

壳聚糖抗菌膜中山梨酸钾迁移的 数学模型及实验分析

卢鹏,王志耕*,梅林,薛秀恒,朱莹

(安徽农业大学茶与食品科技学院,安徽合肥 230036)

摘要:运用 Fick 第二定律对壳聚糖抗菌膜中山梨酸钾的迁移过程进行预测,建立其数学模型。结果表明,当山梨酸钾初始浓度相同,壳聚糖浓度升高时,扩散系数 D 减小;当壳聚糖浓度不变时,山梨酸钾浓度升高扩散系数 D 变大。通过幂律模型 $M_t/M_\infty = k \times t^n$ 可确定实验中的山梨酸钾在壳聚糖抗菌膜中迁移机制的类型为菲克扩散。

关键词:山梨酸钾,壳聚糖,迁移,数学模型

Analysis and modeling of potassium sorbate diffusion through chitosan films

LU Peng, WANG Zhi-geng*, MEI Lin, XUE Xiu-heng, ZHU Ying

(College of Tea & Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Fick's second law was applied to investigate the mechanism of potassium sorbate release from chitosan films. The mathematical model was established. The result showed that, the diffusion coefficient D decreased with the increase of chitosan concentration when the initial concentration of potassium sorbate was constant. The diffusion coefficient D increased with the increase of potassium sorbate concentration when the concentration of chitosan was constant. The mechanisms of potassium sorbate diffusion through chitosan films were mainly Fickian and determined by the power law model $M_t/M_\infty = k \times t^n$.

Key words: potassium sorbate; chitosan; migration; mathematical model

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)02-0112-04

表面微生物的生长是导致低温贮藏食品腐败的主要原因^[1]。现有技术多采取喷洒或浸渍抗菌剂来抑制微生物的生长,延长货架期。但直接将抗菌剂应用于食品的表面,往往不能起到很好的保鲜效果,因为抗菌剂会很快地渗透到食品的内部,导致其抑制食品表面微生物的能力下降^[2]。另外抗菌剂很容易与食品中的成分相互发生作用而失效。因此将抗菌剂添加到可食性涂膜中保鲜食品具有显著优势,这种方法可以减缓抗菌剂从膜向食品内部的迁移,从而使食品表面较长时间维持抑菌所需的高浓度^[3-5]。可食性保鲜膜为被覆于食品表面的薄层可食用材料^[6],壳聚糖不仅具有较好的成膜性,而且具有很强的抑菌能力,是制造可食性保鲜膜的良好材料,本文选用壳聚糖^[7]作为涂膜剂,山梨酸钾作为抗菌剂,利用数学模型分析预测壳聚糖膜中山梨酸钾的迁移规律。探讨山梨酸钾通过壳聚糖抗菌膜的迁移机制,确定壳聚糖抗菌膜中山梨酸钾的迁移模型和扩散系数,为抗菌膜研究提供方法参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

壳聚糖 济南海得贝海洋生物工程有限公司; 山梨酸钾 王龙集团有限公司; 有机玻璃板 安徽宿州志强科技有限公司。

S-210S 电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司; TU-1901 双光束紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限公司; 2D-85 气浴恒温振荡箱 江苏金坛市金城国胜实验仪器厂; XSP-24N 显微镜 江南仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 迁移模型

1.2.1.1 建模 对于薄膜材料中扩散物质迁移的数学模型大都是基于 Fick 定律的扩散行为^[8-9]。为了建立山梨酸钾在壳聚糖膜中的迁移模型,我们做出以下假设:认为初始时刻山梨酸钾均匀分布于壳聚糖膜中,与薄膜的宽度相比,薄膜厚度的绝对值是极小的,一般认为迁移仅发生在厚度方向上,并垂直于食品的表面;任一时刻,迁移出的山梨酸钾均匀分布于食品中;在迁移的整个过程中扩散系数 D 为常数,并忽略壳聚糖薄膜的边界效应及其与食品的相互作用。

收稿日期:2011-03-04 * 通讯联系人

作者简介:卢鹏(1987-),女,在读硕士研究生,研究方向:农产品加工与贮藏工程。

根据以上假设,可基于 Fick 第二定律对迁移过程进行预测,模型可用一维的二阶偏微分方程式(1)进行描述^[10-12]。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{式(1)}$$

式中:C = (c, t) 是溶液的浓度, D 是扩散系数, t 是浸泡时间, x 是扩散距离。由假设可得到初始条件和边界条件:

$$C(x) = C_0, 0 < x \leq L$$

式中:C₀ 是山梨酸钾在薄膜中的初始浓度, L 是薄膜的厚度。当满足初始条件和边界条件时,根据式(1)则有:

$$C = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)} \sin\left(\frac{2m+1}{L}\pi x\right) \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right] \quad \text{式(2)}$$

