

บทที่ 3

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การยืดอายุการเก็บรักษาผักและผลไม้สดโดยการใช้บรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปรมีการศึกษากันอย่างแพร่หลายในช่วงหลายสิบปีที่ผ่านมา โดยงานวิจัยส่วนใหญ่สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่ศึกษาทางด้านข้อมูลและการทดลอง เพื่อที่จะหาสภาวะของบรรยากาศดัดแปรและลักษณะของบรรจุภัณฑ์ที่เหมาะสมสำหรับผักและผลไม้สดชนิดต่าง ๆ ได้แก่ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะคงตัว ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซต่าง ๆ ผ่านฟิล์มพอลิเมอร์หรือชนิดของฟิล์มพอลิเมอร์ที่เหมาะสมที่จะใช้ทำบรรจุภัณฑ์ ขนาดของบรรจุภัณฑ์หรือน้ำหนักของผักและผลไม้ที่เหมาะสม เป็นต้น และกลุ่มที่สร้างและพัฒนาแบบจำลองปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับบรรยากาศดัดแปร เพื่อช่วยในการทำนายสภาวะต่าง ๆ ที่เหมาะสมสำหรับบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปร ทำให้สามารถลดเวลาและค่าใช้จ่ายในการทดลอง

3.1 ส่วนข้อมูลและผลการทดลอง

ในอดีตที่ผ่านมาได้มีนักวิจัยหลายกลุ่มทำการทดลองการเกิดบรรยากาศดัดแปรภายในบรรจุภัณฑ์สำหรับผักและผลไม้สดไว้เป็นจำนวนมาก งานวิจัยของ Zagory และคณะ [24] ได้เปรียบเทียบอายุการเก็บรักษาของผักและผลไม้สดระหว่างการเก็บรักษาปกติกับการเก็บรักษาด้วยบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปร พบว่าสำหรับผักและผลไม้สดส่วนมากการเก็บรักษาด้วยบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปรสามารถยืดอายุการเก็บรักษาได้ประมาณสองเท่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 20-25 องศาเซลเซียส แต่เมื่อประยุกต์กับการเก็บรักษาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด (ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 5-14 องศาเซลเซียส) ก็สามารถยืดอายุการเก็บรักษาให้มากขึ้นได้อีก โดยรูปที่ 3.1 แสดงการเปรียบเทียบอายุการเก็บรักษาสัมพัทธ์ของผักและผลไม้สดโดยทั่วไป [24] และตัวอย่างของงานวิจัยที่ศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงของบรรยากาศดัดแปรภายในบรรจุภัณฑ์สำหรับผักและผลไม้สดชนิดต่าง ๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.1

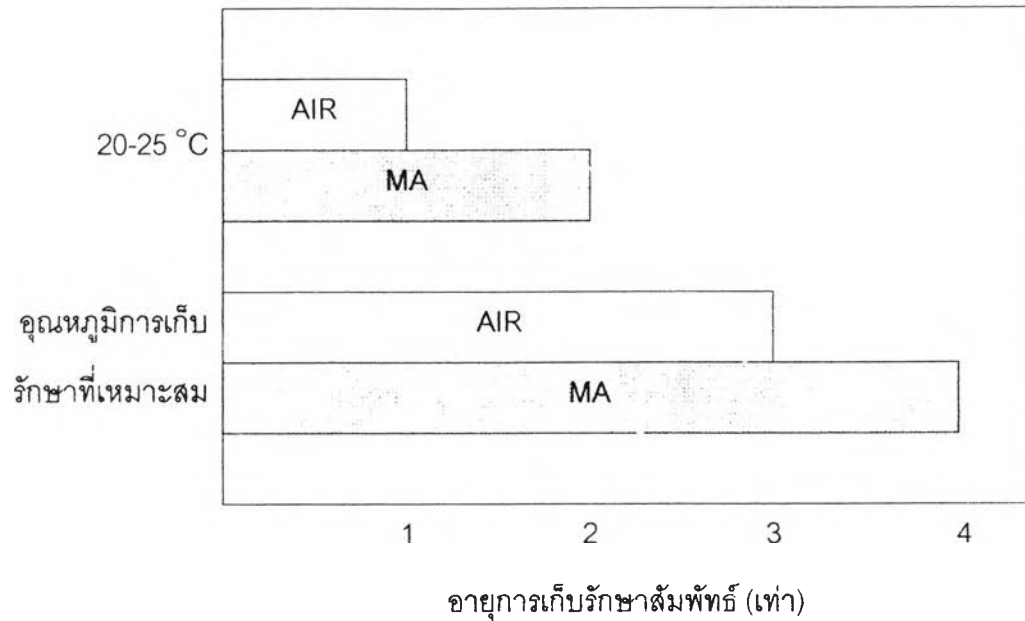
ตารางที่ 3.1 ตัวอย่างของงานวิจัยที่ศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงของบรรยากาศตัดแปรภายในบรรจุภัณฑ์สำหรับผักและผลไม้สด

