

# 雪莲果吸附等温线及热力学性质研究\*

石启龙 赵亚 马占强

(山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255049)

**摘要:** 采用静态称量法研究了雪莲果(包括纯雪莲果粉(YP)和按总固形物含量比例为1:1添加麦芽糊精(MD)的雪莲果粉(YP-MD))在温度15、25、35℃时的吸附等温线;采用7种常用数学模型拟合试验数据,得到用于描述雪莲果吸附特性的最适模型;探讨了雪莲果的热力学性质(如净等量吸附热、微分熵、焓焓互补和扩张压力)及添加MD对雪莲果水分吸附特性和热力学性质的影响。结果表明,雪莲果水分吸附特性为Ⅲ型等温线,GAB模型为描述雪莲果水分吸附特性的最适模型。YP和YP-MD的平衡含水率随着水分活度 $a_w$ 的增加而增加。添加MD降低了雪莲果的单分子含水率 $M_0$ 。温度15~35℃时,YP和YP-MD的 $M_0$ 范围分别为15.04%~9.04%和8.80%~5.91%。雪莲果的净等量吸附热 $q_{st}$ 和微分熵 $S_d$ 随着含水率的增加而降低,YP和YP-MD的含水率由6.33%增加至75.29%时,其 $q_{st}$ 分别由67.44 kJ/mol和66.17 kJ/mol降低至62.23 kJ/mol和62.12 kJ/mol,YP的 $S_d$ 总高于YP-MD。雪莲果的扩张压力随着 $a_w$ 的增加而升高,随着温度的升高而降低;而在相同 $a_w$ 和温度下,YP的扩张压力总高于YP-MD。YP和YP-MD的水分吸附过程均为熵驱动。

**关键词:** 雪莲果 吸附等温线 热力学性质

**中图分类号:** TS201.7; S668.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)01-0214-08

## 引言

水分活度作为一种评价食品贮藏稳定性的方法得到了食品界的广泛认可。例如,它可预测食品在贮藏过程中的微生物生长、脂肪氧化、酶促及非酶褐变等反应以及食品质构、口感等变化<sup>[1]</sup>。水分在食品中的作用取决于食品的化学组成、物理结构和水在食品中存在的形式。食品中水蒸气分压与温度、含水率的关系对于食品加工、包装及贮藏过程中含水率的控制极为重要<sup>[2]</sup>。吸附等温线是指食品的含水率与其水分活度之间的关系曲线<sup>[3]</sup>,它可以预测食品的贮藏稳定性以及优化工艺设计及控制,例如预测干燥终点、优化食品配方工艺等<sup>[4]</sup>。近年来,以水蒸气吸附过程中的热力学性质作为评估食品贮藏稳定性及货架期预测的准则越来越受到重视<sup>[5-6]</sup>。目前,国内外关于生物材料水分吸附过程中的热力学性质研究较少,主要有酸奶、枇杷、温柏、油菜籽和青豆种子<sup>[2,7-10]</sup>。

雪莲果采后极易出现果寡糖水解、褐变和腐烂等现象,导致采后巨大的经济损失,限制了雪莲果产业的可持续发展<sup>[11]</sup>。果蔬粉因具有营养丰富、风味独特、易于保存、携带方便、冲调迅速等优点而成为

国内外研究的热点。果蔬中糖类主要是低分子量组分,其玻璃化转变温度较低,而且具有较强的吸湿性。因此,果蔬粉在加工及贮藏过程中极易发粘,解决此问题的途径之一是添加高分子量的干燥助剂(如麦芽糊精,MD)<sup>[12-13]</sup>。添加MD对果蔬粉加工及贮藏稳定性的影响需深入研究。本文研究雪莲果的水分吸附特性和热力学性质,探讨添加MD对其水分吸附特性及热力学性质影响。以期为果蔬粉尤其是雪莲果加工及贮藏稳定性提供理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

雪莲果购于淄博果品批发市场。LiCl, CH<sub>3</sub>COOK, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaNO<sub>2</sub>, NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 麝香草酚等均为分析纯;麦芽糊精(MD, DE 15)为食品级。

### 1.2 主要试验仪器

DZF-6050型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);SPX-250B-Z型生化培养箱(上海博迅实业有限公司);DHG-9623A型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);PL203型分析

收稿日期:2013-08-06 修回日期:2013-09-12

\*国家自然科学基金资助项目(31171708)和山东理工大学青年教师发展支持计划资助项目(110033)

作者简介:石启龙,副教授,主要从事果蔬、水产品加工与贮藏研究,E-mail: qilongshi@sdut.edu.cn

天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品准备

采用真空干燥法得到雪莲果粉末<sup>[14]</sup>,按雪莲果粉与 MD 的总固形物含量比例为 1:1 加入 MD 并混匀(YP-MD),以不添加 MD 的雪莲果粉作为对照组(YP)。将雪莲果粉置于底部含有 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的干燥器中放置 7~21 d,得到近似绝干的样品。

