

澳洲坚果果仁粉水分解吸-吸附等温线的测定与分析

王云阳¹, 张丽¹, 王绍金², 唐炬明³, 李元瑞¹

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 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: 为给澳洲坚果果仁粉的干燥和贮藏条件的确定提供技术依据, 试验测定了其在室温 (25℃) 下的水分解吸-吸附等温线。采用非线性回归的方法, 应用常见的 BET、GAB、Halsey、Henderson、Oswin 和 Smith 模型对试验所得解吸-吸附等温线进行拟合分析, 以确定最佳拟合模型及其参数。结果表明, 其解吸等温线属于国际理论和应用化学联合会分类的第 II 种类型, 其吸附等温线属于第 III 种类型, 解吸-吸附滞后现象属于 H3 型; GAB 模型是其最佳的解吸等温线拟合方程, Henderson 模型是最佳的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 8.2439、0.4815、1.3545。Henderson 模型拟合吸附等温线的参数 A、B 分别为 0.3006、0.8682。

关键词: 等温线, 吸附, 解吸, 澳洲坚果, 果仁粉, 拟合模型

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.22.040

中图分类号: TS201; S375

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-22-0288-05

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.

Wang Yunyang, Zhang Li, Wang Shaojin, et al. Determination and analysis of water desorption and adsorption isotherms of macadamia nut kernel flour[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(22): 288—292. (in Chinese with English abstract)

0 引言

澳洲坚果 (*Macadamia tetraphylla* 和 *M. integrifolia*) 在澳大利亚、南非、夏威夷、肯尼亚、马拉维、危地马拉、巴西、哥斯达黎加和津巴布韦等国家和地区被广泛地商业化种植。据国际坚果理事会 (INC) 的估计, 在 2007—2008 年产季, 全球澳洲坚果果仁产量达 26 123 t^[1]。中国关于澳洲坚果的研发起步晚, 20 世纪 70 年代后, 在广东、广西、云南和四川等省 (区) 的热带亚热带地区陆续引种。通过 30 多年的发展, 中国澳洲坚果种植面积已接近 6 000 hm², 当前主要的栽培区域是云南和广西^[2-3]。澳洲坚果含有丰富的单不饱和脂肪酸, 可以降低胆固醇和甘油三酯水平, 从而降低患心脏疾病的风险^[4-5]。合理加工的澳洲坚果, 具有独特细腻的味道和松脆的质感^[6]。低含水率的坚果去壳时完整果仁的回收率高。低含水率对后续加工、保持果仁的风味和质地很重要^[1,7]。

为了扩展澳洲坚果的应用范围, 坚果仁被磨成

粉末, 广泛添加于小食品、饼干、蛋糕、面条、汤料和奶酪中。为防止在贮存和加工过程生虫和腐败, 控制坚果仁粉的含水率是关键。食品的干燥、贮存稳定性和包装等都受到食品的水分解吸-吸附性能的直接影响^[8-9]。

平衡含水率指物料在特定环境中暴露无限长时间后达到的极限含水率。水分活度指食品物料中的水分蒸汽压与同一温度下纯水的蒸汽压的比值, 是食品保藏工艺中主要的控制参数之一^[10]。在恒定温度下, 物料平衡含水率和水分活度之间的关系被称作等温吸湿曲线^[11]。通过试验可以获得物料的水分解吸或吸附等温线。当在给定的水分活度下, 解吸-吸附试验得到的平衡含水率不同时, 滞后现象发生^[12]。Domínguez 等^[13]采用质量分析法测定了澳洲坚果吸附等温线, 并进行了拟合处理。Toğrul 等^[14]测定了核桃仁等温线, 采用 8 种模型进行了拟合处理。探索澳洲坚果果仁粉水分解吸-吸附特性对于选择合适的干燥及贮藏条件十分必要。

