DOI: 10.12161/j.issn.1005-6521.2024.05.002

- 8

百里香精油在果胶甲酯酶响应型抗菌薄膜 中的扩散性能及其迁移行为

杨晨浩,辛颖*,刘珍珍,闫潇柯,刘昆仑*

(河南工业大学粮油食品学院,河南郑州450001)

摘 要:抗菌薄膜因其优异的保鲜性能在果蔬保鲜中应用广泛。然而果蔬储藏过程中内源果胶甲酯酶活性的升高 及外源微生物的侵染会干扰抗菌薄膜中抗菌剂的迁移扩散,但抗菌剂在薄膜中的传质迁移决定了抗菌薄膜是否能 够发挥预期作用。因此,该文对百里香精油在纳米复合抗菌薄膜中的酶响应迁移行为进行研究,建立释放动力学模 型。纳米复合抗菌薄膜溶胀率和扫描电镜结果表明,抗菌薄膜在果胶甲酯酶活为 0~2.5 U/mL 的食品模拟液中均具 有明显的溶胀行为,随着酶活的增强,薄膜横截面微观结构由致密逐渐变为疏松,甚至出现孔洞或缝隙;百里香精油 释放动力学结果显示,当释放初期扩散比率 M/M_{*}<2/3 时,精油释放曲线趋于线性,利用短时释放模型和幂律模型对 其进行模拟分析,发现随着酶活的升高,百里香精油的释放机制呈现出由不规则扩散向 Fick 定律转变的趋势;百里 香精油扩散释放的全过程属于扩散-溶胀叠加机制,符合自拟的负指数生长回归模型(R²>0.95)。 关键词:响应型抗菌薄膜;百里香精油;果版甲酯酶;扩散-溶胀;自拟模型

Diffusion and Migration Behavior of Thyme Essential Oil in Pectin Esterase-responsive Antibacterial Films

YANG Chenhao, XIN Ying*, LIU Zhenzhen, YAN Xiaoke, LIU Kunlun*

(College of Grain, Oil and Food, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China) Abstract: Antimicrobial films are widely used in fruit and vegetable preservation due to their excellent preservation performance. However, the elevation of endogenous pectin methylesterase activity and the infestation of exogenous microorganisms during the storage process of fruits and vegetables can interfere with the migration and diffusion of antimicrobial agents in antimicrobial films. The mass transfer and migration of antimicrobial agents in the films determine whether the antimicrobial films can perform their expected roles. Therefore, in this work, the enzyme-responsive migration behavior of thyme essential oil in nanocomposite antimicrobial films was investigated, and a release kinetic model was developed. The swelling rate and scanning electron microscopy (SEM) results of nanocomposite antimicrobial films showed that the antimicrobial films exhibited noticeable swelling behavior in the food simulation solution with pectin methyl esterase activity of 0-2.5 U/mL. As the enzyme activity increased, the microstructure of the film cross-section gradually changed from dense to loose, and even holes or slits appeared. The results of the release kinetics of thyme essential oil showed that the essential oil release curve tended to be linear when the diffusion ratio of the early stage of the release, $M_1/$ M_{∞} <2/3. Simulation analysis using the short-time release model and power law model revealed that the release mechanism of thyme essential oil shifted from irregular diffusion to Fick's law with the increase of enzyme activity. The entire process of the diffusive release of thyme essential oil followed the diffusion-solubilization superposition mechanism, which was consistent with the self-fitted negative exponential growth regression model $(R^2 > 0.95).$

Key words: responsive antimicrobial films; thyme essential oil; pectin methylesterase; diffusion-swelling; self-fitting model

基金项目:国家自然科学基金面上项目(32172258);河南工业大学青年骨干教师培育计划项目(21420089);河南工业大学创新基金支持计划专 项资助(2021ZKCJ03)

作者简介:杨晨浩(1999—),男(汉),硕士研究生,研究方向:食品资源开发与利用。

^{*}通信作者:辛颖(1985—),女(汉),副教授,博士,研究方向:食品资源开发与利用;刘昆仑(1982—),男(汉),教授,博士,研究方向:食品资源开发与利用。

9

引文格式:

杨晨浩,辛颖,刘珍珍,等.百里香精油在果胶甲酯酶响应型抗菌薄膜中的扩散性能及其迁移行为[J]. 食品研究与开发,2024,45(5):8-14.

YANG Chenhao, XIN Ying, LIU Zhenzhen, et al. Diffusion and Migration Behavior of Thyme Essential Oil in Pectin Esterase-responsive Antibacterial Films[J]. Food Research and Development, 2024, 45(5):8-14.

