

# 南美白对虾壳与虾肉热力学性质比较研究

石启龙, 张平平, 王瑞颖, 李琳

(山东理工大学农业工程与食品科学学院, 山东淄博 255049)

**摘要:** 为了解南美白对虾壳 (PV-S) 与虾肉 (PV) 水分活度 ( $a_w$ )、含水率与温度关系, 研究了 PV-S 与 PV 的吸附等温线及热力学性质。PV-S 与 PV 水分吸附分别呈 II 型和 III 型等温线, 描述 PV-S 与 PV 吸附特性的最适模型分别为 Blahovec-Yanniotis 和 GAB 模型。PV-S 与 PV 净等量吸附热、微分焓随含水率增加而降低。扩张压力随  $a_w$  增加而升高, 随温度升高而降低。PV 积分焓随含水率增加而降低, PV-S 积分焓随含水率增加呈先增加后降低趋势。PV 积分焓随含水率增加而增加, PV-S 积分焓随含水率增加呈先降低后增加趋势。PV-S 与 PV 水分吸附过程为焓驱动且符合焓-焓互补理论。含水率 < 0.20 g/g 时, PV-S 净等量吸附热、微分焓高于 PV。PV 扩张压力与积分焓低于 PV-S, 而 PV 积分焓则高于 PV-S。含水率为 0.07 g/g 时, PV-S 积分焓与积分焓分别达到最大值 (1.91 kJ/mol) 与最小值 [-14.34 J/(mol K)]。研究结果可为南美白对虾干制工艺及干制品贮藏稳定性提供科学依据。

**关键词:** 南美白对虾壳; 南美白对虾肉; 吸附等温线; 焓-焓互补; 热力学特性

文章编号: 1673-9078(2016)07-130-138

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.7.021

## Comparative Study of the Thermodynamic Properties of *Penaeus vannamei* Shell and Meat

SHI Qi-long, ZHANG Ping-ping, WANG Rui-ying, LI Lin

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

**Abstract:** To determine the relationships among water activity ( $a_w$ ), moisture content, and temperature of *Penaeus vannamei* shell (PV-S) and *P. vannamei* meat (PV), the moisture adsorption isotherms and thermodynamic properties of PV-S and PV were investigated. The moisture adsorption isotherms of PV-S and PV followed typical type II and III behaviors, respectively. The optimum models for describing the adsorption properties of PV-S and PV were the Blahovec-Yanniotis model and GAB model, respectively. For both PV-S and PV, the net isosteric heat of adsorption (differential enthalpy) and differential entropy decreased with increasing moisture content. The spreading pressure increased with increasing  $a_w$ , but decreased with increasing temperature. The integral enthalpy of PV decreased with increasing moisture content, whereas that of PV-S first increased and then decreased with increasing moisture content. The integral entropy of PV increased with increasing moisture content, whereas that of PV-S first decreased and then increased with increasing moisture content. The adsorption behaviors of PV-S and PV were enthalpy-driven and satisfied the entropy-enthalpy compensation theory. When moisture content was lower than 0.20 g/g, the net isosteric heat of adsorption and differential entropy of PV-S were higher than those of PV. The spreading pressure and integral entropy of PV were lower than those of PV-S, whereas the integral enthalpy of PV was higher than that of PV-S. At a moisture content of 0.07 g/g, the integral enthalpy and integral entropy of PV-S reached a maximum value (1.91 kJ/mol) and minimum value (-14.34 kJ/(mol K)), respectively. The results obtained in the present study will provided a scientific basis for the drying process and storage stability of dehydrated *P. vannamei*.

**Key words:** *Penaeus vannamei* shell; *Penaeus vannamei* meat; adsorption isotherm; entropy-enthalpy compensation; thermodynamic properties

南美白对虾 (*Penaeus vannamei*) 蛋白质含量较高, 富含氨基酸、维生素和矿物质元素, 同时虾肉中

收稿日期: 2015-09-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31171708)

作者简介: 石启龙 (1974-), 男, 博士, 教授, 主要从事果蔬、水产品加工与贮藏研究

多不饱和脂肪酸 (EPA 和 DHA) 含量丰富, 具有一定的保健功能<sup>[1]</sup>。南美白对虾是世界养殖产量较高的 3 大优良虾种之一, 也是世界上 3 大养殖对虾中单产最高的虾种<sup>[2]</sup>。但是, 南美白对虾含水率高, 多酚氧化酶含量丰富, 极易出现褐变、蛋白质变性、脂肪氧化等腐败现象<sup>[3]</sup>。对于易腐水产品, 干制是维持其品质

特性的常用方法。干制品的贮藏稳定性在很大程度上受到水分活度 ( $a_w$ )、含水率和温度的影响。吸附等温线是指食品干基含水率与其  $a_w$  的关系曲线,它可用于预测食品的贮藏稳定性以及工艺设计及控制,例如预测干燥终点、优化食品配方工艺等<sup>[4]</sup>。近年来,水分吸附过程中的热力学特性作为评估干制品的贮藏稳定性和货架期准则受到了学者们的认可<sup>[5]</sup>。生物材料水分吸附行为的热力学特性包括微分焓(净等量吸附热)、微分熵、积分焓、积分熵、焓-焓互补、扩张压力<sup>[6]</sup>。国内外关于农产品水分吸附过程中的热力学特性主要集中在果蔬<sup>[6-7]</sup>、谷物<sup>[8-9]</sup>、种子和坚果<sup>[10-11]</sup>、乳制品<sup>[12]</sup>、药草<sup>[13]</sup>和茶叶<sup>[14]</sup>,而以蛋白质为主要成分的水产品热力学特性研究较少。Shi 等<sup>[15]</sup>研究了添加麦芽糊精对南美白对虾肉吸附等温线及热力学特性的影响,研究表明添加麦芽糊精增加了虾肉的净等量吸附热、微分焓、积分焓和扩张压力,但降低了虾肉的积分熵。南美白对虾干制前有带壳和去壳等2种处理方式,而这2种处理方式对于干燥过程及干制品贮藏稳定性影响尚未见报道。基于此,本文研究并比较了南美白对虾壳和虾肉的吸附等温线及热力学性质,旨在为南美白对虾干制工艺及干制品的贮藏稳定性提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

