文章编号：1009－038X(2003)04－0045－04

明胶凝胶水分扩散系数的数值法估计

许学勤[1]， BROYART Bertrand[2]， BONAZZI Catherine[2]
(1. 江南大学 食品学院，江苏 无锡 214036；2. Ecole Nationale Supériure des Industies agricoles et Alimentaires，1，avenue des Olympiades-91744 Massy Cedex，France)

摘　要：利用水分含量不同的两段明胶凝胶柱并成的渗透扩散实验模型、Fick 第二扩散模型、明胶凝胶水分含量与其密度关系，采用动态步长手段，对 20 ℃时 水分质量浓度在 811～933 kg/m^3 范围的明胶凝胶水分扩散系数进行了数值法估计. 结果表明，无论将水分扩散系数作为常数还是作为水分含量的函数处理，在实验水分含量范围内，得到的水分扩散系数的估计值均接近 3×10^{-12} m^2/s. 这一估算结果得到了验证性实验的较好支持.

关键词：明胶凝胶；收缩性固体；水分扩散系数；数值法；动态步长
中图分类号：O 648.17　　**文献标识码**：A

Estimating Water Diffusivity in Gelatin Gel by Numerical Method

XU Xue-qin[1]， BROYART Bertrand[2]， BONAZZI Catherine[2]
(1. School of Food Science and Technology，Southern Yangtze University，Wuxi 214036，China；2. Ecole Nationale Superiure des Industies agricoles et Alimentaires，1，avenue des Olympiades-91744 Massy Cedex，France)

Abstract：The water diffusivities in gelatin gel with moisture content between 81.1～93.3 kg/m^3 at 20 ℃ were numerically estimated by a dynamical steps technique based on penetrating diffusing experimental set of gelatin gel pillar，Ficks second law of diffusion，a relation between the moisture content and the density of gelatin gel. The results showed that the water diffusivity of gelatin gel was close to a constant of 3×10^{-12} (m^2/s) when it was treated either as a constant or as a function of moistwre content. The estimated results was verified by experiment.

Key words：gelatin gel；shrinking solid；water diffusivity ；numerical method；dynamic step

食品加工的许多过程都涉及到水分在食品内部的迁移，这种现象对于食品加工有多方面的影响，如经济方面(由于脱水引起的失重)、微生物学方面(微生物在食品表面的生长与水分活度有关)、口感方面(食品的软硬松脆与水分有关)，因此食品中水分迁移现象一直是食品工程研究的重点之一.

作者采用非干燥手段，了解与水分含量相关的收缩性固体中水分的迁移情况，以期为某些食品(如夹层饼干、夹层鱼肉制品及其他凝胶制品等)的加工过程和品质控制提供参考.

1　原理

两个水分含量不同的各向同性的圆柱状固体，端面相接后封闭在圆柱筒内(见图 1)，两侧由于浓

收稿日期：2003－03－18； 修回日期：2003－04－28.
作者简介：许学勤(1958－)，男，浙江海宁人，副教授，工学硕士.

万方数据

度差的原因,水分将沿轴向从水分含量高的凝胶柱向水分含量低的凝胶柱扩散迁移.

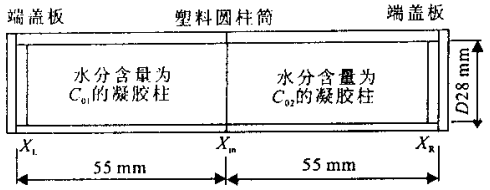


图 1 凝胶水分渗透扩散实验模型示意图

Fig. 1 The penetrating experimental scheme of water diffusion in gel

假定在两凝胶柱的接触面上没有水分传递阻力,则这一系统中的水分迁移可用一维费克第二定律描述[1],即

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X}\left(D\frac{\partial C}{\partial X}\right) \tag{1}$$

初始条件:$t = 0 : C_s = C_{01}, X_L \leqslant X \leqslant X_{m^-}$;

$$C_s = C_{02}, X_{m^+} \leqslant X \leqslant X_R \tag{2}$$

边界条件:$t > 0 : \frac{\partial C}{\partial X} = 0, X = X_L$;

$$\frac{\partial C}{\partial X} = 0, X = X_R \tag{3}$$

以上模型对于基质体积不变的场合可以很容易得到 D 值的理论解,也可以方便地用数值方法进行 D 值的估计. 然而,由于凝胶是大分子网络持水结构固体,水分得失会使凝胶体积发生变化. 这也意味着,两段凝胶柱中原来水分含量低的一段将伸长,而原来水分含量高的一段将缩短. 因此,即便用数值法进行模拟计算,也须进行必要的预处理.