天然大分子薄膜既具备足够的机械性能以保护食品免受机械损伤,又可作为抗菌剂良好的释放载体,减缓抗菌剂与食品直接接触的进度^[1-2],延长抗菌剂作用时间,所制备的抗菌薄膜可在食品中发挥保鲜、抑菌等功效^[3]。目前,天然植物精油作为一种广谱抗菌剂和强抗氧化剂成为了食品包装领域的研究热点,但其光热易分解、水溶性差等缺点限制了其作为抗菌剂在薄膜中的应用,因此利用乳液体系将此类物质包埋后作为抗菌剂被广泛应用于薄膜包装中^[4]。

目前,卵清蛋白-高甲氧基果胶5、花生蛋白-高甲 氧基果胶@等配合物已被用于包埋此类脂溶性精油, 充当抗菌薄膜中抗菌剂。而抗菌剂在天然大分子薄 膜、果蔬及两者之间空隙的传质迁移行为影响着抗菌 薄膜的保鲜功能同。这个过程可运用动力学方程来描 述,通过数学建模,既可以为抗菌剂在薄膜中的控制释 放提供理论依据,又可预见包装薄膜对食品保鲜效果 和有效期,节约试验成本。抗菌剂在薄膜中的迁移扩 散行为会受到多种环境因素的影响,目前的研究多集 中在 pH 值、水分活度及温度等[8]因素,但随着果蔬储 藏过程中内源性果胶甲酯酶酶活的不断提升,果蔬表 皮细胞壁逐渐水解,使得果蔬表面成为微生物生长的 温床[9],外源微生物所分泌的果胶酶会水解此类抗菌 剂中高甲氧基果胶,使得被其包埋的脂溶性精油析出, 抑制外界微生物生长,从而赋予负载此类抗菌剂的抗 菌薄膜随外界果胶甲酯酶酶活变化的特异响应功能, 令其具备在果蔬保鲜中的应用潜力。因此,酶响应抗菌 薄膜中抗菌剂传质迁移模型的构建具备研究价值。

因此,本文研究包埋百里香精油的酶响应型抗菌 乳清蛋白薄膜在不同果胶甲酯酶酶活条件下的百里香 精油扩散行为。根据抗菌剂的扩散规律,确定抗菌膜 中百里香精油的扩散系数和扩散指数,建立抗菌膜的 酶响应动力学模型,以期为响应型抗菌膜在果蔬保鲜 中的应用研究提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

冰乙酸(分析纯):天津市天力化学试剂有限公司; 吐温 20(分析纯):天津市科密欧化学试剂有限公司; 果胶甲酯酶(30 000 U/g):山东隆科特酶制剂有限公 司;乳清分离蛋白(食品级):新西兰恒天然集团;百里 香精油:吉安市中香天然植物有限公司;高酯苹果果胶 (酯化度 60%~70%):宁波鼎元食品科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

恒温数显磁力搅拌水浴锅(FJS-6):上海维诚仪器 有限公司;测厚仪(GM280F):深圳华清仪器仪表有限 公司;扫描电子显微镜(Regulus8100):日本日立公司; 高速剪切分散乳化机(F18):上海弗鲁克科技发展有限 公司;超声波细胞破碎仪(JY92-IIN):宁波新芝生物科 技股份有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 百里香精油 Pickering 乳液的制备

参照 Wijaya 等¹⁰⁰的方法,并稍作修改,将一定质量 的乳清分离蛋白(whey protein isolate, WPI)和高甲氧基 果胶(high methoxy pectin, HMP)溶于 10 mmol/L pH4.5 的醋酸缓冲液中,磁力搅拌过夜,使其充分溶解,调节溶 液 pH 值至 4.5,静置 15 min 后 85 ℃水浴加热 15 min, 立即采用冰水浴冷却至室温,即可得到乳清分离蛋白-高甲氧基果胶-热诱导(whey protein isolate- high methoxy pectin-heat, W-H-h)复合纳米凝胶即 W-H-h 纳米 凝胶。向制得的 W-H-h 纳米凝胶中加入 20%(体积 比)的百里香精油,13 500 r/min 剪切 30 s 制得粗乳液, 然后在超声功率 87 W、超声时间 1 min、超声间隔 2 s、 工作温度 25 ℃的条件下,使用超声波细胞破碎仪进行 乳液的制备。

