



引用格式:李瑜,李娜,吴文江,等. 冬瓜干制品吸附等温线与净等量吸附热研究[J]. 轻工学报,2016,31(6):24-30.

中图分类号:TS255 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.6.004

文章编号:2096-1553(2016)06-0024-07

冬瓜干制品吸附等温线与净等量吸附热研究

Research on adsorption isotherms and the net isosteric heat of dried products of *Benincasa hispida*

李瑜,李娜,吴文江,侯春燕

LI Yu, LI Na, WU Wen-jiang, HOU Chun-yan

河南农业大学 食品科学技术学院,河南 郑州 450002

College of Food Science and Technology, He'nan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China

关键词:

冬瓜干制品;吸附等温线;水分活度;平衡含水率;净等量吸附热

Key words:

the dried products of *Benincasa hispida*; adsorption isotherm; water activity; equilibrium moisture content; net isosteric heat

摘要:运用吸附原理,在水分活度为 0.109~0.982 条件下,研究冬瓜干制品分别在 10℃、20℃、30℃、40℃、50℃和 60℃时的水分吸附等温线;采用 7 种模型对实验数据进行拟合,通过对模型的决定系数(R^2)、均方根误差(RMSE)和残差平方和(RSS)进行比较,确定描述冬瓜干制品吸附等温线的最优模型;通过不同温度下冬瓜干制品吸附等温线数据,确定净等量吸附热. 研究表明:冬瓜干制品的水分吸附呈Ⅲ型等温线,且在相同的水分活度时,平衡含水率随着温度的升高而下降;Peleg 模型为描述冬瓜干制品吸附等温线的最优模型;冬瓜干制品的净等量吸附热随着平衡含水率的增加而降低,在较高含水率(50%左右)时趋近于 0.

收稿日期:2016-06-11

基金项目:农业部公益性行业(农业)重大科研专项(201503238)

作者简介:李瑜(1976—),女,河南省商丘市人,河南农业大学副教授,博士,主要研究方向为果蔬贮藏保鲜与深加工.

Abstract: The adsorption isotherms of dried products of *Benincasa hispida* at six temperatures (10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C and 60 °C) over a range of water activities from 0.109 to 0.982 were determined based on the adsorption theory. The experimental data of dried products of *Benincasa hispida* were fitted by seven models. The optimal model used to describe the adsorption isotherms of dried products of *Benincasa hispida* was determined by comparing the coefficient of determination (R^2), root mean square error (RMSE) and the residual sum of squares (RSS). The net isosteric heat was determined from adsorption isotherms data of dried products of *Benincasa hispida* at different temperatures. The results showed that the adsorption isotherms of dried products of *Benincasa hispida* exhibited type III sigmoid shape. At the same water activity, as the temperature increased with the decrease of the equilibrium moisture content. The Peleg model was found to be the best for describing the adsorption isotherms of the dried products of *Benincasa hispida*. The net isosteric heat of adsorption decreased with the increase of equilibrium moisture constant, and approached to zero at high moisture content (about 50%).

0 引言

冬瓜 (*Benincasa hispida*) 又名白瓜、枕瓜, 为 1 年生葫芦科草本植物, 具有易栽培、产量高、营养丰富等优点。目前冬瓜多以鲜食为主, 具有清热解毒、祛湿解暑、减肥润肺等功效。但是, 新鲜冬瓜含水率高达 90% 以上, 贮藏较为困难。冬瓜干制品可保持冬瓜原有的营养, 便于运输和贮存, 可在一定程度上提高冬瓜的加工深度和利用率, 实用性强, 应用广泛。因此, 研究冬瓜干制品吸附过程中水分变化对提高产品质量尤为关键。

食品吸附等温线是食品含水率与其水分活度之间的关系曲线, 是评价食品稳定性的方法之一^[1], 通过研究吸附等温线, 能对食品生产进行干燥工艺的优化、贮藏条件的选择、保存时间的预测和适宜包装材料的确定等^[2-3]。近年来, 食品吸附等温线在食品干燥和贮藏研究中越来越受到重视。目前, 国内外对于食品中水分解吸和吸附等温线的研究主要针对坚果、荔枝、雪莲果、枇杷、油菜籽等^[4-8], 但由于物料组分、结构和贮藏环境不同, 不同食品间的吸附等温线存在一定的差异。