ปี ค.ศ.	นักวิจัย	ชนิดของผักและผลไม้	ชนิดของฟิล์ม พอลิเมอร์	อุณหภูมิในการ เก็บรักษา (°C)	ก๊าซที่ทำการศึกษา				
					O ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ O	อื่น ๆ
1962	Tomkins [49]	แอปเปิล	-	15	✓	✓	✗	✗	-
1963	Jurin และ Karel [46]	แอปเปิล	PE	20	✓	✓	✗	✗	-
1973	Nichols และคณะ [60]	เห็ด	PVC, PP	2, 8	✓	✓	✗	○	-
1975	Henig และ Gilbert [13]	มะเขือเทศ	PVC	23	✓	✓	✗	✗	-
1988	Yang และ Chinnan [50]	มะเขือเทศ	CRYOVAC ^A	21	✓	✓	✗	○	-
1989	Cameron และคณะ [47]	มะเขือเทศ	LDPE, HDPE	25	✓	✗	✗	✗	-
1993	Chambroy และคณะ [55]	สตอเบอรี่	PP	10, 20	✓	✓	✗	✗	-
1993	Lopez และคณะ [53]	เห็ด	PP	4, 10	✓	✓	✗	✗	-
1994	Gong และ Corey [52]	มะเขือเทศ	PE + EVA	20	✓	✓	✗	✗	-
1994	Renault และคณะ [33,34]	สตอเบอรี่	PP	10	✓	✓	✓	✗	-
1995	Fishman และคณะ [56]	พริกหยวกแดง	LDPE	20	✓	✓	✗	✗	-
1995	Christie และคณะ [48]	บรอกโคลี	LDPE	15	✓	✓	✗	✗	C ₂ H ₄
1995	Cameron และคณะ [18]	บลูเบอรี่	-	0 - 25	✓	○	✗	○	-
		ผักกาดหอม	-	-	✓	✓	✗	✗	-

ตารางที่ 3.1 (ต่อ) ตัวอย่างของงานวิจัยที่ศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงของบรรยากาศตัดแปรภายในบรรจุภัณฑ์สำหรับผักและผลไม้สด

ปี ค.ศ.	นักวิจัย	ชนิดของผักและผลไม้	ชนิดของฟิล์มพอลิเมอร์	อุณหภูมิในการเก็บรักษา (°C)	ก๊าซที่ทำการศึกษา				
					O ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ O	อื่น ๆ
1996	Makino และคณะ [54]	ผักกาดหอม	LDPE	15	✓	✗	○	✗	-
1996	Varoquaux และคณะ [51]	ถั่วถก	PP	8	✓	✓	✗	✗	-
1996	Hirata และคณะ [7]	สตอเบอรี่	-	10	✓	✓	✗	✗	-
1996	Makino และคณะ [41]	กะหล่ำปลี	LDPE	15	✓	✓	○	✗	-
		บรอกโคลี	LDPE	24	✓	✓	○	✗	-
1997	Pirovani [59]	กะหล่ำปลี	Polyolefins	3	✓	✓	✗	○	-
1997	Talasia และ Cameron [17]	บรอกโคลี	LDPE	0	✓	✓	✓	✓	Ar
1998	Osomio และคณะ [62]	หัวบีท	PVC, EVA	0, 4, 20	✓	✓	✗	✗	-
1998	Garcia และคณะ [61]	สตอเบอรี่	PVC, PP	18	✓	✓	✗	✗	-
1998	Emond และคณะ [57]	บลูเบอรี่	PE	4.5	✓	✓	✗	✗	-
1998	Pirovani [58]	ผักกาดหอม	Polyolefins	4	✓	✓	✗	○	-
1999	Makino [45]	ผักกาดหอม	LDPE	10	✓	○	○	✗	-

✓ = แสดงผลการทดลอง ○ = กล่าวถึง แต่ไม่แสดงผลการทดลอง ✗ = ไม่มีการกล่าวถึง



รูปที่ 3.1 การเปรียบเทียบอายุการเก็บรักษาผลไม้สดของผักและผลไม้สดโดยทั่วไป [24]

ในปี ค.ศ. 1993 Exama และคณะ [15] ได้ทำการวิจัยหาชนิดของฟิล์มพอลิเมอร์ที่เหมาะสมในการใช้เป็นบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปรสำหรับผักและผลไม้สดชนิดต่าง ๆ โดยทำการทดลองและรวบรวมข้อมูลค่าความสามารถในการซึมผ่าน (permeability) ของก๊าซผ่านฟิล์มชนิดต่าง ๆ และค่าคงที่ของอัตราการหายใจ (respiration rate constant) ของผักและผลไม้หลายชนิด โดยสมมติให้ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซผ่านฟิล์มพอลิเมอร์ และค่าคงที่ของอัตราการหายใจของผักและผลไม้มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิเป็นแบบอาเรเนียส (Arrhenius พบว่าไม่มีฟิล์มชนิดใดที่ทำให้เกิดบรรยากาศดัดแปรที่มีความเข้มข้นของทั้งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซออกซิเจนที่เหมาะสมในเวลาเดียวกัน แต่สามารถทำให้ได้ความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับก๊าซใดก๊าซหนึ่งเท่านั้น และความเข้มข้นของทั้งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซออกซิเจนจะเข้าสู่สภาวะที่เหมาะสมได้เฉพาะผักและผลไม้ที่มีอัตราการหายใจต่ำหรือปานกลางเท่านั้น การแก้ไขปัญหาเหล่านี้สามารถทำได้โดยการอัดรีดร่วมฟิล์ม (co-extrusion) เข้าด้วยกันหรือการเจาะรูขนาดเล็ก (perforation) และเมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซออกซิเจนภายในบรรจุภัณฑ์พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเกินกว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเก็บรักษาผักและผลไม้จะทำให้เกิดการขาดแคลนก๊าซออกซิเจนและมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกินพอ

ทำให้เกิดการหายใจแบบไม่ใช้ออกซิเจน ทำให้ผักและผลไม้เน่าเสียได้เร็วกว่าปกติ ทั้งนี้เนื่องมาจากว่าอนุมูลมีผลทำให้อัตราการหายใจของผักและผลไม้สดเพิ่มเร็วขึ้นมากกว่าการเพิ่มขึ้นของค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซผ่านฟิล์มมาก

ต่อมาในปี ค.ศ. 1996 Young และ Wooster [6] ได้รวบรวมข้อมูลจากผลการวิจัยต่าง ๆ และสรุปผลกระทบของก๊าซต่าง ๆ ได้แก่ ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซไนโตรเจน และไอน้ำ ต่ออายุการเก็บรักษาผักและผลไม้ และทำการรวบรวมข้อมูลความเข้มข้นของก๊าซที่เหมาะสมในการเก็บรักษา พบว่าความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับก๊าซออกซิเจนของผักและผลไม้สดอยู่ที่ประมาณร้อยละ 2-5 โดยปริมาตร ความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของผักและผลไม้สดอยู่ที่ประมาณร้อยละ 1-20 โดยปริมาตร ส่วนความชื้นสัมพัทธ์ที่เหมาะสมในการเก็บรักษาของผักและผลไม้สดอยู่ที่ประมาณร้อยละ 98-100 และพบว่าถ้าความชื้นสัมพัทธ์ต่ำกว่าร้อยละ 90 จะทำให้ผักและผลไม้เกิดการสูญเสียน้ำอย่างรวดเร็ว นอกจากนั้นได้มีการรวบรวมข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซกับอนุมูลซึ่งพบว่าเป็นแบบสมการอาเรเนียส และข้อมูลผลกระทบอื่น ๆ ต่อค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซ ทั้งนี้เพื่อนำมาใช้ในการออกแบบบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปรสำหรับผักและผลไม้สด และได้สรุปว่าในการออกแบบบรรจุภัณฑ์ที่เหมาะสมสำหรับผักและผลไม้สดนั้น นอกจากจะต้องคำนึงถึงปัจจัยทางบรรยากาศดัดแปรดังกล่าวแล้ว สมบัติทางกายภาพของบรรจุภัณฑ์ก็เป็นสิ่งสำคัญ เช่น ความแข็งแรง ความใสของบรรจุภัณฑ์ ซึ่งถ้าพิจารณาโดยรวมแล้วพอลิเมอร์ที่เหมาะสมสำหรับทำบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปรสำหรับผักและผลไม้สดคือ พอลิเมอร์พวกพอลิโอเลฟินส์ (polyolefins)

ในปี พ.ศ. 2540 มยุรี ภาคกล้าเจียก [8] ได้ทำการรวบรวมข้อมูลค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซผ่านฟิล์มพอลิเมอร์ โดยอาศัยข้อมูลหลักจาก M. O'Donoghue [16] ซึ่งข้อมูลค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเหล่านี้เปลี่ยนแปลงไปตามตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้ (ดูตัวอย่างข้อมูลในตารางที่ 3.2)

ก. ความชื้นสัมพัทธ์ (relative humidity) พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซผ่านฟิล์มพอลิเมอร์กับความชื้นสัมพัทธ์สำหรับพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ แบ่งได้เป็น 3 กลุ่มคือ

ก.1 กลุ่มที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซหรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เช่น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE) พอลิอะคริโลไนไตรล์ (polyacrylonitrile) เป็นต้น

ก.2 กลุ่มที่ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเพิ่มขึ้นเมื่อความชื้นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol) พอลิเอไมด์ (polyamide)

ก.3 กลุ่มที่ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซลดลงเมื่อความชื้นสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น เช่น พอลิเอทิลีนเทเรพทาเรท (polyethylene terephthalate, PET)

ตารางที่ 3.2 ผลของความชื้นต่อค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของพอลิเมอร์บางชนิด ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส [8]

พอลิเมอร์	ความชื้นสัมพัทธ์	ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส $\left(\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right)$
พอลิเอทิลีน	ร้อยละ 0	2.9
	ร้อยละ 100	2.9
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์	ร้อยละ 0	0.000025
	ร้อยละ 95	0.12
ไนลอน 6	ร้อยละ 0	0.0070
	ร้อยละ 100	0.030
พอลิเอทิลีนเทเรพทาเรท	ร้อยละ 0	0.031
	ร้อยละ 100	0.028

ข. ร้อยละความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ (percent crystallinity) ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซผ่านฟิล์มพอลิเมอร์จะลดลงเมื่อร้อยละความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น เนื่องจากขนาดของรูพรุนที่ให้ก๊าซแพร่ผ่านเล็กลง