本文测定了澳洲坚果果仁粉在室温下的水分解吸-吸附等温线, 分析了其滞后现象。以常见的 6 种模型, 采用非线性回归方法, 对试验所得的水分活度与平衡含水率的数据, 进行拟合处理, 确定最优的吸附与解吸模型。从而为给澳洲坚果果仁粉的干燥和贮藏条件提供技术依据。

收稿日期: 2012-02-05 修订日期: 2012-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31171761); 杨凌现代农业国际研究院 (YIAMA) 资助项目 (200771004)

作者简介: 王云阳 (1969—), 男, 陕西兴平人, 博士, 副教授, 主要从事食品与农产品射流加工与安全控制技术研究。杨凌 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 712100。Email: wyy10421@163.com

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

电子天平 (AL204, 瑞士梅特勒公司)、真空干燥箱 (VD53, 德国 Binder 公司)、水分活度仪 (AquaLab CX-2, 美国 Decagon 仪器公司) [15]。

1.2 原料

试验用澳洲坚果收获于 2009 年, 经初步干燥去外皮, 由美国夏威夷坚果生产商公主岛澳洲坚果公司提供。将坚果用铝箔袋封装后放入纸箱纸中运输, 以防水分变化。样品被送到华盛顿州立大学生物系统工程系后, 立即被冷藏在 0~4℃ 的冷库里, 进行试验时再取出来。坚果仁成分含量及测定方法见表 1。

表 1 坚果仁主要成分

Table 1 Main compositions of macadamia nut kernels

组分	质量分数/% (湿基)	测量方法
碳水化合物	13.01	差量法
脂肪	74.65	AOCS Am 5-04
蛋白质	7.44	AOAC 950.48
灰分	1.26	AOAC 950.49
含水率(干基)	3.78	AOAC 925.40

注: 1) 差量法: 碳水化合物 (%) = 100 - (水分 + 粗蛋白质 + 灰分 + 粗脂肪) %; 2) AOCS Am 5-04: 美国石油化学家学会检测方法 Am 5-04-高温溶剂提取快速测定脂肪含量; 3) AOAC 950.48: 美国官方农业化学家协会检测方法 950.48-坚果及坚果产品粗蛋白含量; 4) AOAC 950.49: 美国官方农业化学家协会检测方法 950.49-坚果及坚果产品灰分含量; 5) AOAC 925.40: 美国官方农业化学家协会检测方法 925.40-干燥时坚果及坚果产品水分损失。

1.3 水分吸附等温线测定

破碎坚果, 去除果壳, 用粉碎机将果仁粉碎成 40 目颗粒样品, 在温度 100℃、压力低于 1 kPa 下, 对样品进行真空干燥至质量恒定, 得到绝干物料。将 5 g 干燥样品置入塑料瓶中, 加入定量的去离子水, 立即拧盖密封, 放入 4℃ 的冰箱中。每 12 h 将瓶子取出摇匀, 连续进行 144 h, 得到不同含水率的样品。进行水分活度测定时将塑料瓶取出, 在 25℃ 室温中放置 12 h, 打开瓶盖取 2 g 样品, 在室温下测定样品的水分活度。重复 3 次, 取平均值。

1.4 水分解吸等温线测定

将果仁粉碎成 40 目颗粒, 果仁(干基)含水率为 3.78%, 将果仁粉样品装入铝制杯中, 在温度 100℃、常压下干燥不同时间, 取出干燥杯, 盖上杯盖, 在干燥皿中平衡冷却 30 min, 根据样品干燥前后的质量计算含水率, 从而得到含水率不同的样品。测定时称取样品 2 g, 在室温下测定水分活度。重复 3 次, 取平均值。

1.5 解吸-吸附预测模型

常用于水果蔬菜水分解吸-吸附的 6 种附模型见表 2 [14,16-18]。

表 2 解吸-吸附模型

Table 2 Desorption and adsorption models

模型名称	模型表达式	模型名称	模型表达式
BET	$X_{eq} = \frac{ABa_w}{(1-\alpha_w)[1+(B-1)\alpha_w]}$	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	$X_{eq} = A - B \ln(1-a_w)$