1.3.2 纳米复合抗菌薄膜的制备

精确称取一定质量的乳清分离蛋白粉,以去离子 水溶解后搅拌均匀,制得 10.5%(质量分数)的乳清分 离蛋白溶液。随后 90 ℃条件下搅拌 30 min,立即冷却 后加入 60%(质量分数)的甘油再搅拌均匀^[11],而后加 入 0.5%(体积比)的百里香精油 Pickering 乳液,磁力 搅拌 15 min,13 500 r/s 高速剪切 2 min,得到百里香精 油 Pickering 乳液-乳清分离蛋白复合膜液^[12]。随后将 膜液倒入聚乙烯培养皿中,在 50 ℃烘箱中干燥 3 h,即 得纳米复合抗菌薄膜。干燥后的薄膜在 25 ℃ 相对湿 度 50% 条件下平衡 3 d,测试其性能^[11]。

1.3.3 薄膜溶胀率的测定

为了研究薄膜的溶胀与扩散性之间的关系,将膜 裁成 2 cm×2 cm 的膜放在不同果胶甲酯酶酶活的模拟 液(质量分数 3% 乙酸水溶液+质量分数 2% 吐温 20) 中^[13],每隔一段时间(5、10、15、20、25、30、40、50、60 min) 将膜取出用滤纸去除表面多余液体,用天平称重后再 放回^[14]。每个处理均做3个平行。按公式(1)计算薄 膜溶胀率。

$$S = [(W_t - W_0) / W_0] \times 100$$
(1)

式中:S为薄膜的溶胀率,%;W₀为膜初始质量,g; W_i为溶胀过程中不同时刻薄膜的质量,g。

1.3.4 扫描电子显微镜分析

-10

将进入食品模拟液前后的蛋白基抗菌薄膜进行液 氮脆断处理,并做好标记,电镜扫描其横断面,对比传 质前后薄膜微观结构的变化^[15]。测试加速电压 5.0 kV,放 大倍数 800×。

1.3.5 扩散迁移试验

将抗菌薄膜分别裁成 2 cm×2 cm 大小,采用测厚 仪选取中间和四角 5 个点测量膜的厚度,并取平均值。 在室温下将裁剪好的膜分别置于果胶甲酯酶活为 0、 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 U/mL 的食品模拟液(质量分数 3% 乙酸水溶液+质量分数 2% 吐温 20)中,每隔 2 min 吸 取 3 mL 模拟液,利用紫外分光光度法测定百里香精油 吸光值(274 nm),以时间 t 为横坐标,释放比率(M_t/ M_x)为纵坐标绘制释放曲线,直至各组均达到平衡为 止^[16-17]。其中 M_t为 t 时刻的释放量, M_x为 t_x时刻的释 放量。

1.4 数据处理

所有数据均采用 SPSS 26.0 和 Origin 2021 软件进行统计分析及作图。

2 结果与分析

2.1 不同酶活条件下抗菌膜的溶胀率变化

抗菌薄膜在不同果胶甲酯酶酶活的条件下表现出 不同的溶胀行为,溶胀行为分析可初步揭示百里香精 油在薄膜中的传质扩散。不同酶活下乳清分离蛋白抗 菌膜溶胀率的变化如图1所示。





由图 1 可知,抗菌膜均有明显的溶胀行为。初始 阶段,溶胀率整体呈现出先急剧上升,后较为平缓,最 后达到平衡。其原因主要分为3个方面:第一,pH值 较低时,膜的网络结构中氨基质子化,静电斥力和亲水 性增加,导致膜结构疏松,孔道变大,故溶胀率变大^[18]; 第二,食品模拟体系中的水分子逆向扩散至薄膜中,乳 清蛋白在其结构中具有一些亲水性的极性基团,这些 基团易于和水相互作用导致聚合物链松弛以及体积膨 胀(溶胀)^[19];第三,薄膜中含有的W-H-h纳米凝胶具 有典型的三维网络结构,能够吸引水分子产生较高的 符胀率。此外,抗菌薄膜的溶胀率随模拟液中酶活的 升高整体呈现出不断上升趋势。其原因可能为较高的 酶活使得乳清分离蛋白-高酯果胶纳米凝胶水解程度 加剧,从而导致其包埋的百里香精油逐渐析出,百里香 精油的增多使得蛋白膜中产生更多的孔洞、裂缝,薄膜 结构因此变得更加疏松,水分子更易同乳清蛋白薄膜 中亲水基团结合,故薄膜溶胀率进一步增大。

