

高压协同中温杀菌对 PA/PE 包装材料的影响

Effect of pressure associated medium temperature sterilization on PA/PE packaging materials

曹艳丽¹ 唐亚丽² 赵伟^{3,4} 卢立新⁵

CAO Yan-li¹ TANG Ya-li² ZHAO Wei^{3,4} LU Li-xin⁵

(1. 江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室, 江苏 无锡 214122; 3. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122; 4. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122; 5. 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

(1. College of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. Key Laboratory of Food Packaging Techniques and Safety of China National Packaging Corporation, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 3. College of Food Science, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 4. Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 5. Key Laboratory of Food Advanced Manufacturing Equipment and Technology in Jiangsu Province, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:以蒸馏水、橄榄油、3%(体积分数)乙酸及 15%(体积分数)乙醇为食品模拟物,研究超高压协同中温杀菌对 PA/PE 包装材料的影响,处理压强分别为 200, 300, 400 MPa, 加压的初始温度分别为 10, 30, 50 ℃, 保压时间为 15 min。通过电镜观察材料的结构变化,得到杀菌处理后材料的机械性能及阻隔性能,并进行 DSC 热性能分析,进一步验证材料性能变化的原因。结果表明:30 ℃ 的初始温度下高压处理,能保证材料结构完整性,10 ℃ 时材料结构损伤最严重,出现气泡和白色条纹;包装蒸馏水的材料结构损伤最严重,包装橄榄油的材料几乎没有结构损伤。50 ℃ 时材料机械性能及阻隔性能下降较明显($P < 0.05$),30 ℃ 时材料阻隔性能无显著变化($P > 0.05$),而且包装橄榄油的材料阻隔性能增强,经 DSC 分析,发现材料结晶度增加。30 ℃/400 MPa/15 min 的杀菌条件在保证杀菌效果显著的基础上,可以确保 PA/PE 包装材料不受到结构及性能的破坏。

关键词:高压;杀菌;包装材料;机械性能;阻隔性能;示差扫描量热法

Abstract: To study the effect of pressure associated medium temperature treatment on PA/PE materials packed with four kinds of food simulation, the food simulation were distilled water, olive oil, 3% (volume fraction) acetic acid and 15% (volume fraction) ethanol.

The treatment pressure were 200 MPa, 400 MPa and 300 MPa, the initial temperature was 10 ℃, 30 ℃ and 50 ℃ respectively, and the holding time was 15min. Changes of material structure were observed by scanning electron microscope, the mechanical and barrier properties of PA/PE were obtained by tests, reasons of the properties changes were further verified by DSC analysis. The high pressure treatment can guarantee the structural integrity of PA/PE materials at 30 ℃, however the surface of the materials appeared blister and white stripes seriously at 10 ℃. The most serious damage occurred at the materials packed with distilled water, and the materials packed with olive oil were almost no structural damage. The mechanical and barrier properties of the materials were decreased obviously at 50 ℃ ($P < 0.05$), but the effect were not obviously at 30 ℃ ($P > 0.05$), and the barrier properties of PA/PE packed with olive oil were enhanced, in which the crystallinity was found increasing by DSC analysis. On the basis of ensuring better sterilization effect, the PA/PE packaging materials had no structure and performance damage at the sterilization condition of 30 ℃/400 MPa/15 min.

Keywords: high pressure processing; sterilization; packaging materials; mechanical properties; barrier properties; differential scanning calorimetry

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(编号:31101376)

作者简介:曹艳丽,女,江南大学在读硕士研究生。

通讯作者:唐亚丽(1982—),女,江南大学副教授,博士。

E-mail: tangyali35@126.com

收稿日期:2016-01-09

对于清凉或常温饮品,特别是蔬果类饮品,传统上的热杀菌会破坏饮品中维生素等营养成分,影响饮料的口感和色泽。超高压处理(HPP)是将食品包装件放入传压介质中,升压到 500 MPa 左右,保压一定时间,以达到杀菌钝酶的效果^[1]。HPP 保证了食品的安全与质量,且对食品的营养成

分影响很小^[2]。为了进一步延长食品的保质期,往往采用两种或几种杀菌方法相结合,例如,高温和高静压同时进行可以成功地使微生物灭活^[3]。国外,在常温和接近常温的高压处理已经在一些食品中得到运用,例如果汁、果酱及海产品等,然而,高温高压处理(HPT)还没有得到商业化应用^[4]。中国对 HPP 技术的研究还比较欠缺,对包装材料(HPP)的研究还处于起步阶段,相关研究多局限在高压对果汁等产品的杀菌钝酶效果上,真正投入到使用的还很少^[5]。