南美白对虾:购于淄博市水产批发市场,鲜虾去头、去壳,虾肉与虾壳分别置于-76℃冰箱中贮藏。

氯化锂、醋酸钾、氯化镁、碳酸钾、六水硝酸镁、亚硝酸钠、氯化钠、氯化钾、五氧化二磷等均均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

FD-1B-80 冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;SPX-250B-Z 生化培养箱,上海博迅实业有限公司;DHG-9623A 电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;PL203 分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 吸附等温线测定及模型拟合

冷冻南美白对虾壳与虾肉分别置于冷冻干燥机中干燥 72 h,研磨成粉。称取 1.000 g 冻干南美白对虾壳(PV-S)与虾肉(PV)粉末于称量瓶中,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,其温度控制在(15±1)、(25±1)和(35±1)℃,样品平衡 1~8 周。8 种饱和盐液在 15℃~35℃时的平衡相对湿度范围 0.113~0.859<sup>[16]</sup>。试验平行 2 次,结果取平均值。常见用于描述农产品水分吸附特性的数学模型如表 1 所示<sup>[7, 14, 17]</sup>。采用表 1 所示模型拟合数据,得到  $a_w$  与含水率关系。采用决定系数 ( $R^2$ ) 和均方根误差 (RMSE) 评价模型拟合精度。 $R^2$  越高、RMSE 越低,模型拟合精度越高。此外,残差作为定性标准用以评价模型的适用性。当残差为规律分布时,模型拟合精度低;反之,残差为随机分布时,模型拟合精度较高<sup>[17]</sup>。

表 1 描述农产品吸附等温线的数学模型

Table 1 Mathematical models describing the adsorption isotherms of agricultural products

模型名称	数学表达式
BET	$X = X_{mb} C_b a_w / [(1-a_w) + (C_b - 1)(1-a_w) a_w]$
Blahovec-Yanniotis	$X = [a_w / (a_1 + b_1 a_w)] + [a_w / (a_2 - b_2 a_w)]$
Caurie	$X = \exp(A_1 + B_1 a_w)$
Chen	$a_w = \exp[k - c \exp(-bX)]$
GAB	$X = X_{mg} C_g K a_w / [(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_g K a_w)]$
Halsey	$X = [(-a) / \ln a_w]^{1/r}$
Henderson	$X = [-\ln(1 - a_w) / A_2]^{1/B_2}$
Peleg	$X = m_1 a_w^{n_1} + m_2 a_w^{n_2}$
Chung-Pfost	$X = A_3 + B_3 \ln(-\ln a_w)$
Oswin	$X = A_4 (a_w / (1 - a_w))^{B_4}$
Kuhn	$X = [A_5 \ln(a_w)] + B_5$

注:  $X$  为干基含水率, g/g;  $X_{mb}$  和  $X_{mg}$  分别表示 BET 和 GAB 单分子层含水率, g/g;  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ 、 $B_4$ 、 $B_5$ 、 $C_b$ 、 $C_g$ 、 $a$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $b$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $c$ 、 $k$ 、 $r$ 、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $n_1$ 、 $n_2$  表示各模型常数。

#### 1.3.2 热力学特性

##### 1.3.2.1 净等量吸附热与微分焓

净等量吸附热 ( $q_{st}$ ) 是指一定温度下的吸附等温热 ( $Q_{st}$ ) 减去纯水的蒸发潜热 ( $H_L$ )<sup>[18]</sup>。 $q_{st}$  反映吸附位点上水分子与固体基质作用力强弱,  $q_{st}$  可以通过 Clausius-Clapeyron 方程拟合试验数据得到<sup>[18]</sup>。

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

式中:  $q_{st}$  为净等量吸附热, kJ/mol;  $R$  为气体常数, 8.314J/(mol K);  $a_w$  为水分活度;  $T$  为绝对温度, K;  $X$  为干基含水率, g/g。

由式(1)可知,在特定含水率时,以  $\ln a_w$  对  $1/T$  作图得到一条直线,  $q_{st}$  可通过直线斜率计算得到。

微分焓 ( $S_d$ ) 反映水分吸附过程中吸附位点数量

变化, 其值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<sup>[7]</sup>。  $q_{st}$  和  $S_d$  的关系见式(2)<sup>[19]</sup>。

$$\ln a_w|_X = -\frac{Q_{st}}{RT} + \frac{S_d}{R} \quad (2)$$

式中:  $S_d$  为微分熵, J/(mol K)。

由式(2)可知, 以  $\ln a_w$  对  $1/T$  作图得到一条直线, 特定含水率时的  $S_d$  可通过直线截距计算得到。

### 1.3.2.2 熵-焓互补理论

熵-焓互补理论可用于评估温度对水分吸附过程中所发生的主要物理、化学现象的影响。熵-焓互补理论提出:  $q_{st}$  和  $S_d$  存在式(3)所示的线性关系<sup>[20]</sup>。

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

式中:  $T_\beta$  为等速温度, K 指吸附过程中所有反应以同一速率进行时的温度;  $\Delta G_\beta$  为  $T_\beta$  时的吉布斯自由能, kJ/mol。

绘制  $q_{st}$  和  $S_d$  的关系图, 通过线性回归计算可得到参数  $T_\beta$  和  $\Delta G_\beta$ 。 Polatoğlu 等<sup>[19]</sup> 推荐一种关于熵焓互补理论的检验方法, 主要是比较  $T_\beta$  和调和平均温度 ( $T_{hm}$ ), 如式(4)所示。当  $T_\beta \neq T_{hm}$  时, 熵-焓互补理论适用; 若  $T_\beta > T_{hm}$ , 吸附过程为焓驱动; 反之, 若  $T_\beta < T_{hm}$ , 则吸附过程为熵驱动。