在薄膜初始溶胀阶段,基本呈现出酶活越高,薄 膜溶胀率越大的趋势。而 0.5 U/mL 条件下薄膜溶胀 率略大于 1.0 U/mL 下的溶胀率,这可能是由于酶活 1.0 U/mL 时已经非常接近纳米凝胶结构发生进一步转 变的临界点,脂溶性的精油分子向模拟液中释放的速 率增大至超过薄膜体系对水分子的吸收速率,且油水 不相容,从而导致此时水分子在传质通道中的运动受 到精油分子的阻碍作用增大。当酶活进一步增大到超 过纳米凝胶结构发生进一步转变的临界点时,薄膜体 系中的静电斥力进一步增大,孔道也随之进一步变大, 导致此时脂溶性的精油分子向模拟液中释放的速率 小于薄膜体系对水分子的吸收速率,故当酶活达到 1.5 U/mL之后,薄膜溶胀率随着酶活的上升而逐渐增 大。2.5 U/mL条件下,薄膜溶胀率在后期有所下降,这 可能是由于纳米凝胶在活性较大的果胶甲酯酶的长时 间作用下,三维网络结构彻底破裂,最终导致已经进入 网络中的部分水分子又重新流出。

2.2 电镜分析

蛋白基抗菌薄膜中抗菌剂的传质迁移过程较为复杂,电镜分析可以从表面微观形貌层面初步了解分析 薄膜的传质行为。抗菌薄膜传质前后微观结构如图 2 所示。

从图 2 可以明显看出,此纳米复合抗菌薄膜在传 质前横截面显示出光滑平整的微观结构形态,表明各 成膜组分紧密结合,而抗菌薄膜在食品模拟液中发生 传质平衡后,其微观结构平整度明显下降,甚至出现孔 洞和缝隙,这主要是由于此纳米复合抗菌薄膜的成膜 组分具有很强的亲水性,在与食品模拟液接触后,首先 扩散速率快、分子量小的溶剂分子向薄膜中渗透,使蛋 白基抗菌薄膜溶胀,成膜组分间分子间作用力减弱,然 后组成薄膜的分子向食品模拟体系中扩散、溶解,导致 抗菌薄膜在传质后聚合物构象发生改变,微观结构由

11____



图 2 抗菌薄膜传质前后微观结构图(800×) Fig.2 Microstructure of antibacterial films before and after mass transfer(800×)

致密逐渐变为疏松。另外,随着酶活的增大,抗菌薄膜的疏松程度逐渐增加。0 U/mL时,从薄膜传质后横截面图可以看出,其微观结构致密程度下降,并伴有传质迁移孔道的出现;0.5 U/mL时,薄膜组分之间的致密程度进一步下降,并出现褶皱现象;当酶活进一步增大到1.5 U/mL时,薄膜横截面出现孔洞和缝隙;2.5 U/mL时,薄膜横截面除了孔洞和缝隙的出现,其整体不平整度较1.5 U/mL时进一步提升。

2.3 百里香精油的酶响应释放动力学

将抗菌膜置于不同果胶甲酯酶活性的食品模拟液 中进行迁移试验,得到的百里香精油扩散比率随时间 变化的散点图及拟合曲线如图3所示。





由图 3 可知,不同酶活条件下百里香精油的扩散 比率 M₄/M_{*}随时间的变化趋势基本相同,当释放初期 M₄/M_{*}<2/3 时释放曲线趋于线性且呈爆发性增长,然后 趋于平缓,最后达到平衡。采用 Origin 非线性曲线拟 合后发现百里香精油在此纳米复合抗菌薄膜中的扩散 过程呈现出一定的规律性,这种规律可以用指数函数 模型进行拟合。抗菌薄膜中百里香精油在不同酶活的 模拟液中达到平衡的时间及扩散系数各不相同。综 上,酶活越大,扩散比率越大,达到平衡所需的时间越 短。将百里香精油扩散初期的扩散比率随时间变化放 大显示在右下角中,可以较为明显地看出,当 M_t/M_{*}<2/3 时,扩散比率基本呈现出酶活越大,扩散比例越大的趋势;且平衡所需时间也呈现出随酶活的增大逐渐减小的趋势。

