



引用格式:张峻松,李皓,霍现宽,等.烟草等温吸湿线和净等量吸附热的研究[J].轻工学报,2016,32(1): -.

中图分类号:TS412 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.005

文章编号:2096-1553(2017)01-0028-07

烟草等温吸湿线和净等量吸附热的研究

Study on the moisture sorption isotherm and net isosteric heat of sorption of tobacco

张峻松¹,李皓¹,霍现宽²,崔凯²,侯鹏娟¹,李强³,马骥²,
李树恒¹,李俊¹

ZHANG Jun-song¹,LI Hao¹,HUO Xian-kuan²,CUI Kai²,HOU Peng-juan¹,
LI Qiang³,MA Ji²,LI Shu-heng¹,LI Jun¹

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;
2. 中国烟草总公司 郑州烟草研究院,河南 郑州 450001;
3. 红云红河烟草(集团)有限责任公司 红河卷烟厂,云南 弥勒 652300
1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China;
3. Honghe Cigarette Factory, Hongyun Honghe Tobacco Group Co., Ltd., Mile 652300, China

关键词:

烟草;等温吸湿线;水
活度;净等量吸附热

Key words:

tobacco; moisture sorp-
tion isotherm; water ac-
tivity; net isosteric heat
of sorption

摘要:以烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝、白肋烟、香料烟为对象,研究烟草在吸湿解湿过程中热量的变化规律.采用静态法测定烟草样品不同相对湿度环境下的平衡含水率和水活度,对烟草等温吸湿线、单层水水分含量、净等量吸附热进行相关研究.结果表明:1) GAB 模型为拟合烟草等温吸湿线最优模型;2) 烟草样品单层水水分含量的变化范围为 0.046~0.103 g/g;3) 净等量吸附热随着样品含水率的增加而呈降低趋势,在正常烟草含水率条件下,白肋烟、香料烟、烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝中水分蒸发时所需的能量依次降低.

收稿日期:2016-06-23

基金项目:国家烟草专卖局资助项目(110201201010)

作者简介:张峻松(1971—),男,河南省项城市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学.

Abstract: The change regularity of heat in adsorption and desorption process of tobacco was investigated, flue-cured tobacco, tobacco sheet, expanded stem, burley tobacco, oriental tobacco as the research objects. With equilibrium water content and water activity with different relative humidity were determined by static sulfuric acid method. The moisture sorption isotherms of tobacco, the water content of the single molecule layer and net isosteric heat of sorption were studied. Results indicated that: 1) GAB isotherm model was the tobacco optimal moisture sorption isotherms; 2) The variation range of single molecular layer water in tobacco samples was 0.046 ~ 0.103 g/g; 3) The net isosteric heat of sorption decreased with the increase of water content. Under the normal water content conditions, burley tobacco, oriental tobacco, flue-cured tobacco, tobacco sheet, expanded stem required for moisture evaporation energy were in descending order.

0 引言

烟草在加工过程中的质量稳定性与水分关系密切,烟草品质的高低不仅与含水率有关,而且与烟草中水分的状态紧密相关^[1]. 相比平衡含水率,水活度可以更好地描述烟草中不同性质水分的束缚程度^[2]. 等温吸湿线和净等量吸附热可以应用在有关烟草吸湿或解湿行为的研究中,为科学评价烟草物理特性和保润性能提供研究思路. 等温吸湿线是反映某一温度下水活度与烟草中水分含量的关系曲线,对探究烟草原料保润性能和烟草制品含水量有重要作用^[3-4]. 烟草中的水分在吸湿或解湿的过程中伴随着热量变化^[5],净等量吸附热是描述烟草中水分被固相物质吸附所处状态的一个重要热力学物理量,烟草原料在失水至低含水率过程中,所需热量是不断变化的^[6]. 确定等温吸湿线最优模型后,结合 Clausius-Clapeyron 方程可以较为简便地计算净等量吸附热^[7-8].

