

澳洲坚果果壳解吸等温线与吸附等温线拟合模型*

王云阳¹ 张丽¹ 王绍金² Tang Juming³ 李元瑞¹

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨凌 712100;
3. 华盛顿州立大学生物系统工程系, 普尔曼 99164-6120)

【摘要】 采用非线性回归方法,分析评价了6种模型与试验得到的澳洲坚果果壳在25℃下的解吸等温线与吸附等温线的拟合程度,以确定最佳拟合模型及其参数。结果表明,根据国际理论和应用化学联合会(IUPAC)的分类,解吸等温线与吸附等温线都属于第I种类型。解吸吸附滞后现象属于H3型。GAB模型是最佳的解吸等温线和吸附等温线拟合方程。GAB模型拟合解吸等温线的参数A、B、C分别为9.693、0.605、8.378,拟合吸附等温线的参数分别为9.695、0.635、3.268。

关键词: 澳洲坚果 果壳 吸附等温线 解吸等温线 拟合模型
中图分类号: TS201; S375 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2012)05-0103-05

Fitting Models of Water Desorption and Adsorption Isotherms
of Macadamia Nut Shell

Wang Yunyang¹ Zhang Li¹ Wang Shaojin² Tang Juming³ Li Yuanrui¹

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China
2. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China
3. Department of Biological Systems Engineering, Washington State University, Pullman 99164-6120, U. S. A.)

Abstract

Desorption and adsorption isotherms of macadamia nut shell at 25℃ were determined. Non-linear regression analysis was used to evaluate the fitness of the six commonly used models based on the experimental data, and to determine the best models and their parameters. The results showed that the obtained desorption and adsorption isotherms were of type I, according to IUPAC's classification. The hysteresis loop was of type H3. GAB model was the best fitted for desorption and adsorption isotherms. The parameters A, B and C of GAB model for desorption isotherm were 9.693, 0.605 and 8.378 respectively, and those for adsorption isotherm were 9.695, 0.635 and 3.268. The results provided fundamental data for macadamia nut preservation and processing.

Key words Macadamia nut, Shell, Adsorption isotherms, Desorption isotherms, Fitting models

引言

水分含量是影响坚果贮存稳定性最重要的因素^[1]。Koaze等研究发现不合格坚果的水分含量显著地大于合格产品^[2]。食品的水分解吸吸附特性,对于食品的稳定性、可接受性、干燥过程模拟、干燥

设备设计、估计贮存过程中的水分变化和包装材料的选择等,都具有至关重要的影响^[3~4]。包裹澳洲坚果果仁的果壳是保护果仁的天然屏障,在加工贮存过程中环境水分首先会被果壳吸收,然后再转移至果仁,从而影响果仁的品质。因此,果壳的吸水特性成为研究的关键。在以往的研究中,只考虑了水

收稿日期: 2012-02-09 修回日期: 2012-02-24
* 国家自然科学基金资助项目(31171761)和杨凌现代农业国际研究院资助项目(200771004)
作者简介: 王云阳,副教授,主要从事食品与农产品射频加工与安全控制技术研究,E-mail: wyy10421@163.com
通讯简介: 李元瑞,教授,博士生导师,主要从事食品工程与食品安全控制技术研究,E-mail: lyr628@sohu.com

分含量和温度对坚果贮存稳定性的影响,而水分活度的影响却被忽视了。

食品的解吸等温线与吸附等温线可用于建立数学模型,预测贮存过程中水分的变化,计算热动力学参数。这些数据可用于指导选择合适的包装方式和贮存条件,从而最大限度地保持食品的物化特性和生物学稳定性^[3~7]。通过试验可以获得物料的解吸或吸附等温线。测定解吸等温线时物料中的水分向与之相接触的低相对湿度的空气中转移,而测定吸附等温线时物料从与之相接触的高相对湿度的空气中吸收水分。当在给定的水分活度下,解吸吸附试验得到的平衡水分含量不同时,滞后现象发生^[8]。澳洲坚果果壳主要成分为纤维素,其含量大于60%。有关高纤维素物料解吸吸附等温线的研究较少。澳洲坚果果壳解吸吸附特性对于干燥及贮藏条件的选择十分必要,但是还未见相关报道。

为确定澳洲坚果果壳在室温下的解吸等温线与吸附等温线,对滞后现象进行分析,本文对试验所得的平衡水分含量与水分活度的数据,采用非线性回归方法,以常见的6种模型进行拟合处理,以确定最优的解吸与吸附模型。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与设备