ค. พลังงานในการยึดเกาะระหว่างโมเลกุล (cohesive energy) ถ้าพลังงานในการยึดเกาะระหว่างโมเลกุลมาก จะทำให้ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซต่ำ แต่ในกรณีของไอน้ำจะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากพอลิเมอร์มีพันธะไฮโดรเจนซึ่งดูน้ำได้ ทำให้แรงยึดสายโซ่พอลิเมอร์อ่อนกำลังลง

ง. การเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ (orientation of polymer chains) ถ้าการเรียงตัวมีความเป็นระเบียบมากขึ้น ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซจะลดลง

จ. อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะแก้วของพอลิเมอร์ (glass transition temperature, T_g) พอลิเมอร์ที่มีค่า T_g สูง จะมีค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซที่อุณหภูมิต่ำลดลง

ฉ. ปริมาตรอิสระของพอลิเมอร์ (free volume, V_f) ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซจะลดลง เมื่อปริมาณช่องว่างในเนื้อพอลิเมอร์ลดลง

ช. อุณหภูมิ ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

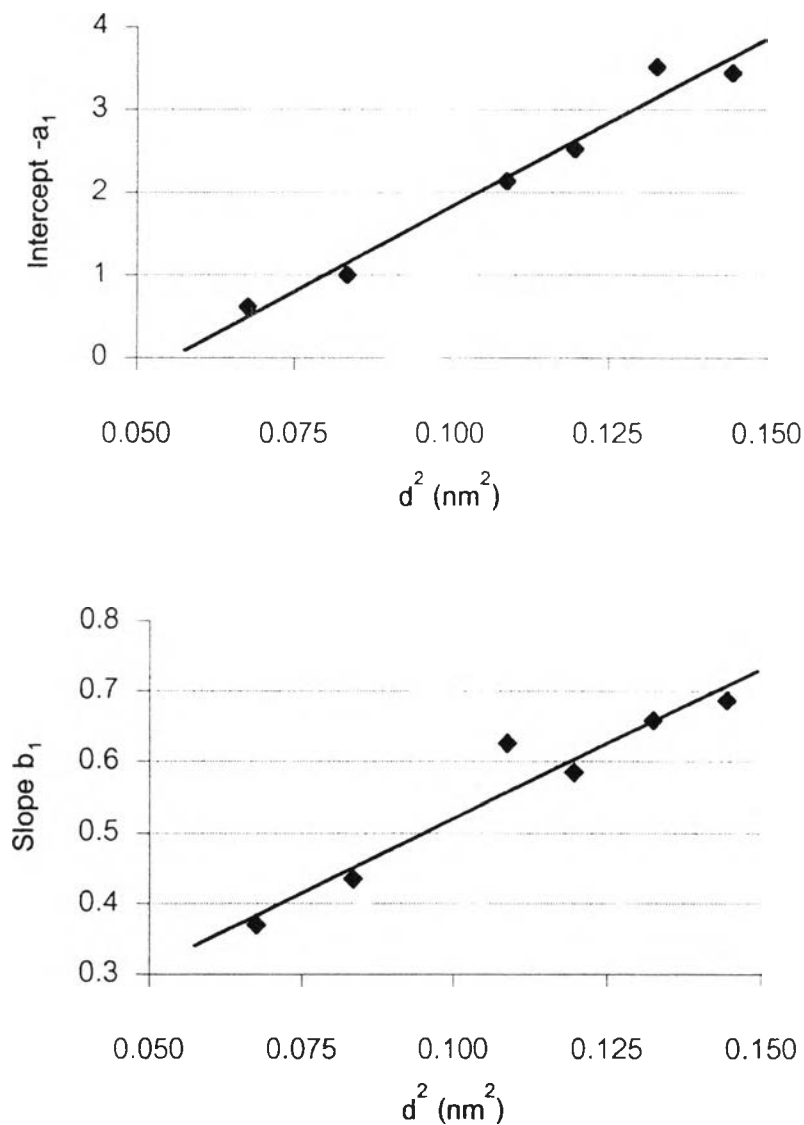
3.2 ส่วนแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

3.2.1 ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซ

ในปี ค.ศ. 1991 Lianda และ Jiping [11] ได้ทำการวิจัยหาวิธีการในการคำนวณค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซ โดยอาศัยอัตราส่วนระหว่างค่าปริมาตรอิสระ (free volume) กับค่าพลังงานในการยึดเกาะต่อโมล (molar cohesive energy) และสมมติฐานที่ว่าไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของก๊าซและพอลิเมอร์ ซึ่งเหมาะสำหรับก๊าซที่ไม่มีขั้ว มีการคำนวณค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซต่าง ๆ 6 ชนิดคือ ก๊าซออกซิเจน ก๊าซไนโตรเจน ก๊าซฮีเลียม ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซมีเทน จากพอลิเมอร์ต่าง ๆ 61 ชนิดซึ่งรวมไปถึงพอลิเมอร์ที่นิยมใช้ทำบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศตัดแปรคือ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ พอลิโพรพิลีน และได้พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอการิทึมของค่าความ