为确定冬瓜干制品在不同温度下的水分吸附等温线, 本实验拟以热风干燥冬瓜片为原料,

研究冬瓜干制品在不同温度条件下的吸附等温线, 并采用 7 种吸附模型对实验所得数据, 进行回归拟合分析, 以确定冬瓜干制品吸附等温线的最优模型; 通过不同温度下的吸附等温线数据, 确定冬瓜干制品平衡含水率与净等量吸附热之间的关系, 以期对冬瓜干制品贮存过程中的水分变化预测、贮藏条件选择和品质控制提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

主要材料与试剂: 新鲜袖珍冬瓜 (以下简称冬瓜), 购自郑州某农贸市场; LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, NaBr, CuCl₂, NaCl, (NH₄)₂SO₄, KCl, KNO₃, K₂SO₄, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产。

主要仪器: DHG-9143BS-III 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海新苗医疗器械制造有限公司产; LRH-250A 型培养箱, 广东医疗器械厂产; FA2004A 型分析天平, 上海精天电子仪器厂产; SMART Trac II 型水分含量测定仪, 美国 CEM 仪器公司产; DGF-80 型高速万能粉碎机, 上海树立仪器仪表有限公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 冬瓜干制品的制备 将市售冬瓜洗净去皮、去籽后, 切成厚约 2 mm, 长约 3 cm, 宽约

2 cm 的均匀小条,平铺于塑料托盘中,利用电热鼓风干燥箱,在 60 °C 条件下进行干燥,直至质量恒定,得到绝干样品. 根据前期研究结果^[9],在此干燥条件下得到最佳冬瓜干制品. 将其粉碎后置入密封袋中,于干燥容器内保存.

1.2.2 吸附等温线的测定 采用静态法测定冬瓜干制品分别在 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C 和 60 °C 条件下的平衡含水率. 参照 GB/T 5009.3—2010, 采用直接干制法测得冬瓜干制品的初始含水率为 11.03%. 分别称取 1 g 干制冬瓜粉末于称量瓶中,置于盛有不同饱和盐溶液的干燥器中,密封后放置于不同温度的恒温培养箱中进行平衡. 不同饱和盐溶液在不同温度下的平衡相对湿度(见表 1^[10]),即为该条件下的水分活度. 每 2 d 测定一次干燥器中的样品质量,直至前后两次测定结果小于 0.001 g,即可认为吸附达到平衡. 测定平衡后干制冬瓜粉的含水率,即为该条件下的平衡含水率,每个实验重复 3 次,计算其平均值.

1.2.3 吸附等温线模型 对吸附等温线进行模型优化,有助于食品贮藏稳定性分析. 参考国内外相关文献,选取 7 种适用于描述脱水食品水分吸附特性的数学模型对冬瓜干制品吸附等温线数据进行拟合,得吸附模型,见表 2.

表 1 不同温度下不同饱和盐溶液的水分活度

Table 1 Water activity of different saturated salt solutions at different temperatures

饱和盐溶液	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
LiCl	0.113	0.113	0.113	0.112	0.111	0.109
CH ₃ COOK	0.234	0.231	0.216	0.216	0.216	0.216
MgCl ₂	0.335	0.331	0.324	0.316	0.305	0.293
K ₂ CO ₃	0.431	0.432	0.432	0.432	0.432	0.432
NaBr	0.628	0.591	0.560	0.532	0.509	0.507
CuCl ₂	0.680	0.680	0.670	0.670	0.670	0.670
NaCl	0.757	0.755	0.751	0.747	0.744	0.745
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.821	0.813	0.806	0.799	0.762	0.792
KCl	0.868	0.851	0.836	0.823	0.812	0.803
KNO ₃	0.960	0.946	0.923	0.891	0.873	0.848
K ₂ SO ₄	0.982	0.976	0.970	0.964	0.958	0.958

表 2 吸附模型

Table 2 Adsorption models

模型名称	模型表达式
BET ^[11]	$X_{eq} = \frac{ABa_w}{(1-a_w)[1+(B-1)a_w]}$
GAB ^[12]	$X_{eq} = \frac{ABCa_w}{(1-Ba_w)(1-Ba_w+BCa_w)}$
Halsey ^[13]	$X_{eq} = \left(\frac{-A}{\ln a_w}\right)^{1/B}$
Henderson ^[14]	$X_{eq} = \left[\frac{-\ln(1-a_w)}{A}\right]^{1/B}$
Oswin ^[15]	$X_{eq} = A\left(\frac{a_w}{1-a_w}\right)^B$
Smith ^[16]	$X_{eq} = A - B\ln(1-a_w)$
Peleg ^[17]	$X_{eq} = Aa_w^C + Ba_w^D$

注: X_{eq} 为测定平衡含水率; a_w 为水分活度; A, B, C, D 均为各模型中的常数.