很多研究^[6-10]表明:带铝箔层或金属氧化物镀层的复合材料经高压处理,由于无机层与高分子材料的压缩及形变恢复性能不同,多层材料出现分层,无机层会产生裂纹或剥落,不仅影响包装的外观,而且导致材料的功能性降低甚至丧失。Le-Bail A 等^[11]及 Yoo S 等^[12]研究发现超高压处理使材料的阻隔性增强,这对包装材料将是有利的影响。Large-teau A 等^[13]对共挤及干式复合薄膜 PA/PE(20 μm/60 μm)进行超高压研究,发现共挤 PA/PE 的水蒸气透过率(WVTR)随压强的增加而增大,而干式复合 PA/PE 的水蒸气透过率(WVTR)随压强的增加而减小;同时,高压处理对物质向材料的迁移无明显影响,似乎与加工方式无关。Schmerder A 等^[14]对 PA-6 进行研究,发现材料的结晶度随着压力的增加而增加,高压处理后,材料的渗透率变小;但是随着高压协同温度的升高,物质迁移量出现增加,60 ℃/200 MPa 和 40 ℃/0.1 MPa 处理条件下迁移现象相似。

超高压或超高压协同热处理(中温:小于 60 ℃)可以在满足良好杀菌效果的同时减少对食品的影响^[15]。由于 HPP 处理对材料结构及性能的影响与食品品质密切相关^[16],本研究针对不同性质的液态食品模拟物(蒸馏水、橄榄油、3%(体积分数)醋酸、15%(体积分数)乙醇,分别模拟水性、油性、酸性和含醇类食品)研究 PA/PE 材料产生的变化,因此更有实际参考价值。

1 材料与方法

1.1 原料

经市场调研及预试验,试验材料选定为 PA/PE 干式复合薄膜材料。材料采购于深圳市邦盛包装材料有限公司,为三边封口的 PA/PE 薄膜袋,侧封边 1 cm,尺寸 20 cm×14 cm,单层薄膜厚度为 80 μm。包装袋由纯料制作,形状规整,无机械损伤,保质期为 3 年。包装对象为 4 种食品模拟物:蒸馏水、橄榄油、3%(体积分数)醋酸、15%(体积分数)乙醇。

1.2 仪器与设备

超高压设备:HPP600MPa/5L 型,包头科技高压科技有限责任公司;

差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)仪:Q2000 型,美国铂金埃爾默仪器有限公司;

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM):SU1510 型,日本日立株式会社;

智能电子拉力试验机:XLW(PC)型,济南 Labthink 公司;

透气性测试仪:BTY-B1 型,济南 Labthink 公司;
透湿性测试系统:PERME W3/OGO 型,济南 Labthink 公司;
测厚仪:Q/ILBN2-2006CH-1-S 型,0.001 mm,0~1 mm,上海六菱仪器厂;
热封机:FR-200B 型,上海易诺包装材料有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 预处理及指标测定 将 PA/PE 包装材料在恒温(23±2)℃,相对湿度(50±5)%的环境下放置 24 h,再进行食品模拟物预包装,从而减小环境温、湿度对包装材料性能的影响。同样,在高压及高压协同中温处理后,对包装材料机械性能、阻隔性能及热性能等的测试之前,需要将清除模拟物后的 PA/PE 薄膜材料放到以上平衡环境下 24 h,使材料达到一种相对平衡的状态,然后再进行性能或结构方面的测试。

1.3.2 试验方案 对 4 种食品模拟物(蒸馏水、橄榄油、3%(体积分数)醋酸、15%(体积分数)乙醇)进行预包装,然后对包装件进行 3 个温度下的高压处理,加压初始温度分别为 10,30,50 ℃;每个温度下的处理压强由低到高分别为 200,300,400 MPa;保压时间统一为 15 min。

HPP600MPa/5L 超高压设备的传压介质为水,通过打开循环水加热系统使高压处理的初始温度分别为 10(冬季进行,循环水温度为 10 ℃),30,50 ℃。

1.3.3 薄膜机械性能测定 按照 GB/T 6672—2001 标准,用薄膜测厚仪测量单层膜的厚度,在膜上随机取 10 个点测量,取测量值的算术平均值作为薄膜的厚度,测量厚度为 80 μm。