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

式中:  $n$  为等温线数目。

### 1.3.2.3 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<sup>[21]</sup>。扩张压力可通过式(5)得到<sup>[22]</sup>。

$$\Phi = \frac{K_B T}{A_m} \ln \left( \frac{1 - K a_w + K C_g a_w}{1 - K a_w} \right) \quad (5)$$

式中:  $\Phi$  为扩张压力, J/m<sup>2</sup>;  $K_B$  为玻尔兹曼常数,  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K;  $A_m$  为 1 个水分子的表面积,  $1.06 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>;  $C_g$  和  $K$  为 GAB 参数。

### 1.3.2.4 积分焓和积分熵

积分焓 ( $\Delta H_{in}$ ) 可定量描述水分子与固体基质间吸附作用力大小,  $\Delta H_{in}$  计算方法见式(6)<sup>[23]</sup>。

$$\Delta H_{in} = -R \left[ \frac{d \ln a_w}{d(1/T)} \right]_\phi \quad (6)$$

积分熵 ( $\Delta S_{in}$ ) 用于定量描述吸附过程中水分子运动的随意程度, 表明水分子和固体基质与水和水之间反应的差异程度。  $\Delta S_{in}$  计算方法见式(7)<sup>[6]</sup>。

$$-(\ln a_w)|_\phi = -\frac{\Delta H_{in}}{RT} + \frac{\Delta S_{in}}{R} \quad (7)$$

在特定的扩张压力下, 以  $\ln a_w$  对  $1/T$  作图, 根据所得直线斜率和截距计算可得  $\Delta H_{in}$  和  $\Delta S_{in}$ 。

## 1.4 统计分析

采用 Matlab 7.1 软件和 Origin 8.0 软件进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸附等温线

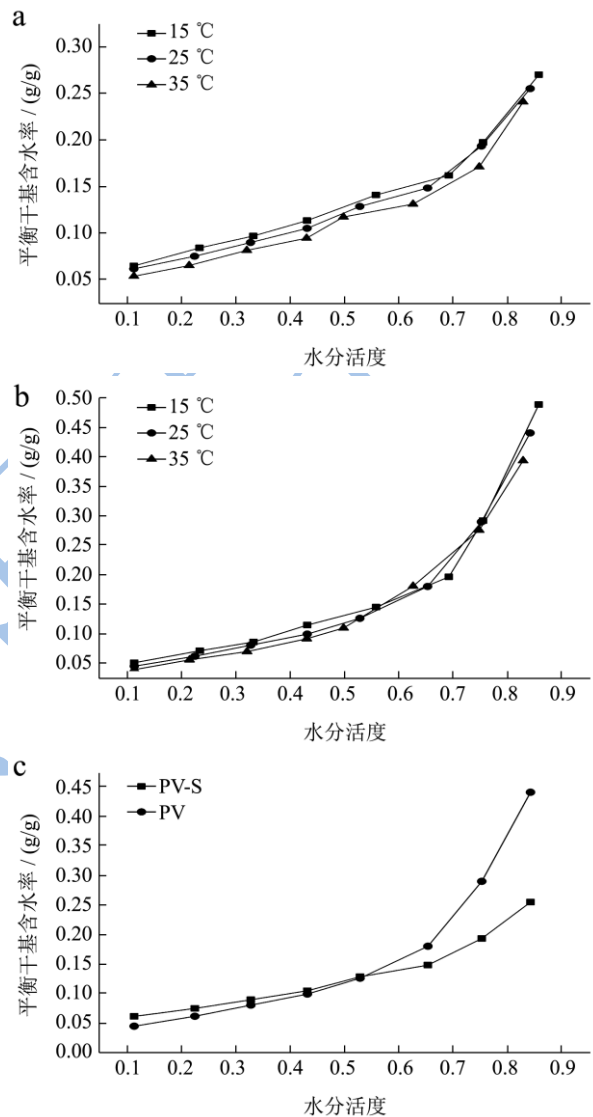


图1 南美白对虾壳与虾肉的吸附等温线

Fig.1 Moisture adsorption isotherms of *Penaeus vannamei* shell and meat

注: (a) PV-S, (b) PV, (c) 温度 25 °C。

温度 15、25、35 °C 时, PV-S 与 PV 的吸附等温线见图 1。由图 1(a) 可以看出, PV-S 的吸附等温线呈 II 型。温度恒定时, 平衡含水率随着  $a_w$  的增加而增加。  $a_w$  恒定时, PV-S 的平衡含水率随着温度升高而降低, 意味着 PV-S 在低温区比在高温时吸附了更多的水分。这可能是由于随着温度升高, 水分子动能逐渐增加, 导致水分子与基质间的吸引力下降, 进而导致其吸附

能力下降<sup>[24]</sup>。同时,含水率随温度变化也与吸附活性位点数量有关,而活性位点数量也会由于温度升高引起物料内部发生物理、化学变化而减少<sup>[22]</sup>。由图 1(b)可以看出, PV 的吸附等温线呈 III 型,平衡含水率随着  $a_w$  的增加而增加;而在恒定  $a_w$  时,平衡含水率随着温度升高而降低。这与 Shi 等<sup>[15]</sup>研究结论基本一致。图 1(c)为温度 25 °C 时, PV-S 与 PV 吸附等温线比较,当  $a_w < 0.56$  时, PV-S 的平衡含水率高于 PV;而当  $a_w > 0.56$  时, PV 的平衡含水率则高于 PV-S。这意味着与去壳虾肉干制品相比,带壳虾肉干制品与水分结合力更强,也更容易吸附周围环境水分;随着水分吸附过程的不断进行 ( $a_w > 0.56$  时),去壳虾肉与水分子结合力高于虾壳与水分子作用力,进而吸附更多的水分。这主要由于虾壳与虾肉化学成分间的差异所致。