AL204 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)、VD53 型真空干燥箱(德国 Binder 公司)、AquaLab CX-2 型水分活度仪(美国 Decagon 仪器公司)、4-E 型粉碎机(美国 Quaker City 粉碎机公司)。

1.2 原料

澳洲坚果产于美国夏威夷,收获于2009年,经初步干燥去外皮后存放。为了防止水分在运输贮藏过程中发生变化,坚果被封装在铝箔袋内,再装入瓦楞纸箱中进行运输。原料送至华盛顿州立大学后立即被置于0~4℃的冷藏库内保存,试验时再从冷库取出。坚果壳成分含量及测定方法见表1。坚果含水率参照 AOAC 925.40 标准中的方法测定。坚果

壳和坚果仁的水分质量分数分别为 10.50% 和 3.78%。

表 1 坚果壳成分含量及测定方法
Tab.1 Macadamia nut shell compositions and methods used in measurement

成分	质量分数/%	测定方法
碳水化合物	22.45	CFR 101.9
脂肪	0.29	AOCS Am 5-04
粗纤维	64.45	AOAC 935.53
灰分	0.95	AOAC 950.49
水分	10.50	AOAC 925.40

1.3 吸附等温线

用钳子将坚果夹碎,使壳与果仁分离,将果壳粉碎并过40目筛,粉碎后样品置入真空干燥箱中,在100℃、压力0~1kPa下,干燥至质量恒定,获得绝干物料。称量5g干物料装入塑料小瓶中,向瓶中加入预先计算好的定量去离子水,立即盖上瓶盖拧紧,以保证瓶子密封,摇匀,将塑料瓶置入4℃的冰箱内保存。每隔12h取出瓶子摇匀,连续平衡144h,即可获得设定水分含量的果壳样品。试验时取出塑料瓶,将其置于25℃室温中12h,从瓶中取2g样品,装入水分活度仪的样品盒中,在室温25℃下测定水分活度。每个试验重复3次,计算平均值。

1.4 解吸等温线

将水分质量分数为10.50%的坚果壳粉碎并过40目筛,粉碎后样品装入铝制干燥杯中,置入真空干燥箱中,在70℃、常压下,分别干燥1、2、3、5、10、15、20、30、60和180min,取出,立即盖上杯盖,置入干燥皿中30min,称其质量,根据质量变化计算样品含水率,即可获得不同含水率的样品。取2g样品,装入水分活度仪的样品盒中,在室温25℃下测定水分活度。每个试验重复3次,计算平均值。

1.5 预测模型

农产品、坚果常见的解吸吸附模型见表2^[9~14],表中 X_{eq} 表示试验测定的平衡水分质量分数, a_w 表示水分活度, A 、 B 、 C 表示各模型中的常数。

表 2 解吸吸附模型
Tab.2 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	$X_{eq} = A - B \ln(1-a_w)$

1.6 统计分析

对试验所得的关于 (X_{eq}, a_w) 数据系列,采用数据分析软件 SPSS 中的非线性回归工具进行统计分析。对试验数据分别采用表 2 中的 6 个模型进行拟

合处理,求得各模型中的常数 A 、 B 、 C 。为比较这 6 个模型的拟合效果,采用表 3 中的 5 个统计参数进行评判。其中 X_{pre} 为模型预测的平衡水分质量分数, N 为试验测定数据点数, n_c 为模型中的常数个数^[15~16]。

表 3 评价模型拟合效果的统计参数及其描述
Tab.3 Error judgments of different models and their expressions

统计参数	计算式	参数描述
决定系数	$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (X_{eq} - X_{pre})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{eq} - \bar{X}_{eq})^2}$	表明模型与等温线数据拟合程度,其值越接近 1,拟合越好
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
估计标准差	$S_{EE} = \sqrt{\frac{1}{N - n_c} \sum_{i=1}^N (X_{eq} - X_{pre})^2}$	表明模型与等温线数据拟合程度,其值越小拟合越好
平均相对偏差	$M_{RD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{ X_{eq} - X_{pre} }{X_{eq}}$	表明观测值与模型预测值的平均偏差程度,其值越小两者越接近
均方根误差	$R_{MSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{eq} - X_{pre})^2}$	表明观测值与模型预测值的平均偏差程度,其值越小两者越接近

