

真空干燥冬瓜片解吸和吸附等温线及其拟合模型*

李瑜,李娜,王英丹

(河南农业大学 食品科学技术学院,河南 郑州,450002)

摘要 为深入了解真空干燥冬瓜片解吸和吸附过程水分变化特性,确定最佳拟合模型以及参数,采用8种常见数学模型对试验得到的冬瓜片在25℃下的解吸、吸附等温线进行非线性回归拟合,得到最优模型。结果表明:冬瓜的解吸和吸附等温线类型均属于Ⅲ型,且解吸与吸附等温线间存在滞后现象。Peleg模型是最佳解吸等温线拟合模型,Henderson模型是最佳吸附等温线拟合模型。

关键词 冬瓜;解吸等温线;吸附等温线;滞后现象;拟合模型

冬瓜(*Benincasa hispida*)又名白瓜、枕瓜,生产于夏秋季节,原产中国南方各地及印度,现在东亚和南亚广泛栽培。目前冬瓜以鲜食为主,具有清热解毒、祛湿解暑、减肥润肺等功效^[1]。由于新鲜冬瓜含水率高达90%以上,极易引起腐败变质,贮藏较为困难。真空干燥冬瓜片既保持了冬瓜原有的营养成分,又方便运输、贮藏,提高了冬瓜的加工利用率,实用性强,应用广泛。因此,研究真空干燥冬瓜片解吸和吸附过程水分变化对保持产品质量尤为关键。

水分活度是食品加工贮藏过程中的重要控制参数,是评价食品稳定性的方法之一^[2]。解吸和吸附等温线是食品含水率与其水分活度之间的关系曲线,研究物料的解吸和吸附等温线,对确定贮藏条件、预测食品货架期、设计和优化包装设备等^[3-4]方面均有指导意义。近年来,水分的解吸和吸附等温线对于食品的干燥和贮藏越来越受到重视^[5]。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有坚果^[6]、荔枝^[7]、雪莲果^[8]、枇杷^[9]、油菜籽^[10]等。

为确定真空干燥冬瓜片在室温下水分解吸和吸附等温线,本研究以真空干燥冬瓜片为原料,对试验所得平衡含水率数据与水分活度数据进行非线性回归拟合,以确定最优解吸和吸附模型。

1 材料与方法

1.1 实验材料

第一作者:博士,副教授(E-mail:liyuliyu76@163.com)。

*大别山区高山蔬菜安全生产与储运技术,农业部公益性行业(农业)重大科研专项(201503238)

收稿日期:2015-05-06,改回日期:2015-06-03

市售新鲜冬瓜。

1.2 实验仪器设备

DZ-2BC型真空干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;AquaLabSeries4TE型水分活度仪,美国Decagon仪器公司;SMAPT TRAC II型水分含量测定仪,美国CEM仪器公司;FA2004A分析天平,上海精天电子仪器有限公司;JA6102电子天平,上海精天电子仪器有限公司;DHG-9143BS-III电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司;DGF-80高速万能粉碎机,上海树立仪器仪表有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 解吸等温线的测定

将新鲜的冬瓜洗净,去籽、去皮后,切成长约4 cm、宽约2 cm、厚约3 mm的均匀片状,平铺在塑料盘中,置于真空干燥箱内,设定温度100℃,真空度为0.08 MPa,进行真空干燥。分别干燥270、360、390、400、410、420、425、430、435、440 min后取出,冷却立即采用水分测定仪测定其含水率并利用水分活度仪测定25℃条件下的水分活度。每个试验重复3次,计算平均值。

1.3.2 吸附等温线的测定

利用真空干燥箱,在100℃、0.08 MPa条件下,将冬瓜干燥至质量恒定,以得到绝干样品,将其粉碎后置入密封袋中,于干燥器内保存。平衡2 d后,称量3 g干制样品于密封袋中,向其加入预先计算好的定量蒸馏水,立即将袋密封,摇匀后,将密封袋置于4℃的冰箱内保存。每隔1 d取出摇匀,连续平衡120 h,以获得预设水分含量的样品。试验时取出密封袋,将其置于25℃室温中24 h,利用水分测定仪测定其准确的水分含量,并采用水分活度仪测定25℃

条件下的水分活度。每个试验重复 3 次,计算平均值。

1.4 模型拟合

根据国内外相关文献^[11-13],选取在农产品解吸等温线与吸附等温线理论研究中应用较好的8种数

学模型对冬瓜的解吸等温线以及吸附等温线进行拟合,见表 1。其中 X_{eq} 表示试验中测定的平衡水分质量分数, a_w 表示水分活度, A、B、C、D 表示各模型中的常数。

表 1 解吸和吸附模型
Table 1 Desorption and adsorption models

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

1.5 统计分析

根据所得的关于 (X_{eq}, a_w) 的数据组,采用 1stOpt15PRO 进行统计分析,对试验数据分别用表 1 中的 8 个模型进行拟合处理,求得各模型中的参数 A、B、C、D。用表 2 中的 3 个统计参数进行评判,从而确定冬瓜的等温线最适数学模型。