注: BET 为 Brunauer-Emmett-Teller 模型; GAB 为 Guggenheim-Anderson-de Boer 模型; X_{eq} 表示平衡含水率, a_w 表示水分活度, A、B、C 为各模型常数。

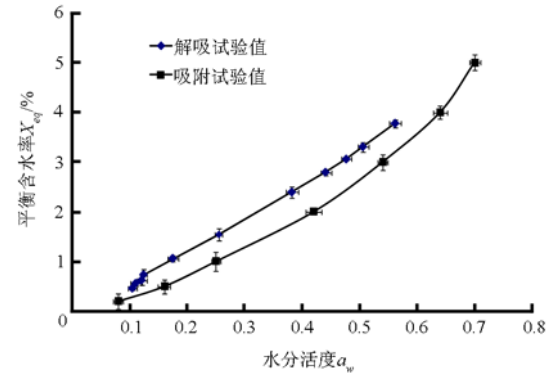
1.6 数据处理

对试验所得关于 (X_{eq} , a_w) 的数据系列, 采用数据分析软件 SPSS for Windows (Version 16.0, SPSS, Inc.), 进行非线性回归分析。将试验获得的数据系列代入表 2 的模型中进行拟合, 通过统计分析求得模型常数 A、B、C 的数值。

2 结果与分析

2.1 吸附解吸等温线

图 1 表示了澳洲坚果果仁粉在 25℃ 时对水分的解吸-吸附等温线。随着水分活度的增加, 平衡含水率逐渐增加。在学者对于其他不同食品材料的研究中也发现了类似的现象 [19]。按照国际理论和应用化学联合会规定 (IUPAC) 的分类方法, 解吸曲线呈现第 II 种类型 [12]; 而吸附等温线呈向下凸的形状, 属于第 III 种类型, 该吸附等温线与 Domínguez 等 [13] 报道的等温线走势相同, 但平衡含水率数值稍低于其相同水分活度时的研究结果。这可能是因为 Domínguez 等研究的材料为澳洲坚果, 包含果仁和果壳, 而本研究材料是澳洲坚果果仁粉, 而果壳吸水性强于果仁。根据 Van den Berg 和 Bruin [20] 的研究, 通常解吸-吸附等温线可以分成 3 部分: I (a_w 0~0.22), II (a_w 0.22~0.73) 和 III (a_w 0.73~1.0)。在第 II、III 部分, 水分穿过因膨胀而形成的孔隙, 被以机械吸附的方式吸附于孔隙中。因此, 在高水分活度下水分的吸收主要受到微孔结构稳定性的影响。解吸-吸附滞后现象在所研究的水分活度范围内都存在。在相同的水分活度下解吸平衡含水率大于吸附平衡含水率。在相同的平衡含水率时, 吸附等温线对应的水分活度大于解吸的。澳洲坚果果仁粉水分解吸-吸附等温线介于垂直和水平之间, 按照 IUPAC 的规定可归属于 H3 型 [12]。Iglesias 和 Chirife [21] 认为, 食品内部体系复杂, 各组分对水分的吸收存在着交互作用, 因此解吸-吸附滞后现象很复杂, 难以给出简单的解释。在其他坚果果仁中也发现存在类似的滞后现象 [14,16-18]。



