูดซับบนซิลิกาเจลภายหลังจาก Hexanal vapour เริ่มถ่ายเทออกจากซอง จะส่งผลให้ความเข้มข้นก๊าซ ลดลงอย่างมาก จึงส่งผลให้ระดับความแตกต่างของความเข้มข้น ระหว่างซองและบรรยากาศนั้นลดลง ซึ่งจะส่งผลให้อัตราการถ่ายเทลดลง ดังนั้นปริมาณ Hexanal vapour ที่สะสมในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ จึงลดลงอย่างรวดเร็ว

จากการที่แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ มีความสามารถทำนายความเข้มข้น ณ สภาวะคงที่ได้ดี และ สามารถใช้เป็นเครื่องมือที่สร้างความเข้าใจในกระบวนการการถ่ายเทมวลที่สำคัญต่อการสะสม Hexanal vapour ในบรรยากาศบรรจุภัณฑ์ จึงสรุปได้ว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์มีศักยภาพที่จะประยุกต์เพื่อการออกแบบ สำหรับผักผลไม้และอาหารชนิดอื่นๆ อย่างไรก็ตาม จำเป็นต้องมีการปรับปรุงความสามารถการทำนายช่วงแรกของการปล่อยสาร ซึ่งแนวทางการปรับปรุงที่สำคัญอันหนึ่งคือ การพัฒนากระบวนการวัด Film permeability และ Sorption isotherms ให้มีความแม่นยำมากขึ้น

คำขอบคุณ

The Foundation for Research Science & Technology (FRST; CO4X0401, New Zealand) และ NZ Hothouse Ltd. (New Zealand) ที่ให้การสนับสนุนการวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

Charles, F., J. Sanchez and N. Gontard. 2003. Active modified atmosphere packaging of fresh fruits and vegetables: modeling with tomatoes and oxygen absorber. J. Food Sci. 68(5):1736-1742.

Chen, X.Y., MLATM Hertog and N.H. Banks. 2000. The effect of temperature on gas relations in MA packages for capsicums (*Capsicum annuum* L., cv. Tasty): an integrated approach. Postharvest Biol. Technol. 20(1):71-80.

Marotta, C. 1997. Medical packaging. In: A. L. Brodyand K. S. Marsh, editors. The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology. 2nd ed. New York Wiley. p. 610-615.

Robertson, G.L. 1993. Permeability of thermoplastic polymers. Food Packaging: Principles and Practice. New York: Marcel Dekker. p. 73-110.

Smith, J.P., B. Ooraikul, W.J. Koersen, F.R. van de Voort, E.D. Jackson and R.A. Lawrence. 1987. Shelf life extension of a bakery product using ethanol vapor. Food Microbiology 4(4):329-337.

Song, Y., N. Vorsa and K.L. Yam. 2002. Modeling respiration-transpiration in a modified atmosphere packaging system containing blueberry. J. Food Eng. 53(2):103-109.

Suzuki, Y, T. Uji and H. Terai. 2004. Inhibition of senescence in broccoli florets with ethanol vapor from alcohol powder. Postharvest Biol. Technol. 31(2):177-182.

Triantafyllou, V.I., K Akrida-Demertzi and P.G. Demertzis. 2005. Determination of partition behavior of organic surrogates between paperboard packaging materials and air. J. Chromatogr. A 1077(1):74-79.

Utto, W., A.J. Mawson and J.E. Bronlund. 2008. Hexanal reduces infection of tomatoes by *Botrytis cinerea* whilst maintaining quality. Postharvest Biol. Technol. 47(3):434-437.

Utto, W., A.J. Mawson, J.E. Bronlund and K.K.Y. Wong. 2005. Active packaging technologies for horticultural produce. Food NZ 5(2):21-32.