#### 1.3.2 吸附等温线确定及模型拟合

采用静态称量法测定雪莲果粉的吸附特性。分别称取 1 g 雪莲果粉(YP 和 YP-MD)于称量瓶中,然后将其置于盛有不同饱和盐溶液的干燥器中,密封后放于恒温箱中进行平衡,其温度分别控制在 (15±1)、(25±1) 和 (35±1) °C,放置 7~56 d。不同饱和盐液在不同温度下的平衡相对湿度见文献[15~16]。对水分活度  $a_w$  大于 0.75 样品,在干燥器中放置一个盛有适量麝香草酚的小烧杯,以防止微生物的生长繁殖。定期测定样品质量,直至前后 2 次质量差不超过 0.001 g,即可认为样品达到平衡。平衡后的样品测定其含水率。平行试验 3 次,结果取其平均值。适用于描述脱水食品(尤其是高糖含量果蔬)水分吸附特性的数学模型见表 1,表中  $M$  表示试验测定的平衡含水率, $M_0$  表示单分子层含水率, $a_w$  表示水分活度, $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $K$ 、 $k$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $r$ 、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $n_1$ 、 $n_2$  表示各模型中的常数。

表 1 描述农产品吸附等温线的数学模型

Tab.1 Mathematical models describing the sorption isotherms of agricultural products

模型名称	数学表达式	文献来源
BET	$M = \frac{M_0 C a_w}{1 - a_w + (C - 1)(1 - a_w) a_w}$	[17]
Caurie	$M = \exp(A + B a_w)$	[18]
Chen	$a_w = \exp(k - c \exp(-bM))$	[19]
GAB	$M = \frac{M_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$	[20]
Halsey	$M = \left( \frac{-a}{\ln a_w} \right)^{\frac{1}{r}}$	[21]
Henderson	$M = \left( \frac{-\ln(1 - a_w)}{A} \right)^{\frac{1}{B}}$	[22]
Peleg	$M = m_1 a_w^{n_1} + m_2 a_w^{n_2}$	[23]

采用表 1 所示的 7 种数学模型拟合雪莲果水分吸附数据,模型拟合精度采用平均相对偏差  $P$ 、标准误差和相关系数  $R^2$  等统计参数确定。 $R^2$  越高、 $P$  ( $P < 10\%$ ) 和标准误差越低,说明模型拟合得越好。此外,残差作为一个定性的标准被用来评估模型的适用性。若残差值趋于呈明显规律趋势时,模型拟

合效果较差;反之,残差值呈随机分布时,则模型拟合精度较高,可认为是适宜的模型<sup>[24]</sup>。

#### 1.3.3 净等量吸附热和微分熵

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,可作为物料所吸收水分存在状态的判别指标。净等量吸附热  $q_{st}$  是指一定温度下的吸附等温热减去纯水的蒸发潜热,反映吸附位点上水分子与固体基质作用力强弱,其值可以通过 Clausius - Clapeyron 方程计算得到<sup>[25]</sup>,即

$$q_{st} = -R \left( \frac{d \ln a_w}{d \frac{1}{T}} \right)_X \quad (1)$$

式中  $q_{st}$ ——净等量吸附热, kJ/mol

$R$ ——气体常数, 8.314 J/(mol·K)

$T$ ——绝对温度, K

$X$ ——平衡干基含水率, %

由式(1)可知,在特定含水率时,  $\ln a_w - \frac{1}{T}$  作图

为一条直线,由直线斜率可计算得到  $q_{st}$ 。

微分熵  $S_d$  与特定能级水平上固体基质表面的水分可吸附位点的数量呈正比,其数值反映吸附过程中水分吸附位点数量的变化,进而了解物料结构的变化<sup>[26]</sup>。热力学体系的  $q_{st}$  与  $S_d$  的关系可表示为<sup>[27]</sup>

$$(\ln a_w)_x = -\frac{q_{st}}{RT} + \frac{S_d}{R} \quad (2)$$

由式(2)可知,特定含水率时的  $S_d$  可由直线截距计算得到。

#### 1.3.4 熵-焓互补理论

熵-焓互补理论可用于评估水分吸附过程中发生的主要物理化学现象,该理论提出  $q_{st}$  与  $S_d$  存在线性关系,表示为<sup>[28]</sup>

$$q_{st} = T_\beta S_d + \Delta G_\beta \quad (3)$$

式中  $T_\beta$ ——等速温度,指吸附过程中所有反应以同一速率进行时的温度, K

$\Delta G_\beta$ —— $T_\beta$  时的吉布斯自由能, kJ/mol

绘制  $q_{st}$  与  $S_d$  的关系图,参数  $T_\beta$  和  $\Delta G_\beta$  可通过线性回归计算得到。Polatoğlu 等<sup>[27]</sup> 推荐一种关于熵焓互补理论的检验方法,主要是对  $T_\beta$  和调和平均温度  $T_{hm}$  进行比较,表示为

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}} \quad (4)$$

式中  $n$ ——等温线数目

熵-焓互补理论只有在  $T_\beta \neq T_{hm}$  时才适用。若  $T_\beta > T_{hm}$ , 吸附过程为焓驱动;若  $T_\beta < T_{hm}$ , 则吸附过程为熵驱动。