对方程进行整合可得到 t 时刻山梨酸钾的迁移量 M_t 与达到平衡时山梨酸钾的迁移量 M_∞ 之间关系:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \exp\left[-\frac{2(m+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right] \quad \text{式(3)}$$

当 M_t/M_∞ ≤ 0.6 时,由上述实验数据可通过 M_t/M_∞ = (2√(Dt/π))/L 进行拟合从而求得扩散系数 D。

1.2.1.2 迁移机制 迁移实验中,将迁移曲线的前段,即 M_t/M_∞ < 0.6 部分,代入幂律模型式(4)。进而研究山梨酸钾-壳聚糖膜的扩散类型。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad \text{式(4)}$$

在式(4)中, k 是描述大分子网络结构的常数, n 是描述扩散类型的扩散指数。当 0 < n < 0.5 时,扩散类型为菲克扩散,当 n = 0.5 时,溶质的扩散速率取决于 t^{0.5},当 n = 1 时,溶质的扩散速率正比于时间。当 0.5 < n < 1.0 时,扩散类型为非菲克扩散也就是不规则扩散。当 n > 1.0 时,溶质的扩散主要发生在扩散的后期。

1.2.2 山梨酸钾-壳聚糖抗菌膜的制备 配制不同浓度的山梨酸钾-壳聚糖成膜液。

a.将 0.5g 山梨酸钾分别溶于 100mL 的 1.0%、1.5%、2.0% 壳聚糖溶液中(壳聚糖用 1.0% 醋酸液溶解),制成壳聚糖浓度不同的三种山梨酸钾-壳聚糖成膜液。

b.将 0.1、0.5、1.0g 山梨酸钾分别溶于 100mL 的 1.5% 壳聚糖溶液中,制成山梨酸钾浓度不同的三种山梨酸钾-壳聚糖成膜液。

c.将配制好的成膜液 40mL 均匀涂在 15cm × 15cm 的有机玻璃板上。室温下干燥后揭膜备用。

1.2.3 膜厚度的测量 将抗菌膜裁成条状(长 2cm 宽 0.1cm),而后将其固定在载玻片上。用显微镜测微尺在 400 倍光镜下测量 25 个薄膜样品的厚度,计算均值和标准差。

1.2.4 扩散实验 将制成的抗菌膜裁成 2cm × 2cm 大小的样品,将抗菌膜样品放入装有 250mL 蒸馏水

的三角烧瓶内,迅速将三角烧瓶放入气浴恒温振荡箱中,25℃,140r/min。每隔一段时间从三角烧瓶取出 0.25mL 溶液稀释至 1.5mL,在 254nm 处测其吸光度。前 4min 每 30s 取样一次,4~10min 时每 1min 取样一次,10~20min 时每 2min 取样一次,20~60min 时每 5min 取样一次,60~130min 时每 10min 取样一次,130~170min 时每 20min 取样一次。

2 结果与分析

2.1 山梨酸钾通过壳聚糖膜向模拟物中的迁移

山梨酸钾通过不同浓度的壳聚糖膜及不同浓度的山梨酸钾通过壳聚糖膜的迁移规律见图 1 和图 2。

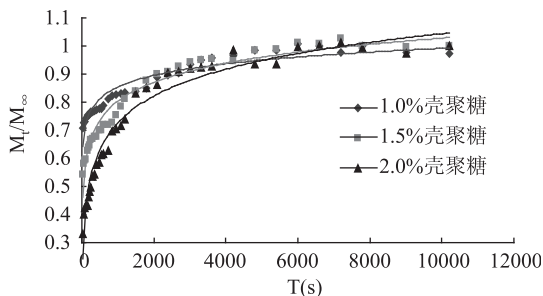


图 1 0.5% 山梨酸钾通过不同浓度壳聚糖膜的扩散
Fig.1 0.5% potassium sorbate diffusion in the different concentration of chitosan film

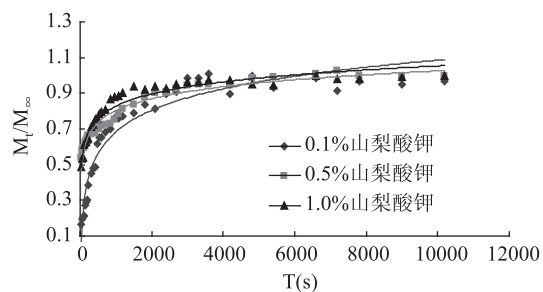


图 2 不同浓度山梨酸钾通过 1.5% 壳聚糖膜的扩散
Fig.2 Different concentration of potassium sorbate diffusion in the 1.5% chitosan film