สามารถในการซึมผ่านของก๊าซ ($\log P$) และอัตราส่วนระหว่างค่าปริมาตรอิสระกับค่าพลังงานในการยึดเกาะต่อโมล $\left(\frac{V_f}{E_{\text{coh}}}\right)$ มีความสัมพันธ์เป็นไปแบบเส้นตรงดังสมการที่ 3.1 และพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าตัดแกน (a_1) และความชัน (b_1) ของความสัมพันธ์ดังกล่าวกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลของก๊าซยกกำลังสองยังเป็นแบบเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 3.2 [11]

$$\log P = a_1 + b_1 \left(\frac{V_f}{E_{\text{coh}}} \right) \quad (3.1)$$



รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลของก๊าซยกกำลังสองกับค่าตัดแกนและความชันจากสมการ 3.1 [11]

ต่อมาในปี ค.ศ. 1995 Hongyong และคณะ [12] ทำงานวิจัยต่อเนื่องเพื่อหาวิธีทำนายค่าความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำผ่านฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ (P_{H_2O}) โดยในกรณีของไอน้ำนั้น แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของไอน้ำและพอลิเมอร์มีค่าค่อนข้างมาก ดังนั้นจึงต้องปรับสมการโดยใช้พจน์ที่มีค่าความสามารถในการละลายของไอน้ำ (solubility parameter of water vapor, δ_w) และพอลิเมอร์ (solubility parameter of polymer, δ_p) เข้ามาเกี่ยวข้อง โดย Hongyong และคณะ [12] ได้คำนวณค่าความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำจากพอลิเมอร์ต่าง ๆ 21 ชนิด และได้เสนอความสัมพันธ์สำหรับทำนายค่าความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำผ่านฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ ดังสมการที่ 3.2

$$\log P_{H_2O} = 0.1076 \left\{ V_f \left[0.5 E_{coh} \left(1 + \frac{(\delta_w - \delta_p)^2}{\delta_p^2} \right) \times 10^5 \right] \right\} + 0.3461 \quad (3.2)$$

3.2.2 สมการแบบจำลองอัตราการหายใจของผักและผลไม้สด

ในปี ค.ศ. 1991 Lee และคณะ [28] ได้เสนอแบบจำลองสมการอัตราการหายใจในมุมมองทางชีวเคมีในรูปของจลนศาสตร์ของเอนไซม์ (enzyme kinetics) โดยอาศัยความคิดที่ว่า การหายใจของผักและผลไม้สดนั้นมีเอนไซม์เข้ามาเกี่ยวข้องในขั้นตอนของกระบวนการต่าง ๆ อย่างมากดังกล่าวมาแล้วในบทที่ 2 โดยสมมุติว่าก๊าซออกซิเจนมีบทบาทในฐานะเป็นตัวขับเคลื่อนในปฏิกิริยาที่มีเอนไซม์ ส่วนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวยับยั้งในปฏิกิริยาที่มีเอนไซม์ และใช้สมการการทำงานของเอนไซม์ของไมเคิลลิสเมนเทนชนิดมีการยับยั้งแบบอันคอมเพทิทีฟ (Michaelis-Menten uncompetitive type) แทนอัตราการหายใจได้ดังสมการ 3.3

$$R_{O_2} = \frac{V_m C_1}{[K_m + (1 + C_2/K_i)]} \quad (3.3)$$

โดย R_{O_2} คือ อัตราการใช้ก๊าซออกซิเจนในการหายใจ
 C_1 คือ ความเข้มข้นของซับสเตรท (substrate)

V_m	คือ	ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบใช้เอนไซม์ที่มากที่สุด
K_m	คือ	ค่าคงที่ไมเคิลลิสเมนเทน (Michaelis-Menten constant)
C_2	คือ	ความเข้มข้นของตัวยับยั้ง (inhibitor)
K_i	คือ	ค่าคงที่ของการยับยั้ง (inhibition constant)

Lee และคณะ [28] ยังได้นำผลการทดลองของนักวิจัยท่านอื่นมาใช้ในการพิสูจน์แบบจำลองอัตราการหายใจซึ่งพบว่าแบบจำลองอัตราการหายใจที่เสนอนี้สามารถใช้แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการหายใจกับปริมาณก๊าซออกซิเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างใกล้เคียง และเมื่อรวมสมการนี้เข้ากับกฎการแพร่ของฟิค (Fick's law of diffusion) สำหรับการแพร่ผ่านฟิล์มของก๊าซออกซิเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก็จะได้ชุดสมการอนุพันธ์ที่แสดงถึงแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับระบบ MAP ซึ่งคล้ายกับแบบจำลองของ Hayakawa และคณะ [19] ต่อจากนั้นได้ทำการคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงของก๊าซกับเวลาและเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองซึ่ง Lee และคณะ [28] ได้ทดลองบรรจุบรอดโคลิใน MAP พบว่าการคำนวณและการทดลองให้กราฟที่ใกล้เคียงกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงก่อนเข้าภาวะคงตัว

นอกจากนี้ในปี ค.ศ. 1993 Exama และคณะ [15] ยังได้รวบรวมผลของอุณหภูมิต่ออัตราการหายใจ ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวเป็นแบบอาเรเนียสดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.2.2 ซึ่งค่าพารามิเตอร์ฟรีเอ็กซ์โพเนนเชียลของการหายใจและพลังงานก่อกัมมันต์ของการหายใจของสมการที่ 2.3 แสดงไว้ในตารางที่ 3.3 [15]