### 1.3.5 扩张压力

扩张压力  $\Phi$  是指为阻止被吸附基质表面扩张而需要的垂直作用于任一边缘面积上的作用力。扩张压力可通过分析含水率与  $a_w$  间的经验关系式并进行相应计算而得到<sup>[29]</sup>, 即

$$\Phi = \frac{K_B T}{A_m} a_w^{\frac{1}{r}} \left[ \frac{1}{\left(\frac{1}{r} - 1\right) (-\ln a_w)^{\frac{1}{r} - 1}} \right]_{0.05}^{a_w} \quad (5)$$

式中  $\Phi$ ——扩张压力,  $\text{J}/\text{m}^2$

$K_B$ ——玻尔兹曼常数,  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}/\text{K}$

$A_m$ ——1 个水分子的表面积,  $1.06 \times 10^{-19} \text{ m}^2$

$a_w, r$ ——Halsey 参数, 通过 Halsey 模型<sup>[21]</sup> 拟合水分吸附数据得到

### 1.4 数据分析

采用 Matlab 7.1 和 Origin 7.5 软件进行统计分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸附等温线

#### 2.1.1 温度

温度 15、25 和 35℃ 时, 雪莲果的吸附等温线如图 1 所示。可以看出, 雪莲果的水分吸附特性属于典型的 III 型等温线, 符合这类等温线的原料一般为高糖含量果蔬。其特征为: 同一温度下的平衡含水率在低  $a_w$  区间时上升缓慢, 而在中间和高  $a_w$  区间急剧上升。这与 Morage 等<sup>[30]</sup>、Fabra 等<sup>[31]</sup> 和 Červenka 等<sup>[32]</sup> 报道的草莓、葡萄柚和牛蒡的水分吸附特性基本一致。 $a_w < 0.75$  时, 平衡含水率随着温度升高而降低, 这是由于温度引起物料内部物理、化学变化致使水的活性位点减少; 而当  $a_w > 0.75$  时, 出现平衡含水率随着温度升高而增加的反常现象, 这是由于糖的溶解性随着  $a_w$  增加而增加所致<sup>[33]</sup>。这种反常温度影响的交叉点取决于食品组分和糖的溶解性。对于 YP 和 YP-MD 而言, 其反常温度交叉点对应  $a_w$  分别为 0.70 和 0.75, 其值略高于葡萄干、黑加仑和无花果, 而与梅子和杏子的反常温度交叉点对应  $a_w$  值接近<sup>[34]</sup>。

#### 2.1.2 麦芽糊精

为考察添加麦芽糊精对雪莲果吸附等温线的影响, 对 YP 和 YP-MD 的水分吸附特性进行分析。例如, 温度为 15℃ 时, YP 和 YP-MD 的吸附等温线如图 2 所示。为便于分析, 将雪莲果吸附等温线分成 3 个区域: 区 I ( $0 < a_w < 0.3$ ), 区 II ( $0.3 < a_w < 0.75$ ), 区 III ( $a_w > 0.75$ )。区 I 时, MD 对雪莲果平衡含水率影响不大; 而在区 II 和区 III 时, 随着  $a_w$  的增加, 添加 MD 能显著降低雪莲果的平衡含水率。

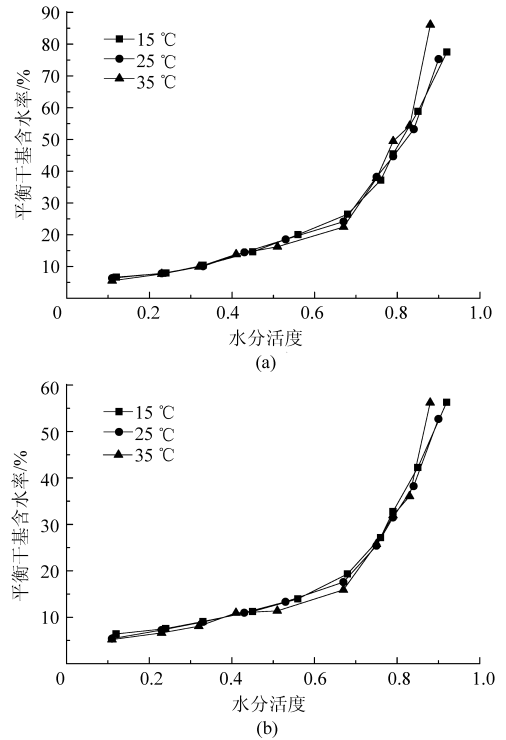


图 1 雪莲果的吸附等温线

Fig. 1 Moisture sorption isotherms of yacon

(a) YP (b) YP-MD

这是由于含碳水化合物基质的水分吸附行为主要是基质无定型区域的羟基与水分子中氢的结合<sup>[35]</sup>。麦芽糊精(MD, DE 15)含有较少的亲水基团, 添加到雪莲果粉中能改变粉末中亲水性/疏水性位点间的平衡, 从而降低被吸附水分的含量。温度为 25℃ 和 35℃ 时, MD 对雪莲果吸附等温线的影响与 15℃ 时平衡含水率随  $a_w$  变化规律基本一致。