国内关于烟草等温吸湿线和净等量吸附热的相关研究报道较少,本文在实验分析的基础上,研究烟草样品的等温吸湿线,探究烟草样品净等量吸附热和单层水水分含量,以期对烟草中水分迁移行为研究、卷烟加工过程中的水分控制提供一定理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝、白肋烟和

香料烟等实验样品均由红云红河(集团)有限责任公司技术中心提供.

仪器:DHG-9145A 型电热鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司产;FD-1A-50 冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司产;EL204 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产;QS-2A 实验室烟叶切丝机,郑州嘉德机电科技有限公司产;AQUA-LAB 4TE 水活度测试仪, Aqualabvsa 水分吸附测定仪,美国 Decagon 公司产.

1.2 方法

1.2.1 样品制备方法 实验样品用切丝机切为 (1.00 ± 0.10) mm 烟丝,将烟丝样品置于相对湿度为 $(60 \pm 3)\%$,温度为 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的环境中^[9],平衡 48 h 以上.

1.2.2 平衡含水率、水活度的测试方法 采用静态法测试样品平衡含水率和水活度,准确称取 3 g (精确至 0.0001 g) 烟丝样品于称量瓶中,并分别置于相对湿度约为 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% 和 80%, 温度 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的硫酸溶液干燥器中,平衡水分 7 d 以上,每个湿度条件下测试 3 次,结果取平均值. 烘箱法^[10]测定样品干基含水率;同时利用 AQUA-LAB 4TE 型水活度测试仪测定样品水活度.

1.3 等温吸湿模型

选用食品行业中 4 种常用的经验干燥动力学模型,通过对实验数据进行拟合研究,探究适用于烟草水分变化的最优等温吸湿模型.

1) GAB 模型. GAB 模型适用于水活度 a_w 在 0.10~0.90 范围的食物物料^[11]. GAB 含有温度参数, 是美国农业工程学会推荐的等温吸湿线的标准方程, 表达式如下:

$$M_e = \frac{m_0 C K a_w}{(1 - K a_w) [1 + (C - 1) K a_w]}$$

$$m_0(T) = m_0 \exp \frac{\Delta H}{RT}$$

$$C(T) = C_0 \exp \frac{\Delta H_c}{RT}$$

$$K(T) = K_0 \exp \frac{\Delta H_k}{RT}$$

式中, M_e 为平衡含水率 /%; m_0 为单层水水分含量 / ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); C, K 为模型能量常数; R 为摩尔气体常数 / [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; T 为温度 / K; $\Delta H, \Delta H_c, \Delta H_k$ 为热焓变化.

2) BET 模型. BET 模型的应用范围是水活度 $a_w < 0.5$ 的亲水性聚合物^[12], 适用于低水活度范围, 表达式如下:

$$M_e = \frac{m_0 C a_w}{(1 - a_w) [1 + (C - 1) a_w]}$$

3) Smith 模型. Smith 模型主要应用于淀粉和纤维素类的生物材料^[13], 表达式如下:

$$M_e = a + b \ln(1 - a_w)$$

式中, a, b 为模型常数.

4) Kuhn 模型.

$$M_e = k \left(\frac{1}{a_w} \right)^{-2} - b$$

式中, k, b 为模型常数.

拟合优度采用决定系数 (R^2)、平均相对误差 (MRE) 进行评价^[14], 决定系数越接近 1, 平均相对误差越小, 表明预测值越接近实验值, 拟合效果越好.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (M_e - M_p)^2}{\sum_{i=1}^n (M_e - \bar{M}_e)^2}$$

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|M_e - M_p|}{M_e}$$

式中, M_e 为干基平衡含水率实验值 /%, $\bar{M}_e$ 为干基平衡含水率实验值均值 /%, M_p 为干基平衡含水率预测值 /%, n 为实验观测值个数.

1.4 单层水水分含量

在食品水分研究中, 单层水水分含量可以反映具有最高稳定性时的水分含量. 烟草单层水水分含量与烟草物理和化学稳定性密切相关^[15-16], 其值是反映水结合强度的敏感指标, 可以作为烟草控湿研究的重要技术参数. 样品水分含量高于单层水水分含量时, 贮藏过程中更容易发生腐败, 一般样品的单层水水分含量随着温度的升高而下降. 利用 1.3 中等温吸湿模型拟合样品等温吸湿线, 优选后由等温吸湿模型计算出单层水水分含量.