模型的拟合优度采用决定系数(R^2)、均方根误差($RMSE$)和残差平方和(RSS)进行评价. R^2 越高、越接近 1, $RMSE$ 和 RSS 越低,说明模型拟合的效果越好^[4].

1.2.4 净等量吸附热的确定 净等量吸附热是指水分子在物料表面吸附过程中所释放的能量,其大小反映吸附位点上水分子与固体基质作用力的强弱^[6]. 对于给定的水分含量,吸附的净等量吸附热(q_{st})可以通过克劳修斯-克拉贝龙方程计算得到^[18],即

$$q_{st} = -R \left\{ \frac{d \ln a_w}{d \frac{1}{T}} \right\}_x \quad \text{①}$$

式中, q_{st} 为净等量吸附热/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); a_w 为水分活度; T 为绝对温度/K; 通用气体常数 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; X 为干基平衡含水率/%.

由式①可知,对于特定含水率, $\ln(a_w)$ 与 $1/T$ 做图(为一条直线),通过斜率计算可以得到净等量吸附热.

1.2.5 数据处理 绘制冬瓜干制品吸附等温线图,利用软件 Origin 9.0 和 1stopt 1.0 进行统

计回归分析.

2 结果与讨论

2.1 温度对冬瓜干制品吸附等温线的影响

冬瓜干制品在不同温度下的吸附等温线见图 1. 为了更加清晰地显示不同温度下冬瓜干制品吸附等温线变化规律,对图 1a) 中水分活度在 0.3 ~ 0.7 时的吸附等温线进行局部放大,即图 1b). 由图 1a) 可知,不同温度下的吸附等温线形状相似,均属于 III 型等温线^[19]. 在吸附过程中,平衡含水率随着水分活度的增加而增加,且在高水分活度 ($a_w > 0.8$) 时增加较快. 由图 1b) 可知,在相同的水分活度下,平衡含水率随着贮藏温度的升高而下降. 其原因可能是由于温度升高,水分子更加活跃,更容易摆脱结合位点,从而使得冬瓜干制品的吸附能力下降,平衡含水率也随之下降^[20-21].

2.2 冬瓜干制品吸附等温线拟合模型及其比较

采用表 2 中 7 种数学模型对不同温度条件下冬瓜干制品水分吸附实验数据进行拟合,结果见表 3.

由表 3 可知,在 10 °C 和 20 °C 时,GAB 模型拟合效果较好,Peleg 模型次之;在 30 ~ 60 °C 条件下,Peleg 模型拟合效果较好,GAB 模型次之,无法判断描述冬瓜干制品的吸附等温线的两种

模型哪个更优. 因此,分别将 GAB 和 Peleg 模型中的 A, B, C 和 A, B, C, D 等参数表示为温度的多项式函数 $aT^2 + bT + c$,并将所有温度条件下的吸附等温线数据分别代入 GAB 模型和 Peleg 模型,可得不同模型的吸附等温线方程,两模型参数对比见表 4.

由表 4 可知,Peleg 模型的 R^2 较高、 $RMSE$ 和 RSS 较低,因此 Peleg 模型是描述冬瓜干制品吸附等温线的最优模型,即吸附等温线方程为

$$X_{eq} = (7.296T^2 - 9.909 \times 10^{-3}T + 1.245) \cdot a_w^{(1.360 \times 10^{-3}T^2 - 0.1840T + 11.91)} + (4.277T^2 - 7.551 \times 10^{-3}T + 0.5381) \cdot a_w^{(3.495T^2 - 7.348 \times 10^{-3}T + 0.6829)}$$

为验证模型的准确性,将冬瓜干制品平衡含水率实验值与 Peleg 模型预测值进行比较,结果见图 2.

经相关性分析可得,冬瓜干制品平衡含水率的实验值与模型预测值间的回归方程为 $y = 0.9965x + 0.0013$,决定系数 $R^2 = 0.9954$. 这证明在温度为 10 ~ 60 °C, a_w 为 0.109 ~ 0.982 条件下,Peleg 模型能较为准确描述和预测冬瓜干制品的平衡含水率.