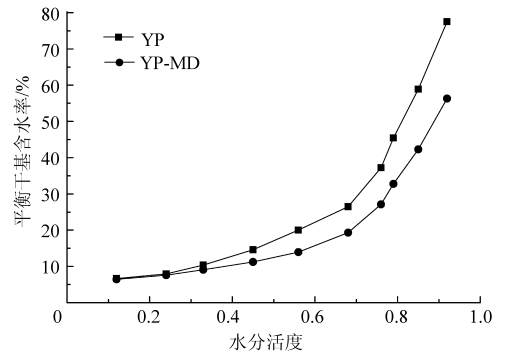


图 2 YP 和 YP-MD 在 15℃ 下的吸附等温线

Fig. 2 Moisture sorption isotherms of YP and YP-MD at 15°C

### 2.2 模型拟合

采用表 1 所示的 7 种数学模型拟合雪莲果水分吸附试验数据, 通过回归分析得到模型统计参数和残差分布(残差图略), 结果见表 2。可以看出, 在整个温度和  $a_w$  范围内, Peleg 和 GAB 模型具有较高的  $R^2$  和较低的  $P$ 、标准误差, 且 GAB 模型的残差分布

为随机分布。此外,通过 GAB 模型试验值与预测值的比较也可以验证 GAB 模型拟合精度较高(图 3)。

因此,描述雪莲果水分吸附特性的最适模型为 GAB 模型。

表 2 吸附模型拟合的评价参数值

Tab. 2 Estimated parameters of different models for the sorption isotherms

样品	模型	$R^2$			$P/\%$			标准误差			残差分布
		15℃	25℃	35℃	15℃	25℃	35℃	15℃	25℃	35℃	
YP	Peleg	0.997 3	0.995 9	0.991 5	5.350 1	7.119 7	7.296 7	0.015 3	0.018 0	0.029 6	规律分布
	GAB	0.991 8	0.994 3	0.991 8	9.530 0	7.052 0	6.852 0	0.024 6	0.019 5	0.027 0	随机分布
	Halsey	0.972 0	0.990 3	0.991 4	17.057 0	9.421 0	8.077 0	0.042 4	0.023 9	0.025 7	规律分布
	Caurie	0.988 4	0.981 1	0.958 3	15.120 0	17.647 0	30.901 0	0.027 3	0.033 4	0.056 8	规律分布
	Henderson	0.988 0	0.984 7	0.965 9	14.586 7	17.773 7	31.256 5	0.027 8	0.030 0	0.051 3	规律分布
	Chen	0.969 0	0.977 8	0.976 2	20.331 3	18.416 4	20.401 6	0.047 7	0.038 7	0.045 9	规律分布
	BET	0.905 6	0.973 7	0.988 3	16.706 0	10.495 0	10.575 0	0.078 1	0.040 0	0.028 4	随机分布
YP-MD	Peleg	0.998 4	0.998 6	0.992 7	2.763 6	2.655 8	6.431 9	0.008 1	0.007 1	0.017 3	规律分布
	GAB	0.988 9	0.995 4	0.993 6	9.130 0	4.275 0	5.241 0	0.020 0	0.012 0	0.015 0	随机分布
	Halsey	0.978 8	0.994 1	0.989 5	10.083 0	3.511 0	10.641 0	0.025 9	0.012 6	0.017 9	规律分布
	Caurie	0.977 5	0.969 0	0.941 2	18.009 0	19.545	28.974 0	0.026 7	0.029 1	0.042 4	规律分布
	Henderson	0.977 7	0.972 5	0.948 6	18.228 6	20.032 8	29.925 9	0.026 6	0.027 4	0.039 7	规律分布
	Chen	0.963 7	0.975 4	0.977 7	18.448 6	15.453 5	15.336 3	0.036 2	0.027 7	0.028 0	规律分布
	BET	0.903 4	0.975 2	0.990 7	14.574 0	8.180 0	7.267 0	0.055 7	0.026 0	0.016 9	随机分布

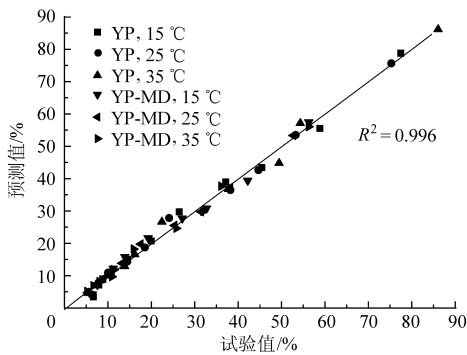


图 3 平衡含水率试验值与 GAB 模型预测值

Fig. 3 Experimental and calculated equilibrium moisture content values by GAB model for YP and YP-MD

GAB 模型参数值见表 3。GAB 单分子层含水率  $M_0$  随着温度的升高而降低,由于吸附分子的动能随着温度升高而增加,同时温度对  $M_0$  的影响也与吸附活性位点的减少有关。此外,相同温度下,雪莲果  $M_0$  值随着 MD 添加而降低,25℃时,YP 和 YP-MD 的  $M_0$  分别为 11.62% 和 7.42%。温度 15~35℃时,YP 和 YP-MD 的  $M_0$  范围分别为 15.04%~9.04% 和 8.80%~5.91%。