1.5 净等量吸附热的计算方法

净等量吸附热可用来描述吸附位点上水分子与固相作用力的强弱, 通过净等量吸附热可计算出食品干燥脱水过程中克服分子间范德华力所需要的能量^[16]. 在等温吸湿线中水活度是温度和平 衡 含 水 率 的 函 数, 通 过 Clausius-Clapeyron 热动力学模型, 由样品的水活度、等温吸湿模型求解净等量吸附热^[17]. 根据等温吸湿模型, 样品在不同温度条件下的水活度, 由 $\ln a_w$ 与 $1/T_k$ 作图求斜率 K , 则在该含水率条件下样品的净等量吸附热为

$$\ln a_w = - \left(\frac{Q_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T_k} \right)$$

$$Q_a = -RK$$

式中, Q_a 为净等量吸附热 / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), T_k 为绝对温度 / K, R 为理想气体常数 / [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$].

1.6 数据处理

采用 Origin 9.0 软件绘制烟草样品等温吸湿线, 采用 SPSS 21.0 软件进行数据统计分析.

2 结果与讨论

2.1 等温吸湿线模型拟合结果

在温度为(22±2)℃、水活度为0.2~0.8的条件下,选取不同类型的烟草样品,绘制烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝、白肋烟、香料烟等温吸湿线,并考察GAB模型、BET模型、Smith模型、Kuhn模型等温吸湿线拟合效果,拟合图如图1所示,拟合结果见表1.

由图1和表1可知:在相对湿度20%~80%范围内,GAB模型MRE均值最小,R²均值最大,拟合精度高于其他模型,具有较宽的水活度适用范围,说明GAB模型可用于计算烟草样品单层水水分含量.

2.2 单层水水分含量描述性统计

对烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝、白肋烟和香料烟5种类型的烟草样品进行单层水水分含量描述性统计,结果见表2.