2.3 冬瓜干制品含水率对净等量吸附热的影响

根据 Peleg 方程可以得到冬瓜干制品 10 ~

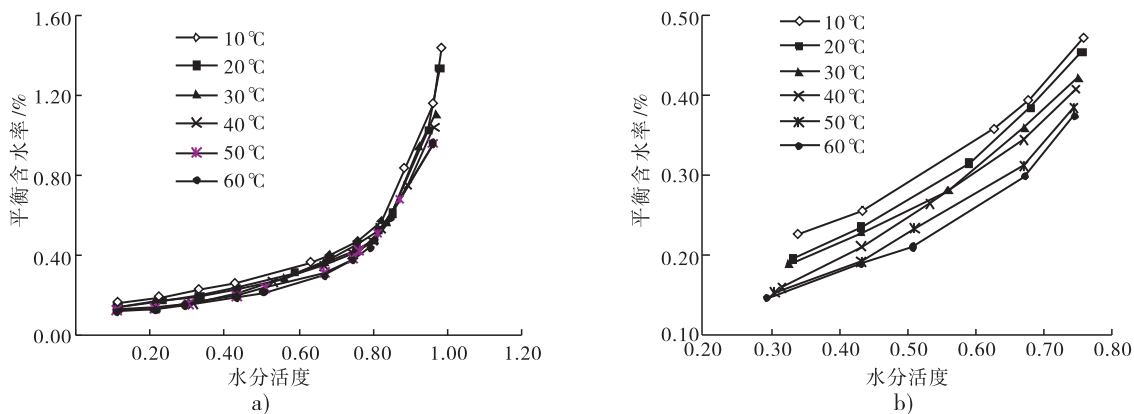


图 1 不同温度下冬瓜干制品吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of dried products of *Benincasa hispida* at different temperatures

表3 冬瓜干制品吸附等温线拟合结果

Table 3 Fitting results of adsorption isotherms of the dried products of *Benincasa hispida*

模型	参数	10 ℃	20 ℃	30 ℃	40 ℃	50 ℃	60 ℃
BET	A	0.0303	0.0388	0.0429	0.0473	0.0508	0.0497
	B	-0.7172	-4.2310	-10.9300	-11.6800	-12.4900	-13.0900
	R ²	0.8458	0.8558	0.7807	0.7978	0.8044	0.8266
	RMSE	0.2750	0.2378	0.2230	0.1958	0.1708	0.1591
	SSE	0.9658	0.6222	0.5819	0.4218	0.3208	0.2784
GAB	A	0.1491	0.1357	0.1422	0.1396	0.1382	0.1288
	B	0.9112	0.9194	0.9035	0.9008	0.8975	0.9061
	C	887.8000	538.8000	52.6700	24.9300	17.2400	19.2100
	R ²	0.9976	0.9984	0.9886	0.9945	0.9929	0.9952
	RMSE	0.0194	0.0145	0.0327	0.0202	0.0212	0.0169
	SSE	0.0041	0.0023	0.0117	0.0045	0.0049	0.0032
Halsey	A	0.0481	0.0489	0.0451	0.0443	0.0439	0.0426
	B	2.3610	2.1410	2.1820	2.0860	2.0090	1.9570
	R ²	0.9817	0.9904	0.9580	0.9704	0.9678	0.9766
	RMSE	0.0551	0.0364	0.0637	0.0479	0.0459	0.0382
	SSE	0.0335	0.0146	0.0446	0.0253	0.0232	0.0160
Henderson	A	2.7930	2.8810	3.1020	3.2400	3.3450	3.3840
	B	1.0540	0.9958	1.0720	1.0670	1.0590	1.0180
	R ²	0.9852	0.9837	0.9673	0.9798	0.9796	0.9810
	RMSE	0.0543	0.0529	0.0589	0.0422	0.0389	0.0377
	SSE	0.0325	0.0308	0.0381	0.0196	0.0166	0.0156
Oswin	A	0.3179	0.2849	0.2825	0.2649	0.2514	0.2379
	B	0.3865	0.4236	0.4112	0.4271	0.4406	0.4533
	R ²	0.9891	0.9953	0.9670	0.9812	0.9790	0.9860
	RMSE	0.0418	0.0248	0.0557	0.0375	0.0363	0.0288
	SSE	0.0192	0.0067	0.0341	0.0154	0.0146	0.0091
Smith	A	0.0604	0.0404	0.0556	0.0477	0.0422	0.0338
	B	0.3332	0.3288	0.3015	0.2916	0.2840	0.2794
	R ²	0.9891	0.9833	0.9727	0.9847	0.9840	0.9826
	RMSE	0.0415	0.4659	0.0505	0.0336	0.0316	0.0319
	SSE	0.0189	0.0239	0.0281	0.0124	0.0110	0.0112
Peleg	A	0.4367	1.1270	1.0150	0.9391	0.9189	0.9318
	B	1.1420	0.4718	0.3252	0.3193	0.2469	0.2465
	C	0.5527	11.4100	7.1500	6.8180	5.6180	6.0420
	D	9.1530	0.7002	0.4199	0.4882	0.3537	0.3856
	R ²	0.9954	0.9967	0.9934	0.9961	0.9980	0.9987
	RMSE	0.0267	0.0209	0.0249	0.0169	0.0111	0.0089
	SSE	0.0079	0.0048	0.0068	0.0032	0.0013	0.0009

