

# 油炸香蕉片的等温吸湿规律 及其热力学研究

雷 茜, 范柳萍\*

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

**摘要:**为研究油炸香蕉片的热力学特性,理解油炸香蕉片在吸附过程中的水分变化和能量变化,采用静态称重法,测定了油炸香蕉片在 10、25、40℃ 和六种不同水分活度下的吸湿特性,分别用 6 种吸附模型(GAB, Halsey, BET, Henderson, Peleg 和 Smith 模型)进行拟合分析。结果表明,Peleg 和 GAB 模型具有相对较高的拟合度,并根据 GAB 模型参数,获得了油炸香蕉片的单分子层水分含量。通过热力学方程得出了不同水分含量条件下的等量吸附热、微分熵,结果显示等量吸附热和微分熵都随水分的升高而减小,且两者呈线性关系。

**关键词:**油炸, 等温吸湿, 等量吸附热, 微分熵

## Sorption isotherms and thermodynamic properties of fried banana chips

LEI Xi, FAN Liu-ping\*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** In order to study the thermodynamic properties of the fried banana chips, understand the water and energy change in the adsorption process, sorption isotherms of fried banana chips were determined using the gravimetric static method at the temperatures of 10, 25, 40°C and 6 different water activities. 6 kinds of adsorption model were used to the fitting analysis. The results showed that the most suitable models were the Peleg and GAB model, and the monolayer moisture content was obtained from GAB model. Using the thermodynamic equation, the isosteric heat and differential entropy under conditions of different water content could be obtained, the results showed that the isosteric heat and differential entropy were determined to be decreasing as moisture content increasing.

**Key words:** frying; sorption isotherms; isosteric heat; differential entropy

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)23-0049-05

水分活度和水分吸附性质是食品加工过程中重要的物理参数。大多数的生化反应和微生物反应都受到其反应体系中水分活度的制约,因此水分活度可用来预测食品的稳定性和货架期。等温吸湿曲线直观形象的体现了水分活度、水分含量和温度三者之间的关系,可以用来预测食品的潜在变化,是指导食品科学研究与实际生产的有效方法,可用于确定贮藏方法、选择包装等<sup>[1]</sup>。目前有很多经验型和非经验型的模型用于描述食品的吸湿特性,应用最多的是 GAB, Halsey, BET, Henderson, Peleg, Oswin 和 Smith 模型等。由于食品物料组成和结构的复杂多样,每个模型都有其局限性,并不能适用于所有物料,因此获得最适拟合模型是及其重要的。根据等温吸湿曲线计算出的热力学函数,使得实验结果与理论相联系,这些热力学函数包括等量吸附热和微

分熵等。国内外的学者针对不同农产品和加工食品的水分吸附等温线的研究主要集中在两个方面,一是水分吸附等温线的测定以及拟合,另一方面是对吸附过程热力学函数的计算及热力学性质的分析,而在后一点上国内学者做的研究较为少见。为研究油炸香蕉片的等温吸湿规律和热力学性质,本论文进行了油炸香蕉片在不同温度和水分活度条件下的等温吸湿实验,得到相应的平衡含水率(Equilibrium moisture content, EMC)和油炸香蕉片的等温吸湿曲线,得出了油炸香蕉物料的吸湿特性与温度、环境水分活度的关系,并通过热力学计算,分别得到等量吸附热和微分熵与水分含量的变化曲线,分析油炸香蕉片中水分与干物质基质的结合状态和强弱程度,研究结果可以为油炸香蕉片加工过程中终点水分含量的确定,以及贮藏环境中温度和相对湿度的选择提供理论依据,从而科学地指导油炸食品的高品质贮藏。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

香蕉 天惠超市; 24℃ 棕榈油 中粮东海粮油

收稿日期: 2013-05-15 \* 通讯联系人

作者简介: 雷茜(1989-), 女, 在读硕士, 研究方向: 食品资源与综合利用。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31101361)。

表2 拟合吸附模型

Table 2 Sorption models fitting the experiment

模型	数学方程	适用范围	参考文献
BET	$M_e = \frac{m_0 C a_w}{(1-a_w)(1+(C-1)a_w)}$	$a_w < 0.5$	[5]
GAB	$M_e = \frac{m_0 C K a_w}{(1-K a_w)(1+(C-1)K a_w)}$	0.1 < $a_w$ < 0.9 的各种物料	[6]
Halsey	$M_e = a + b \ln(1-a_w)$	适用于高含油率和高蛋白物料	[7]
Henderson	$M_e = (-\ln(1-a_w)/A)^{1/B}$	0.1 < $a_w$ < 0.75 的食品及农产品	[8]
Peleg	$M_e = K_1 a_w^{n_1} + K_2 a_w^{n_2}$	S 及非 S 型物料	[9]
Smith	$M_e = a + b \ln(1-a_w)$	淀粉及纤维素类生物材料	[9]