## 2.2 MSI 模型拟合

采用表 1 所示 11 种模型拟合 PV-S 和 PV 水分吸附试验数据,通过回归分析得到模型统计参数(表 2)。对于 PV-S, BET、Caurie、Chen、Halsey、Hendersen、Peleg 和 Chung-Pfost 模型的残差呈规律分布,因此模型拟合精度差。Blahovec-Yanniotis、GAB、Kuhn 和 Oswin 模型的残差呈随机分布,而且 4 种模型均有较

高的  $R^2$  和较低 RMSE 值。综合比较,在整个温度和  $a_w$  范围内, Blahovec-Yanniotis 模型具有较高的  $R^2$  和较低的 RMSE 值。因此,描述 PV-S 水分吸附特性的适宜模型为 Blahovec-Yanniotis 模型。同样地,对于 PV, Blahovec-Yanniotis、Caurie、Chen、Hendersen、Peleg 和 Chung-Pfost 模型的残差呈规律分布,因此模型拟合精度差。BET、GAB、Halsey、Kuhn 和 Oswin 模型的残差呈随机分布,而且这 5 种模型均有较高的  $R^2$  和较低 RMSE 值。综合考虑,在整个温度和  $a_w$  范围内, GAB 模型与 Halsey 模型均具有较高的  $R^2$  和较低的 RMSE 值。因此, GAB 模型与 Halsey 模型均可用于描述 PV 的水分吸附特性。由于 GAB 模型参数 ( $X_{mg}$ 、 $C_g$ 、 $K$ ) 具有非常重要的物理意义,因此确定 GAB 模型为描述 PV 水分吸附特性的最适模型。这与 Shi 等<sup>[15]</sup>研究结论基本一致,但各模型参数值略有差异,这可能是由于南美白对虾产地、养殖方式和虾体大小不同,进而导致虾肉主要成分如蛋白质、脂肪含量差异所致。此外,通过 Blahovec-Yanniotis 模型和 GAB 模型试验值与预测值比较也可以进一步验证 PV-S 与 PV 吸附模型的拟合精度(图 2)。因此, Blahovec-Yanniotis 模型和 GAB 模型可分别用于描述 PV-S 与 PV 的水分吸附特性。

表 2 吸附模型拟合的评价参数值

Table 2 Parameter values for the evaluations of different model fittings for the adsorption isotherms

模型	参数	温度/°C					
		PV-S			PV		
		15	25	35	15	25	35
BET	$M_b$	0.0369	0.0448	0.0602	0.0690	0.0723	0.0742
	$C_b$	6.665	5.251	3.535	12.480	6.065	4.184
	$R^2$	0.9076	0.9236	0.9241	0.9827	0.9890	0.9921
	RMSE	0.0222	0.0195	0.0184	0.0121	0.0097	0.0082
	残差分布	规律分布	规律分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布
Blahovec-Yanniotis	$a_1$	0.798	0.640	1.396	0.740	-0.099	-1.832
	$a_2$	24.67	19.99	38.97	14.00	11.52	9.63
	$b_1$	10.17	12.90	9.53	17.13	29.26	53.04
	$b_2$	23.15	18.20	40.32	14.00	11.22	8.94
	$R^2$	0.9964	0.9975	0.9940	0.9955	0.9980	0.9989
	RMSE	0.0053	0.0043	0.0064	0.0131	0.0081	0.0055
	残差分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布	规律分布	规律分布
Caurie	$A_1$	-3.025	-3.121	-3.255	-4.001	-3.995	-3.925
	$B_1$	1.916	2.015	2.114	3.751	3.717	3.574
	$R^2$	0.9693	0.9795	0.9661	0.9601	0.9814	0.9942
	RMSE	0.0128	0.0101	0.0123	0.0317	0.0201	0.0103
	残差分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布

转下页

接上页							
Chen	$b$	19.78	20.01	22.97	11.91	11.73	11.73
	$c$	7.016	6.269	6.531	2.973	2.64	2.467
	$k$	-0.1184	-0.1332	-0.1603	-0.1433	-0.1561	-0.1627
	$R^2$	0.9961	0.9953	0.9961	0.9849	0.9817	0.9825
	RMSE	0.0050	0.0053	0.0046	0.0214	0.0218	0.0195
	残差分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布
GAB	$M_g$	0.0712	0.0672	0.0596	0.0670	0.0692	0.0779
	$C_g$	52.78	43.53	41.20	14.68	7.46	3.90
	$K$	0.8554	0.8743	0.9022	1.007	1.006	0.981
	$R^2$	0.9935	0.9971	0.9885	0.9954	0.9964	0.9961
	RMSE	0.0064	0.0042	0.0079	0.0118	0.0097	0.0092
	残差分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布
Halsey	$a$	0.012	0.015	0.017	0.068	0.071	0.070
	$r$	1.932	1.799	1.669	1.121	1.077	1.072
	$R^2$	0.9958	0.9978	0.9903	0.9941	0.9974	0.9965
	RMSE	0.0047	0.0033	0.0066	0.0122	0.0074	0.0080
	残差分布	规律分布	规律分布	规律分布	随机分布	随机分布	随机分布
Henderson	$A_2$	19.54	17.52	16.76	3.60	3.65	3.90
	$B_2$	1.65	1.56	1.48	0.79	0.79	0.82
	$R^2$	0.9551	0.9597	0.9485	0.9563	0.9733	0.9858
	RMSE	0.0155	0.0142	0.0152	0.0332	0.0240	0.0160
	残差分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布
Peleg	$m_1$	0.1647	0.1474	0.1593	0.1757	0.1457	0.1182
	$m_2$	0.3183	0.3032	0.5710	0.9812	0.8308	0.6542
	$n_1$	0.450	0.425	0.552	0.5967	0.5506	0.5087
	$n_2$	6.644	5.559	9.540	7.176	5.79	4.479
	$R^2$	0.9963	0.9969	0.9942	0.9968	0.9994	0.9992
	RMSE	0.0055	0.0048	0.0063	0.0109	0.0044	0.0046
	残差分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布
Chung-Pfost	$A_3$	0.107	0.102	0.093	0.111	0.105	0.101
	$B_3$	-0.074	-0.074	-0.072	-0.153	-0.149	-0.143
	$R^2$	0.9596	0.958	0.9424	0.8698	0.8875	0.9124
	RMSE	0.0147	0.0145	0.0161	0.0572	0.0493	0.0398
残差分布	规律分布	规律分布	随机分布	规律分布	规律分布	规律分布	
Kuhn	$A_4$	-0.0324	-0.0352	-0.0364	-0.0713	-0.0742	-0.0738
	$B_4$	0.0688	0.0592	0.0483	0.0215	0.0121	0.0082
	$R^2$	0.9674	0.9723	0.9812	0.9954	0.9973	0.9951
	RMSE	0.0132	0.0109	0.0091	0.0108	0.0070	0.0094
残差分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布	
Oswin	$A_5$	0.1273	0.1216	0.1116	0.1273	0.1234	0.1210
	$B_5$	0.3978	0.4240	0.4527	0.7314	0.7513	0.7435
	$R^2$	0.9882	0.9896	0.9797	0.9843	0.9918	0.9960
	RMSE	0.0079	0.0072	0.0096	0.0199	0.0133	0.0086
残差分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布	