60 ℃范围内的平衡含水率值,根据式①可以计算得到在任一给定含水率时的 q_{st} ,它与平衡含水率的关系见图3。

由图3可知, q_{st} 随着平衡含水率的增加逐渐降低,当平衡含水率达到50%左右时, q_{st} 趋

于平稳并接近于0。其原因有可能是,在冬瓜干制品平衡含水率较低时,物料胶体颗粒表面吸附的是单分子层水,从而使得吸附物与吸附位点之间相互作用产生较高的能量^[6],故 q_{st} 较高;随着平衡含水率的增加,水分吸附位点逐渐

表4 冬瓜干制品吸附等温线较优模型参数对比

Table 4 The comparison of adsorption isotherms model parameters of the dried products of *Benincasa hispida*

模型参数	GAB	Peleg
A	$6.092T^2 - 7.098 \times 10^{-4}T + 0.1545$	$7.296T^2 - 9.909 \times 10^{-3}T + 1.245$
B	$-1.855T^2 - 1.446 \times 10^{-4}T + 0.9146$	$4.277T^2 - 7.551 \times 10^{-3}T + 0.5381$
C	$0.05669T^2 - 6.873T + 222.9$	$1.360 \times 10^{-3}T^2 - 0.1840T + 11.91$
D		$3.495T^2 - 7.348 \times 10^{-3}T + 0.6829$
R^2	0.9948	0.9954
RMSE	0.02287	0.02158
SSE	0.03453	0.03074

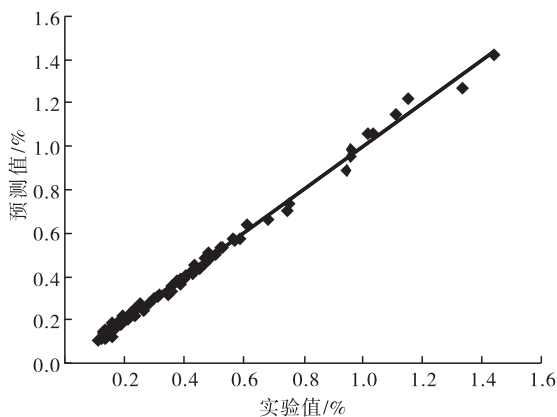


图2 冬瓜干制品平衡含水率实验值与 Peleg 模型预测值的比较

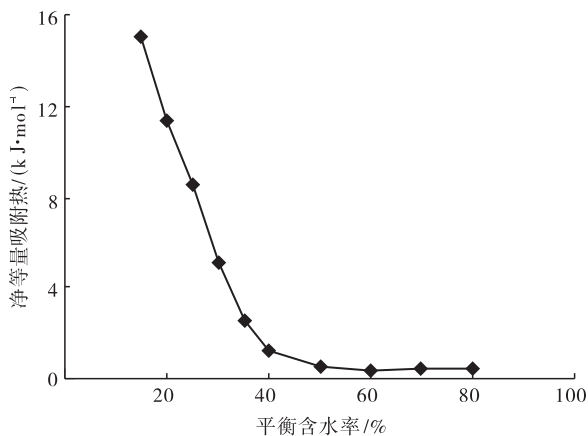
Fig. 2 Comparison between experimental and calculated equilibrium moisture content values by Peleg model for dried products of *Benincasa hispida*

图3 冬瓜干制品平衡含水率对净等量吸附热的影响

Fig. 3 Effect of moisture content on net isosteric heat of adsorption for dried products of *Benincasa hispida*

下降,从而导致 q_{st} 逐渐减小^[22].