ตารางที่ 3.3 ค่าพารามิเตอร์ฟรีเอ็กซ์โพเนนเชียลของการหายใจ
และพลังงานก่อกัมมันต์ของการหายใจของผักและผลไม้สดชนิดต่าง ๆ [15]

ผักและผลไม้	R_0 $\left(\frac{\text{mmol}}{\text{kg} \cdot \text{hr}}\right)$	E_{af} $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	ผักและผลไม้	R_0 $\left(\frac{\text{mmol}}{\text{kg} \cdot \text{hr}}\right)$	E_{af} $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$
แอปเปิล	2.21×10^9	65.7	ลึค	5.58×10^7	56.0
หน่อไม้ฝรั่ง	4.30×10^6	51.3	มะนาว	1.13×10^8	63.6
อะโวคาโด	7.90×10^7	59.7	ผักกาดหอม	1.80×10^6	51.1
กล้วย	1.61×10^9	67.0	แตงไทย	6.34×10^5	50.5
หัวบีท	1.16×10^6	52.9	เห็ด	3.37×10^9	65.5
บลูเบอร์รี่	4.25×10^{13}	92.9	หัวหอมใหญ่	4.38×10^1	30.4
บรอกโคลี	8.62×10^7	55.9	ส้ม	6.79×10^9	72.8
บรัสเซลสเปรทท์	2.40×10^7	56.2	ลูกท้อ	5.00×10^{12}	87.6
กะหล่ำปลี	4.37×10^6	54.2	ถั่ว (ผัก)	1.23×10^9	63.4
แคนตาลูป	7.41×10^5	72.0	ลูกแพร์	7.99×10^9	73.5
แครอท	1.04×10^2	29.0	ลูกพลัม	3.48×10^9	72.6
กะหล่ำดอก	4.17×10^7	57.3	มันฝรั่ง	2.03×10^4	41.6
ขึ้นฉ่าย	2.11×10^6	53.1	หัวไชเท้า	1.52×10^{10}	71.4
เชอร์รี่	2.21×10^{11}	75.3	ราสเบอร์รี่	6.12×10^9	67.8
แตงกวา	1.63×10^2	31.8	ผักขม	8.66×10^3	36.0
องุ่น	1.42×10^9	69.6	สตอเบอร์รี่	1.25×10^{10}	70.7
เกรปฟรุต	3.14×10^6	55.7	มะเขือเทศ	4.42×10^6	54.9
พริกไทยสด	3.08×10^5	48.2	หัวผักกาด	8.39×10^7	33.6

ในปี ค.ศ. 1994 ของ Renault และคณะ [33,34] ได้เสนอแบบจำลองสมการอัตราการหายใจโดยขึ้นกับค่าความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งมีรูปแบบเหมือนกับสมการแบบจำลองอัตราการหายใจแบบไมเคลิสเมนเทนชนิดมีการยับยั้งแบบอันคอมเพทิทีฟ โดยรูปแบบของสมการที่ Renault และคณะเสนอไว้มีรูปแบบดังสมการที่ 3.4 และสมการที่ 3.5

$$R_{O_2} = \frac{V_m p_{O_2}}{K_m + \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_{i-O_2}}\right) p_{O_2}} \quad (3.4)$$

$$R_{CO_2} = \frac{V_m p_{O_2}}{K_m + \left(1 + \frac{p_{CO_2}}{K_{i-CO_2}}\right) p_{O_2}} \quad (3.5)$$

โดย	R_{O_2}	คือ	อัตราการใช้ก๊าซออกซิเจนในการหายใจ
	R_{CO_2}	คือ	อัตราการผลิตก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการหายใจ
	K_{i-O_2}	คือ	ค่าคงที่ของการยับยั้งของก๊าซออกซิเจน
	K_{i-CO_2}	คือ	ค่าคงที่ของการยับยั้งของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
	p_{O_2}	คือ	ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน
	p_{CO_2}	คือ	ความดันย่อยของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ต่อมาในปี ค.ศ. 1996 Hirata และคณะ [7] รวมทั้ง Makino และคณะ [41] ได้เสนอแบบจำลองสมการอัตราการหายใจในแง่มุมของการดูดซับโมเลกุลของก๊าซออกซิเจนลงบนแหล่งกัมมันต์ (active site) ตามสมการที่ 3.6

$$R_{O_2} = \frac{abp_{O_2}}{1 + ap_{O_2} + aip_{O_2}p_{CO_2}} \quad (3.6)$$

โดย	R_{O_2}	คือ	อัตราการใช้ก๊าซออกซิเจนในการหายใจ
	p_{O_2}	คือ	ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน
	p_{CO_2}	คือ	ความดันย่อยของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
	a, b, i	คือ	ค่าพารามิเตอร์ของการหายใจ ขึ้นอยู่กับชนิดของผักและผลไม้