工业(张家港)有限公司;麦芽糖、柠檬酸、TBHQ、氢氧化钾、六水合氯化镁、碳酸钾、溴化钠、氯化钠、硝酸钾 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

Mettler Toledo 电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;PH030 电热恒温干燥箱 上海实验仪器厂;SPX 型智能生化培养箱 南京实验仪器厂;九阳料理机 JYL-D050 九阳股份有限公司。

## 1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 取棕榈油 1L,加入 0.2g TBHQ,60g 香蕉切片(厚度 2mm),140℃ 油炸 9min,制得样品。

1.2.2 吸湿等温线测定 样品等温线测定采用静态称重法,此法是基于饱和盐溶液在固定的温度下可以维持一个恒定的相对湿度。本实验采用 6 种分析纯配制的饱和盐溶液:KOH、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaBr、NaCl、KNO<sub>3</sub>,溶液在 10、25、40℃ 能提供的水分活度范围为 0.06~0.95,详见表 1<sup>[2]</sup>。平衡相对湿度(equilibrium relative humidity, ERH)和水分活度之间的关系为  $a_w = \text{ERH}/100$ 。

表1 饱和溶液不同温度的平衡相对湿度(%)

Table 1 ERH of some saturated solutions at different temperatures(%)

饱和溶液	40℃	25℃	10℃
KOH	6	8	13
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	32	33	34
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	42	42.8	47
NaBr	53.2	57.6	62.2
NaCl	74.7	75.3	75.7
KNO <sub>3</sub>	88	92.5	95

将粉碎后的样品放在称量瓶内,放入盛有饱和盐溶液的干燥器中,使与溶液不接触,干燥器放在可控温环境中。每天称量试样,前后 2 次质量差在 0.001g 时,达到平衡,结束实验,采用国标法 GB5009.3-2010<sup>[3]</sup> 测定样品平衡含水率,实验平行 3 次<sup>[4]</sup>。

## 1.3 吸附模型

为进一步研究油炸香蕉的吸湿特性,实验采用目前普遍应用的六种模型(BET, GAB, Halsey, Henderson, Peleg 和 Smith 模型)进行模拟比较,BET 模型适用于  $a_w < 0.5$  的亲水聚合物,虽然适用范围较窄,但是因能提供单分子层,所以是最常用的吸附模

型之一。GAB 模型适用于  $a_w$  为 0.1~0.9 的各种物料,并且能较好的反应物料的吸湿情况。Halsey 模型是半经验模型,适合于各种高含油率及高蛋白物料。Henderson 模型适用于  $a_w$  为 0.1~0.75 的食品及农产品,是一个半经验模型。Peleg 模型有四个拟合参数,适用于 S 型及非 S 型物料。Smith 模型在拟合淀粉及纤维素类生物材料的吸湿过程中,有较好的拟合度,详见表 2。公式中  $M_e$  代表油炸香蕉物料的平衡含水率(% , db),  $a_w$  代表平衡水分活度,在 BET 模型和 GAB 模型中  $m_0$  代表物料的单分子层水分含量(% , db),其他参数代表常量。

利用 Origin8.5 软件,以六种吸附模型对油炸香蕉水分吸附数据进行非线性回归分析。为评价模型效果,选用残差均方和  $R^2$  指标来评价。

## 1.4 热力学函数

1.4.1 等量吸附热 等量吸附热( $Q^s, \text{Jmol}^{-1}$ ),定义为单位质量的试样失水时所需要的热量,反应了干物质与水分子的结合力。试材的等量净吸附热  $Q_n^s$  采用克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程对 GAB 等温吸附曲线数据进行计算求解<sup>[10]</sup>(式 1)。其中  $a_w$  为水分活度,  $R$  为摩尔气体常数,  $T$  为温度。

$$Q_n^s = -R \left[ \frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} \right]_x \quad \text{式(1)}$$