本研究数值计算所涉及的凝胶片厚度(或差分节点),用以下的动态原理确定:认为取自凝胶柱段的任一凝胶片(见图 2)中干明胶质量 M 不变(但它所占据的体积可发生变化). 设该凝胶柱的截面积为 $A(m^2)$,初始和水分变化后凝胶片厚度(或节距)分别为 $\delta_0(m)$和 $\delta_1(m)$,初始和水分变化后某一时刻的干明胶质量浓度分别为 $C_{g0}, C_{g1}(kg/m^3)$,初始和水分变化后某一时刻的水分含量分别为 C_{w0}, $C_{w1}(kg/m^3)$,初始和水分变化到某一时刻的凝胶密度分别为 $\rho_0, \rho_1(kg/m^3)$,初始和水分变化到某一时刻的凝胶体积分别为 $V_0, V(m^3)$,则根据上面的假定可得

$$C_{g0} * V_0 = C_{g1} * V_1 \tag{4}$$

$$\delta_1 = \delta_0\left(\frac{C_{g0}}{C_{g1}}\right) = \delta_0\left(\frac{\rho_0 - C_{w0}}{\rho_1 - C_{w1}}\right) \tag{5}$$

明胶凝胶密度 $\rho(kg/m^3)$与水分质量浓度 C_w (kg/m^3)可由 C. Bonazzi[2] 等建立的关系式表示:

$$\rho = \frac{1428(1 + C_W)}{1 + 1.426C_W} \tag{6}$$

因此,由式(5)和式(6)可以得到由水分质量浓度 C_{w1}及初始节距 δ_0 规定的某一时刻的凝胶片节距 δ_1.

$$\delta_1 = \delta_0 \times \frac{(1 + 1.426C_{w1})}{(1 + 1.426C_{w1})} \times \frac{[1428(1 + C_{w0}) - (1 + 1.426C_{w0})C_{w0}]}{(1 + 1.426C_{w0})[1428(1 + C_{w1}) - C_{w1}]} \tag{7}$$

这便是数值计算中确定动态节距的关系式.

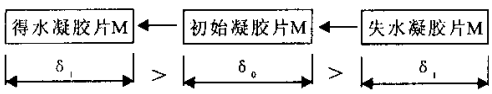


图 2 凝胶片水分和厚度变化与其干明胶质量之间的关系

Fig. 2 The change of water content and thickness of a gel slice and their relation with its dry gelatin mass

有必要指出,凝胶中的部分水是被大分子吸附固定的,并不是自由水分. 因此以上关于水迁移的模式包括式(6)和式(7),也只能在一定范围的水分含量内适用.

2 实验与算法流程

根据水分质量浓度及制备量要求,称取一定量的明胶粉末,将所有的粉末一次性投入到定量的预冷到 5 ℃的蒸馏水中,迅速搅拌均匀,以获得均匀的水粉混合体系. 将该混合物置于 58 ℃水浴,振荡,使明胶彻底溶化,将溶化胶液浇入塑料圆筒内,稍冷却凝固后用塑料薄膜封住圆筒的两端;将凝胶柱放在20 ℃的恒温箱中匀温 12 h,小心地剥去不同水含量的两个凝胶筒柱平端面的塑料薄膜,使它们面-面紧密接触,另外两端加盖;用透明胶带粘封住圆筒的接合处及两端盖板,最后将整个圆柱封装在平底玻璃瓶内. 将以上玻璃瓶置于 20 ℃恒温箱,以后按设定的时间间隔,分批从恒温箱内取出进行水分分布曲线测定.

凝胶柱水分含量分布曲线的测定:沿凝胶柱轴向切片,然后用重量法分别测取各圆片的水分含量. 将凝胶片水含量对凝胶片的轴向位置作图就可得到水分分布曲线. 由于直接测准较难,因此凝胶片厚度用式(6)确定.

扩散系数的数值估算程序用 Matlab 5.0 编写,算法的一般流程见图 3. 扩散模型即式(1)按有限差分法转变成(节距由式(7)确定的)线性方程组,用 Matlab 5.0 的‘ode23s’函数求解,初始条件是两段

万方数据

凝胶柱的初始水分含量. 扩散模型中的扩散系数 D 值分别用常数和函数两种形式进行估计，其预置参数值参考相似物料的值而定[3]. D 值(或函数式的系数)，用基于高斯－牛顿法的 Matlab“ nlinfit ”函数，根据实验值进行曲线拟合而估计得到.