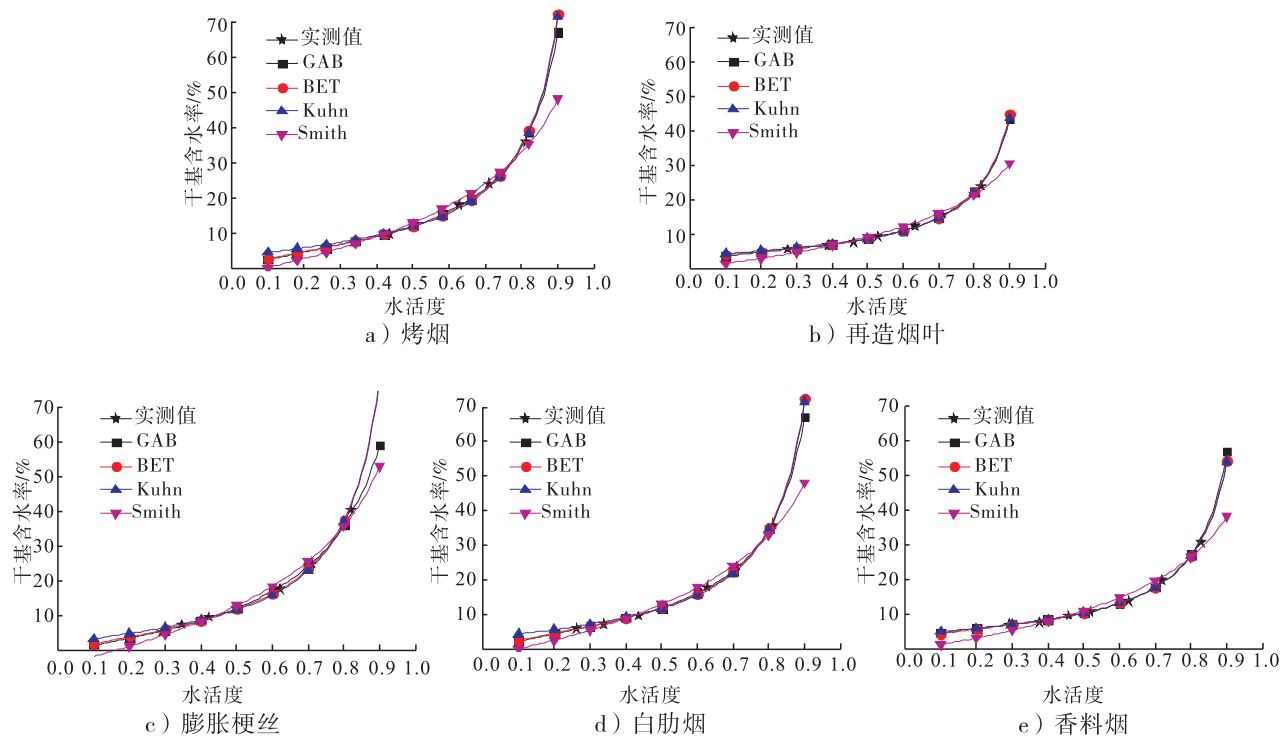


图1 等温吸湿线拟合图

Fig.1 Moisture sorption isotherm fitting chart

表1 等温吸湿线模型拟合结果

Table 1 Moisture sorption isotherm fitting results

样品	GAB		BET		Kuhn		Smith	
	R ²	MRE/%	R ²	MRE/%	R ²	MRE/%	R ²	MRE/%
烤烟	0.984 5	2.91	0.971 5	3.30	0.969 3	6.02	0.988 5	9.15
再造烟叶	0.977 0	2.31	0.979 1	2.37	0.979 7	2.64	0.976 7	9.03
膨胀梗丝	0.980 0	3.17	0.937 6	3.58	0.969 7	5.35	0.983 0	10.77
白肋烟	0.961 6	3.88	0.981 1	3.62	0.997 4	3.11	0.960 0	14.94
香料烟	0.974 4	2.53	0.959 1	2.49	0.959 7	2.32	0.968 6	10.58
均值	0.975 5	2.96	0.965 7	3.07	0.975 2	3.89	0.975 4	10.89

表 2 单层水水分含量统计分析表

Table 2 Monolayer water statistical analysis results g/g

类型	<i>N</i>	均值	标准差	标准误	均值的 95% 置信区间	极小值	极大值
烤烟	10	0.079	0.011	0.003	0.072 ~ 0.087	0.057	0.096
再造烟叶	4	0.049	0.003	0.002	0.044 ~ 0.055	0.046	0.053
膨胀梗丝	2	0.099	0.005	0.003	0.056 ~ 0.143	0.096	0.103
白肋烟	8	0.056	0.007	0.002	0.051 ~ 0.062	0.050	0.067
香料烟	2	0.057	0.001	0.001	0.047 ~ 0.067	0.056	0.058
总数	26	0.067	0.017	0.003	0.060 ~ 0.074	0.046	0.103

由表 2 可知:26 个烟草样品的单层水水分含量的变化范围为 0.046 ~ 0.103 g/g. 从均值来看, 单层水水分含量膨胀梗丝最高, 为 0.099 g/g, 再造烟叶最小, 为 0.049 g/g. 单层水水分含量的置信区间: 烤烟为 0.057 ~ 0.096 g/g; 白肋烟为 0.050 ~ 0.067 g/g; 香料烟为 0.056 ~ 0.058 g/g; 再造烟叶为 0.046 ~ 0.053 g/g; 膨胀梗丝为 0.096 ~ 0.103 g/g. 这表明, 不同类型烟草样品中亲水性物质含量差异较大, 这些亲水性物质增强了形成氢键的结合水能力, 因而造成不用类型烟草样品中单层水水分含量有较大差异^[19].

2.3 净等量吸附热

2.3.1 不同温度等温吸湿线模型的拟合 在 25 ℃, 30 ℃, 35 ℃, 40 ℃, 45 ℃ 条件下, 使用 Aqualabvsa 水分吸附测定仪测定实验样品等温吸湿线, 研究烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝、白肋烟、香料烟 GAB 模型拟合情况, 结果见表 3.