用 XLW(PC)型智能电子拉力试验机测量材料的机械性能,包括拉伸强度、热封强度等。测量材料纵向拉伸强度:试样尺寸为 15 mm×150 mm,试验机的夹头标距为(100±1)mm;测量材料的热封强度:试样尺寸为 15 mm×100 mm,试验机的夹头标距为(50±1)mm^[17]。所裁试样边缘平滑,每个处理条件下选取 5 个试样,拉力试验机的拉伸速率为 200 mm/min。试验结果为多次测量取平均值。

1.3.4 水蒸气透过量(WVT)和氧气透过率(OTR)的测定

食品包装材料的阻隔性能是衡量其性能优劣的重要指标,阻隔性能^[18]主要检测材料对氧气及水蒸气的透过性能。GB/T 1037—1988 标准中,可用水蒸气透过率或水蒸气透过系数来描述材料的透湿性能,水蒸气透过率是指,在一定的温度、相对湿度、水蒸气压差和厚度的条件下,1 m²的试样在 24 h 内透过的水蒸气量,单位为 g/(m²·d)^[19]。GB/T 1038—2000 中,用气体透过量 and 气体透过系数来描述透气性能。气体透过系数指,在恒定温度和单位压力差下,在稳定透过时,单位时间内透过塑料薄膜、铝箔、真空镀铝膜等材料单位厚度及面积的气体体积。以标准检测条件下的测量值表示,单位为 cm³·cm/(cm²·s·Pa)。

试验中用 PERME W3/OGO WVTR 测试系统测量 PA/PE 材料的水蒸气透过率(water vapor transmission rate, WVTR),遵循 GB/T 1037—1988 标准,称重法测量;使用

BTY-B1 透气性测试仪测量 PA/PE 材料的氧气透过系数 (Oxygen permeability coefficient, OPC), 压差法测量。测试环境保持恒温 (23 ℃)、恒湿 (相对湿度 50%)。

1.3.5 扫描电镜 (SEM) 观察 选用日式扫描电子显微镜 SU1510 观察处理后的 PA/PE 样品, 倍率 $5\sim 3\times 10^6$, 分辨率 3.0 nm。

1.3.6 DSC 检测分析 对试样进行 DSC 检测, 检测条件: 检测温度 $0\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 质量为 $5\sim 10\text{ mg}$ 。样品检测环境的干燥气体为氮气, 使用一个已知熔融温度 ($T_m = 156.6\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和熔融焓 ($H_f = 38.4\text{ J/g}$) 的样品钢进行校准。取空白组及 450 MPa 处理后的材料为样品, 得出 DSC 曲线并使用 Origin 协助分析, 得到材料结晶度和熔点的变化。

2 结果与讨论

2.1 试验现象分析

高压协同中温处理后包装袋 (PA/PE 干式复合薄膜) 呈现不同的外观变化。从不同的初始温度来看, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 4 种包装件的结构完整性受影响最小, $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 4 种包装件的包装材料结构受影响最明显, 尤其包装蒸馏水的包装件。从包装的 4 种食品模拟物来看, 包装油的材料结构几乎不会有肉眼可见的损伤, 相反蒸馏水为包装内容物时, 材料会出现分层和气泡; 内容物为 15% (体积分数) 乙醇和 3% (体积分数) 醋酸时, 材料表面有少许条纹和白点 (气泡), 随包装件放置时间的延长, 条纹变得不明显甚至消失, 猜想与泄压后材料的可恢复性有关。Fairclough J P A 等^[20] 对 PET/PP 进行 700 MPa, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的高压处理, 保压 10 min。材料表面出现了不容易去除的白色线条, 以及按压可去除的不透明区域。在残留空气较多的包装中, 这些结构变化较明显。高压处理过程中, 压力升高会使材料对袋内气体的溶解度增加, 处理后期的快速卸压又会使材料对气体的溶解度快速减少, 之前溶解在材料中的气体来不及释放会以气泡的形式存在, 气泡扩张并胀破, 形成凹面, 由于光线折射和反射, 在材料上呈现的缺陷为白色, 见图 1。

图 1 为内装蒸馏水的 PA/PE 经 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/400\text{ MPa}$ 处理后的照片, 该条件下的材料是受损最严重的一组, 出现明显的条纹和气泡。在所有的试样中, 条纹和气泡都出现在横向封口的边缘。包装橄榄油的材料没有出现可视性损伤, 对其进行进一步电镜观察, 分析结构变化。所选材料的处理条件分别为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/400\text{ MPa}$ 及 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/400\text{ MPa}$, 将其与控制组比较, 见图 2。由图 2 可知, 3 幅图中都有针孔出现, 但处理后的材料图像中并没有针孔明显增多的现象, 不过在图 2(b) 中出现了比较明显的白色方块, 可能是材料生产或处理过程中存在的杂质, 在图 2(a) 中也隐约可见; 图 2(c) 出现凹坑, 可能是气体在快速卸压过程急速冲出材料形成。后面的性能测试发现这些结构损伤不足以影响材料结构的完整性及性能。