注：室温 25℃。

图 1 澳洲坚果果仁粉分解吸-吸附等温线

Fig.1 Adsorption and desorption isotherms of macadamia nut

表 3 澳洲坚果果仁粉解吸-吸附等温线模型参数与统计学参数

Table 3 Values of model parameters and statistical coefficients for adsorption and desorption isotherms of macadamia nut kernels									
数据类型	模型	R^2	RSS	SEE	MRD	$RMSE$	A	B	C
解吸	BET	0.9939	0.0951	0.1028	0.0812	0.1297	2.1677	2.9625	
	Oswin	0.9926	0.1147	0.1129	0.0931	0.1470	3.2452	0.7543	
	Smith	0.9957	0.0668	0.0862	0.0712	0.1058	0.0869	4.5888	
	Halsey	0.9764	0.3661	0.2017	0.1631	0.2395	1.7730	0.8045	
	Henderson	0.9971	0.0451	0.0708	0.0651	0.1054	0.1932	1.0811	
	GAB	0.9981	0.0297	0.0609	0.0556	0.0930	8.2439	0.4815	1.3545
吸附	BET	0.9966	0.0677	0.1164	0.1404	0.2431	1.8200	2.1835	
	Oswin	0.9967	0.0655	0.1145	0.1527	0.2768	2.5101	0.8248	
	Smith	0.9979	0.0419	0.0915	0.0738	0.1461	-0.2289	4.2281	
	Halsey	0.9846	0.3095	0.2488	0.3444	0.6434	1.4503	0.8554	
	Henderson	0.9992	0.0166	0.0576	0.0439	0.0631	0.3006	0.8682	
	GAB	0.9989	0.0216	0.0735	0.0763	0.1282	4.2816	0.7817	0.9123

注： R^2 为决定系数； RSS 为残差平方和； SEE 为估计标准误差； MRD 为平均相对偏差； $RMSE$ 为均方根误差平方和的平方根^[15,22-24]； A 、 B 、 C 为模型常数。

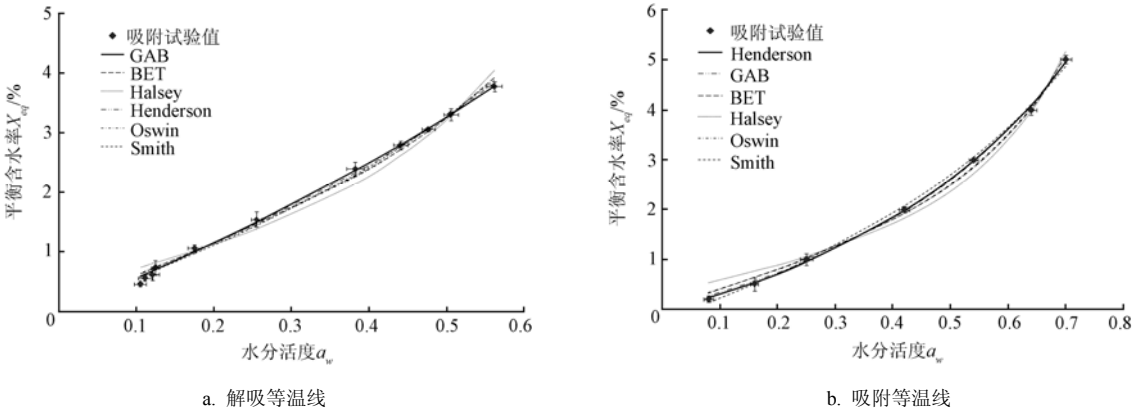


图 2 澳洲坚果果仁粉解吸-吸附等温线

Fig.2 Moisture adsorption isotherms of macadamia nut kernel flour

2.2.2 吸附等温线模型模拟及其评价

对于澳洲坚果果仁粉吸附等温线拟合模型，Halsey 模型 R^2 低于 0.99，而其他 5 种拟合模型拟合效果均很好。综合考虑模型方程的参数数目和表达形式等因素，Henderson 模型是最佳的吸附等温线的拟合方程，代入拟合所得常数，得到模型方程如