### 2.3 净等量吸附热和微分嫡

净等量吸附热  $q_{st}$  反映食品中水分子与非水组分的结合强度,其信息对于干燥设备设计非常重

表 3 GAB 和 Halsey 模型的参数值

Tab. 3 Parameters of GAB and Halsey models

模型	参数	YP			YP-MD		
		15℃	25℃	35℃	15℃	25℃	35℃
GAB	$M_0/\%$	15.04	11.62	9.04	8.80	7.42	5.91
	$C$	2.144 0	4.013 0	6.714 0	6.088 0	11.080 0	27.250 0
	$K$	0.898 0	0.947 5	1.019 0	0.925 3	0.958 8	1.017 0
Halsey	$a$	0.063 1	0.076 2	0.108 9	0.038 3	0.046 5	0.067 2
	$r$	1.438 0	1.269 0	0.986 1	1.483 0	1.324 0	1.069 0

要<sup>[7]</sup>。雪莲果的  $q_{st}$  与平衡含水率的关系如图 4 所示。可以看出,  $q_{st}$  随着含水率的增加而降低,而在含水率超过 53.23% 后  $q_{st}$  值趋于恒定。YP 含水率为 10.07% 和 24.14% 时,其  $q_{st}$  分别为 64.72 kJ/mol 和 62.96 kJ/mol。雪莲果含水率较低时,物料胶体颗粒表面吸着的是单分子层水,由此形成吸附物与吸附

位点之间相互作用产生了较高的能量。低含水率时的高  $q_{st}$  值表明:干燥过程中、后期,雪莲果中水分与其溶质组分有较强的相互作用,干燥较为困难;随着含水率的增加,水分吸附位点逐渐下降,从而导致  $q_{st}$  的值逐渐减小,干燥过程也相对容易(如干燥初期)。添加 MD 能降低雪莲果的  $q_{st}$ ,例如含水率为

18.52%时,YP和YP-MD的 $q_{st}$ 分别为63.54 kJ/mol和63.05 kJ/mol。这可能是由于MD添加导致固体颗粒表面积增大,引起颗粒单位面积上的可吸附位点减少的缘故。本研究结果可为果蔬尤其是雪莲果干燥过程节能目标实现提供理论参考,如变温干燥

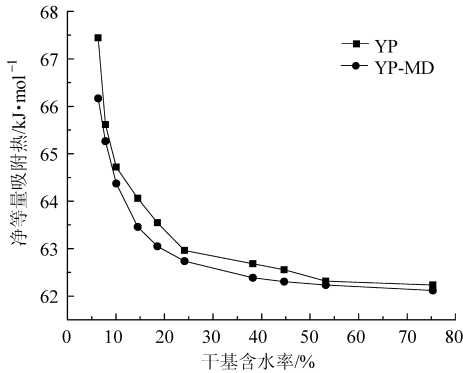


图4 YP和YP-MD的净等量吸附热与含水率关系

Fig.4 Net isosteric heat of sorption of YP and YP-MD versus moisture content

工艺、优化产品配方(添加能降低 $q_{st}$ 的干燥助剂,如MD)。雪莲果的吸附微分熵 $S_d$ 与平衡含水率的关系如图5所示。可以看出, $S_d$ 与含水率有较强的依赖关系。 $S_d$ 随着含水率增加而降低,而在含水率超过53.23%后趋于恒定。添加MD能降低雪莲果的 $S_d$ ,例如含水率为14.47%时,YP和YP-MD的 $S_d$ 分别为366.11 J/(mol·K)和364.09 J/(mol·K)。由于在特定能量水平内, $S_d$ 与颗粒单位表面可吸附位点的数量成正比。因此,雪莲果可吸附位点随着水分吸附过程进行而减少,吸附到一定程度(例如含水率达到53.23%)时,可吸附位点达到恒定值。相同平衡含水率下,添加MD能够显著减少单位面积可吸附位点个数,因此能够降低雪莲果粉吸湿性。

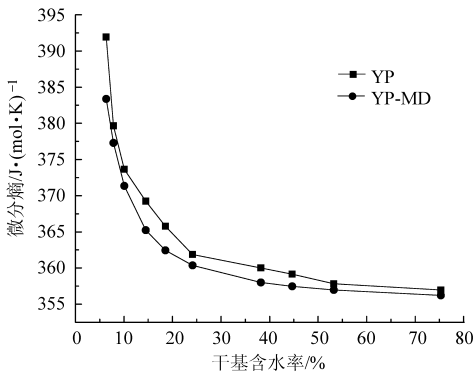


图5 YP和YP-MD的微分熵与含水率关系

Fig.5 Differential entropy of sorption for YP and YP-MD versus moisture content

## 2.4 熵-焓互补理论

熵-焓互补理论对于了解物料在不同条件下的水分吸附机制以及吸附过程中涉及的物理、化学现象非常重要<sup>[36]</sup>。雪莲果吸附热和微分熵的关系如

图6所示。可以看出,净等量吸附热与微分熵存在一定的线性关系。通过计算得到YP和YP-MD的 $T_\beta$ 分别为149.43 K和149.07 K。由式(4)计算得到YP和YP-MD的 $T_{hm}=297.93$  K。由于 $T_\beta$ 和 $T_{hm}$ 间存在显著差异( $p < 0.05$ ),且 $T_\beta < T_{hm}$ ,所以雪莲果(YP和YP-MD)的水分吸附过程为熵驱动。同时,YP和YP-MD的 $\Delta G_\beta$ 分别为8.88 kJ/mol和9.02 kJ/mol,表明雪莲果水分吸附过程为非自发过程( $\Delta G_\beta > 0$ )。