表 2 评价模型拟合效果的统计参数及其描述
Table 2 Error judgments of different models and their expressions

统计参数	计算公式	参数描述
决定系数	$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (X_{eq} - X_{pre})^2}{\sum_{i=1}^n (X_{eq} - \bar{X}_{eq})^2}$	表明模型与等温线拟合程度,其值越接近 1,拟合度越好
残差平方和	$R_{SS} = \sum_{i=1}^n (X_{eq} - X_{pre})^2$	表明模型与等温线数据拟合程度,其值越小拟合越好
均方根误差	$R_{MSB} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{eq} - X_{pre})^2}{n}}$	表明观测值与模型预测值的平均偏差程度,其值越小越接近

2 结果与分析

2.1 等温线和滞后现象

冬瓜在 25 ℃ 的解吸等温线与吸附等温线见图 1。从图 1 中可看出,解吸与吸附平衡水分含量随水分活度的增加均逐渐增加;根据曲线样式,认为

该等温线的类型属于Ⅲ型^[14]。解吸与吸附等温线间存在滞后现象,与其他食品存在相似现象^[15-16]。即在相同的水分活度下,解吸时的平衡含水率高于吸附时平衡含水率。在相同干基含水率下,吸附时水分活度要比解吸时的高。

分析其原因,一般认为产生滞后现在是由于吸附和解吸过程中热力学发生了不可逆过程^[17]:在吸附过程中水分没有完全到达极性位点;在干燥过程中,随着物料的收缩,束缚水逐渐接近极性位点从而保持平衡,导致吸附过程中水分被束缚的能力下降;水分迁移过程受到温度的影响,在同一水分活度和温度下,物料解吸过程平衡含水率高于吸附过程,因此水分吸附存在滞后现象。

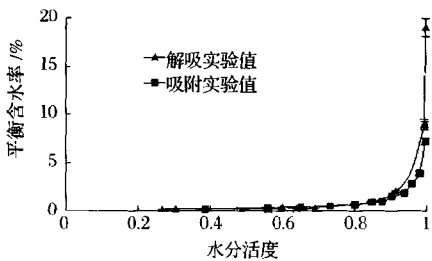


图 1 冬瓜解吸与吸附等温线及滞后效应
Fig. 1 Desorption and adsorption isotherms of Benincasa hispida showing the hysteresis effect

2.2 等温线预测模型与评价

对试验所得的关于平衡水分质量分数与水分活

度的数据系列,采用数据分析软件 1stOpt1.0 进行非线性回归拟合,拟合结果见表 3。

表 3 解吸与吸附模型参数及统计参数值

Table 3 Values of model parameters and statistical coefficients for adsorption and desorption isotherms

数据类型	模型	R ²	R _{ss}	R _{MSE}	A	B	C	D
解吸	BET	0.992	4.360	0.630	0.272	0.003		
	Oswin	0.992	4.107	0.611	0.003	1.645		
	Smith	0.826	65.689	2.444	-2.396	2.907		
	Halsey	0.992	4.061	0.608	0.032	0.607		
	Henderson	0.996	4.661	0.651	3.699	0.118		
	Peleg	0.999	0.401	0.191	10.144	13 214.790	18.179	1 355.579
	Modified Henderson	0.992	4.661	0.651	4.648	0.118	0.396	0.861
	GAB	0.999	0.772	0.265	0.047	1.003	-0.126	
回吸	BET	0.883	9.744	0.901	0.042	-0.630		
	Oswin	0.985	0.763	0.252	0.405	0.553		
	Smith	0.917	3.761	0.560	-1.425	1.418		
	Halsey	0.982	0.929	0.278	0.179	1.764		
	Henderson	0.997	0.121	0.100	1.991	0.493		
	Peleg	0.994	0.299	0.158	2.672	6.355	6.279	64.550
	Modified Henderson	0.997	0.121	0.100	9.417	0.493	-0.968	5.697
	GAB	0.997	0.149	0.111	0.145	0.985	5.349	

根据统计参数对比得知,对冬瓜片解吸等温线进行拟合,8 种模型的拟合效果从优到次依次为 Peleg、GAB、Henderson、Halsey、Oswin、BET、Modified Henderson、Smith。其中除 Smith 模型外,其他 7 个模型 R² 均在 0.97 以上,在所研究的水分活度范围内适合解吸等温线。综合考虑拟合模型的参数数目、表达形式等因素,选择 Peleg 模型为最佳的解吸等温线的拟合模型,其模型参数 A、B、C、D 分别取 10.144、13 214.790、18.179、1 355.579,带入模型表达式,得到模型方程为

X_{wq} = 10.144a_w^{18.179} + 13 214.790a_w^{1 355.579} (1)

对冬瓜的吸附等温线进行拟合,8 种模型的拟合效果从优到次依次为 Henderson、Modified Henderson、GAB、Peleg、Oswin、Halsey、Smith、BET。其中除 BET 模型、Smith 模型外,其他 6 个模型 R² 均在 0.97 以上,在所研究的水分活度范围内适合吸附等温线。综合考虑拟合模型的参数数目、表达形式等因素,选择 Henderson 模型为最佳的吸附等温线的拟合模型,其模型参数 A、B 分别取 1.991、0.493,带入模型表达式,得到模型方程为