2.2 高压协同中温处理对材料机械性能的影响

$50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 初始温度下的高压处理使材料的热封强度降低, 在拉伸试验过程中, 有 90% 的材料在热封处纵向撕裂。 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时高压处理对材料的热封强度没有影响。

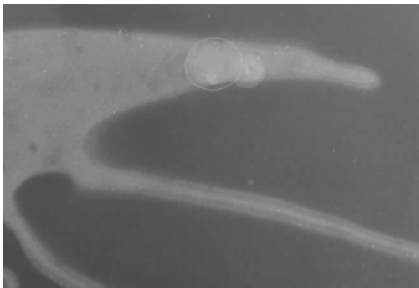
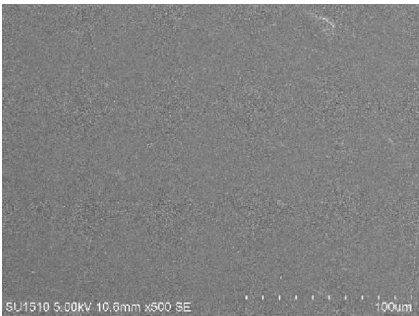
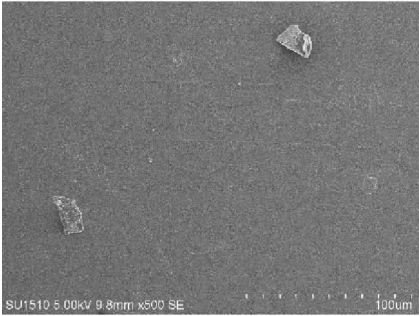


图 1 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/400\text{ MPa}/15\text{ min}$ 处理后蒸馏水包装件的表面损伤

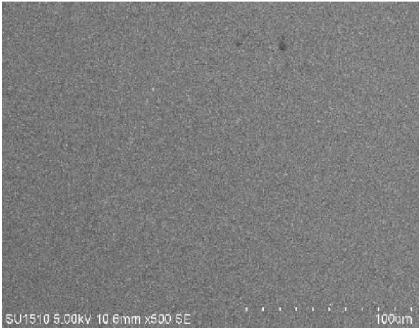
Figure 1 Surface damage on PA/PE filled with distilled water after $10\text{ }^{\circ}\text{C}/400\text{ MPa}/15\text{ min}$ processing



(a) 控制组



(b) $10\text{ }^{\circ}\text{C}/400\text{ MPa}/15\text{ min}$



(c) $30\text{ }^{\circ}\text{C}/400\text{ MPa}/15\text{ min}$

图 2 控制组及高压处理后的橄榄油包装件的电镜图像
Figure 2 PA/PE scanning electron micrographs of the control and olive oil pre-packages after HPP processing ($\times 700$)

由图 3 和图 4 可知, 同一温度条件下, 处理压强对材料的拉伸强度与断裂伸长率影响不大, 4 种性质的食品模拟物对材料的机械性能影响也不大; 但是随着加压初始温度的升高, 材料的拉伸强度与断裂伸长率均出现随温度增加而阶梯

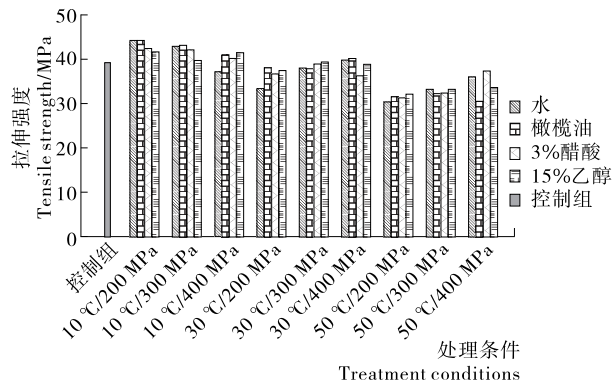


图3 高压协同热处理后PA/PE材料的机械强度
Figure 3 Tensile strength of the PA/PE material after pressure-assisted thermal processing