และต่อมาในปี ค.ศ. 1999 Makino [45] ได้วิจัยถึงการหาค่าคงที่ในสมการ 3.6 สำหรับผัก กาดหอมและกะหล่ำปลี พบว่าสามารถคำนวณค่าพารามิเตอร์ b ในสมการที่ 3.6 ซึ่งขึ้นกับจำนวน แหล่งกัมมันต์ภายในผักและผลไม้สด อุณหภูมิ และค่าพลังงานกระตุ้นของกิบส์สำหรับการยึดก๊าซ ออกซิเจน (Gibbs' energy of activation for O_2 uptake, ΔG) ได้ดังสมการที่ 3.7

$$b = \frac{NkT}{Lh} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (3.7)$$

โดย	N	คือ	จำนวนแหล่งกัมมันต์สำหรับยึดก๊าซออกซิเจน (molecules kg^{-1})
	k	คือ	ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann's constant) มีค่าเท่ากับ $4.97 \times 10^{-20} m^2 kg h^{-2} K^{-1}$
	T	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)
	L	คือ	ค่าคงที่ของอะโวกาโดร (Avogadro's constant) มีค่าเท่ากับ $6.022 \times 10^{20} molecules mmol^{-1}$
	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังก์ (Planck's constant) มีค่าเท่ากับ $3.976 \times 10^{-32} m^2 kg h^{-1}$
	ΔG	คือ	ค่าพลังงานกระตุ้นของกิบส์สำหรับการยึดก๊าซออกซิเจน ($m^2 kg h^{-2} mmol^{-1}$)
	R	คือ	ค่าคงที่ของก๊าซ มีค่าเท่ากับ $1.08 \times 10^5 m^2 kg h^{-2} mmol^{-1} K^{-1}$

เมื่อนำแบบจำลองสมการอัตราการหายใจแบบต่าง ๆ มาเปรียบเทียบกับสมการการหายใจแบบไมเคิลลิสเมนเทนชนิดมีการยับยั้งแบบอันคอมเพทิทีฟจะพบว่า รูปแบบของสมการ

ทั้งหมดมีลักษณะเหมือนกัน และค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในสมการที่ 3.3 และสมการที่ 3.6 สามารถเปรียบเทียบกันได้ดังสมการที่ 3.8 ถึง 3.10 และตัวอย่างค่าคงที่ในสมการ 3.6 สำหรับผักและผลไม้ชนิดต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 3.4 [7,41,45]

$$a = \frac{1}{K_m P_T} \times 100 \quad (3.8)$$

$$b = V_m \quad (3.9)$$

$$i = \frac{i}{K_m P_T} \times 100 \quad (3.10)$$

โดยที่ P_T คือ ความดันรวมของก๊าซในบรรจุภัณฑ์ มีค่าประมาณ 101.3 kPa

ตารางที่ 3.4 ตัวอย่างค่าคงที่ในสมการ 3.6 สำหรับผักและผลไม้ชนิดต่าง ๆ [7,41,44,45]

ชนิดของผักและผลไม้	อุณหภูมิ (°C)	a (kPa ⁻¹)	b (mmol kg ⁻¹ hr ⁻¹)	i (kPa ⁻¹)	เอกสาร อ้างอิง
กะหล่ำปลี	15	4.20	2.57	0.0681	41
มะเขือเทศ	16	0.350	0.390	0.132	41
บรอกโคลี	16	0.548	6.47	0.0569	41
บรอกโคลี	24	0.254	12.4	0.0134	41
กะหล่ำปลี	10	3.09	0.806	0.0691	45
ผักกาดหอม	10	0.0532	0.595	0.0838	45
สตอเบอรี่	10	4.9346	0.316	0.0278	7
แอปเปิล (พันธุ์โกลเดนดิลิเซียส)	1	0.1418	1.1116	0.0292	44
แอปเปิล (พันธุ์เอลสตาร์)	1	0.2023	0.7188	0.0231	44
หน่อไม้ฝรั่ง	1	0.3047	2.2500	0.0265	44
บรอกโคลี	2	0.1632	7.5446	0.1229	44
มังปิ่น สเพวท์	18	1.2187	1.2679	0.0754	44
ซิคอร์รี่	18	0.1898	2.6339	0.1226	44

ต่อมาในปี พ.ศ. 2540 ประพาฬรัตน์ ทองเนาวัฒน์ [9] ได้ทำการเปรียบเทียบแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับใช้ในการคำนวณหาปริมาณก๊าซออกซิเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศแบบบรรยากาศตัดแปรที่มีสมการอัตราการหายใจของผักและผลไม้หลาย ๆ แบบกับข้อมูลจากงานวิจัยต่าง ๆ พบว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่มีสมการการหายใจของผักและผลไม้แบบไมเคิลลิสเมนเทนชนิดมีการยับยั้งแบบนอนคอมเพทิทีฟ (Michaelis-Menten noncompetitive type) และชนิดมีการยับยั้งแบบอันคอมเพทิทีฟ (Michaelis-Menten uncompetitive type) มีความเหมาะสมกว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่มีสมการอัตราการหายใจของผักและผลไม้แบบอื่น ๆ สมการการหายใจแบบไมเคิลลิสเมนเทนชนิดมีการยับยั้งแบบนอนคอมเพทิทีฟ และชนิดมีการยับยั้งแบบอันคอมเพทิทีฟ มีรูปแบบดังสมการที่ 3.11 และ 3.12 ตามลำดับ

$$r = \frac{Vs}{(s + K_m) + (1 + I/K_i)} \quad (3.11)$$

$$r = \frac{Vs}{K_m + s(1 + I/K_i)} \quad (3.12)$$

โดย	r	คือ	อัตราการเกิดปฏิกิริยา
	V, K_m, K_i	คือ	ค่าคงที่ของสมการ
	s	คือ	ความเข้มข้นของซับสเตรท
	I	คือ	ความเข้มข้นของตัวยับยั้ง

