食品加工中及产品货架期稳定性变化的动力学数学模型研究°

黄椿鉴① 付虬声
(福州大学) (福建农业大学)

提 要 对食品加工过程中及产品在货架期间的稳定性变化规律的动力学式进行数学方法的处理, 以图解法建立过程的速率方程, 并对所构成的非线性模型进行参数的有关计算。

关键词 食品 货架期 速率方程 数学方法

Study on the Dynamic Model of the Stable Changing of Food During Process and Storage in Shelf Life

Huang Chun-jian Fu Qiu-sheng
(*Fuzhou University, Fuzhou*) (*Fujian Agricultural University*)

Abstract The mathematical model of the stable changing of food products during process and storage in shelf life was given in the paper. The rate equations were described by graphical method and the parameters were calculated by the normal nonlinear model.

Key words Food Shelf life Rate equation Mathematical methods

1 引 言

食品加工原料来自农、林、牧、副、渔的动植物产品, 它们在储存和加工过程中都存在着化学和生物化学等方面的变化, 如脂肪酸和磷脂自动氧化, 热和辐射引起脂质降解[1], 风味物质和维生素的化学变化, 以及天然色素的降解等[2]。这些食品和食品加工原料, 由于结构复杂, 因此通常在实际考察和研究中, 如何以一个速率变化式, 或以经验式的数学模型来描述这些过程及其特性变化, 特别是关于热敏性和氧化变质问题在食品加工中和成品在货架期所发生的稳定性变化, 是被人们所关注的。本文对该共同特性的动力学式的数学处理方法进行研究, 重点介绍了对于具有离散实验点的数据, 如原料加工过程中及加工后的成品在货架期间色素的色价随时间变化的有限差分数据, 通过图解微分法建立稳定性变化过程的泛定方程, 对所建立的非线性函数数学模型通过参数计算方法提供了程序计算的数学基础, 该方法可方便地应用于食品与生物工程及科学研究的实践中。

° 收稿日期: 1996- 05- 29
° ①黄椿鉴, 副教授, 福州市 福州大学生物与食品科学工程系, 350002

2 过程模型的数学处理方法

2.1 稳定性变化模型的图解微分问题[3]

对于具有离散试验点的有限差分过程, 欲求得它的微分变化, 可通过离散点所确定的曲线, 通过对应点的初阶量而得到, 常用的一种方法如图 1 所示。为求得曲线的斜率即通过一连串正弦线(CD、EF、GH)平行于切线 AB, 然后平均等分这些线, 等分线 IJ 应相交曲线于 P 点, 这种方法对某些曲线有时往往不易得到精确的结果。本文采用图解积分反面的图解微分法对于具有离散的试验点是一种简便的方法, 它的最终结果是通过求曲线的一阶量, 将差分过程的变化转化为微分过程。

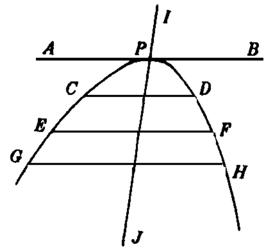

图 1 曲线斜率的求解

2.2 实 例

栀子黄色素着色后的液体样品, 在货架期间的色价变化过程如表 1 所示。

表 1 栀子黄色素着色后液体样品的色价变化

θ/d	0	3	7	14	21	28	35	42	48
OD	0.426 3	0.375 3	0.319 3	0.248 6	0.198 6	0.165 0	0.141 0	0.122 5	0.100 2

欲求得过程特性的速率式, 首先将已知的离散试验点(见表 2)求出 $\Delta E/\Delta\theta$ 的差分比值, 并将此值对 θ 在直角坐标纸上作图, 对每一段 Δθ 画一平行于横坐标的短线, 代表 Δθ 之间的 $\Delta E/\Delta\theta$ 值, 取短线中点连线但务必使曲线与直线相交点上下两小面积相等, 由此所得曲线上所读出斜率为 $dE/d\theta$, 易见该曲线为该过程特性变化的速率式, 如表 2 所示。

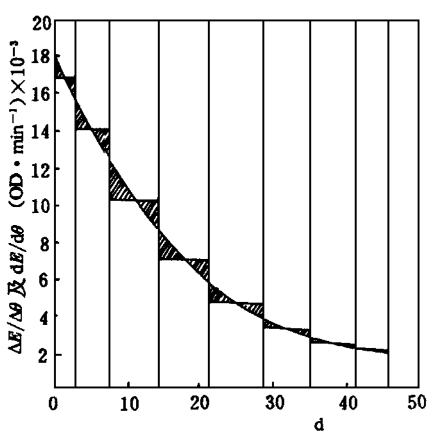

图 2 色价变化的一阶量与时间的关系

由图 2 所表示的曲线可初估为下面的函数式

$$E = A_0 e^{-a\theta} \tag{1}$$

3 非线性函数曲线方程的参数估算[4]

令稳定性变化过程实验数据 θ 与 E 分别用 X_i 与 Y_i 表示($i = 0, 1, 2, \cdots, n$), 则所确定的非线性函数

$$Y = f(X_i C_o C_1 \cdots\cdots C_m) \tag{1}$$

式中 C_i——待定系数($i = 0, 1, 2, \cdots, m$)

令

$$r_i = f(X_i, C_0, C_1, \cdots, C_m) - Y_i \quad (i = 0, 1, 2, \cdots, m) \tag{2}$$