2.4 百里香精油的传质迁移模型

百里香精油释放比率 M_i/M_{*}随时间变化曲线已在 图 3 中得以描述,但要研究该体系扩散过程的机理,并 对变化规律进行数学模拟,需要依据并建立可靠的模 型。已有研究表明抗菌剂的释放动力学大多基于 Fick 扩散定律。由于可食性薄膜明显的溶胀特性,聚合物 大分子被迫重新排列为一个新的构象,单纯依赖 Fick 扩散定律并不能很好地建立活性物质释放模型。有研 究指出,低分子化合物在聚合物基质中的扩散通常由 与布朗运动有关的随机现象和由局部系统的距离驱动 的松弛现象两种现象同时支配。对这两种机制进行线 性叠加是组合它们建立活性物质释放模型的最简单的 方法之一^[20-21],即扩散-溶胀叠加模型,公式如下。

$$M(t) = M_{\rm F}(t) + M_{\rm R}(t) \tag{2}$$

式中:M(t)为t时刻百里香精油释放质量,g; $M_{\rm F}$ (t)为随机现象引起的t时刻释放到食品体系中的活性物质释放量,g; $M_{\rm R}(t)$ 为结构松弛现象引起的t时刻释放到食品体系中的活性物质释放量,g。

与布朗运动有关的随机现象引起的活性物质的扩 散一般用 Fick 模型描述,由距离驱动的薄膜结构松弛 可用一级动力学方程描述,方程如下。

$$M(t) = M_{\mathrm{F},\infty} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2a(1+a)}{1+a+a^2 q_n^2} e^{\frac{-Dq_n^2 t}{L^2}} \right] + M_{\mathrm{F},\infty} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right]$$
(3)

將 *M_{F,∞}/ M_∞*定义为 *X_F*, 且 *M_∞*= *M_{F,∞}*+ *M_{R,∞}*, 公式 (3)可进一步变形为公式(4)。

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = X_{\rm F} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2a(1+a)}{1+a+a^2 q_n^2} e^{\frac{-Dq_n^2 t}{L^2}}\right] + (1-X_{\rm F}) \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right]$$
(4)

式中: $M_{F,\infty}$ 为随机现象引起的 t_{∞} 时刻释放到食品 体系中的活性物质释放量,g;a 为释放平衡时食品体 系中活性物质含量与包装材料中活性物质含量的比 值; q_n 表示方程 $tanq_n + \alpha q_n = 0$ 的非零正根;t 为扩散迁 移时间,s; X_F 为活性物质的释放行为偏离 Fick 模型的 衡量参数;D为扩散系数, m^2/s ;L为抗菌薄膜厚度,m; τ 为与聚合物弛豫相关的弛豫时间,s。

短时间内,当 M₄/M_{*}<2/3 时,抗菌薄膜中活性物质 的释放可以由 Fick 模型的简化方程来描述,即短时释 放模型,公式如下。

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 4(\frac{D}{L^{2}\pi})^{\frac{1}{2}}$$
(5)

式中:D为动态扩散系数,m²/s;L为抗菌薄膜厚度,m。

= 12

经拟合计算可得,不同酶活条件下百里香精油抗 菌膜的初期扩散系数 D 如表 1 所示。

表 1 抗菌薄膜在不同酶活下的扩散指数 n,k 值及扩散系数 D Table 1 Diffusion index n, k value and diffusion coefficient D of antibacterial films under different enzyme activities

酶活/(U/mL)	$D/(m^2/s)$	<i>n</i> 值	k 值	\mathbb{R}^2
0	8.330×10 ⁻¹²	0.989	8.292	0.965
0.5	1.574×10 ⁻¹³	0.857	6.912	0.992
1.0	2.355×10 ⁻¹³	0.762	6.267	0.977
1.5	6.353×10 ⁻¹³	0.638	5.106	0.943
2.0	8.121×10 ⁻¹³	0.460	3.960	0.959
2.5	16.319×10 ⁻¹³	0.353	3.044	0.921

注:D为活性物质的扩散系数;k为描述大分子空间结构特征的常数;n为活性物质的扩散指数。

由表 1 可知,百里香精油在抗菌薄膜中的扩散系数 的数量级为 10⁻¹³,表明该乳清分离蛋白薄膜作为抗菌载 体具有较好的缓释作用^[18]。另外,随着酶活的升高,扩 散系数出现逐渐增大趋势,这可能是由于果胶甲酯酶和 纳米凝胶中的果胶分子发生了不同程度的反应,使得薄 膜疏松程度加剧,这与图 1 的薄膜溶胀率结果以及图 2 的薄膜传质前后微观结构变化结果基本相符。