X_{eq} = [-ln(1 - a_w) / 1.991]^{1/0.493} (2)

为验证模型的准确性,将解吸最优模型(Peleg 模型)与吸附最优模型(Henderson 模型)的拟合曲线与试验测定的解吸与吸附数据进行比较,见图 2。

从图 2 可以看出,由解吸与吸附试验数据组成的

数据点分布在模型拟合曲线上或在其附近,表明 Peleg 模型能较好的拟合解吸试验结果,Henderson 模型能较好的拟合吸附试验结果。

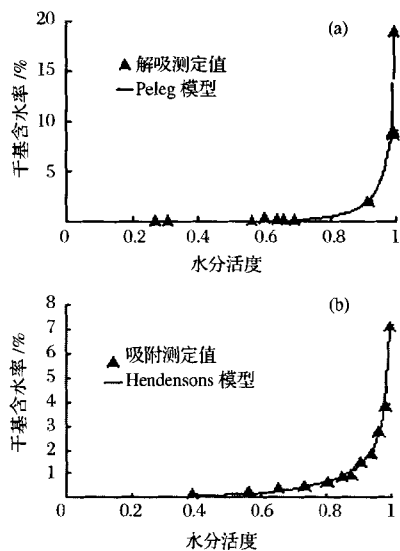


图 2 冬瓜解吸(a)与吸附(b)等温线及最佳拟合模型

Fig. 2 Moisture desorption and adsorption isotherms of Benincasa hispida and fitting models

3 结论

本试验确定了真空干燥冬瓜片在室温下水分解吸和吸附等温线,研究结果表明,冬瓜真空干燥解吸和吸附等温线类型属于Ⅲ型等温线,且解吸吸附等温线在所研究的相对湿度范围内存在滞后现象。通过

非线性回归拟合分析,确定 Peleg 模型和 Henderson 模型分别为解吸等温线和吸附等温线最佳的拟合模型,其决定系数 R^2 分别为 0.999 和 0.997,拟合精度较高,能够准确地描述真空干燥冬瓜干任意时刻水分活度与水分含量的关系,可为实现冬瓜真空干燥时利用水分含量对其水分活度进行实时监控包装和贮藏条件的选择提供理论指导。

参 考 文 献

- [1] Zaini N A M, Anwar F, Hamid A A, et al. Kundur [*Benincasa hispida* (Thunb.) Cogn.]: A potential source for valuable nutrients and functional foods[J]. Food Research International, 2011, 44(7): 2 368 - 2 376.
- [2] 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 - 329.
- [3] 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 - 500.
- [4] 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 - 584.
- [5] Bonilla E, Azuara E, Beristain C I, et al. Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices[J]. Food Hydrocolloids, 2010, 24(6): 633 - 640.
- [6] 王云阳,张丽,王绍金,等. 澳洲坚果果仁粉水分解吸-吸附等温线的测定与分析[J]. 农业工程学报, 2012, 28(22): 288 - 292.
- [7] Janjai S, Lamler 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 - 260.
- [8] 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 - 221.
- [9] 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 - 521.
- [10] 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 - 263.
- [11] Moreira R, Chenlo F, Torres M D, et al. Water adsorption and desorption isotherms of chestnut and wheat flours[J]. Industrial Crops and Products, 2010, 32(3): 252 - 257.
- [12] 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 - 315.
- [13] 王云阳,张丽,王绍金,等. 澳洲坚果果壳解吸等温线与吸附等温线拟合模型[J]. 农业机械学报, 2012, 43(5): 103 - 107.
- [14] 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 - 128.
- [15] 王辰,张欣,代志凯,等. 菊花吸湿与解吸等温线拟合模型的选择[J]. 长江大学学报自然科学版:农学卷, 2008, 5(1): 24 - 26.
- [16] 张哲,牛智有. 茶叶吸湿解吸平衡规律的分析[J]. 华中农业大学学报, 2013, 31(6): 787 - 791.
- [17] 朱恩龙,杨昭,尹海蛟,等. 青豆种子等温线及平衡含水率模型[J]. 天津大学学报, 2012, 45(5): 400 - 404.

Desorption and desorption isotherms of vacuum drying *Benincasa hispida* and its fitting models

LI Yu, LI Na, WANG Ying-dan

(College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT The object is to understand the variation characteristic of moisture in the course of desorption and adsorption of *Benincasa hispida* by vacuum drying and to determine the best fitting models and parameters. Non-linear regression analysis was used to evaluate the fitness of the eight common used models based on the experimental data of the description and adsorption isotherm obtained under 25℃, and to determine the best models. The results show that desorption and adsorption isotherms were type III, and there was a hysteresis between desorption and adsorption isotherms. Peleg model was the best one to fit isotherm and Henderson model was the best to fit for adsorption isotherm.

Key words *Benincasa hispida*; desorption isotherms; adsorption isotherms; hysteresis; fitting models