等量吸附热  $Q^s$  采用方程(2)求解。其中,  $q_c$  为纯水在该温度下的蒸发潜热

$$Q^s = Q_n^s + q_c \quad \text{式(2)}$$

1.4.2 微分熵 微分熵( $\Delta S, \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )与特定能级水平上的水分吸附位点成正比<sup>[11]</sup>,可采用式(3)进行求解<sup>[12]</sup>

$$\Delta S = \frac{Q^s + RT \ln a_w}{T} \quad \text{式(3)}$$

分别以等量吸附热、微分熵为纵坐标,以水分含量为横坐标,得到在低水分含量体系下,油炸香蕉等量吸附热以及微分熵的变化规律。

1.4.3 补偿理论 根据补偿理论<sup>[13]</sup>,  $Q^s$  与  $\Delta S$  呈线性关系(式 4),其中  $T_\beta$  为等速温度,  $\alpha$  为常数。等速温度具有重要的物理意义,因为它代表了在一个给定的序列中的所有反应温度,在该温度下具有相同的反应性。若方程具有高的相关性,根据补偿理论,则认为实验为有效吸附。

$$Q^s = T_\beta \Delta S + \alpha \quad \text{式(4)}$$

为证实补偿理论,有学者<sup>[14]</sup>采用统计分析实验,其中包含等速温度与调和平均温度两者的比较。调和平均温度(harmonic mean temperature,  $T_{hm}$ )的定义式见方程(5),  $n$  为等温线的数量。当  $T_{\beta} > T_{hm}$  时,实验过程认为是焓驱动,而当  $T_{\beta} < T_{hm}$  时,实验过程为焓控制过程<sup>[14]</sup>。

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T)} \quad \text{式(5)}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 油炸香蕉片的等温吸湿曲线

不同温度和水分活度条件下,测得的油炸香蕉片的平衡含水率,得到其等温吸湿曲线(见图1)。由图可以看出,平衡含水率随水分活度的增加而升高,且随温度的升高而下降。当水分活度  $a_w < 0.8$  时,平衡含水率随水分活度的增加,增长幅度不大;而当水分活度  $a_w > 0.8$  时,曲线斜率显著增大,说明在这个水分活度范围内,水分活度对物料平衡含水率的影响更加显著。这是由于在低水分活度时,水分仅能吸附在样品表面的位点,而当水分温度持续增加时,样品中可溶性成分溶解,使得水分含量增加,导致在  $a_w$  升高到 0.8 时,吸湿显著增加<sup>[1]</sup>。

温度对平均含水率的影响主要原因是因为当温度升高时,水分子因获得能量而不稳定,减少了样品表面的水分吸附位点,从而使吸湿减小,平均含水率降低<sup>[15]</sup>。

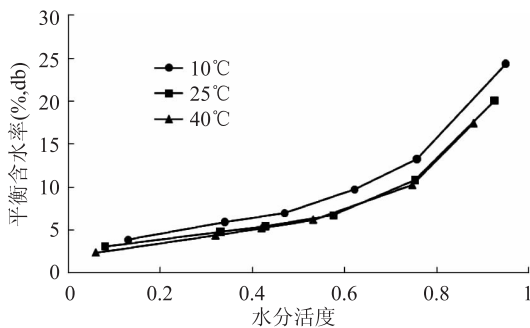


图1 油炸香蕉片等温吸湿线

Fig.1 Sorption isotherms of fried banana chips

### 2.2 吸附模型拟合

利用 Origin8.5 中曲线拟合工具,做非线性拟合<sup>[16]</sup>。各模型的参数以及拟合度依据 ( $R^2$  和残差均方)见表3。从表中可以看出:在 10、25、40°C 下, Peleg 与 GAB 模型在所有范围内有较高的拟合度,其  $R^2$  均在 0.998 以上。虽然 BET 的拟合度可以达到 1,但是其只适用于  $a_w < 0.5$  的数据。GAB 模型中的  $m_0$  参数代表了试样的单分子层水分含量,可以反映出具有最高稳定性时的水分含量,样品水分含量高于  $m_0$  时,贮藏过程中更容易发生腐败。GAB 结果显示,温度不同,单分子层水分含量不同,并随着温度的升高而下降。10°C 时,单分子层水分含量为 4.81%; 25°C 时为 3.46%; 40°C 时单分子层水分含量下降到 3.22%。因为采用 GAB 模型可以获得较多的指标,因此本实验之后的热力学函数采用 GAB 拟合值为依据。