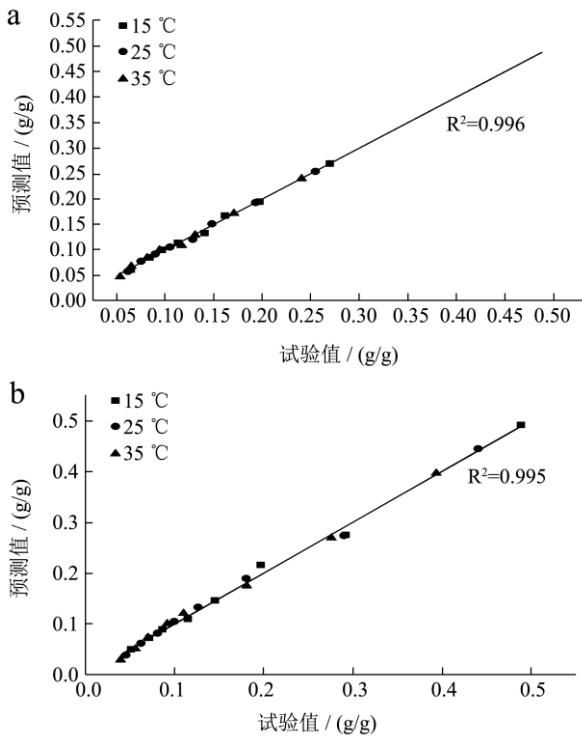


图2 平衡含水率试验值与模型预测值

Fig.2 Experimental and calculated equilibrium moisture content values

注: a.Blahovec-Yanniotis 模型, PV-S, b.GAB 模型, PV。

### 2.3 热力学特性

#### 2.3.1 净等量吸附热与微分熵

PV-S 与 PV 的净等量吸附热 ( $q_{st}$ ) 与含水率的关系见图 3。可以看出, 含水率  $<0.20$  g/g 时,  $q_{st}$  随着含水率的增加急剧降低; 而含水率  $>0.30$  g/g 时,  $q_{st}$  值趋于恒定, 其值接近 0。其可能原因是: 含水率较低时, 水分子占据高活性吸附位点, 此时水分子与被吸附基质作用力最大 (即发生强烈的吸附作用); 随着水分吸附进程不断进行, 吸附水分子逐渐达到单分子层含水率, 高活性吸附位点逐渐被占据完全, 之后逐渐发生多分子层水分吸附, 水分子与被吸附基质间的作用力也逐渐减弱。当含水率  $>0.30$  g/g 时, PV-S 吸附的水分几乎以自由水形式存在。当含水率  $<0.20$  g/g 时, PV-S 的  $q_{st}$  高于 PV, 例如含水率为 0.10 g/g 时, PV-S、PV 的  $q_{st}$  分别为 10.75、4.61 kJ/mol, 说明 PV-S 在水分吸附初始阶段对传热、传质过程有较大阻碍作用, 需要更高的活化能才能使水分子吸附。而当含水率  $>0.20$  g/g 时, PV-S 的  $q_{st}$  则低于 PV, 而且 PV-S 的  $q_{st}$  为负值, 说明 PV-S 在水分吸附过程中出现了放热, 具体原因有待于进一步研究。同时, 对于干燥过程而言, 干燥初期, PV-S 与 PV 中的水分子与非水组分作用力较低, 干燥较为容易; 而在干燥中、后期, PV-S 与

PV 中的水分与非水组分结合力增加, 干燥较为困难; 而且与 PV 相比, PV-S 更难干燥。

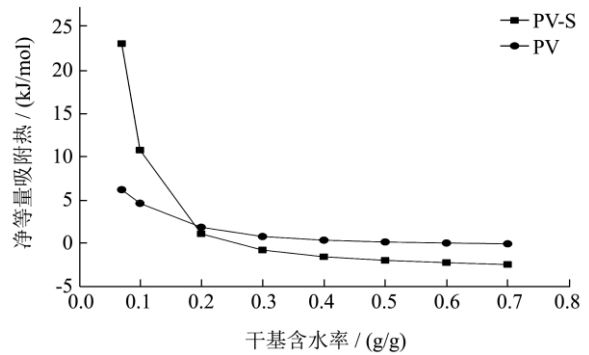


图3 PV-S 和 PV 的净等量吸附热与含水率关系

Fig.3 Net isosteric heat of sorption of PV-S and PV as a function of moisture content

