

基于吸附等温线及玻璃化转变的夹心海苔 贮藏稳定性研究

李晓楠^{1,2}, 聂梅梅¹, 王春艳², 陶阳³, 李大婧¹, 谢宏², 张钟元^{1*}

(1. 江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏南京 210014) (2. 沈阳农业大学食品学院, 辽宁沈阳 110866)

(3. 南京农业大学食品科学技术学院, 江苏南京 210095)

摘要: 为了解夹心海苔在贮藏期间水分活度、含水率、玻璃化转变温度与贮藏温度之间的关系, 该研究探讨了夹心海苔吸附等温线和玻璃化转变曲线并用数学模型进行拟合, 分析夹心海苔绝对安全含水率和临界含水量, 并探讨热力学性质。结果表明: GAB模型能较好地反映出夹心海苔水分吸附特性, 并得出在 20、30、40 °C 条件下夹心海苔的绝对安全含水率分别为 5.19%、4.69%、3.72%, 作为预测夹心海苔加工及贮藏过程中最佳含水率的依据; 同理可得 20、30、40 °C 的临界含水量分别为 0.98、0.84、0.71 g/g, 作为判断贮藏稳定性的依据。当夹心海苔的平衡含水率高于 0.08% 时, 水同物质的结合能较小, 易失水。夹心海苔水分吸附过程中等温速率为 0.62 K, 吉布斯自由能为 2.61 kJ/mol, 为一种熵驱动的自发的吸热过程。综合分析, 随着温度降低夹心海苔安全含水率升高, 不易使玻璃化结构发生崩塌, 对其加工工艺及干制品贮藏等方面具有一定的参考意义, 该研究结果可为夹心海苔产业提供科学依据。

关键词: 吸附等温线; 玻璃化转变曲线; 热力学特性; 模型拟合

文章篇号: 1673-9078(2021)11-222-230

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.11.0141

Study on Storage Stability of Seaweed Sandwich Based on Adsorption Isotherm and Glass Transition

LI Xiaonan^{1,2}, NIE Meimei¹, WANG Chunyan², TAO Yang³, LI Dajing¹, XIE Hong², ZHANG Zhongyuan^{1*}

(1. Institute of Farm Product Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

(2. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

(3. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: In order to understand the relationship among the water activity, moisture content, glass transition temperature and storage temperature of sandwich seaweed during storage, the adsorption isotherm and glass transition curves of sandwich seaweed were studied and fitted with a mathematical model. The absolute safe moisture content and critical moisture content of sandwich seaweed, and the thermodynamic properties, were discussed. The results showed that the GAB model could better reflect the moisture adsorption characteristics of the sandwich seaweed, and the absolute safe moisture contents of the sandwich seaweed at 20, 30 and 40 °C were 5.19%, 4.69% and 3.72%, respectively, which could be used as the basis for predicting the optimal moisture content during the processing and storage of sandwich seaweed; In the same way, the critical moisture contents at 20, 30 and 40 °C were 0.98, 0.84 and 0.71 g/g, respectively, which could be used as a basis for assessing the storage stability. When the equilibrium moisture content of the sandwich seaweed was higher than 0.08%, the binding energy of water and the substance was small, and water loss occurred easily. The water adsorption process of sandwich seaweed had an isothermal rate of 0.62 K and a Gibbs free energy of 2.61 kJ/mol, which was an entropy-driven spontaneous endothermic process. Comprehensive analysis showed that as the

引文格式:

李晓楠, 聂梅梅, 王春艳, 等. 基于吸附等温线及玻璃化转变的夹心海苔贮藏稳定性研究[J]. 现代食品科技, 2021, 37(11): 222-230

LI Xiaonan, NIE Meimei, WANG Chunyan, et al. Study on storage stability of seaweed sandwich based on adsorption isotherm and glass transition [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(11): 222-230

收稿日期: 2021-02-06

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金 (CX(19)3076)

作者简介: 李晓楠 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 2431510688@qq.com

通讯作者: 张钟元 (1983-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 果蔬加工与营养健康, E-mail: zzyszy2012@163.com

temperature decreased, the safe moisture content of the sandwich seaweed increased, and the vitrified structure was easy to collapse, which provided certain significant reference for its processing technology and dry product storage. The research results can provide a scientific basis for the sandwich seaweed industry.