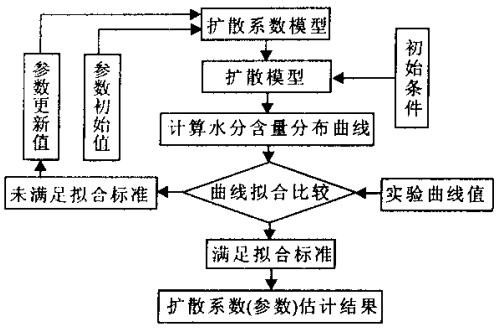


图 3　水分扩散系数数值估算的一般流程图

Fig. 3　The general flow chart of estimating water diffusivity by numerical method

3　结果与讨论

扩散试验获得水分分布曲线所用的两段明胶凝胶柱的水质量浓度分别为 811% ～933 kg/m^3. 数值估算中使用到的扩散系数模型、模形参数预置值及估算结果见表 1. 图 4 所示为根据实验的 2 个取样时间(第 7 天和第 14 天)得到的凝胶水分含量分布曲线及用函数表达的水分扩散系数数值拟合曲线.

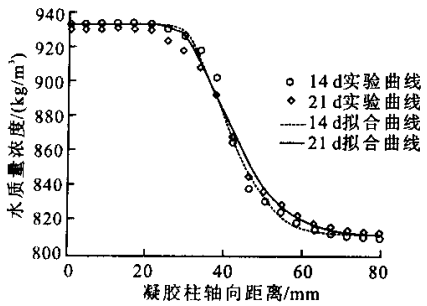


图 4　20 ℃时凝胶水分分布曲线及拟合曲线

Fig. 4　The moisture distributing curve and the model fitting curve of gelatin gel

由图 4 可见，凝胶柱内的水分因迁移具有不对称性，即表现出低初始水分(C_{02} = 811 kg/m^3)的凝胶柱得到的水分比高初始水分柱(C_{01} = 933 kg/m^3)失去的水分多，考虑到明胶凝胶是一种会因水分迁移而发生体积变化的固体，就不难对这一现象进行解释. 实际上实验取样分析时，原来的两段明胶凝胶柱的长度的确发生了变化，即原水分低的一端的柱变长，而原来水分高的凝胶柱变短了. 每段柱长原为 50 mm，图中只取了 40 mm 是为了计算方便，不会对计算结果产生影响，因为两头去掉的凝胶柱头部分的水分含量还未发生变化，可看成只是整段凝胶柱沿轴向发生了滑动.

值得一提的是，作者曾用定步长算法，采用函数模型和根据图 5 中的实验曲线，对明胶凝胶水分扩散系数进行过估算，得到的拟合曲线与实验曲线相差甚远. 这说明，对明胶凝胶这类因水分得失而会发生收缩或扩张的固体，采用定步长方法进行水分扩散系数的估算难以获得很好的结果.

表 1　水分扩散系数模型及其预置值和估算结果

Tab. 1　The diffusion models forms, the giving values and the estimated values

模型	形 式	预置值	估计值
1	D = 常数	$D = 2.5 \times 10^{-11}$	$D = 3.056 \times 10^{-12}$
2	$D = a(1 - \exp(-b/C_{wd}))\exp(-c/T)$	$a = 2.5 \times 10^{-5}$; $b = 50$; $c = 4000$	$a = 2.2 \times 10^{-5}$; $b = 50$; $c = 4625$

注：C_{wd}—凝胶干基持水量(kg/kg)；T—实验温度(293K).

表 1 中给出的两种不同扩散系数形式进行估计得到的数值结果，还不能从中得到直观的相互比较. 但如果将此结果用图线表示(见图 5)，就不难看出，它们事实上很接近，即用函数式计算到的扩散系数值在整个实验水分范围内很接近一个常数($D = 3.069 \times 10^{-12}$，并且与常数估计值($D = 3.056 \times 10^{-12}$)非常接近. 因此，明胶中水分迁移的扩散系数在本实验条件下可以认为是常数，几乎与水分含量无关. 这一现象并非本实验所独见，实际上，作者曾对给出表 1 中模型 1 的文献[3]中的具体扩散模型系数数值进行过验算，在文献所给产品的水分含量范围内，得到的结果也近似一个常数.