为使得式(2)平方和为最小, 并确定其常数值, 先给 C_i 一组初值 C_i^0, 并令

表 2　色价变化过程中 $\Delta E/\Delta\theta$ 及 $\mathrm{d}E/\mathrm{d}\theta$ 数据

时间 θ/d	色　价 $E_{1\mathrm{cm}}^{1\%}$/OD	有　限　差 $(\Delta E/\Delta\theta)\times 10^{-3}$/OD · min^{-1}	一　阶　量 $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}\theta)\times 10^{-3}$/OD · min^{-1}
0	0.426 3	—	18.00
		17.0	—
3	0.375 3	—	12.60
		14.0	—
7	0.319 3	—	8.60
		10.10	—
14	0.248 6	—	5.80
		7.20	—
21	0.198 6	—	4.00
		4.80	—
28	0.165 0	—	3.00
		3.50	—
35	0.141 0	—	2.20
		2.65	—
42	0.122 5	—	2.00
		2.50	—
48	0.100 2	—	—

$$R_i = f(X_i C_0^0 C_1^0 \cdots\cdots C_m^0) - Y_i \tag{3}$$

将函数 f 在 C_i^0 点上作泰勒展开, 并略去二次以上项, 得

$$f(X_i C_0 C_1 \cdots\cdots C_m) = f(X_i C_0^0 C_1^0 \cdots\cdots C_m^0) + \frac{\partial f}{\partial C_0}(C_0 - C_0^0) + \frac{\partial f}{\partial C_1}(C_1 - C_1^0) + \cdots + \frac{\partial f}{\partial C_m}(C_m - C_m^0) \tag{4}$$

设 $\delta C_k = C_k - C_k^0,\qquad \partial f_i/\partial C_k = \partial f/\partial C_k \Big|_{\substack{X = X_i \\ C_k = C_k^0}}$ (5)

则将式(4)写成

$$f(X_i C_1 \cdots\cdots C_m) = f(X_i C_0^0 \cdots\cdots C_m^0) - Y_i + \frac{\partial f_i}{\partial C_0}\delta C_0 + \cdots + \frac{\partial f_i}{\partial C_m}\delta C_m \tag{6}$$

式(6)代入式(2)得

$$r_i = R_i + \frac{\partial f_i}{\partial C_0}\delta C_0 + \cdots + \frac{\partial f_i}{\partial C_m}\delta C_m \qquad (i = 0, 1, 2, \cdots, m) \tag{7}$$

根据极小值原理, 可以求得

$$\delta C_0 \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial C_k}\cdot\frac{\partial f_i}{\partial C_0} + \cdots + \delta C_m \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial C_k}\cdot\frac{\partial f_i}{\partial C_m} = -\sum_i \frac{\partial f_i}{\partial C_k} R_i \quad (k = 0, 1, \cdots, m) \tag{8}$$

将式(8)写成矩阵式并假定非线性函数系数初估后, 则可求得 $C_k = C_k^0 + \delta C_k$, 然后求得 C_k 再作 C_0^0 重复步骤直至求得满意的 C_k^0。现由式(1), 我们有

$$Y = K_0 \mathrm{e}^{-K_1 X}$$

取初值 $K_0^0 = 18,\ K_1^0 = 0.04$ **则有**　　$Y = K_0^0 \mathrm{e}^{-K_1 X} = 18\,\mathrm{e}^{-0.04X}$

故　$\sum(\partial y/\partial K_0)^2 = \sum \mathrm{e}^{-0.08X_i} = 2.09$

$$\sum(\partial y/\partial K_0)\cdot(\partial y/\partial K_1) = \sum(-18X_i\,\mathrm{e}^{-0.08X_i}) = 400$$

同理有

$$(\partial Y/\partial K_1)^2 = 142\,762.3 \qquad \sum(\partial Y_i/\partial K_0)R_i = 1.237 \qquad \sum(\partial Y_i/\partial K_1)R_i = -150.2$$

将上面有关数值代入矩阵式, 则有

$$\begin{bmatrix} 2.09 & 400 \\ 400 & 142\,762.3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta K_0 \\ \delta K_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1.237 \\ 150.2 \end{bmatrix}$$

解之可得

$$\delta K_0 = 236\,678.6/138\,372.58 = 1.710\,4 \qquad \delta K_1 = 808.7/138\,372.58 = 0.006$$

故 $K_0 = 0.04 + 0.006 = 0.046 \qquad K_1 = 18 + 1.710\,4 = 19.71$

再以此初值重复进行计算, 最后得: $K_0 = 0.047 \qquad K_1 = 18.20$

4 结 论

1) 用积分反面求得曲线方程的一阶量的步骤, 用于具有离散点的有限差分实验数据去求取过程特性的微分式, 从而将差分过程变为微分变化过程, 并因此求得过程的速率方程。在食品科学与工程的动力学特性研究中, 建立动力学模型是一种比较简便的数学方法。

2) 当由实验中所确定的动力学式属非线性过程的数学模型, 为求其有关参数, 本文所介绍的以非线性函数的泰勒级展开法并结合最小二乘法原理得到矩阵方程式, 在给定初值后进行计算, 数学方法简单易于掌握与应用。

参 考 文 献

1 付虬声, 黄椿鉴, 张蓉真. 茶叶提取物抗氧化活性的研究. 福州: 福州大学学报 (自然科学版), 1992, 20(3): 118～121

2 T Richardson et al. Chemical changes in Food During Processing. AVI Publishing Co, INC Westport. Connecticut, 1985. 415～421

3 V G Jenson et al. Mathematical Methods in Chemical Engineering. Academic Press. London, 1977. 349～350

4 赵志祥, 周德邻编著. 数据测量和评价工作中的数学处理. 北京: 原子能出版社, 1994. 245～250