表3 等温吸湿性模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of sorption models

模型	参数	10°C	25°C	40°C
GAB	$m_0, \%$	4.81	3.46	3.22
	c	17.91	61.39	40.31
	k	0.85	0.90	0.93
	残差均方	0.09	0.06	0.01
	$R^2$	0.998	0.998	0.999
Smith	a	2.77	1.75	1.33
	b	-7.22	-6.86	-7.20
	残差均方	0.07	0.54	0.61
	$R^2$	0.999	0.986	0.980
	Halsey	a	73.22	21.22
b		2.26	1.86	1.56
残差均方		1.11	0.18	0.0046
$R^2$		0.980	0.995	0.999
Peleg		$a_1$	19.74	6.57
	$a_2$	9.00	20.37	23.04
	$b_1$	4.69	0.30	0.40
	$b_2$	0.42	5.14	6.07
	残差均方	0.05	0.005	0.03
	$R^2$	0.999	0.9999	0.999
	Henderson	a	0.04	0.08
b		1.33	1.18	1.13
残差均方		0.81	1.63	1.31
$R^2$		0.985	0.958	0.956
BET		$m_0$	3.87	3.20
	c	48.25	96.04	38.88
	残差均方	0.13	0.02	0
	$R^2$	0.95	0.99	1

注:  $m_0$ : 单分子层水分含量(% db)。

不同温度下各个模型的拟合曲线见图2,三个图中的线条图例相同。从图中可以直观地看出 Peleg 与 GAB 模型的拟合程度在实验的六个点均比较好; Smith 模型在 10°C 时各点与曲线的拟合度都较好, 25、40°C 时的拟合度相对较差; Halsey 模型在 40°C 时,各点的拟合度都比较高, 25°C 时在  $a_w$  0.33~0.576 范围的拟合度较高, 10°C 的拟合度较差; Henderson 模型在 10°C 时,当  $a_w$  为 0.47~0.95 范围内有较好的拟合度, 25、40°C 时,拟合曲线与实验点的重合度不高;由于 BET 模型拟合数值比较少,因此在图形上均无标出。

### 2.3 热力学函数

利用 GAB 等温吸附拟合曲线,对式(1)~(3)分别进行求解,获得的等量吸附热、微分熵随水分含量的变化曲线如图3、图4所示。

由图3可以看出  $Q^s$  与水分含量的关系密切,在水分含量为 5% 时,  $Q^s$  快速下降,这是由于当水分含量大于单分子层水分含量时,从试样中除去水,需要较少的能量,因此  $Q^s$  下降。当水分含量大于 11% 时,  $Q^s$  趋向于 0,且几乎不变,这是由于油炸香蕉进一步吸附的水分几乎以自由水的形式存在,除去时需