由表 3 可知: 不同温度条件下各烟叶样品拟合 *MRE* 均小于 5%, 说明 GAB 模型有较好的适用性. 烤烟、再造烟叶、白肋烟、香料烟样品的 *m*₀ 基本是随着温度的升高而降低的, 但膨胀梗丝样品的 *m*₀ 是随着温度的升高而增加的: 在 25 ℃ 时, 其 *m*₀ = 0.054 g/g; 在 45 ℃ 时, 其 *m*₀ = 0.062 g/g.

不同温度下等温吸湿拟合曲线, 见图 2. 从图 2 中可以得出, 温度对不同类型样品的解湿曲线影响程度有差异, 主要是由不同类型样品其内部孔隙结构造成的^[20-21]. 在水活度为 0.1 ~ 0.3 范围内, 烤烟、香料烟干基含水率受

温度变化影响较大, 差异较为明显. 在水活度为 0.1 ~ 0.9 范围内, 白肋烟、再造烟叶干基含水率受温度变化影响较大; 在水活度为 0.4 ~ 0.7 范围时, 温度对膨胀梗丝样品的干基含水率变

表 3 不同温度下 GAB 模型拟合结果

Table 3 GAB model fitting results
at different temperatures

样品名称	温度 /℃	GAB 模型参数值			拟合效果	
		<i>m</i> ₀ /(g · g) ⁻¹	<i>C</i>	<i>K</i>	<i>R</i> ²	<i>MRE</i> /%
烤烟	25	0.065	-64.36	1.06	0.948	3.47
	30	0.063	67.82	1.07	0.940	3.68
	35	0.063	21.46	1.07	0.950	3.40
	40	0.063	15.59	1.06	0.815	2.66
	45	0.064	12.20	1.06	0.990	2.57
再造烟叶	25	0.054	-42.17	0.89	0.963	1.13
	30	0.054	-88.54	0.89	0.791	1.23
	35	0.051	-50.86	0.92	0.950	0.80
	40	0.053	-79.74	0.93	0.960	0.97
	45	0.049	90.52	0.95	0.997	1.08
膨胀梗丝	25	0.054	12.30	1.06	0.988	3.63
	30	0.055	8.94	1.06	0.991	3.73
	35	0.057	6.73	1.06	0.984	3.10
	40	0.060	5.14	1.05	0.915	2.57
	45	0.062	4.48	1.04	0.884	1.96
白肋烟	25	0.070	-21.65	0.96	0.949	1.26
	30	0.069	-26.57	0.96	0.946	0.91
	35	0.068	-29.72	0.96	0.868	1.09
	40	0.068	-39.51	0.94	0.964	0.95
	45	0.065	-42.73	0.93	0.975	0.89
香料烟	25	0.068	-18.74	1.01	0.963	1.63
	30	0.066	-21.54	1.02	0.923	1.20
	35	0.064	-25.70	1.02	0.994	1.00
	40	0.064	-35.79	1.02	0.991	1.03
	45	0.063	-57.70	1.03	0.985	0.85