为确定抗菌薄膜中百里香精油的初期迁移机制, 将迁移曲线的前面部分(当 M₁/M₂<2/3 时)代入幂律模 型函数^[22]。

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = \mathbf{k}t^{n} \tag{6}$$

式中:k 表示描述大分子空间结构特征的常数;n 表示活性物质的扩散指数表示迁移机理。主要分为以 下 4 种情况:n<0.5 时,菲克第一定律;0.5<n<1 时,菲 克定律和非菲克定律的结合即不规则扩散;n=1 时,菲 克第二定律;n>1 时,超菲克第二定律。

当 $M_t/M_{\infty} < 2/3$ 时, 扩散指数 n 值和常数 k 值可通 过 $\ln(M_t/M_{\infty})$ 对 $\ln t$ 的斜率和截距求得, 作关于 $\ln M_t/M_{\infty}$ 对 $\ln t$ 的线性关系图如图 4 所示。

抗菌薄膜在 0~1.5 U/mL 模拟液中 n 值较高,介于 0.5~1.0 之间,属于不规则扩散。而在 1.5~2.5 U/mL 的 食品模拟液中 n 值均较低,介于 0~0.5 之间,迁移机理 为菲克第一定律。然而,n 值随酶活的升高,表现出逐





渐下降趋势。由表1可知,相关系数R²均大于0.9,拟 合度较高,表明幂律模型能够较好地描述纳米复合抗 菌薄膜中百里香精油的初期扩散行为。

短时释放模型和幂律模型虽然已被广泛应用,能够对百里香精油扩散系数和传质迁移机理进行初步判定分析,具有一定的指导意义,但其仅限于模拟当 M,/ M_{*}<2/3 时百里香精油的扩散,为了模拟百里香精油释放的全过程,本文参考扩散-溶胀叠加模型中的公式(4),提出一种负指数生长回归模型,公式如下。

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = A_{\rm F} [1 - e^{-\frac{t}{L}}] + A_{\rm R} [1 - e^{-\frac{t}{\tau}}]$$
(7)

式中: A_F 为 菲克扩散行为的系数; A_R 为 非菲克扩散行为(松弛现象)的系数;L为 抗菌薄膜厚度, $m;\tau$ 为 与聚合物松弛相关的松弛时间, s_o

采用 Origin 软件中非线性拟合估算指数函数模型 方程中 A_F, A_R, τ 值,估算迭代方法采用 Levenberg-Marquardt,收敛准则为 0.000 01,通过无数次的拟合计算, 发现该负指数生长回归模型能够很好地描述百里香精 油在整个过程中地传质迁移规律。另外,参考蒋硕 等^[15]的研究,引入 2 个扩散行为因子 B_F, B_R 。其中, B_F 表 示传质过程中理想菲克扩散行为的权重/因子[$B_F = |A_F|/(|A_F| + |A_R|)$]; B_R 表示传质过程中,非菲克扩散行为(松 弛行为)所占的权重/因子,或称为理想菲克扩散行为 的偏离因子[$B_R = |A_R|/(|A_F| + |A_R|)$]。得到的传质参数、精 度指标及扩散行为因子见表 2。

表 2	自拟传质模型参数和相关系数
-----	---------------

Tabl	e 2	Self-fitting mass	transfer model	parameters and	correlation	coefficients
		0		1		

酶活/(U/mL)	$A_{ m F}$	$A_{ m R}$	τ/s	\mathbb{R}^2	$B_{ m F}/\%$	$B_{ m R}$ /%
0	-0.027 33	1.034 82	3 046.5896	0.998 85	2.57	97.43
0.5	-0.023 67	1.024 01	1 913.66294	0.998 03	2.26	97.74
1.0	0.014 66	0.984 44	2 151.05911	0.998 24	1.47	98.53
1.5	0.155 48	0.860 46	2 369.49121	0.988 23	15.30	84.70
2.0	0.099 32	0.915 51	1 785.14347	0.992 19	9.79	90.21
2.5	0.211 48	0.798 19	1 785.37949	0.989 3	20.95	79.05