3 结论

本文运用吸附原理,在水分活度为0.109 ~ 0.982 条件下,测定了不同温度下冬瓜干制品的吸附等温线. 吸附等温线属于Ⅲ型等温线,在相同的水分活度时,平衡含水率随着温度的升高而下降. 通过非线性拟合分析,确定 Peleg 模型为描述冬瓜干制品吸附等温线的最优模型,其决定系数 $R^2 = 0.9954$. 冬瓜干制品的净等量吸附热随着平衡含水率的增加而降低,在较高含水率(50%左右)时趋近于0.

通过吸附等温线拟合模型能够准确地描述干燥及贮藏过程中冬瓜干制品任意时刻水分活度与水分含量的关系;通过对净等量吸附热的研究,可为安全含水率的确定和贮藏条件的选择,进而提高冬瓜干制品的贮藏稳定性提供理论依据.

参考文献:

- [1] 张怡,张富新,贾润芳,等. 水分活度对全脂羊奶粉贮藏期间脂肪稳定性的影响[J]. 食品工业科技,2013,34(1):327.
- [2] SINIJA V R, MISHRA H N. Moisture sorption isotherms and heat of sorption of instant (soluble) green tea powder and green tea granules[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 86(4): 494.
- [3] YAZDANI M, SAZANDEHCHI P, AZIZI M, et al.

- Moisture sorption isotherms and isosteric heat for pistachio [J]. *European Food Research and Technology*, 2006, 223(5): 577.
- [4] 王云阳,张丽,王绍金,等. 澳洲坚果果仁粉水分分解吸-吸附等温线的测定与分析[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(22): 288.
- [5] JANJAI S, LAMLERT N, TOHSING K, et al. Measurement and modeling of moisture sorption isotherm of litchi (*Litchi Chinensis Sonn.*) [J]. *International Journal of Food Properties*, 2010, 13(2): 251.
- [6] 石启龙,赵亚,马占强. 雪莲果吸附等温线及热力学性质研究[J]. *农业机械学报*, 2014, 45(1): 214.
- [7] MOREIRA R, CHENLO F, TORRES M D, et al. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits [J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 88(4): 514.
- [8] 吴雪辉,李昌宝,杨公明. 油菜籽的吸附等温线及热力学性质[J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2010, 31(3): 259.
- [9] 李瑜,李娜,李晓利. 冬瓜热风干燥工艺优化[J]. *食品与发酵工业*, 2015(5): 138.
- [10] GREENSPAN L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1977, 81(1): 89.
- [11] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309.
- [12] BERG C, BRUIN S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1981, 56(1): 213.
- [13] HALSEY G. Physical adsorption on non-uniform surfaces [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1948, 16(10): 931.
- [14] HENDERSON S M. A basic concept of equilibrium moisture [J]. *Agricultural Engineering*, 1952, 33: 29.
- [15] ARGYROPOULOS D, ALEX R, KOHLER R, et al. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (*Melissa officinalis L.*) established by dynamic vapor sorption [J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2012, 47(2): 324.
- [16] BEJAR A K, MIHOUBI N B, KECHAOU N. Moisture sorption isotherms—Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(4): 1728.
- [17] PELEG M. Assessment of a semi empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms [J]. *Journal of Food Process Engineering*, 1993, 16(1): 21.
- [18] TSAMI E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits [J]. *Journal of Food Engineering*, 1991, 14(4): 327.
- [19] AL-MUHTASEB A H, MCMINN W A M, MAGEE T R A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review [J]. *Food and Bioprocess Processing*, 2002, 80(2): 118.
- [20] GARCÍA-PÉREZ J V, CÁRCEL J A, CLEMENTE G, et al. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats [J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2008, 41(1): 18.
- [21] 李辉,林河通,林毅雄,等. 干制荔枝果肉吸附等温线及热力学性质[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(22): 309.
- [22] TAITANO L Z, SINGH R P, LEE J H, et al. Thermodynamic analysis of moisture adsorption isotherms of raw and blanched almonds [J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2012, 35(6): 840.