为了进一步验证以上估算得到的水分扩散系数的可靠性，在 20 ℃温度条件下，又安排了另一次验证性的实验. 验证实验的两段胶凝柱的初始水质量浓度分别为 940 kg/m^3 和 827 kg/m^3. 预测曲线采用了表 1 给出的两种扩散模型的估计值. 图 6 为验证实验的明胶柱水分分布曲线和用常数扩散系数模型估计值 3.067×10^{-12} 预测到的明胶凝胶柱中的水分分布曲线. 可见，实验曲线与预测曲线比较吻合. 用函数型扩散模型参数预测到的水分分布曲线基本与图 6 中的预测曲线相同. 这也进一步说明，用本估算方法，明胶凝胶水分扩散系数在所涉及的水分含量范围内可以作常数处理.

万方数据

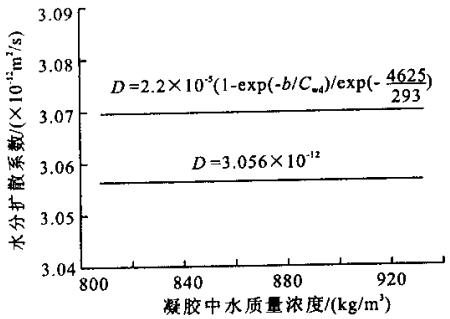


图 5 两种扩散系数估计值比较

Fig. 5 The comparison of the two estimated diffusivities

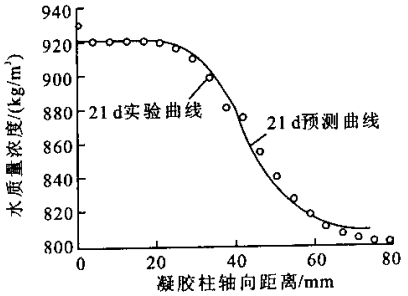


图 6 明胶水分扩散系数估计值的验证

Fig. 6 The verification of the estimated water diffusivity in gelatin gel

4 结 论

明胶凝胶类的无孔隙收缩性固体，可以根据 Fick 第二扩散模型、样品密度与水分含量之间的关系式和渗透扩散实验得到的水分分布曲线，采用变步长手段对其水分扩散系数进行数值法估算.

在一定的水分含量差范围和一定温度条件下，明胶凝胶的扩散系数可作常数处理.

参考文献：

[1] Crank J. The Mathematics of Diffusion[M]. Oxford : Clarendon Press, 1976. 160-202.

[2] C Bronazzi, A Rippoche, C Michon. Moisture diffusion in gelatin slabs by modeling drying kinetics[J]. **Drying Technology**, 1997, 15(6-8): 2045 - 2059.

[3] N P Zogzas, Z B Maroulis, D Marinos-Kouris. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs[J]. **Drying technology**, 1996, 14(10): 2225 - 2253.

（责任编辑 朱 明）

（上接第 44 页）

孢子增长速率 R_S 与水分含量之间的关系：

$R_S = 0.644\ 4 / (1 - 0.696\ 0 / [H_2O] + 0.168\ 5 / [H_2O]^2)$

在发酵阶段水分与产酶速率 R_P 之间的关系：

$R_P = 0.103 \times [H_2O] / (0.387 + [H_2O])$

参考文献：

[1] Mitchell D A, Von Meien O F. Mathematical modeling as a tool to investigate the design and operation of the zymotis packed-bed bioreactor for solid-state fermentation[J]. **Biotechnol Bioeng**, 2000, 68: 127 - 135.

[2] Brand D, Pandey A, Rodriguez-Leon J A, *et al*. Packed bed column fermenter and kinetic modeling for upgrading the nutritional quality of coffee husk in solid-state fermentation[J]. **Biotechnol Progress**, 2001, 17(6): 1065 - 1070.

[3] 沈萍，范秀容，李广武. 微生物学实验[M]. 北京：高等教育出版社，1999.

[4] 张龙翔，张庭芳，李令媛. 生化实验方法和技术[M]. 北京：高等教育出版社，1987.

[5] 沈同，王镜岩. 生物化学(下册)[M]. 北京：高等教育出版社，1981.

[6] 邢来君，李春明. 普通真菌学[M]. 北京：高等教育出版社，1999.

（责任编辑 李春丽）

万方数据