图 1 和图 2 均是描述 M_t/M_∞ 与时间 t 的关系,其中 M_t/M_∞ 是 t 时刻山梨酸钾的迁移量 M_t 与达到平衡时山梨酸钾的迁移量 M_∞ 之比。由图 1 和图 2 可知,壳聚糖膜对山梨酸钾的释放是逐步的,趋向于 1 的。

当 M_t/M_∞ ≤ 0.6 时,图 1 和图 2 的数据可通过 M_t/M_∞ = (2√(Dt/π))/L 式进行拟合从而求得扩散系数 D(表 1,表 2)。

表 1 0.5% 山梨酸钾通过不同浓度壳聚糖膜的扩散系数
Table 1 Diffusion coefficient of 0.5% potassium sorbate diffusion in different concentration of chitosan film

壳聚糖浓度 (%)	膜厚(mm)	扩散系数 D (10 ⁻¹² m ² /s)
1.0	0.015 ± 0.001	3.07
1.5	0.030 ± 0.001	2.54
2.0	0.045 ± 0.002	2.07

由图 1 和表 1 可知,随着壳聚糖浓度的增加,壳聚糖膜逐渐变厚,壳聚糖膜的空间结构对山梨酸钾的迁移影响变大,山梨酸钾迁移渗出速率变慢,扩散系数 D 变小。由图 2 和表 2 可知,随着山梨酸钾浓

度增加,山梨酸钾向模拟物中迁移的速率变快,扩散系数 D 变大。表明山梨酸钾对壳聚糖膜的膜结构有一定影响^[13-14],随着山梨酸钾浓度增加,壳聚糖膜的亲水性增加,在水介质中,促进了溶剂对溶质的吸收从而增大了山梨酸钾的扩散系数。

表2 不同浓度山梨酸钾通过 1.5% 壳聚糖膜的扩散系数
Table 2 Diffusion coefficient of different concentration of potassium sorbate diffusion in 1.5% chitosan film

山梨酸钾浓度 (%)	膜厚 (mm)	扩散系数 D ($10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$)
0.1	0.043 ± 0.004	0.89
0.5	0.030 ± 0.001	2.54
1.0	0.048 ± 0.003	5.84

2.2 山梨酸钾通过壳聚糖膜向模拟物中迁移机制

由幂律方程 $M_t/M_\infty = k \times t^n$ 可研究山梨酸钾-壳聚糖膜的扩散类型,将 $\ln(M_t/M_\infty)$ 与 $\ln(t)$ 的关系绘图得图 3 和图 4。

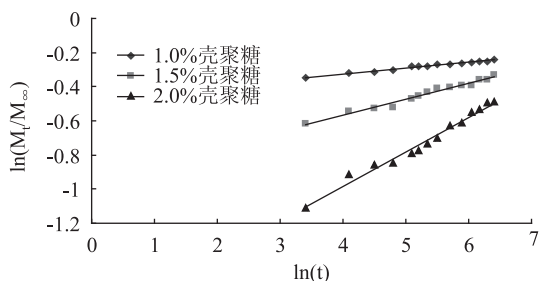


图3 0.5% 山梨酸钾通过不同浓度壳聚糖膜的扩散机制
Fig.3 The mechanism of 0.5% potassium sorbate diffusion in different concentration of chitosan film

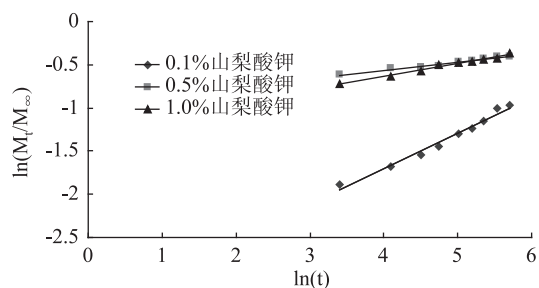


图4 不同浓度山梨酸钾通过 1.5% 壳聚糖膜的扩散机制
Fig.4 The mechanism of different concentration of potassium sorbate diffusion in 1.5% chitosan film

图 3 和图 4 表明, $\ln(M_t/M_\infty)$ 与 $\ln(t)$ 的关系为线性关系,其斜率 n 值和截距 k 值均可由图 3 和图 4 计算求出(表 3,表 4)。

表3 0.5% 山梨酸钾通过不同浓度壳聚糖膜迁移的幂律方程的参数

Table 3 Parameters of power law model for 0.5% potassium sorbate diffusion in different concentration of chitosan film