2 结果与分析

2.1 等温线

澳洲坚果果壳在 25℃ 时的解吸等温线与吸附等温线见图 1。解吸与吸附平衡水分质量分数随水分活度的增加逐渐增加。其他食品存在类似的解吸与吸附等温线^[17~18]。而解吸与吸附等温线呈向上凸的形状,根据国际理论和应用化学联合会(IUPAC)的分类,属于第 I 种类型。这表明坚果果壳粉含有大量微孔,外表面积相对较小,水分吸收主要决定于易被接近的微孔的体积,而非内部表面积的大小^[8]。解吸与吸附滞后现象在所研究的相对湿度范围内都存在。在相同的水分活度下解吸平衡水分质量分数大于吸附时的平衡水分质量分数。在同一平衡水分质量分数时,吸附水分活度大于解吸时的水分活度。根据 IUPAC 的分类,解吸吸附滞后现象属于 H3 型^[8]。对于解吸吸附滞后现象有很多种解释^[19]。一种理论认为,在高环境湿度条件下,极性位点对水的吸附没有达到饱和。干燥时,极性位点因收缩相互靠近而达到饱和,这种作用不可逆地导致了干燥物料水分吸附能力的下降^[20]。Iglesias 和 Chirife 认为由于食品是由多种成分组成的复杂体系,各成分不只单独地吸收水分,还存在交互作用,因此对解吸吸附滞后现象很难给出简单的解释^[21]。

2.2 等温线预测模型及其评价

对试验所得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 SPSS 中的非线性回

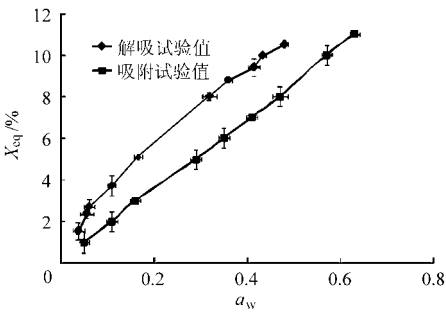


图 1 澳洲坚果果壳解吸与吸附等温线及滞后效应
Fig.1 Adsorption and desorption isotherms of macadamia nut shell showing the hysteresis effect

归工具进行统计分析,统计分析结果如表 4 所示。图 2和图 3 分别为拟合得到的 6 个预测模型与试验测定的解吸、吸附等温线的比较,可以看出,除 Halsey 模型外,其他 5 个模型预测等温线与试验数据很接近,能很好地拟合试验结果。对于澳洲坚果果壳解吸等温线拟合模型,按照统计参数对比从优到次的顺序为 GAB、Hendenson、BET、Oswin、Smith、Halsey。除 Halsey 模型外,其他 5 个模型 r^2 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。综合考虑适合解吸数据模型方程的参数数目、表达形式转化等因素,GAB 方程是最佳的解吸等温线的拟合方程,其模型常数 A 、 B 、 C 分别为 9.693、0.605、8.378,代入模型表达式,得到模型方程为

$$X_{eq} = \frac{49.131a_w}{(1 - 0.605a_w)(1 + 4.464a_w)}$$

(1)

对于澳洲坚果果壳吸附等温线拟合模型,按照统计参数对比从优到次的顺序排序为 GAB、

表 4 解吸与吸附模型参数及统计参数值

Tab.4 Values of model parameters and statistical coefficients for adsorption and desorption isotherms									
数据类型	模型	r^2	R_{SS}	S_{EE}	M_{RD}	R_{MSE}	A	B	C
解吸	BET	0.994	0.697	0.295	0.047	0.264	6.375	9.562	
	Oswin	0.992	0.879	0.331	0.064	0.296	11.430	0.530	
	Smith	0.976	2.601	0.570	0.110	0.510	1.816	14.440	
	Halsey	0.970	3.262	0.639	0.129	0.571	8.126	0.991	
	Hendenson	0.996	0.420	0.229	0.049	0.205	0.013	1.644	
	GAB	0.998	0.171	0.146	0.030	0.131	9.693	0.605	8.378
吸附	BET	0.987	1.248	0.422	0.091	0.372	4.704	6.742	
	Oswin	0.992	0.793	0.337	0.097	0.297	8.337	0.595	
	Smith	0.987	1.216	0.417	0.113	0.368	1.034	10.614	
	Halsey	0.965	3.428	0.700	0.214	0.617	6.566	1.077	
	Hendenson	0.999	0.134	0.138	0.038	0.122	0.042	1.312	
	GAB	1.000	0.038	0.074	0.038	0.065	9.695	0.635	3.268