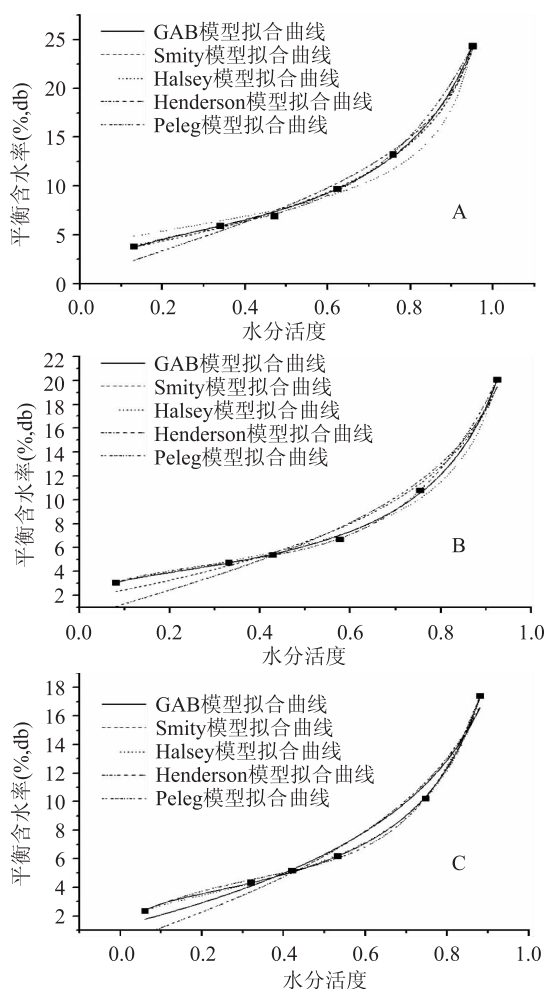


图2 不同温度吸附模型的拟合图

Fig.2 Fitted models at different temperatures

注:A:10℃;B:25℃;C:40℃。

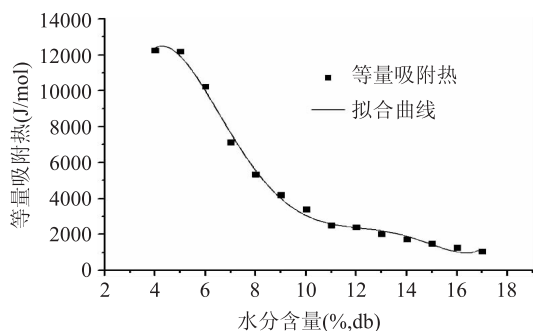


图3 等量吸附热随水分含量的变化

Fig.3 Differential enthalpy at different moisture contents

要的能量较小。 $Q^d$ 的值均在40kJ/mol以下,因此在油炸香蕉试样中,水分是以较弱的键与试样基质吸附,是物理吸附<sup>[1]</sup>。

$Q^d$ 与水分含量的关系可用以下多项式方程表示:

$$Q^d = -40540 + 34167x - 7853x^2 + 793x^3 - 37x^4 + 0.7x^5 \quad (R^2 = 0.994)$$

图4反映了 $\Delta S$ 与水分含量的关系,结果与 $Q^d$ 相一致。当水分含量少时,水首先吸附到最具有活性的位点,而当活性位点被占据,开始出现多分子层水分吸附,活性位点减少,水分子与试样基质作用力减

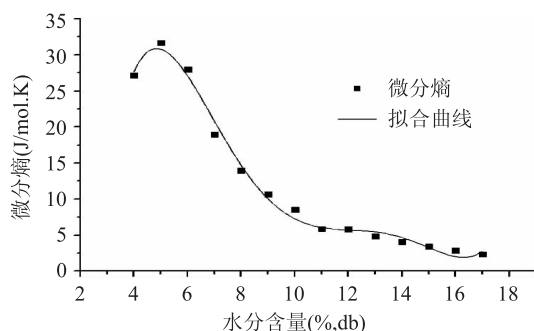


图4 微分熵随水分含量的变化

Fig.4 Differential entropy oat different moisture contents

弱, $\Delta S$ 随之减小。

$\Delta S$ 与水分含量的关系可用以下多项式拟合方程表示:

$$\Delta S = -211 + 144x - 31x^2 + 3x^3 - 0.142x^4 + 0.00251x^5 \quad (R^2 = 0.989)$$

对等量吸附热与微分熵进行线性回归分析,得到 $T_\beta = 390K, \alpha = 112$ ,其相关系数达到0.983,说明实验为有效吸附。经计算 $T_{lm} = 297K, T_\beta > T_{lm}$ ,因此实验为焓驱动过程。

### 3 结论

3.1 实验采用静态称重法,将油炸香蕉在6个不同水分活度、3个温度条件下吸湿平衡。同一温度下,平衡水分含量随水分活度升高而增加;同一水分活度下,平衡水分含量随温度升高而减小。

3.2 采用六种吸附模型对平衡水分含量与水分活度进行回归分析,发现Peleg与GAB模型可以较好的描述样品的水吸附行为,而BET则存在明显的局限性。

3.3 用热力学方程对等温吸湿曲线进行求解,最终获得 $Q^d$ 、 $\Delta S$ 分别与水分含量的关系。符合以下多项式方程:

$$Q^d = -40540 + 34167x - 7853x^2 + 793x^3 - 37x^4 + 0.7x^5 \quad (R^2 = 0.994)$$

$$\Delta S = -211 + 144x - 31x^2 + 3x^3 - 0.142x^4 + 0.00251x^5 \quad (R^2 = 0.989)$$

并获得等量吸附热与微分熵的关系为: $Q^d = 390\Delta S + 112 \quad (R^2 = 0.983)$

### 参考文献

- [1] Dalgic A C, Pekmez H, Belibagli K B. Effect of drying methods on the moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of mint leaves [J]. Journal of Food Science and Technology, 2012, 49(4): 439-449.
- [2] 杨琴, 范柳萍. 几种高油脂食品等温吸湿规律的研究 [J]. 食品工业科技, 2012, 33(16): 138-144.
- [3] 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.
- [4] GB/T 5009.3-2010, 食品安全国家标准食品中水分的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [5] Timmermann E O, Chirife J, Iglesias H A, et al. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? [J].

(下转第57页)