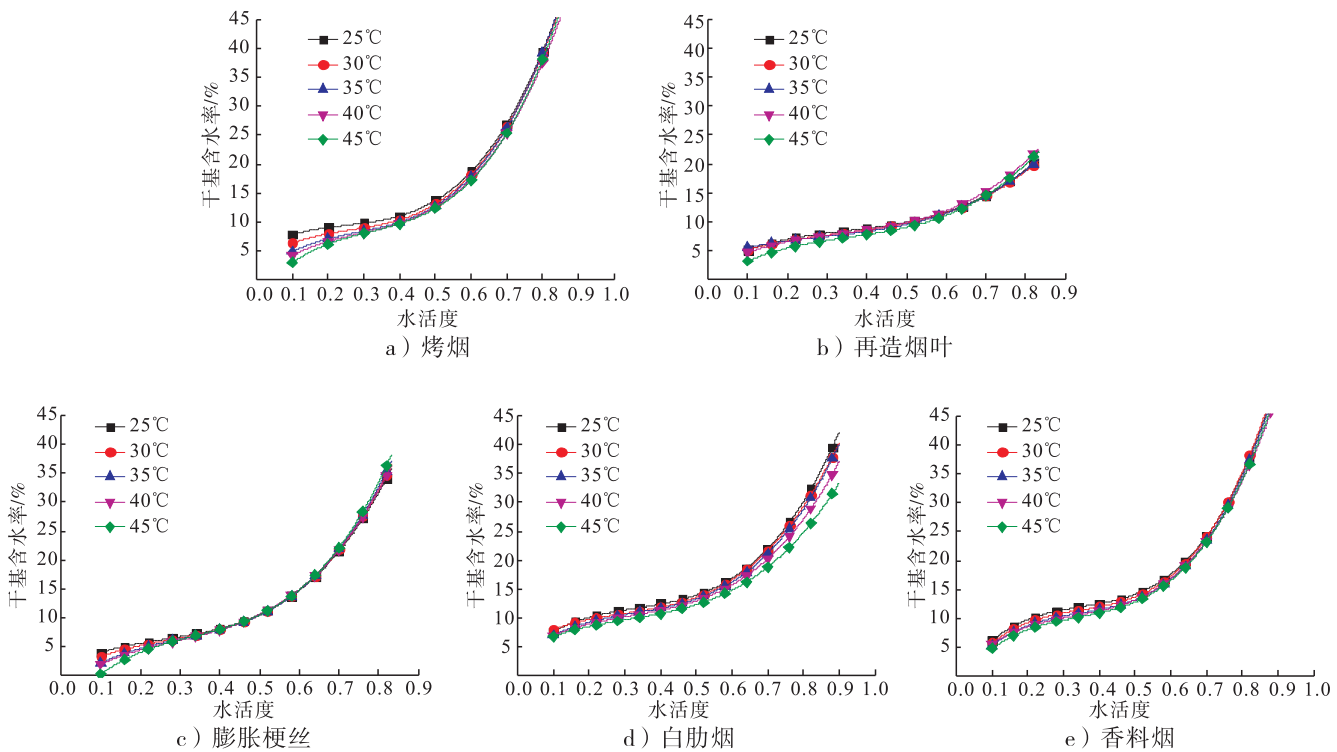


图2 不同温度下等温吸湿拟合曲线

Fig.2 Moisture sorption isotherm fitting results at different temperatures

化影响较小.

2.3.2 净等量吸附热的计算 利用 GAB 模型拟合样品等温吸湿线,计算不同类型烟草样品的净等量吸附热,绘制净等量吸附热与干基含水率曲线的关系图,见图 3.

从图 3 中可以看出:净等量吸附热与样品水分含量关系密切,净等量吸附热随着样品含

水率的增加呈降低趋势.当烤烟样品的含水率 >13% 时,随着样品含水率的增加,样品中的水分性质越来越接近纯水;当香料烟、白肋烟样品的含水率 > 15% 时,白肋烟的净等量吸附热要高于烤烟和香料烟.再造烟叶、膨胀梗丝的净等量吸附热曲线与其他 3 种烟叶样品有较大差异,再造烟叶样品的含水率在 13%,膨胀梗丝样品的含水率在 10% 时,样品中水分的性质与纯水性质基本一致.通常认为当烟草中的水接近纯水的性质时,烟草较易失水而引起干燥,导致其加工时引起较多造碎,因此在烟草实际加工时,应充分考虑净等量吸附热差异,科学评价烟草物理特性和保润性能,根据不同原料合理选择加工工艺条件,以提高烟草的加工水平和产品质量.

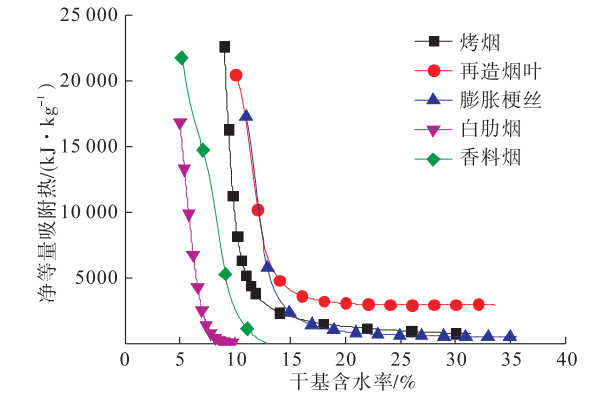


图3 净等量吸附热与干基含水率关系图
Fig.3 Relationship between net isosteric heat of adsorption and dry basis moisture content