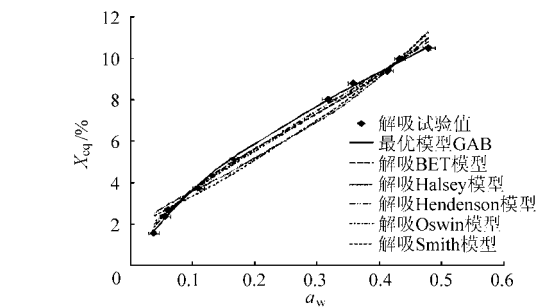


图 2 澳洲坚果果壳解吸等温线与预测模型
Fig.2 Moisture desorption isotherms of macadamia nut shell and predicted models

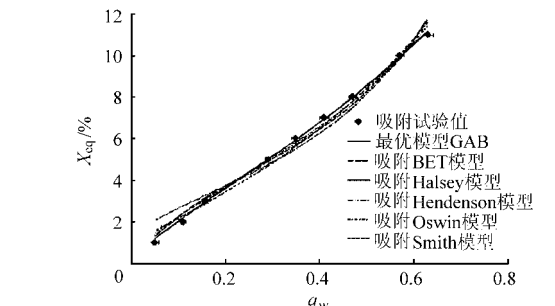


图 3 澳洲坚果果壳吸附等温线与预测模型
Fig.3 Moisture adsorption isotherms of macadamia nut shell and predicted models

Hendenson、Oswin、Smith、BET、Halsey。除 Halsey 模型外,其他 5 个模型 r^2 均在 0.98 以上,在所研究的水分活度范围内适合吸附等温线。综合考虑适合吸附数据模型方程的参数数目、表达形式转化等因素,GAB 方程是最佳的吸附等温线的拟合方程,其模型常数 A、B、C 分别为 9.695、0.635、3.268,代入模型表达式,得到模型方程为

$$X_{eq} = \frac{20.119a_w}{(1 - 0.635a_w)(1 + 1.44a_w)} \quad (2)$$

图 4 表示最优化 GAB 模型分别拟合澳洲坚果果壳解吸与吸附试验数据与模型预测值之间的关

系,可以看出,由试验值与模型预测值组成的数据点,分布在 $r=1$ 的数据线上或其附近,表明这两个模型拟合效果很好。Mohamed 研究了苦橙叶的解吸与吸附等温线,结果表明 GAB 模型是最佳的吸附等温线拟合模型,其中平均相对偏差为 0.088,估计标准差为 0.021^[22],与本文中的果壳最佳吸附等温线拟合模型相吻合。

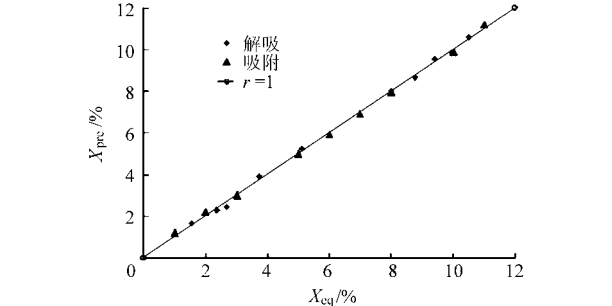


图 4 澳洲坚果果壳解吸与吸附平衡水分质量分数
试验数据与最优化模型预测值关系曲线
Fig.4 Plot of experimental and predicted equilibrium moisture content for macadamia nutshell

3 结束语

确定了澳洲坚果果壳在室温下的解吸等温线与吸附等温线,根据 IUPAC 的分类,解吸等温线与吸附等温线都属于第 I 种类型。解吸吸附滞后现象在所研究的相对湿度范围内都存在,解吸吸附滞后现象属于 H3 型。在相同的水分活度下解吸平衡水分质量分数大于吸附时的平衡水分质量分数。通过非线性回归分析,确定 GAB 模型是最佳的解吸等温线和吸附等温线拟合方程,它们的决定系数 r^2 均在 0.99 以上。GAB 模型拟合澳洲坚果果壳解吸等温线的参数 A、B、C 分别为 9.693、0.605、8.378,拟合吸附等温线的相应值分别为 9.695、0.635、3.268。