3.2.3 สมการแบบจำลองอัตราการคายน้ำ

Chau และคณะ [19] ได้ทำการศึกษาพบว่าอัตราการคายน้ำ (transpiration rate) ของผักและผลไม้สด (ซึ่งในที่นี้ได้รวมถึงการสูญเสียน้ำเนื่องจากการหายใจแล้ว) ขึ้นกับความดันไอของไอน้ำบริเวณพื้นผิวของผลิตภัณฑ์และภายในบรรยากาศดังสมการ 3.13 และเมื่อระบบบรรยากาศตัดแปรเข้าสู่สภาวะคงตัว ความดันของไอน้ำบริเวณพื้นผิวของผักและผลไม้จะเท่ากับความดันของไอ

น้ำอิมิตัวที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ [17,18,19,20] โดยความดันของไอน้ำอิมิตัวนี้เป็นดังสมการ 3.14 [17,18,19,20,32]

$$m = K(p_{H_2O}^{pro} - p_{H_2O}^{pkg}) \quad (3.13)$$

$$\ln(p_{H_2O}^{sat}) = \frac{-5.8 \times 10^3}{T} + 1.391 - 4.864 \times 10^{-2} T + 4.176 \times 10^{-5} T^2 - 1.445 \times 10^{-8} T^3 + 6.545 \ln(T) \quad (3.14)$$

โดย	m	คือ	อัตราการคายน้ำ (transpiration rate)
	K	คือ	สัมประสิทธิ์การคายน้ำ (transpiration coefficient)
	$p_{H_2O}^{pro}$	คือ	ความดันย่อยของไอน้ำบริเวณพื้นผิวของผักและผลไม้สด
	$p_{H_2O}^{pkg}$	คือ	ความดันย่อยของไอน้ำภายในบรรจุภัณฑ์
	$p_{H_2O}^{sat}$	คือ	ความดันย่อยของไอน้ำที่สภาวะอิมิตัว
	T	คือ	อุณหภูมิสัมบูรณ์

ตัวอย่างของค่าสัมประสิทธิ์การคายน้ำของผักและผลไม้บางชนิด [17,19] ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์การคายน้ำของบรอกโคลีเท่ากับ $124 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ และค่าสัมประสิทธิ์การคายน้ำของบลูเบอร์รี่เท่ากับ $37 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

3.2.4 การทำนายการเปลี่ยนแปลงภายในบรรจุภัณฑ์

ในปี ค.ศ. 1997 Talasia และ Cameron [5,17] ได้ใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อทำนายการเปลี่ยนแปลงของค่าความดันย่อยของก๊าซต่าง ๆ เทียบกับเวลาสำหรับระบบบรรยากาศดัดแปรหนึ่ง ๆ โดยคำนึงถึงก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซไนโตรเจน ในส่วนของอัตราการหายใจใช้สมการแบบจำลองการหายใจแบบไมเคิลลิสเมนเทน ชนิดมีการยับยั้งแบบอันคอมเพทิทีฟ (Michaelis-Menten uncompetitive type equation) ต่อมาได้มีการเพิ่มสมการของ

ไอน้ำ พบว่าในการเก็บรักษาที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ปริมาณไอน้ำภายในบรรจุภัณฑ์ไม่มีผลต่อบรรยากาศดัดแปรที่เกิดขึ้น ณ จุดคงตัว แต่เมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะการเก็บรักษาที่อุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์สูง ผลกระทบของไอน้ำจะมีมากขึ้น

ในปี พ.ศ. 2540 ประพาฬรัตน์ ทองนาวรัตน์ [9] ได้ทำการศึกษาถึงผลของขนาดของบรรจุภัณฑ์ ได้แก่ ความหนา พื้นที่ที่สัมผัสกับก๊าซ และปริมาตรของบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์ ต่อความเข้มข้นที่ภาวะคงตัวของก๊าซออกซิเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเวลาในการเข้าสู่ภาวะคงตัว พบว่าเมื่อพื้นที่ที่สัมผัสกับก๊าซเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นที่ภาวะคงตัวของก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้น แต่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลง และเวลาในการเข้าสู่ภาวะคงตัวลดลง เมื่อความหนาของฟิล์มพอลิเมอร์มากขึ้น ความเข้มข้นที่ภาวะคงตัวของก๊าซออกซิเจนลดลง แต่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น และเวลาในการเข้าสู่ภาวะคงตัวเพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาตรของบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์เพิ่มขึ้น เวลาในการเข้าสู่ภาวะคงตัวเพิ่มขึ้น โดยไม่มีผลต่อความเข้มข้นของก๊าซทั้งสองชนิดที่ภาวะคงตัว นอกจากนี้ยังได้ศึกษาถึงผลของน้ำหนักของผักและผลไม้สดที่บรรจุภายในบรรจุภัณฑ์แบบบรรยากาศดัดแปร พบว่าเมื่อน้ำหนักของผักและผลไม้สดเพิ่มมากขึ้น ความเข้มข้นที่ภาวะคงตัวของก๊าซออกซิเจนลดลง แต่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น และเวลาในการเข้าสู่ภาวะคงตัวลดลง