13 ____

负指数生长回归模型最显著的特点是能够通过 $A_{\rm F}, A_{\rm B}$ 等系数较直观简洁地反映出传质过程中,松弛行 为的程度或其对理想 Fick 扩散的偏离度,并使运动矢 量化,能通过系数的正负值,体现出两类运动的逆向性。 从表2可以看出,自拟模型与试验数据的相关性系数 R²极高(R²>0.98),偏差小,置信度高,而且在所有酶活 条件下均大于幂律模型的相关性系数 R²。通过非菲克 扩散行为(松弛行为)因子 B_B值可知,所有样品均表现 出较高的松弛行为;τ值显示,抗菌薄膜在所有酶活条 件下均具有较长的松弛时间,且随着酶活的增大,松弛 时间整体呈现下降趋势;同时A_B值均接近于1.0,A_F值 均接近于0.表明该纳米复合抗菌薄膜在不同酶活条件 下,百里香精油的释放行为较大程度地偏离了理想 Fick 扩散,溶胀松弛行为占主导地位。另外,随着酶活的升 高,A_B整体上呈现逐渐下降趋势,且A_F值整体呈现逐 渐上升趋势,说明随着酶活的升高,百里香精油的释放 机理由不规则扩散向 Fick 定律转变,这可能是由于在 酶活极限大或者酶活达到一定数值时,该纳米复合抗 菌薄膜中百里香精油的释放不再受薄膜本身松弛现象 的影响,也就是说当薄膜进入酶活足够大的食品模拟 液的瞬间,其溶胀率在极短时间内被放大到极限值,百 里香精油后期扩散不再受薄膜溶胀导致的聚合物松弛 行为的影响,彻底由菲克扩散行为主导。

图 5 为负指数生长回归模型方程的模拟曲线与试验观察值(0.5 U/mL)间的匹配关系。





由图 5 可知,模拟方程曲线与试验观察值之间吻 合度相当高。此外,模型预测值与观察值间显示出高 度线性关系,表明该模型能够精确地模拟本纳米复合 抗菌薄膜中百里香精油的传质迁移过程,具有较高的 置信度。

3 结论

本文通过测定纳米复合抗菌薄膜在不同果胶甲酯酶活性的果蔬食品模拟液中的薄膜溶胀率、微观结构

以及百里香精油的扩散性变化,探究其响应规律,并利 用百里香精油扩散指数初步分析其传质迁移机理,最 后通过非线性曲线拟合方法建立百里香精油的传质迁 移模型,得到结果如下。

1)抗菌薄膜溶胀率和扫描电镜结果表明,抗菌薄 膜均具有明显的溶胀行为,且溶胀率整体呈现出先急 剧上升后趋于平缓的趋势;传质前后抗菌薄膜聚合物 的构象发生了改变,薄膜疏松程度与溶胀率皆表现出 随果胶甲酯酶酶活提升而不断增大的趋势。

2)百里香精油释放动力学结果显示,不同酶活条件下,薄膜中百里香精油的扩散比率 M,/M_{*}随时间的变化趋势基本相同,皆呈现出初期急剧增长,后趋于平缓,最后达到平衡的趋势。且在释放初期 M,/M_{*}<2/3 时,扩散速率随果胶甲酯酶酶活的提升而不断增大,平衡时间随果胶甲酯酶酶活的提升而不断减小。

3)百里香精油短时释放模型和幂律模型分析结果显示,该乳清分离蛋白薄膜作为抗菌载体具有较好的缓释效果,且百里香精油的扩散系数随果胶甲酯酶活性的增大而增大;另外,发现在酶活处于 0~1.5 U/mL时,百里香精油的初期释放动力学属于不规则扩散,而在其它条件下遵循菲克第一扩散定律。

4) 自拟的负指数增长回归模型可描述百里香精油 迁移扩散全过程,且拥有较高的拟合度。自拟模型显示,随着酶活的升高,百里香精油的释放机理呈现出由 不规则扩散向 Fick 定律转变的趋势。

参考文献:

- ACQUAH C, ZHANG Y J, DUBÉ M A, et al. Formation and characterization of protein-based films from yellow pea (*Pisum sativum*) protein isolate and concentrate for edible applications[J]. Current Research in Food Science, 2020, 2: 61-69.
- [2] LIANG Y M, ZHAO Y J, SUN H, et al. Natural melanin nanoparticle-based photothermal film for edible antibacterial food packaging[J]. Food Chemistry, 2023, 401: 134117.
- [3] LI X X, YANG X, DENG H, et al. Gelatin films incorporated with thymol nanoemulsions: Physical properties and antimicrobial activities[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 161-168.
- [4] AHVENAINEN R. Active and intelligent packaging[M]//Novel Food Packaging Techniques. Amsterdam: Elsevier, 2003: 5-21.
- [5] WANG L C, XIAO B W, GUO Q N, et al. Development and characterization of high internal phase Pickering emulsions stabilized by heat-induced electrostatic complexes particles: Growth nucleation mechanism and interface architecture[J]. Food Chemistry, 2023, 402: 134512.
- [6] 李滢溪,陈复生,张丽芬,等.超声构建花生分离蛋白-果胶复合 乳液及其稳定性研究[J].食品与发酵工业,2023,49(11):191-198.