参 考 文 献

- 1 De la Cruz A, Cavaletto C, Yamamoto H V, et al. Factors affecting macadamia nut stability. II: roasted kernels[J]. Food Technology, 1966, 20(9): 1 217 ~ 1 218.
- 2 Koaze H, Ndaka D S, Karanja P N, et al. Changes in quality of dried macadamia nuts during a peak harvest season in Kenia [J]. Food Science and Technology Research, 2002, 8(1): 32 ~ 35.
- 3 Bahloul N, Boudhrioua N, Kechaou N. Moisture desorption-adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea* L.) [J]. Industrial Crops and Products, 2008, 28(2): 162 ~ 176.
- 4 Pixton S W, Wartburton S. The Moisture content equilibrium relative humidity relationship and oil composition of rapeseed [J]. Journal of Stored Products Research, 1977, 13(2): 77 ~ 81.
- 5 Beristain C I, Azuara E, Vernon-Carter E J. Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material[J]. Journal of Food Science, 2002, 67(1): 206 ~ 211.
- 6 Gabas A L, Menegalli F C, Telis-Romero J. Watersorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp[J]. Journal of Food Science, 2000, 65(4): 680 ~ 684.
- 7 宋洪波. 植物组织的复水动力学模型[J]. 农业机械学报, 2004, 35(5): 147 ~ 151.
Song Hongbo. Modeling of rehydration kinetics of plant tissue [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2004, 35(5): 147 ~ 151. (in Chinese)
- 8 Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special references to the determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603 ~ 619.
- 9 Toğrul H, Arslan N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels[J]. Journal of Stored Products Research, 2007, 43(3): 252 ~ 264.
- 10 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.
- 11 Zomorodian A, Kavooosi Z, Momenzadeh L. Determination of EMC isotherms and appropriate mathematical models for canola [J]. Food and Bioproducts Processing, 2011, 89(4): 407 ~ 413.
- 12 Pahlevanzadeh H, Yazdani M. Moisture adsorption isotherms and isosteric energy for almond[J]. Journal of Food Process Engineering, 2005, 28(4): 331 ~ 345.
- 13 Basunia M A, Abe T. Moisture desorption isotherms of medium-grain rough rice[J]. Journal of Stored Products Research, 2000, 37(3): 205 ~ 219.
- 14 Sun D W, Byrn C. Selection of EMC/ERH isotherms for rapeseed[J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1998, 69(4): 307 ~ 315.
- 15 胡坤, 张家年. 稻谷水分吸附与解吸等温线拟合模型的选择及其参数优化[J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 153 ~ 156.
Hu Kun, Zhang Jianian. Selection of fitting models of adsorption and desorption isotherms of rice and optimization of their parameters[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(1): 153 ~ 156. (in Chinese)
- 16 李兴军, 王双林, 王金水, 等. 小麦的平衡水分与吸着热研究[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2009, 30(3): 1 ~ 6.
Li Xingjun, Wang Shuanglin, Wang Jinshui, et al. Equilibrium moisture content and heat of sorption of wheat varieties[J]. Journal of Henan University of Technology: Natural Science Edition, 2009, 30(3): 1 ~ 6. (in Chinese)
- 17 Sanni L O, Atere A, Kuye A. Moisture sorption isotherms of fufu and tapioca at different temperatures[J]. Journal of Food Engineering, 1997, 34(2): 203 ~ 212.
- 18 McLaughlin C P, Magee T R A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes[J]. Journal of Food Engineering, 1998, 35(3): 267 ~ 280.
- 19 Kouhila M, Kechaou N, Otmani M, et al. Experimental study of sorption isotherms and drying kinetics of Moroccan Eucalyptus globulus[J]. Drying Technology, 2002, 20(10): 2 027 ~ 2 039.
- 20 Moshsein N. Physical properties of plant and animal materials[M]. New York: Gordon and Breach, 1986.
- 21 Iglesias H A, Chirife J. A model for describing the water sorption behaviour of foods[J]. Journal of Food Science, 1976, 41(5): 984 ~ 992.
- 22 Mohamed L A, Kouhila M, Jamali A, et al. Moisture sorption isotherms and heat of sorption of bitter orange leaves (*Citrus aurantium*) [J]. Journal of Food Engineering, 2005, 67(4): 491 ~ 498.