微分熵 ( $S_d$ ) 值大小与被吸附基质上的可吸附位点数量成正比。PV-S 与 PV 的  $S_d$  与干基含水率的关系见图 4。与  $q_{st}$  相似,  $S_d$  与含水率也有较强的依赖关系。 $S_d$  随着含水率增加而降低, 含水率  $<0.20$  g/g 时,  $S_d$  随着含水率的增加急剧降低; 而含水率  $>0.30$  g/g 时,  $S_d$  值趋于恒定, 其值接近 0。当含水率  $<0.20$  g/g 时, PV-S 的  $S_d$  高于 PV, 例如含水率为 0.07 g/g 时, PV-S、PV 的  $S_d$  分别为 62.82、13.96 kJ/(mol K), 说明 PV-S 在水分吸附初始阶段可吸附位点数量比 PV 要多。而当含水率  $>0.20$  g/g 时, PV-S 的  $S_d$  则低于 PV, 而且 PV-S 的  $S_d$  为负值, 说明 PV-S 和 PV 可吸附位点随着水分吸附过程进行而逐渐减少, 吸附到一定程度时, 吸附位点达到恒定值。这与 Shi 等<sup>[15]</sup>的研究结论基本一致, 但 PV 的微分焓与微分熵值略有差异, 其原因可能是由于南美白对虾产地、养殖方式和虾体大小不同, 进而导致虾肉主要成分如蛋白质、脂肪含量差异所致。

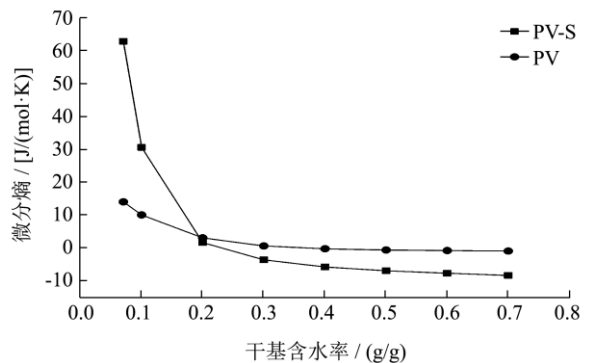


图4 PV-S 和 PV 的微分熵与含水率关系

Fig. 4 Differential entropy of sorption for PV-S and PV as a function of moisture content

#### 2.3.2 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>[25]</sup>。PV-S 与 PV 的  $q_{st}$  与  $S_d$  的关系见图 5(a)、(b)。可以看出,  $q_{st}$  与  $S_d$  存在一定的线性关系。通过计算得到 PV-S 和 PV 的  $T_\beta$  分别为 338.54K 和 412.35K。PV-S 与 PV 的  $T_{hm}=297.78K$ 。由于  $T_\beta > T_{hm}$ , 所以 PV-S 与 PV 的水分吸附过程为焓驱动。焓驱动依赖于食品成分, 而熵驱动则与物料微观结构有关<sup>[25]</sup>。因此, PV-S 与 PV 水分吸附过程中未涉及到微观结构变化, 仅与 PV-S 与 PV 成分有关。

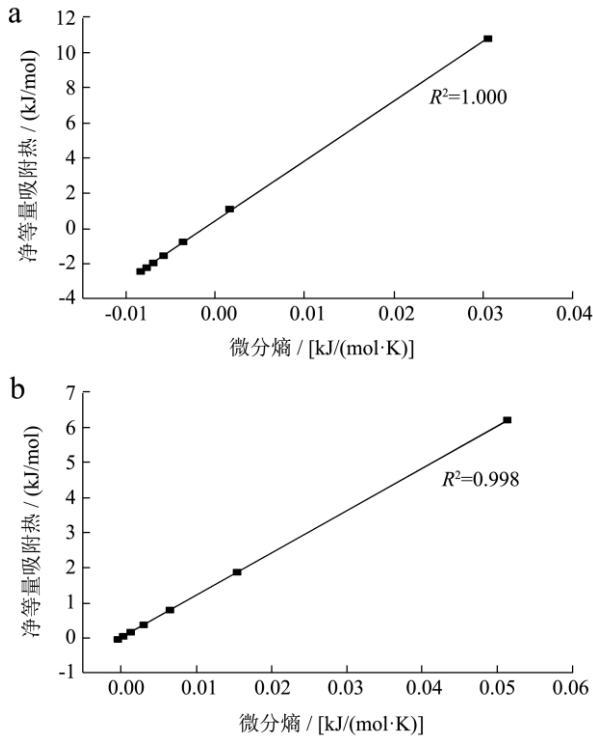


图 5 PV-S 和 PV 的净等量吸附热与微分熵的关系

Fig.5 Relationships between net isosteric heat of adsorption and differential entropy for (a) PV-S and (b) PV

注: (a) PV-S, (b) PV。

### 2.3.3 扩张压力

扩张压力 ( $\Phi$ ) 类似表面张力, 可以认为是一种可阻止被吸附基质表面扩张需要的垂直作用于任一边缘表面单位面积上的作用力<sup>[21]</sup>。PV-S 与 PV 的扩张压力 ( $\Phi$ ) 与  $a_w$  的关系见图 6(a)、(b)。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。相同温度和  $a_w$  时, PV-S 的  $\Phi$  值总高于 PV, 即阻止 PV-S 表面扩张所需作用力要明显高于 PV。此外, 温度对于 PV-S 扩张压力影响明显小于其对 PV 扩张压力的影响。这可能是由于 PV-S 与 PV 成分差异有关。

### 2.3.4 积分焓与积分熵

积分焓 ( $\Delta H_{in}$ ) 可理解为转换焓或是相变, 它能提供理论上从物料中去除特定水分所需要的最低能量值<sup>[10,15]</sup>。在特定扩张压力下, PV-S 与 PV 的  $\Delta H_{in}$  随含