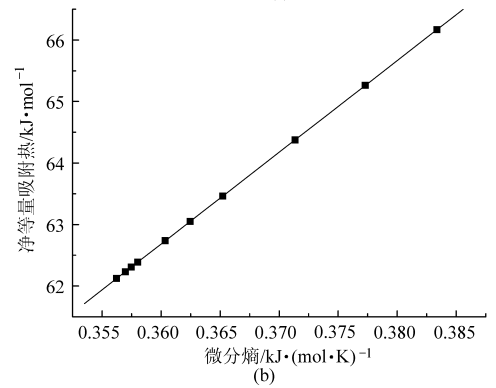
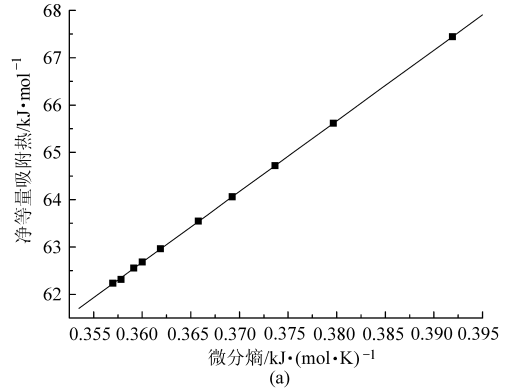


图6 YP和YP-MD的净等量吸附热与微分熵的关系

Fig.6 Relationships between net isosteric heat of sorption and differential entropy of sorption

(a) YP (b) YP-MD

## 2.5 扩张压力

雪莲果扩张压力 $\Phi$ 的值可由式(5)以及Halsey模型参数 $a$ 和 $r$ (表3)计算得到。 $\Phi$ 与 $a_w$ 的关系如图7所示。可以看出, $\Phi$ 随着 $a_w$ 的升高而增加,且随着温度的升高而降低。相同 $a_w$ 和温度的条件下,YP的 $\Phi$ 值总高于YP-MD的 $\Phi$ 。其原因可能是MD颗粒与雪莲果粉颗粒融合,形成更大体积的颗粒,所以表面积相对增加,而可吸附位点的个数不变,所以YP的 $\Phi$ 值总高于YP-MD的 $\Phi$ 值。本试验的结果与Aviara和Ajobola<sup>[37]</sup>、Al-Muhtaseb等<sup>[38]</sup>对瓜子、木薯的扩张压力与 $a_w$ 和温度的关系研究结果基本一致。扩张压力的大小代表着表面过剩自由能的高低。因此,MD的添加能够有效降低雪莲果粉颗粒表面的电势,使得吸附位点的活性降低,从而降低雪莲果粉的吸湿性。

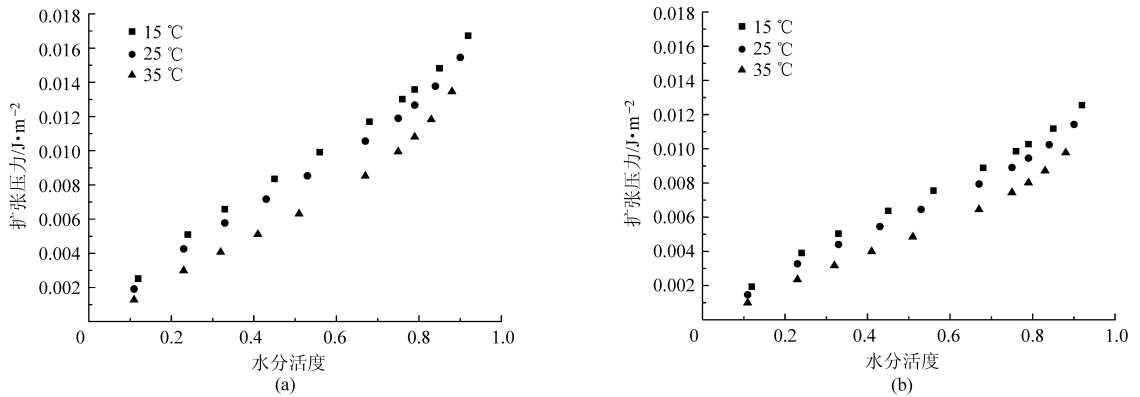
图 7 不同温度下 YP 和 YP-MD 的扩张压力与  $a_w$  的关系

Fig. 7 Relation between spreading pressure and  $a_w$  at different temperatures  
(a) YP (b) YP-MD

### 3 结论

(1) 雪莲果水分吸附特性遵循 III 型等温线, 描述雪莲果水分吸附特性的最适模型为 GAB 模型。

(2)  $a_w < 0.75$  时, 平衡含水率随着温度升高而降低; 而当  $a_w > 0.75$  时, 出现平衡含水率随着温度升高而增加的反常现象。YP 和 YP-MD 的反常温度交叉点对应  $a_w$  分别为 0.70 和 0.75。