壳聚糖浓度 (%)	n	k	R^2
1.0	0.035	0.466	0.9907
1.5	0.094	0.939	0.9728
2.0	0.203	1.780	0.9815

由表 3 和表 4 可知,山梨酸钾通过壳聚糖膜的迁移指数 n 均小于 0.5,表明,在本实验设定的参数区域内山梨酸钾在壳聚糖膜中迁移机制的类型属于菲克

扩散。

表4 不同浓度山梨酸钾通过 1.5% 壳聚糖膜迁移的幂律方程的参数

Table 4 Parameters of power law model for different concentration of potassium sorbate diffusion in 1.5% chitosan film

山梨酸钾浓度 (%)	n	k	R^2
0.1	0.413	3.354	0.9802
0.5	0.094	0.939	0.9728
1.0	0.150	1.236	0.9823

3 结论

在山梨酸钾-壳聚糖膜的迁移模型中,0.5% 山梨酸钾初始浓度条件下,随着壳聚糖浓度增大扩散系数 D 减小,壳聚糖浓度由 1.0% 增大到 2.0% 时扩散系数 D 由 $3.07 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 减小至 $2.07 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$,若壳聚糖浓度相同,随着山梨酸钾浓度增大扩散系数 D 增大,山梨酸钾浓度由 0.1% 增大到 1.0% 时扩散系数 D 由 $0.89 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 增大至 $5.84 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。通过幂律模型 $M_t/M_\infty = k \times t^n$ 的 n 值可确定本实验中所测的 0.1%、0.5%、1.0% 山梨酸钾通过 1.5% 的壳聚糖膜及 0.5% 山梨酸钾通过 1.0%、1.5%、2.0% 壳聚糖膜的渗出迁移均属于菲克扩散。

参考文献

- [1] Torres JA, Motoki M, Karel M. Microbial stabilization of intermediate moisture food surfaces I (Control of surface preservative concentration) [J]. Food Proc Pres, 1985(9): 75-92.
- [2] Siragusa GA, Dickson JS. Inhibition of *Listeria monocytogenes* on beef tissue by application of organic acids immobilized in a calcium alginate gel [J]. Food Sci, 1992, 57: 293-296.
- [3] Mohammed A. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review [J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43: 837-842.
- [4] Dutta PK, Tripathi S, Mehrotra GK, et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications [J]. Food Chemistry, 2009, 114: 1173-1182.
- [5] Vsconez MB, Flores SK, Campos CA, et al. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings [J]. Food Research International, 2009, 42: 762-769.
- [6] 胡永茂, 项金钟, 张学清, 等. 抗菌食品保鲜膜的研究与进展 [J]. 大理学院学报, 2005, 4(1): 92-96.
- [7] 兰凤英, 李全福, 李育峰. 壳聚糖涂膜对酱牛肉贮藏性能的影响 [J]. 食品研究与开发, 2006, 27(9): 133-135.
- [8] 王志伟, 孙彬青, 刘志刚. 包装材料化学物迁移研究 [J]. 包装工程, 2004, 25(5): 1-4.
- [9] 刘志刚, 王志伟. 塑料包装材料化学物向食品迁移的模型研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 19-23.
- [10] Crank J. The Mathematics of Diffusion [M]. 2nd Edition. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- [11] Yoshida CMP, Bastos CEN, Franco TT. Modeling of potassium sorbate diffusion through chitosan films [J]. Food Science and Technology, 2010, 43: 584-589.

(下转第 118 页)

避免脂肪的溶出和品质变坏。

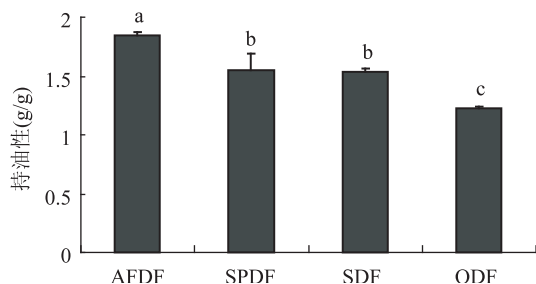


图5 不同膳食纤维的持油性

Fig.5 The oil-holding capacity of different dietary fibers

3 结论

研究以甘薯渣发酵醪液为原料制备的膳食纤维的物化特性,并与甘薯膳食纤维、大豆膳食纤维和燕麦膳食纤维进行比较,发现此膳食纤维纯度较高,具有较好的吸水膨胀性、持水性和持油性,是一种潜在可利用的膳食纤维资源。然而,AFDF 色泽亮度较低,呈灰白色,可通过脱色的方法改善膳食纤维的色泽。