水率变化如图 7 所示。PV 的  $\Delta H_{in}$  随含水率的增加而降低, 当含水率为 0.06~0.33 g/g 时,  $\Delta H_{in}$  由 36.33 kJ/mol 迅速降低至 11.76 kJ/mol, 而当含水率  $>0.40$  g/g 时,  $\Delta H_{in}$  随含水率增加变化平缓并接近恒定值。这主要是由于含水率较低时, 首先被吸附的是那些具有较高能量的易吸附位点, 之后随着含水率的增加, 固体基质上供水分吸附的位点减少, 水层与固体基质的吸附作用逐渐减弱, 从而使  $\Delta H_{in}$  降低。PV-S 的  $\Delta H_{in}$  随着含水率的增加先升高后降低, 当含水率为 0.07 g/g, 即接近其 GAB 单分子层含水率时,  $\Delta H_{in}$  达到最大值 1.91 kJ/mol。其原因可能是: 含水率较低时, 首先吸附的是基质表面易于吸附的活性位点, 其次是那些不易吸附的高能位点, 通过样品的吸水溶胀导致高能位点逐渐打开, 直到单分子层结合水通过高结合能完全吸附 (含水率为 0.07 g/g), 此时水分子与固体基质间相互作用较强, 因此积分焓达到最大值。随着含水率的进一步增加, 固体基质上供水分吸附的位点减少, 水层与固体基质的吸附作用逐渐减弱, 吸附的水分也向多分子层结合水、自由水转变, 因此  $\Delta H_{in}$  逐渐减低, 最后接近恒定值。相同含水率时, PV-S 的  $\Delta H_{in}$  明显低于 PV, 这表明干燥过程中, 去除等量水分时 PV-S 比 PV 所提供的能量小。

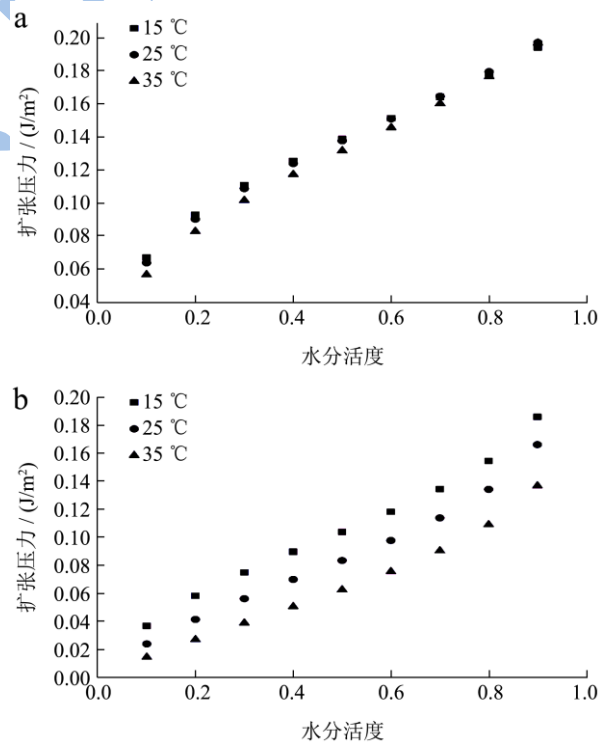


图 6 PV-S 和 PV 的扩张压力与  $a_w$  和温度的关系

Fig.6 Variation of spreading pressure with  $a_w$  and temperature for (a) PV-S and (b) PV

注: (a) PV-S, (b) PV。

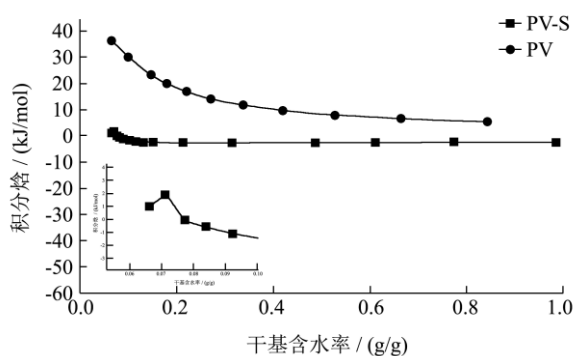


图7 PV-S 和 PV 的积分焓与含水率关系

Fig. 7 Variation of integral enthalpy with moisture content for PV-S and PV

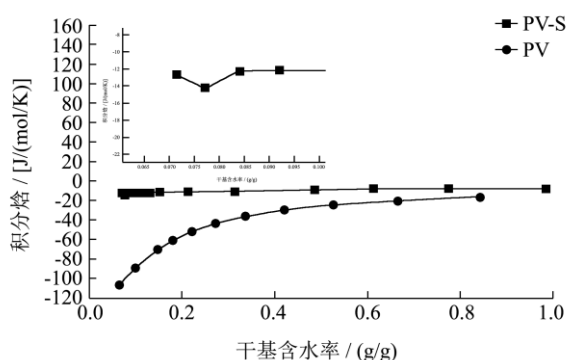


图8 PV-S 和 PV 的积分熵与含水率关系

Fig. 8 Variation of integral entropy with moisture content for PV-S and PV

积分熵 ( $\Delta S_m$ ) 描述了水分吸附过程中水分子运动的随意程度, 是吸附水分子移动性的量化指标。在特定的扩张压力下, PV-S 和 PV 的  $\Delta S_m$  随含水率变化如图 8 所示。PV-S 与 PV 的  $\Delta S_m$  均为负值。PV 的  $\Delta S_m$  随含水率的增加而增加, 当含水率为 0.06 g/g 时,  $\Delta S_m$  为最低值[- 108.00 J/(mol K)], 当含水率>0.40 g/g 时,  $\Delta S_m$  随含水率增加变化平缓并接近恒定值。PV-S 的  $\Delta S_m$  随着含水率的增加先降低后增加, 当含水率为 0.07 g/g, 即接近其 GAB 单分子层含水率时,  $\Delta S_m$  达到最小值[- 14.34 J/(mol K)], 当含水率>0.084 g/g 时,  $\Delta S_m$  随含水率增加而增加, 但变化趋势较为平缓。这可能是由于含水率较低时, 基质与水分子间作用力较强, 水分子被强烈地吸附, 其旋转自由度和迁移能力受到束缚; 而随着含水率的增加, 出现多层吸附现象, 从而增强了被吸附水分子的移动性, 进而导致  $\Delta S_m$  增加。 $\Delta S_m$  的这种变化可能与水分吸附过程中基质溶解、肿胀所导致的结构转化有关, 吸附的水分子导致基质流动性增加<sup>[23]</sup>。相同含水率时, PV-S 的  $\Delta S_m$  明显高于 PV, 说明相同含水率时, PV-S 吸附过程中水分子运动的随意程度高于 PV 吸附。吸附过程中, PV-S-水分子与水-水之间反应的差异程度高于 PV-水分子