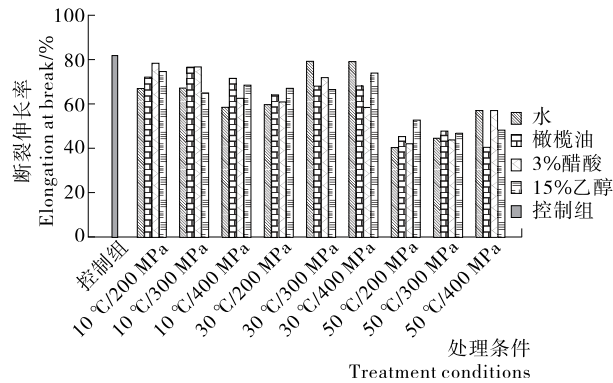


图4 高压协同热处理后PA/PE材料的断裂伸长率
Figure 4 Elongation at break of the PA/PE material after pressure-assisted thermal processing

性下降的现象,可明显看出在50℃的初始温度下,材料的机械性能降低趋势很明显($P<0.05$),该组与控制组(不进行处理且没有内装物的材料)相比,拉伸强度降低6.95 MPa ($STDEV=\pm 1.72$),断裂伸长率降低更多,可达34.42% ($STDEV=\pm 5.76$)。图3中,虽然30℃初始温度下的拉伸强度较10℃降低,但与控制组差别不大($P>0.05$),10℃下的拉伸强度较控制组增加;图4中,总体来讲3种温度条件下的断裂伸长率都比控制组小,尤其是50℃降低明显,10℃和30℃下的断裂伸长率减少程度在10%以内。

高压(非高温条件)处理对薄膜的结构有一定影响,已有相关研究^[21]发现高压处理会使PE的结晶度增加,即材料的刚性增加,从而使拉伸强度增加,断裂伸长率降低。但是,研究^[7]中发现高压会对材料产生一些结构的损伤,如气泡、分层等,对材料的机械性能产生一定影响,但并不明显。高压处理下,如果发生包装材料对内容物的吸附,材料就会受到增塑和力学松弛的影响,材料的机械性能也会受到影响。在低温或常温下短时间的高压处理,这种现象并不明显;但是50℃的初始温度下,渗透过程加剧。增塑效应和力学松弛的发生会降低材料的拉伸性能;而断裂伸长率降低的原因可能是温度、压力以及内容物之间的协同作用,其中的影响机理还需进一步探究。

考虑到在保压15 min的过程中,高压处理腔内的温度

会因高压而上升。每增加100 MPa的压强,高压腔内温度约有2~3℃的升高^[22]。因此,控制好高压处理的温度至关重要。

2.3 高压协同中温处理对材料阻隔性能的影响

图5中,PA/PE材料的WVTR与食品模拟物的性质相关,且处理温度对其有一定的影响。包装蒸馏水的材料WVTR增加较多,但不同处理温度下变化也很明显,需要结合处理条件来讨论。由图5可知,处理初始温度为50℃时,包装4种不同性质模拟物的材料WVTR都明显地增加($P<0.05$),增加幅度平均为3.21 g/(m²·d) ($STDEV=\pm 0.90$)。就包装蒸馏水的材料而言,在10℃处理温度下增加最为明显($P<0.05$),平均5.42 g/(m²·d) ($STDEV=\pm 0.41$),推断是材料结构损伤(气泡和条纹)的影响。图5中30℃处理的材料,其WVTR与控制组最接近,除了该温度下包装蒸馏水的材料有2.12 g/(m²·d) ($STDEV=\pm 0.23$)的增加外,其他3种无明显增加($P>0.05$),甚至内装橄榄油的材料的WVTR有少许降低。

图6中,从温度上观察,50℃处理的材料OTC增加最明显($P<0.05$),与图4变化趋势类似,较控制组蒸馏水包装件增幅最大,平均增幅为4.12×10⁻¹⁵ cm³·cm/(cm²·s·Pa) ($STDEV=\pm 0.15$),其次为15%乙醇包装件,平均增幅为2.67×10⁻¹⁵ cm³·cm/(cm²·s·Pa) ($STDEV=\pm 0.28$)。

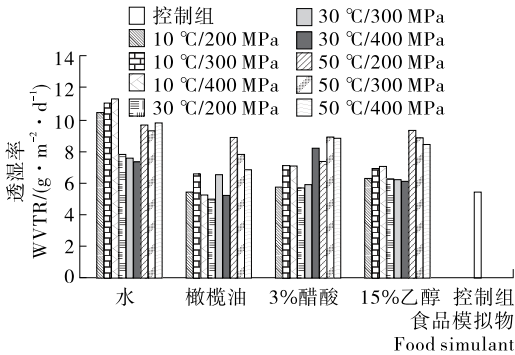


图5 高压协同热处理后的PA/PE材料的水蒸气透过率
Figure 5 WVTR of the PA/PE material after pressure-assisted thermal processing