2.2 解吸-吸附等温线拟合模型及其评价

2.2.1 解吸等温线拟合模型模拟及其评价

对试验所得关于 (X_{eq}, a_w) 的数据系列，进行非线性回归统计分析，结果如表 3。图 2 为试验数据与 6 种模型的拟合情况。对于果仁粉解吸等温线拟合模型，按照统计参数对比从优到次的顺序排序， $GAB > Henderson > Smith > BET > Oswin > Halsey$ 。除 Halsey 模型外，其他 5 种拟合模型的 R^2 均在 0.99 以上，在试验测定的水分活度范围内拟合效果很好。根据参数数量和表达模式等因素进行综合分析，GAB 模型是最优的解吸等温线的拟合方程，代入模型常数，得到拟合模型方程如式（1）。

$$X_{eq} = \frac{5.3766a_w}{(1 - 0.4815a_w)(1 + 0.1707a_w)} \quad (1)$$

式（2）。Domínguez 等^[13]报道澳洲坚果吸附等温线最优拟合模型是 GAB，与本研究结果不同，这可能是由于所采用材料不同，前者只进行了 2 种模型的拟合处理。由式（2）可知，当水分活度为 0.348 时，对应的坚果果仁粉平衡含水率为 1.5%（干基），因此坚果果仁粉应在低于 34.8% 的相对湿度下保

存, 才可以避免其品质发生劣变^[1]。

$$X_{eq} = \left[\frac{-\ln(1-a_w)}{0.3006} \right]^{1.1518} \quad (2)$$

图 3 表示澳洲坚果果仁粉解吸-吸附试验测定值与预测值组成的数据对与 1:1 的线很靠近, 解吸、吸附的标准线偏差均方分别为 0.0030 和 0.0028, 测定值与预测值有高度线性关系, 拟合效果均很好。

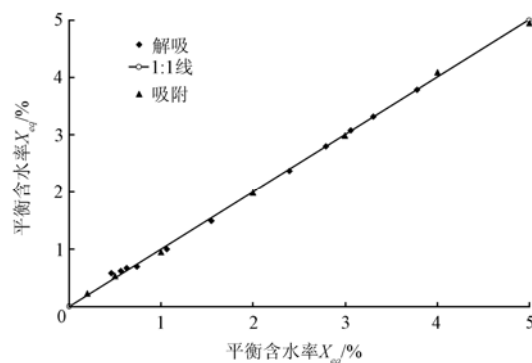


图 3 澳洲坚果果仁粉解吸-吸附平衡含水率试验数据与最优化模型预测值关系

Fig.3 Plot of experimental and predicted equilibrium moisture ratio for macadamia nut kernel flour

3 结 论

1) 澳洲坚果果仁粉在 25℃ 下的解吸等温线属于 IUPAC 分类的第 II 种类型, 吸附等温线为第 III 类型。在试验所研究的水分活度范围内, 解吸-吸附等温线滞后现象可归属于 H3 型。

2) 除 Halsey 模型外, BET、GAB、Henderson、Oswin 和 Smith 模型能很好地拟合试验结果。GAB 模型是最佳的解吸等温线拟合方程, Henderson 模型是最佳的吸附等温线拟合方程, 决定系数 R^2 均在 0.99 以上。

[参 考 文 献]