与水-水之间反应, 这主要是由于 PV-S 与 PV 间化学成分差异所致。

### 3 结论

3.1 PV-S 与 PV 水分吸附特性分别遵循 II 和 III 型等温线, Blahovec-Yanniotis 模型和 GAB 模型为描述 PV-S 与 PV 水分吸附特性的最适模型。

3.2 PV-S 与 PV 的净等量吸附热、微分熵随含水率增加而降低。扩张压力随  $a_w$  增加而升高, 但随温度升高而降低。PV 的积分焓随含水率增加而降低, PV-S 的积分焓随含水率增加呈先增加后降低趋势。PV 的积分焓随含水率增加而增加, PV-S 积分焓随含水率增加呈先降低后增加趋势。

3.3 PV-S 与 PV 的水分吸附过程符合焓熵互补理论, 其吸附过程为焓驱动。

3.4 当含水率<0.20 g/g 时, PV-S 的净等量吸附热、微分熵高于 PV。PV 的扩张压力与积分焓低于 PV-S, 而 PV 的积分焓高于 PV-S。PV-S 含水率为 0.07 g/g, 即接近其 GAB 单分子层含水率时, 其积分焓和积分熵分别达到最大值和最小值。

### 参考文献

- [1] 张高静,韩丽萍,孙剑锋,等.南美白对虾营养成分分析与评价[J].中国食品学报,2013,13(8):254-260  
ZHANG Gao-jing, HAN Li-ping, SUN Jian-feng, et al. Analysis and evaluation of nutritive composition in *Penaeus vannamei* [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(8): 254-260.
- [2] 崔宏博,薛勇,宿玮,等.即食南美白对虾贮藏过程中水分状态的变化研究[J].中国食品学报,2012,12(6):198-203  
CUI Hong-bo, XUE Yong, SU Wei, et al. Study on moisture status change of ready-to-eat shrimp during storage [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(6): 198-203
- [3] Benjakul S, Visessanguan W, Kijroongrojana K, et al. Effect of heating on physical properties and microstructure of black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) and white shrimp (*Penaeus vannamei*) meats [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2008, 43(6):1066-1072
- [4] 刘红英,高瑞昌,戚向阳.食品化学[M].北京:中国质检出版社,2013  
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



- [5] Fasina O O. Thermodynamic properties of sweet potato [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 75(2): 149-155
- [6] Noshad M, Shahidi F, Mohebbi M, et al. Desorption isotherms and thermodynamic properties of fresh and osmotic-ultrasonic dehydrated quinces [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2013, 37(5): 381-390
- [7] Mart -Santos J, Vioque M, Gmez R. Thermodynamic properties of moisture adsorption of whole wheat flour. Calculation of net isosteric heat [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2012, 47(7): 1487-1495
- [8] Goneli A L D, Corr  P C, De Oliveira G H H, et al. Water sorption isotherms and thermodynamic properties of pearl millet grain [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2010, 45(4): 828-838
- [9] Xing C, Liu X, Jin Q, et al. Moisture sorption thermodynamics of *Camellia oleifera* [J]. Food Biophysics, 2012, 7(2): 163-172
- [10] Dom guez 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
- [11] Sharma P, Singh R R B, Singh A K, et al. Sorption isotherms and thermodynamics of water sorption of ready-to-use Basundi mix [J]. LWT - Food Science and Technology, 2009, 42(1): 441-445
- [12] Dalgic A C, Pekmez H, Belibaqli 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
- [13] Botheju W S, Amarathunge K S P, Ziyad Mohamed M T. Modeling moisture desorption isotherms and thermodynamic properties of fermented tea dhool (*Camellia sinensis* var. *assamica*) [J]. Drying Technology, 2008, 26(10): 1294-1299
- [14] Shi Q L, Lin W W, Zhao Y, et al. Moisture adsorption isotherms and thermodynamic properties of *Pernaear vannamei* meat with and without maltodextrin addition [J]. Journal of Aquatic Food Product Processing, 2015(Accepted)
- [15] Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards [A]: Physics and Chemistry, 1977, 81A(1), 89-96
- [16] Wang X H, Shi Q L., Zhao Y, et al. Moisture adsorption isotherms and heat of sorption of *Agaricus bisporus*[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2013, 37(4):299-305
- [17] Tsami E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits [J]. Journal of Food Engineering, 1991, 14(4): 327-335
- [18] Polatoqlu B, Bese AV, Kaya M, et al. Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage) [J]. Food and Bioproducts Processing, 2011, 89(4):449-456
- [19] 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
- [20] Smith J M, Van Ness H C, Abbott M M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. [M]. 7<sup>th</sup> International edition. McGraw-Hill Education, 2005
- [21] Iglesias H, Chirife J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material [J]. International Journal of Food Science and Technology, 1976, 11(2): 109-116
- [22] Benado A L, Rizvi S S H. Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms [J]. Journal of Food Science, 1985, 50(1):101-105
- [23] Shivhare U S, Arora S, Ahmed J, et al. Moisture adsorption isotherms for mushroom [J]. LWT-Food Science and Technology, 2004, 37(1): 133-137
- [24] 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