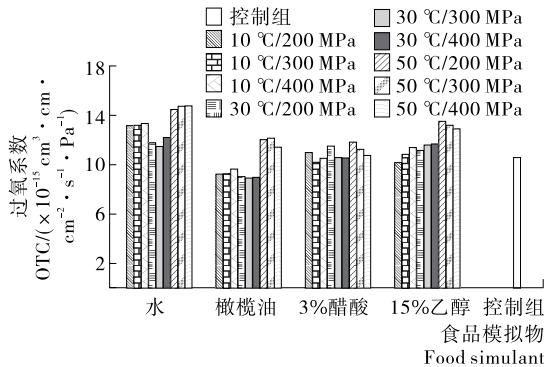


图6 不同压力和温度处理后的PA/PE复合材料的氧气透过系数
Figure 6 OTC of the PA/PE composite material processed at different pressures and temperatures

PA/PE 材料中,PA 具有易吸水、吸醇,产生溶胀的特性,但是复合材料内层 PE 直接与食品模拟物接触,可在一定程度上降低 PA 材料受食品模拟物的影响;但是在液体包装中存在渗透的问题,且液体的渗透率随温度的增加而加大,加上强极性材料 PA 对渗透过 PE 的极性物质的吸收,打破了渗透的平衡状态。

2.4 DSC 分析

材料阻隔性能的变化与材料表面机械损伤及材料内部结构有关。由 2.1 试验现象分析得出内装橄榄油的 PA/PE 材料表观无机械损伤,是 4 种模拟物中受杀菌处理影响最小的一组。由 2.3 可知,内装橄榄油的预包装件在 10 ℃ 及 30 ℃ 初始温度高压处理后,材料的 WVTR 和 OTR 比控制组低,说明材料的阻隔性增加。借助材料的 DSC 分析该处理对材料结构的变化。由于同一温度不同压强下材料的阻隔性变化不明显,以 10 ℃ 及 30 ℃,400 MPa 下材料的 DSC 图像与控制组进行比较,见图 7。由图 7 可知,控制组、10 ℃/400 MPa、30 ℃/400 MPa 3 种条件下的 PA/PE 材料,PE 和 PA 的熔融焓依次增加(PE 熔融峰出现在 120 ℃ 左右;PA 熔融峰出现在 250 ℃ 左右),说明两种初始温度下高压处理使材料的结晶区增加,自由体积减少;虽 3 种条件下 PA 的最高熔点略有下降,但不明显,可能是处理后 PA 材料的晶型有所改变。总体来讲,PE 和 PA 层在两种温度下进行 400 MPa 的高压处理使材料的结晶度增加,复合材料中阻隔水蒸气的主要材料是 PE 层,而阻隔氧气的主要材料是 PA 层,与控制组比较,由于它们结构变得更紧密,材料的阻隔性能也有所提升。

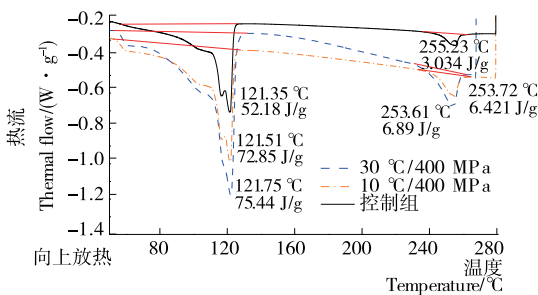


图 7 控制组及高压处理后的橄榄油包装件的 DSC 图像
Figure 7 PA/PE DSC analysis of the control and olive oil pre-packages after HPP

3 结论

高压处理的初始温度对材料的影响较大,30 ℃ 的初始温度下高压杀菌对包装材料的影响最小,在保证材料结构完整及美观性的基础上,可确保材料对食品的保护作用。考虑到杀菌过程中温度随压力增加而升高,30 ℃ 的初始温度经 400 MPa 压强的升高,保压温度大约在 42 ℃ 左右(以 3 ℃/100 MPa 计算),属于中低温(小于 60 ℃)。该温度下高压杀菌可以保证食品中维生素等不耐热营养成分不流失,因此可达到杀菌效果好、营养保持好的双重功效。