(3) 雪莲果的单分子含水率  $M_0$  随着 MD 的添

加而降低。温度 15 ~ 35 °C 时, YP 和 YP-MD 的  $M_0$  范围分别为 15.04% ~ 9.04% 和 8.80% ~ 5.91%。

(4) 雪莲果的净等量吸附热和微分熵随着含水率的增加而降低, 添加 MD 能降低雪莲果的净等量吸附热和微分熵。扩张压力随着  $a_w$  的增加而升高, 随着温度的升高而降低; 而在相同  $a_w$  和温度下, 雪莲果扩张压力随着 MD 的添加而降低。

(5) 雪莲果水分吸附为熵驱动、非自发过程。

### 参 考 文 献

- Rahman M S, Labuza T P. Water activity and food preservation[M] // Rahman M S. Handbook of food preservation. New York: Marcel Dekker, 1999.
- Azuara E, Beristain C I. Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt [J]. *Drying Technology*, 2006, 24(11): 1501 ~ 1507.
- Fennema O R. 食品化学[M]. 3 版. 王璋, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- 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.
- Sherwin C P, Labuza T P. Beyond water activity and glass transition: a broad perspective on the manner by which water can influence reaction rates in foods [M] // Buera M P, Welti-Chanes J P, Lillford J, et al. Water properties of food, pharmaceuticals and biological materials. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.
- 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(6~7): 633 ~ 640.
- 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.
- Noshad M, Mohebbi M, Shahidi F, et al. Effect of osmosis and ultrasound pretreatment on the moisture adsorptions of quince [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2012, 90(2): 266 ~ 274.
- 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. Wu Xuehui, Li Changbao, Yang Gongming. Adsorption isotherms and thermodynamic properties of camellia oleifera seeds [J]. *Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition*, 2010, 31(3): 259 ~ 263. (in Chinese)
- 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, 35(3): 131 ~ 137. Zhu Enlong, Yang Zhao, Yin Haijiao, et al. Study on water isotherms and isosteric sorption heat of green soybean seeds [J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2012, 35(3): 131 ~ 137. (in Chinese)
- 石启龙, 赵亚, 郑亚琴. 雪莲果热风-微波联合干燥工艺优化 [J]. *食品科学*, 2011, 32(12): 150 ~ 155. Shi Qilong, Zhao Ya, Zheng Yaqin. Drying of yacon by hot air and microwave combination [J]. *Food Science*, 2011, 32(12): 150 ~ 155. (in Chinese)
- Bhandari B R, Datta N, Howes T. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods [J]. *Drying Technology*, 1997, 15(2): 671 ~ 684.

- 13 Sablani S S, Shrestha A K, Bhandari B R. A new method of producing date powder granules: physicochemical characteristics of powder [J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 87(3):416~421.
- 14 马占强, 石启龙. 干燥方法对雪莲果粉品质特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(17):201~205.  
Ma Zhanqiang, Shi Qilong. Effects of different drying methods on the quality characteristics of yacon powder [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(17):201~205. (in Chinese)
- 15 Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards: Physics and Chemistry*, 1977, 81A(1):89~96.
- 16 Labuza T P. Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use [M]. St Paul, MN: American Association of Cereal Chemists, 1984.
- 17 Brunauer S, Emmett P, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2):309~319.
- 18 Caurie M. A practical approach to water sorption isotherms and the basis for the determination of optimum moisture levels of dehydrated foods [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 1971, 6(1):85~93.
- 19 Chen C S. Equilibrium moisture curves for biological materials [J]. *Transaction of the ASAE*, 1971, 14(5):924~926.
- 20 Van den Berg C, Bruin S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects [M]//Rockland L B, Stewart G F. *Water activity: influences on food quality*. New York: Academic Press, 1981.
- 21 Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surfaces [J]. *Journal of Chemistry Physics*, 1948, 16(10):931~937.
- 22 Henderson S M. A basic concept of equilibrium moisture [J]. *Agricultural Engineering*, 1952, 33(1):29~32.
- 23 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):21~37.
- 24 Myers R H. *Classical and modern regression with application* [M]. Boston, USA: Duxbury, 1986.
- 25 Tsami E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits [J]. *Journal of Food Engineering*, 1991, 14(4):327~335.
- 26 Madamba P S, Driscoll R H, Buckle K A. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic [J]. *Journal of Food Engineering*, 1996, 28(2):109~119.
- 27 Polatoğlu B, Bese A V, Kaya M, et al. Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage) [J]. *Food and Bioprocess Processing*, 2011, 89(4):449~456.
- 28 McMinn W A M, Al-Muhtaseb A H, Magee T R A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials [J]. *Food Research International*, 2005, 38(5):505~510.
- 29 McMinn W A M, Al-Muhtaseb A H, Magee T R A. Moisture sorption characteristics of starch gels. Part II: thermodynamic properties [J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2004, 27(3):213~227.
- 30 Moraga G, Martínez-Navarrete N, Chiralt A. Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment [J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 62(3):315~321.
- 31 Fabra M J, Talens P, Moraga G, et al. Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability [J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 93(1):52~58.
- 32 Červenka L, Kubínová J, Juszczak L, et al. Moisture sorption isotherms and glass transition temperature of elecampe (*Inula helenium* L.) and burdock (*Arctium lappa* L.) roots at 25°C [J]. *Food Science and Technology International*, 2012, 18(1):81~91.
- 33 Weisser H, Weber J, Loncin M. Water vapour sorption isotherms of sugar substitutes in the temperature range 25°C to 80°C [J]. *Inter. Zeits. Lebens. Technol.*, 1994, 33(3):89~97.
- 34 Tsami E, Kouris Marinos D, Maroulis Z B. Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots [J]. *Journal of Food Science*, 1990, 55(6):1594~1597.
- 35 Pérez-Alonso C, Beristain C I, Lobato-Calleros C, et al. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers [J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 77(4):753~760.
- 36 Beristain C I, Garcia H S, Azuara E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption [J]. *Journal of Food Engineering*, 1996, 30(3~4):405~415.
- 37 Aviara N A, Ajibola O O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava [J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 55(2):107~113.
- 38 Al-Muhtaseb A H, McMinn W A M, Magee T R A. Water sorption isotherms of starch powders: part 1: mathematical description of experimental data [J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 61(3):297~307.