LI Yingxi, CHEN Fusheng, ZHANG Lifen, et al. Ultrasound construction of peanut isolate protein-pectin composite emulsion and the study of its stability[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(11): 191-198. **—** 14

[7] 李志明, 文昌典, 魏甜甜, 等. 多糖基广谱抗菌薄膜的制备及性能研究[J]. 食品与机械, 2023, 39(4): 94-102.
LI Zhiming, WEN Changdian, WEI Tiantian, et al. Preparation and properties of polysaccharide - based broad - spectrum antibacterial

films[J]. Food & Machinery, 2023, 39(4): 94-102.

- [8] LEI Q, PAN J Z, BAO J Q, et al. Analysis and modeling of moisture sorption behavior for antimicrobial composite protein films[J]. Bio-Medical Materials and Engineering, 2014, 24(6): 1969-1978.
- [9] BRUMMELL D A, HARPSTER M H. Cell wall metabolism in fruit softening and quality and its manipulation in transgenic plants[J]. Plant Molecular Biology, 2001, 47(1/2): 311-340.
- [10] WIJAYA W, TURAN S, SETIOWATI A D, et al. Effect of low-methoxy pectin on interfacial and emulsion stabilizing properties of heated whey protein isolate (WPI) aggregates[J]. Food Structure, 2020, 26: 100159.
- [11] 辛颖,张家豪,陈复生.酶法制备乳清蛋白可食性膜工艺的研究[J].河南工业大学学报(自然科学版),2019,40(4):1-6. XIN Ying, ZHANG Jiahao, CHEN Fusheng. Study on the preparation of transglutaminase treated whey protein edible film[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2019, 40(4): 1-6.
- [12] LIU Z, LIN D H, SHEN R, et al. Characterizations of novel konjac glucomannan emulsion films incorporated with high internal phase Pickering emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 109: 106088.
- [13] 中国人民共和国质量监督检验检疫总局.食品安全国家标准食品接触材料塑料中受限物质、塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南:GB/T 23296.1—2009[S].北京:中国标准出版社,2009. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Materials and articles in contact with foodstuffs-Plastics substances subject to limitation - Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants: GB/T 23296.1—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [14] SANGSUWAN J, RATTANAPANONE N, AURAS R A, et al. Factors affecting migration of vanillin from chitosan/methyl cellulose

films[J]. Journal of Food Science, 2009, 74(7): C549-C555.

- [15] 蒋硕,杨福馨,张燕,等.改性抗菌聚乙烯醇包装薄膜的性能研究[J].食品与机械,2014,30(3):114-117,136.
 JIANG Shuo, YANG Fuxin, ZHANG Yan, et al. Research on antibacterial properties of antibacterial modified polyvinyl alcohol packaging films[J]. Food & Machinery, 2014, 30(3): 114-117, 136.
- [16] SFIRAKIS A, ROGERS C E. Effects of sorption modes on the transport and physical properties of nylon 6[J]. Polymer Engineering & Science, 1980, 20(4): 294-299.
- [17] ZHU J, ZHANG S Y, LIU Y J, et al. Modelling and assessment of plasticizer migration and structure changes in hydrophobic starchbased films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 195: 41-48.
- [18] 张玉亭.蛋白基控释抗菌薄膜的性能优化及其传质迁移研究[D]. 上海:上海海洋大学, 2016. ZHANG Yuting. Performance optimization and mass transfer of protopin based controlled values antibasterial films[D] Shanghai

tein based controlled - release antibacterial films[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016.

- [19] 雷桥.乳清分离蛋白一酪蛋白酸钠复合薄膜的包装特性调控及 其传质行为研究[D].上海:华东理工大学, 2015. LEI Qiao. Research on the modification of packaging characterization for WPI-NaCas based composite films and their migration behavior[D].Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.
- [20] BUONOCORE G G, DEL NOBILE M A, PANIZZA A, et al. Modeling the lysozyme release kinetics from antimicrobial films intended for food packaging applications[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(4): 1365-1370.
- [21] WANG Q K, CHEN W Z, ZHU W X, et al. A review of multilayer and composite films and coatings for active biodegradable packaging[J]. NPJ Science of Food, 2022, 6: 18.
- [22] OZDEMIR M, FLOROS J D. Analysis and modeling of potassium sorbate diffusion through edible whey protein films[J]. Journal of Food Engineering, 2001, 47(2): 149-155.

加工编辑:孟琬星 收稿日期:2023-08-28