对于 4 种性质的食品模拟物,PA/PE 薄膜复合材料包装油性、酸性、酒精类产品时,运用合适的超高压协同中温的

杀菌方式,可对材料的影响进行一定的控制,甚至使材料阻隔性变好。虽然食品与包装材料直接接触的是 PE 层,但仍然需要考虑到 PA 具有吸水、吸醇,产生溶胀的特性,对于在保存过程中是否会发生食品性质对材料的影响,还需要进一步试验和分析论证。但对于果酱、清凉或常温饮料来讲,通过新包装及超高压杀菌技术,减少耗材,保证一定保质期的同时达到最佳营养,开辟了一条新道路。基于中国现状,对于超高压杀菌对包装材料影响的研究,还需要更深层次和微观结构的深入探讨,来进一步增强理论支持。同时,因食品及包装材料的多样性及杀菌条件的难统一性,超高压杀菌技术在生产推广中可能还需要实际产品的推行,针对特定产品选择合适的包装材料将是市场推广不可或缺的重要一步。

参考文献

[1] 郑文彬,平雪良. 高压脉冲电场杀菌设备控制系统设计[D]. 无锡: 江南大学, 2011: 30-49.
[2] Torres J A, Velazquez G. Commercial opportunities and research challenges in the high pressure processing of foods [J]. Journal of Food Engineering, 2005, 67(1): 95-112.
[3] David R. W, Lukasz D, Sandra S, et al. High pressure in combination with elevated temperature as a method for the sterilization of food [J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(6): 289-299.
[4] Bull M K, Steele R J, Kelly M, et al. Packaging under pressure: effects of high pressure, high temperature processing on the barrier properties of commonly available packaging materials [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2010, 11(4): 533-537.
[5] 胡夜明,赵丽芹,王婷. 超高压(UHP)技术在果汁灭菌中的应用[J]. 农产品工程技术, 2014(4): 76-77, 81.
[6] Schauwecker A, Balasubramaniam V M, Sadler G, et al. Influence of high-pressure processing on selected polymeric materials and on the migration of a pressure-transmitting fluid [J]. Packaging Technology and Science, 2002, 15(5): 255-262.
[7] Caner C, Hernandez R J, Pascall M A, et al. The use of mechanical analyses, scanning electron microscopy and ultrasonic imaging to study the effects of high-pressure processing on multi-layer films [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003, 83(11): 1 095-1 103.
[8] Caner C, Hernandez R J, Harte B R. High-pressure processing effects on the mechanical, barrier and mass transfer properties of food packaging flexible structures: A critical review [J]. Packaging Technology and Science, 2004, 17(1): 23-29.
[9] Galotto M, Ulloa P, Hernández D, et al. Mechanical and thermal behaviour of flexible food packaging polymeric films materials under high pressure/temperature treatments [J]. Packaging Technology and Science, 2008, 21(5): 297-308.
[10] Galotto M J, Ulloa P, Escobar R, et al. Effect of high-pressure food processing on the mass transfer properties of selected packaging materials [J]. Packaging Technology and Science, 2010, 23(5): 253-266.

(下转第 70 页)

参考文献

[1] Li Ying, Zhao Hai-feng, Zhao Mou-ming, et al. Relationships between antioxidant activity and quality indices of soy sauce: an application of multivariate analysis[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2010, 45(1): 133-139.

[2] 程鹏. 2014 年中国酱油产量统计分析[EB/OL]. (2015-02-04) [2016-05-11]. <http://www.askci.com/news/chanye/2015/02/04/165020koaw.shtml>.

[3] 陈思玺. 我国调味品行业发展分析[J]. 科技创新导报, 2014 (23): 201-204.

[4] Wei Quan-zeng, Wang Hong-bin, Chen Zhi-xin, et al. Profiling of dynamic changes in the microbial community during the soy sauce fermentation process[J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2013, 97(20): 9 111-9 119.

[5] 张小丽, 蒋予箭, 李锋. 导致酱油胀袋微生物的分离与鉴[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(7): 51-55.

[6] 郭天文, 叶红. 解决酱油货架期涨袋,爆瓶的探讨[J]. 中国酿造, 2010(3): 138.

[7] 蒋雪薇, 周尚庭, 叶菁, 等. 成品变质酱油中微生物的分离鉴定及变质原因分析[J]. 食品与机械, 2016, 32(2): 46-50.

[8] 王美茜, 孙海燕, 李晓红. 2002 年沈阳市销售酱油理化指标的全面调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(5): 584.

[9] 尤生萍, 肖华志, 孙亚培, 等. 市售酱油常用理化指标的检测分析[J]. 中国调味品, 2011, 36(4): 98-101.

[10] 中国国家标准化管理委员会. GB 18186—2000 酿造酱油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.

[11] 赵谋明. 调味品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[12] Steinhaus P, Schieberle P. Characterization of the key aroma compounds in soy sauce using approaches of molecular sensory science[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55: 6 262-6 269.