参考文献

- [1]周虹,张超凡,黄光荣.甘薯膳食纤维的开发应用[J].湖南农业科学,2003(1):55-56.
- [2]曹媛媛.甘薯膳食纤维的制备及其物化特性的研究[D].乌鲁木齐:新疆农业大学,2007:16-31.
- [3]Bao Y L, Yan Z C, Wang H L, et al. Optimization of bioethanol production during simultaneous saccharification and fermentation in very high-gravity cassava mash [J]. Biomedical and Life Sciences, Online.
- [4]Srichuwong S, Fujiwara M, Wang X H, et al. Simultaneous saccharification and fermentation (SSF) of very high gravity (VHG) potato mash for the production of ethanol [J]. Biomass and Bioenergy, 2009, 33: 890-898.
- [5]Watanabe T, Srichuwong S, Arakane M, et al. Selection of stress-tolerant yeasts for simultaneous saccharification and fermentation (SSF) of very high gravity (VHG) potato mash to ethanol [J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 9710-9714.
- [6]Zhang L, Chen Q, Jin Y L, et al. Energy-saving direct ethanol production from viscosity reduction mash of sweet potato at very high gravity (VHG) [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91: 1845-1850.
- [7]Kleinschmit D H, Schingoethe D J, Kaischeur K F, et al. Evaluation of various sources of corn dried distillers grains plus solubles for lactating dairy cattle [J]. J Dairy Sci, 2006, 89: 4784

-4794.

- [8]王晶,王加启,卜登攀,等. DDGS 的营养价值及在动物生产中的应用研究进展 [J]. 中国畜牧杂志, 2009, 45 (23): 71-75.
- [9]Belyea R, Eckhoff S, Wallig M, et al. Variability in the nutritional quality of distillers solubles [J]. Bioresource Technology, 1998, 66: 207-212.
- [10]Redgwella R, Trovato V, Merinata S, et al. Dietary fiber in cocoa shell: characterization of component polysaccharides [J]. Food Chemistry, 2003, 81: 103-112.
- [11]Sowbhagya H B, Florence Suma P, Mahadevamma S, et al. Spent residue from cumin—a potential source of dietary fiber [J]. Food Chemistry, 2007, 104: 1220-1225.
- [12]Chau C F, Chen C H, Lee M L. Comparison of the characteristics, functional properties, and in vitro hypoglycemic effects of various carrot insoluble fiber-rich fractions [J]. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 2004, 37: 155-160.
- [13]Chau C F, Huang Y L. Comparison of the chemical composition and physicochemical properties of different fibers prepared from the peel of Citrus sinensis L cv. Liucheng [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 2615-2618.
- [14]王福荣. 酿酒分析与检测 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 270-279.
- [15]郭亚姿, 木泰华. 甘薯膳食纤维物化及功能特性的研究 [J]. 食品科技, 2010, 35 (9): 65-69.
- [16]Lecumberri E, Mateos R, Izquierdo Pulido M, et al. Dietary fiber composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fiber-rich product from cocoa (*Theobroma cacao L.*) [J]. Food Chemistry, 2007, 104: 948-954.
- [17]Thebaudin J Y, Lefebvre A C, Harrington M, et al. Dietary fibers: Nutritional and technology interest [J]. Trends in Food Science and Technology, 1997 (8): 52-57.
- [18]Bravo L, Abia R, Goni I, et al. Possible common properties of dietary fiber constituents and polyphenols [J]. European Journal of Clinical Nutrition, 1995, 49: 211-214.
- [19]Raghavendra S N, Rastogi N K, Raghavarao K S M S, et al. Dietary fiber from coconut residue: effects of different treatments and particle size on the hydration properties [J]. European Food Research and Technology, 2004, 218: 563-567.
- [20]Yoshimoto M, Yamakawa O, Tanoue H. Potential chemo preventive properties and varietal difference of dietary fiber from sweet potato (*Ipomoea batatas L.*) Root [J]. Japan Agricultural Research Quarterly, 2005, 39 (1): 37-43.

(上接第 114 页)

- [12]Ozdemir M, Floros JD. Analysis and modeling of potassium sorbate diffusion through edible whey protein films [J]. Journal of Food Engineering, 2001, 47: 149-155.
- [13]Kristo E, Koutsoumanis KP, Biliaderis CG. Thermal, mechanical and water vapor barrier properties of sodium caseinate films containing antimicrobials and their inhibitory action

on *Listeria monocytogenes* [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22: 373-386.

- [14]Pranoto Y, Rakshit SK, Salokhe VM. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin [J]. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 2005, 38: 859-865.