## Moisture Sorption Isotherm and Thermodynamic Properties of Yacon

Shi Qilong Zhao Ya Ma Zhanqiang

(School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

**Abstract:** Moisture sorption isotherms of pure yacon powder (YP) and yacon powder with maltodextrin addition (YP-MD) (total solids ratio of yacon: maltodextrin = 1:1) were determined at different temperatures (15, 25 and 35°C) by static gravimetric method. The best model for describing yacon adsorption characteristic was determined through seven models fitting analyses. Thermodynamic properties, namely net isosteric heat of sorption, differential entropy, enthalpy-entropy compensation and spreading pressure, were determined from sorption isotherm data of yacon. The effect of maltodextrin (MD) on the sorption characteristics and thermodynamic properties were also discussed. The results show that the sorption behaviour of yacon follows a type III isotherm; GAB model is the best fit one for describing yacon adsorption characteristic for both YP and YP-MD. Equilibrium moisture content of YP and YP-MD increases with water activity ( $a_w$ ). Addition of MD decreases the monolayer moisture content ( $M_0$ ) of yacon. When temperature ranges from 15°C to 35°C, the  $M_0$  of YP and YP-MD ranges from 15.04% to 9.04%, 8.80% to 5.91%, respectively. The net isosteric heat of sorption ( $q_{st}$ ) and differential entropy ( $S_d$ ) decreases with the increasing of moisture contents. The  $q_{st}$  of YP and YP-MD decreases from 67.44 kJ/mol to 62.23 kJ/mol, and 66.17 kJ/mol to 62.12 kJ/mol as the moisture content increases from 6.33% to 75.29%. The value of  $S_d$  of YP is always higher than that of YP-MD. The spreading pressure of YP and YP-MD increases with increasing  $a_w$ , and decreases with increasing temperature. The value of spreading pressure of YP is always higher than that of YP-MD at fixed  $a_w$  and temperature. Through this study, a conclusion can be drawn at last that the driving force of moisture sorption for PY and PY-MD is entropy.

**Key words:** Yacon Moisture sorption isotherm Thermodynamic properties

(上接第 213 页)

- 21 罗安伟,刘兴华,任亚梅,等. 猕猴桃干酒超滤澄清技术的研究[J]. 中国食品学报, 2005, 5(2): 55~59.  
Luo Anwei, Liu Xinghua, Ren Yamei, et al. Study on ultra-filtration clarification technique of kiwi fruit dry wine [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2005, 5(2): 55~59. (in Chinese)
- 22 Lin Chejen, Rao Pritesb, Shirazi Saqib. Effect of operating parameters on permeate flux decline caused by cake formation—a model study[J]. Desalination, 2005, 171(1): 95~105.
- 23 张军伟,傅大放,彭奇均,等. 响应面法优化酸水解稻秆制木糖的工艺参数[J]. 农业工程学报, 2009, 25(11): 253~257.  
Zhang Junwei, Fu Dafang, Peng Qijun, et al. Optimized conditions for production of xylose by acid-hydrolysis of rice straw based on response surface methodology[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(11): 253~257. (in Chinese)

## Application of Ultra-filtration Technology in Cider Clarification

Wang Zhouli<sup>1</sup> Wu Xiaohong<sup>2</sup> Yue Tianli<sup>1</sup> Zhang Nan<sup>1</sup> Guo Caixia<sup>1</sup> Yuan Yahong<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. College of Economics and Management, Northwest University of Politics & Law, Xi'an 710063, China)

**Abstract:** In order to improve the clarity and stability of cider, membrane ultra-filtration technology was used for clarification. Box-Behnken response surface methodology (RSM) was adopted to study effect of the key parameters pressure, temperature and feeding velocity on membrane flux. The results indicate that the order of three factors effects on membrane flux are as follow: temperature, pressure, feeding velocity. The optimal levels for cider clearing were obtained, including pressure of 0.7 MPa, temperature of 24°C, feeding velocity of 5.6 mL/min. Under optimized conditions, the luminousness of cider is 98.72%, the membrane flux is 14.38 L/(m<sup>2</sup>·h), and the flavor and quality of cider are satisfactory.

**Key words:** Cider Ultra-filtration Clarification Response surface