- [1] Nagao M A. Farm and forestry production and marketing profile for macadamia nut (*Macadamia integrifolia* and *M. tetraphylla*)[M]. Honolulu, Hawaii: Permanent Agriculture Resources; 2011.
- [2] 刁卓超, 薇杨, 李建欢, 等. 澳洲坚果热风干燥特性研究[J]. 食品与机械, 2010, 26(6): 44—46.
Diao Zhuochao, Wei Yang, Li Jianhuan, et al. Study on characteristics of macadamia nut by hot air drying in different temperature[J]. Food and Machinery, 2010, 26(6): 44—46. (in Chinese with English abstract)
- [3] 焦云, 邹明宏, 曾辉, 等. 澳洲坚果研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(8): 3366—3368.
Jiao Yun, Zou Minghong, Zeng Hui, et al. Research progress of macadamia[J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2008, 36(8): 3366—3368. (in Chinese with English abstract)
- [4] Borompichaichartkul C, Luengsode K, Chinprahast N, et al. Improving quality of macadamia nut (*Macadamia integrifolia*) through the use of hybrid drying process[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(3): 348—353.
- [5] Wall M M. Functional lipid characteristics, oxidative stability, and antioxidant activity of macadamia nut (*Macadamia integrifolia*) cultivars[J]. Food Chemistry, 2010, 121(8): 1103—1108.
- [6] Wall M M, Gentry T S. Carbohydrate composition and color development during drying and roasting of macadamia nuts (*Macadamia integrifolia*)[J]. LWT-Food Science and Technology, 2007, 40(4): 587—593.
- [7] Wang Y, Li Y, Wang S, et al. Review of dielectric drying of foods and agricultural products[J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2011, 4(1): 1—19.
- [8] Bahloul N, Boudhrioua N, Kechaou N. Moisture desorption-adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea* L.)[J]. Industrial Crop Production, 2008, 28(2): 162—176.
- [9] 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.
- [10] Menkov N D, Dinkov K T. Moisture sorption isotherms of tobacco seeds at three temperatures[J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1999, 74(3): 261—266.
- [11] Iglesias H A, Chirife J, Fontan C F. Temperature dependence of water sorption isotherms of some foods[J]. Journal of Food Science, 1986, 51(3): 551—553.
- [12] 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 Appl Chem, 1985, 57(4): 603—619.
- [13] Domínguez I L, Azuara E, Vernon-Carter E J, et al. Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 81(3): 566—571.
- [14] Toğrul H, Arslan N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels[J]. Journal of Stored Products Research, 2007, 43(3): 252—264.
- [15] 王云阳, 张丽, 王绍金, 等. 澳洲坚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.
Wang Yunyang, Zhang Li, Wang Shaojin, et al. Fitting models of water desorption and adsorption isotherms of macadamia nut shell[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(5): 103—107. (in Chinese with English abstract)
- [16] 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.

- [17] Pahlevanzadeh H, Yazdani M. Moisture adsorption isotherms and isosteric energy for almond[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2005, 28(4): 331—345.
- [18] Zomorodian A, Kavoori Z, Momenzadeh L. Determination of EMC isotherms and appropriate mathematical models for canola[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2011, 89(4): 407—413.
- [19] 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.
- [20] Van den Berg C, Bruin S. Water activity and its estimation in food systems. In: Rockland L B, Stewart F, editors. *Water activity: influence on food quality*[M]. New York: Academic Press; 1981, 147—177.
- [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] 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 Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2006, 22(1): 153—156. (in Chinese with English abstract)
- [23] 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 with English abstract)
- [24] 彭桂兰, 陈晓光, 吴文福, 等. 玉米淀粉水分吸附等温线的研究及模型建立[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(5): 176—179.
Peng Guilan, Chen Xiaoguang, Wu Wenfu, et al. Water-sorption isotherms for corn starch and their model developments[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2006, 22(5): 176—179. (in Chinese with English abstract)

Determination and analysis of water desorption and adsorption isotherms of macadamia nut kernel flour

Wang Yunyang¹, Zhang Li¹, Wang Shaojin², Tang Juming³, Li Yuanrui¹

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling 712100, China; 2. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling 712100, China; 3. Department of Biological Systems Engineering, Washington State University, Pullman, 99164-6120, USA)

Abstract: In order to provide technical data for macadamia nut kernel flour drying and preservation, adsorption and desorption isotherms of macadamia nut kernel flour at room temperature (25°C) were determined. Non-linear regression analysis was used to evaluate the fitness of the commonly used models as BET, GAB, Halsey, Henderson, Oswin and Smith based on the experimental data, and to determine the best models and their parameters. The results showed that the obtained desorption isotherm was of type II, and the adsorption was of type III according to IUPAC classification. The hysteresis loop was of type H3. The best model fitted for desorption isotherm was GAB model, and that for adsorption was Henderson model. The parameters (A, B, C) of GAB model for desorption isotherm were 8.2439, 0.4815 and 1.3545, respectively. The parameters (A, B) of Henderson model for adsorption isotherm were 0.3006 and 0.8682, respectively.

Key words: isotherms, adsorption, desorption, macadamia nut, kernel flour, fitting model