3 结论

本文采用静态法测定烟草样品平衡含水

率、水活度,然后对烟草样品的等温吸湿线、单层水水分含量、净等量吸附热等做了研究,得出如下结论。

1)确认 GAB 模型为描述烟草解湿和吸湿过程的最佳模型,其在相对湿度 20% ~ 80% 范围内能较准确地表达和预测烟草样品的平衡含水率。

2)烟草样品单层水水分含量的变化范围为 0.046 ~ 0.103 g/g, 膨胀梗丝最高 (0.099 g/g), 再造烟叶最小 (0.049 g/g); 烤烟、再造烟叶、白肋烟、香料烟的 m_0 基本上是随着温度的升高而降低,而膨胀梗丝样品的 m_0 是随着温度的升高而增加。

3)净等量吸附热随着样品含水率的增加而逐渐降低。在正常的含水率条件下,白肋烟、香料烟、烤烟、再造烟叶、膨胀梗丝中水分蒸发时所需的能量依次降低,说明膨胀梗丝中水分更容易散失,物理保润性能较差,而白肋烟物理保润性能较好。

参考文献:

- [1] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京:中国农业出版社,2003.
- [2] 刘力桥,奚德昌. 烟草包装保存期预测的数学模型[J]. 包装工程,2004(2):45.
- [3] 张丽. 卷烟保润性能及其应用技术研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2012.
- [4] 杨斌. 卷烟原料物理保润性能评价及封阻性保润剂的应用研究[D]. 上海:复旦大学,2013.
- [5] 朱恩龙,杨昭,尹海蛟,等. 青豆种子等温线及等量吸附热的研究[J]. 南京农业大学学报,2012(3):131.
- [6] ALAKALI J S, SATIMEHIN A A. Moisture adsorption characteristics of bambara groundnut (*Vigna subterranea*) powders [J]. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 2007, 9(12):5.
- [7] BASUNIA M A, ABE T. Moisture desorption isotherms of medium-grain rough rice[J]. *Journal of Stored Products Research*, 2001, 37(3):205.
- [8] AL-MUHTASEB A H, MCMINN W A M, MAG-EE T R A. Moisture sorption isotherm of characteristics of food products: a review [J]. *Transitional Institution of Chemical Engineers*, 2002, 80 (Part C):118.
- [9] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品调节和测试的大气环境: GB/T 16447—2004 [S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [10] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品 试样的制备和水分测定 烘箱法: YC/T 31—1996 [S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [11] 李兴军,王双林,王金水. 谷物平衡水分研究概况[J]. 中国粮油学报,2009,11:137.
- [12] SANDOVAL A J, BARREIRO J A. Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cacao*) [J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 51(2):119.
- [13] 马骥,马宇平,陈芝飞,等. 配方烟草样品等温吸湿曲线预测模型的构建与验证[J]. 烟草科技,2015(7):64.
- [14] 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.
- [15] 刘邻渭. 水活性与温度和水活性与单层结合水含量的关系[J]. 食品科学,1996(5):9.
- [16] 倪静安,张墨英. 食品单分子层结合水及其测定[J]. 冷饮与速冻食品工业,1999(1):27.
- [17] 倪静安,张墨英. 食品单分子层结合水及其测定[J]. 冷饮与速冻食品工业,1999(1):27.
- [18] MCLAUGH LIN C P, MAGEE T R. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes [J]. *J Food Eng*, 1998, 35:267.
- [19] 韩聃. 卷烟吸湿规律及机制研究[D]. 无锡:江南大学,2014.
- [20] 葛仕福,施明恒. 被干燥多孔物料中孔隙大小及分布的探讨[J]. 应用科学学报,2005(1):94.
- [21] 许冰洋,朱文魁,潘广乐,等. 基于收缩特性分析的叶丝快速对流干燥动力学模型[J]. 烟草科技,2015(9):69.