[13] Chen Yan-qing, Ni Yong-nian, Kokot Serge. Discriminat ion of Chinese tradit ional soy sauces based on their physico-chemical prop- erties[J]. Science China • Chemistry, 2010, 53(6): 1 406-1 413.

[14] 刘婷婷, 蒋雪薇, 周尚庭, 等. 高盐稀态发酵与低盐固态发酵酱油中次生菌群分析[J]. 食品与机械, 2010, 26(6): 13-17.

[15] 王莉, 林琳, 汪地强, 等. 应用 HS—GC—MS 法分析白酒中的双乙酰[J]. 酿酒科技, 2014(8): 91-93.

[16] 祝美云, 李厚强. 啤酒双乙酰测定影响因素的研究[J]. 食品科 技, 2008(4): 184-186.

[17] 中国国家标准化管理委员会. GB 4927—2008 啤酒[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

(上接第 32 页)

[11] Le-Bail A, Hamadami N, Bahuaud S. Effect of high-pressure pro- cessing on the mechanical and barrier properties of selected packaging [J]. Packaging Technology and Science, 2006, 19(4): 237-243.

[12] Yoo S, J Lee, C Holloman, et al. The effect of high pressure processing on the morphology of polyethylene films tested by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction and its in- fluence on the permeability of the polymer [J]. Journal of Ap- plied Polymer Science, 2009, 112(1): 107-113.

[13] Largeteau A, Angulo I, Coulet J P, et al. Evaluation of films for packaging applications in high pressure processing [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2010, 215(1): 1-11.

[14] Schmerder A, Richter T, Langowski H C, et al. Effect of high hydrostatic pressure on the barrier properties of polyamide-6 films [J]. Brazilian Journal of Medical and Biologial Research, 2005, 38(8): 1 279-1 283.

[15] 龚怡. 超高压和中温的联合作用机理及其应用[D]. 无锡: 江南 大学, 2014: 37-44.

[16] 汪俊涵, 叶盛英, 徐尚和, 等. 高压食品包装材料性能研究进 展[J]. 北京工商大学学报: 自然科学版, 2011, 29(2): 7-12.

[17] 吴敏. 包装工程实验[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2009: 49- 75, 109-110, 188-194.

[18] 张德鹏, 郭敏, 潘国元, 等. 提高 HDPE 阻隔性能的方法[J]. 合成树脂及塑料, 2011, 28(5): 68-72.

[19] 王徽山, 赵江. 水蒸气透过率、透过量与透过系数的应用 [J]. 塑料科技, 2008, 36(5): 70-72.

[20] Fairclough J P A, Conti M. Influence of ultra-high pressure sterilization on the structure of polymer films [J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(5): 303-310.

[21] Seungram Yoo, Holloman C, Tomasko D, et al. Effect of high pressure processing on the thermal and mechanical properties of polyethylene films measured by dynamical mechanical and ten- sile analyses [J]. Packaging Technology and Science, 2013, 27 (3): 169-178.

[22] 丘苑新, 叶盛英, 徐尚和, 等. 超高压处理对食品软包装材料 性能的影响[J]. 食品工业科技, 2005, 26(11): 140-141.

(上接第 66 页)

[12] 田静. 熟肉制品中单增李斯特菌的风险评估及风险管理措施的 研[D]. 北京: 人民卫生出版社, 2010: 23-25.

[13] 张培培. 冷鲜猪肉中主要病原菌检测及单增李斯特菌的生长预 测模型比较[D]. 浙江: 教育出版社, 2011: 50-54.

[14] Koseki S. Microbial Responses Viewer (MRV): a new Com- Base-derived database of microbial responses to food environ- ments[J]. Food Microbiology, 2009, 134(23): 75-82.

[15] Masana M, Baranyi J. Growth/no growth interface of Brocho- thrix thermosphacta as a function of pH and water activity[J]. Food Microbiology, 2000, 17(5): 485-493.

[16] Geeraerd A H, Valdramidis V P. A freeware tool to assess non- log-linear microbial survivor curves [J]. Food Microbiology, 2005, 102(12): 95-105.

[17] McDonald K, Sun D. Predictive food microbiology for the meat industry[J]. International Journal of Food Microbiology, 1999, 52(6): 1-27.

[18] Kusisk A, Kera J A, Kernstine K H. Autonomous decision making: A data mining approach[J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 2000, 4(4): 274-276.

[19] Alfaro B, Pin C. Modelling the effect of the temperature and carbon dioxide on the growth of spoilage bacteria in packed fish products[J]. Food Control, 2013, 29(2): 429-437.