Key words: adsorption isotherm; glass transition curve; thermodynamic characteristics; model fitting

目前市面上出售的海苔有两种,一种是烤海苔即干海苔,另一种叫做即食调味海苔,他们的原料都是紫菜,都可以直接食用^[1]。夹心调味海苔,即在两片烤海苔之间均匀涂布一层黏性的调味料烘烤加工而成,这类产品在贮藏过程中存在海苔吸湿、粘结导致的涨袋以及不当贮藏条件导致的微生物大量繁殖等关键性问题,但是国内外学者对夹心海苔贮藏方面鲜少研究^[1-6]。

果蔬干燥食品的贮藏特性由贮藏期间食品含水量影响,只有将食品物料水分降低到一定程度,才能抑制微生物的生长、酶的活动、氧化和非酶褐变,保持其优良品质^[3,4]。食品吸附等温线体现了夹心海苔吸附水分的过程^[2],在预测贮藏稳定性、优化工艺和抑制微生物生长条件有重要意义^[3,4]。根据非晶体无定型聚合物随温度变化的力学特性,将食品分为橡胶态和玻璃态,食品处于玻璃化状态时其品质变化异常缓慢^[5],一般食品在转变为玻璃状态时,通常伴随吸热或放热的能量变化,此方面的研究可以提供科学的夹心海苔加工与贮藏参数。研究夹心海苔在贮藏期间的热力学变化,探究其熵焓理论变化为生产贮藏条件提供理论基础并预测货架期^[6]。

本研究通过吸附等温线及玻璃化转变曲线构建三种温度下的模型,分析夹心海苔贮藏期间水分变化,用数学模型对曲线进行拟合,得到一种可以数学表达式并计算不同条件下夹心海苔的相对安全含水率和绝对安全含水率,作为预测样品加工及贮藏过程中最佳含水率的依据^[6]。探究玻璃化转变温度和含水率的关系用 Gordon-Taylor 模型预测不同平衡干基含水率下的玻璃化转变温度^[7],通过热力学公式计算并分析夹心海苔水分吸附过程中热力学特性了解水分吸附过程中水的特性和能量需求信息,以期对夹心海苔的干燥工艺设计和贮藏条件提供理论参考^[8]。

1 材料与方法

1.1 原料

夹心海苔调味料、紫菜购于市场,微波联合红外烘烤夹心海苔并测定初始含水率后将夹心海苔干燥至

绝干。浓硫酸(分析纯),重庆川东化工有限公司化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

JXFSTPR 全自动样品快速研磨仪,上海净信实业发展有限公司;MP2002 电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;DSC-Q200 差示扫描量热仪,美国 TA 仪器公司;9123A 电热恒温鼓风干燥箱,上海和晟科技仪器有限公司;RW100 高速万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;干燥器,上海精英实验器材厂;HPX-160BS-III 恒温恒湿箱,上海新苗医疗器械制造有限公司;铝盒,河北沧州中建仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 吸附等温线的测定

采用静态称质量法测夹心海苔平衡干基含水率^[8],干燥器内水分活度由硫酸溶液控制,见表 1,准确称取 1.00±0.01 g 夹心海苔于恒重铝盒置干燥器上部,每隔 12 h 对不同恒温箱(20、30、40 °C)中放置不同干燥器内样品称重,至夹心海苔样品前后两次质量差小于 0.001 g 视为稳定。对不同温度下平衡干基含水率随水分活度的变化作图得夹心海苔吸附等温线^[2,8]。

表 1 不同体积分数和温度的硫酸溶液的水分活度

Table 1 Water activity of sulfuric acid solution with different volume fraction and temperature

硫酸体积分数/%	温度/°C		
	20	30	40
5	0.98	0.98	0.98
20	0.88	0.88	0.88
30	0.75	0.76	0.76
40	0.56	0.57	0.59
50	0.34	0.36	0.38
60	0.16	0.17	0.18
70	0.04	0.05	0.06
80	0.01	0.01	0.01

1.3.2 吸附等温线的模型拟合

参考国内外众多相关文献^[7-11],选择三种经典数学模型见表 2 对夹心海苔水分吸附数据拟合。

表 2 拟合实验数据的经典数学模型

Table 2 Mathematical models for fitting experimental data

模型	数学表达式
Mod-BET	$X = \frac{X_0 \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w)(1 - C \ln(1 - a_w))}$
Oswin	$X = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{\frac{1}{\beta}}$
Guggenheim-Anders On-de Boer (GAB)	$X = \frac{X_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)}$

注:

X ——平衡干基含水率, g/g;

a_w ——物料水分活度;

A 、 B 、 C 、 X_0 、 K ——参数。

1.3.3 玻璃化转变温度的测定与模型拟合

使用差示扫描量热仪 (differential scanning calorimetry, DSC) 检测夹心海苔 Tg, 先用铟和蒸馏水校准 DSC 后, 称取夹心海苔 4 ± 0.01 mg 于铝盘, 用压合机密封, 放入样品池, 载气为高纯氮气, 空样铝盘作参照。参照 Raza 等^[12]和李仙仙^[13]的方法并稍作修改, DSC 扫描程序为: 从 -80 °C 以 10 °C/min 速度升温至 180 °C。参照 Zhao 等^[14]的方法, 分析热流密度曲线, 知玻璃化过程中的三个转变点温度, 夹心海苔玻璃化转变温度是中点值 (Tgm)。

通过 Gordon-Taylor (GT) 模型拟合^[15], 公式如下:

$$T_{gm} = \frac{X_s T_{gs} + K X_w T_{gw}}{X_s + K X_w} \quad (1)$$

式中:

T_{gm} ——样品 Tg, °C;

T_{gs} ——溶质 Tg, °C;

T_{gw} ——水的 Tg, °C;

X_w ——干基含水率, %;

X_s ——湿基含水率, %;

K ——参数。

1.3.4 热力学参数计算

结合能为样品于恒温损失 1 mol 水, 减掉汽化潜热后, 要增加的能量^[16], 公式如下:

$$L = -\Delta F = -RT \ln \phi \quad (2)$$

式中:

L ——结合能, J/mol;

ΔF ——F 自由能的差值, J/mol;

R ——摩尔气体常量, 8.314 J/(mol·K);

T ——绝对温度, K;

ϕ ——相对蒸汽压。

净等量吸附热 (qst) 采用 Clausius-Clapeyron 方

程计算而得^[17], 其计算方法见式 (3):

$$q_{st} = -R \left[\frac{d \ln a_w}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_X \quad (3)$$

式中:

a_w ——样品在一定含水率下的水分活度;

T ——绝对温度, K。

微分熵 (Sd) 计算公式见式 (4)

$$\ln a_w | X = -\frac{q_{st}}{RT} + \frac{S_d}{R} \quad (4)$$

式中:

q_{st} ——净等量吸附热, 由斜率可得;

S_d ——微分熵, 由截距可得。

焓熵补偿理论是物化等学科中的一项重要理论, 对判别不同条件下水的吸附机制有重要作用^[18,19], 焓熵之间存在某种线性关系见公式 (5)

$$q_{st} = T_{\beta} \Delta S + \Delta G_{\beta} \quad (5)$$

式中:

T_{β} ——等温速率, K;

ΔG_{β} —— T_{β} 时的吉布斯自由能, kJ/mol。

ΔG_{β} 为负指吸附过程是自发的, 为正是非自发进行的, 黄慧敏等^[18]将 T_{β} 和调和平均温度 (T_{hm}) 进行比较, 吸附过程为焓驱动时, T_{β} 比 T_{hm} 大; 熵驱动时 T_{β} 比 T_{hm} 小, 公式表述为式 (6)

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}} \quad (6)$$

式中:

T_{hm} ——调和平均温度, K;

n ——等温线数量。

1.4 数据统计分析

本试验中采用 Excel 2007 及 SPSS 19.0 软件进行数据分析处理, 采用 Origin 9.0 绘制分析图, 模型拟合采用 Matlab 2018 软件进行分析处理。

2 结果与讨论

2.1 夹心海苔的吸附等温线

夹心海苔在不同温度下 (20 、 30 、 40 °C) 的吸附等温线如图 1 所示, 在同一温度下平衡干基含水率随着水分活度的增加而增加, 这主要是因为存在于夹心海苔中水分的蒸气压随着周围环境压力的增加而增大^[20]。在任意水分活度点处, 比较三种贮藏温度下平衡干基含水

率,图1显示贮藏温度越高平衡干基含水率越低,这与邱光应等^[8]观察到的花椒吸附等温线趋势是一致的。

夹心海苔的水分吸附等温线呈“J”型,当水分活度大于0.4时,含水率急速升高,这可能是由于食品中的可溶性物质导致,也可能是糖溶解相关的溶质-溶剂相互作用导致^[21],这与林雯雯等^[22]和 Vázquez 等^[23]研究的南美白对虾肉和羽扇豆的水分吸附等温线趋势一致。

夹心海苔含水率随温度或者水分活度升高而显著升高,导致夹心海苔可以吸收结合更多的水分,夹心海苔贮藏过程中,需要控制一定的环境温度和湿度,防止夹心海苔吸潮变软,影响产品品质,抑制微生物繁殖和化学反应发生速率。

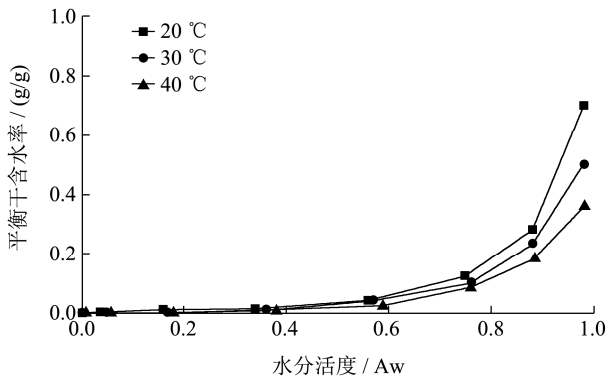


图1 夹心海苔吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherm of sandwich seaweed

2.2 夹心海苔吸附等温线的模型拟合

表3 数学模型的相关参数及评价指标

Table 3 Related parameters and evaluation indicators of the mathematical model

mathematical model		20 °C	30 °C	40 °C
Mod-BET	模型			
	参数			
	X_0	0.02	0.01	0.01
	C	0.77	0.73	0.99
	R^2	0.93	0.89	0.86
	SSE	0.03	0.02	0.02
RMSE	0.08	0.07	0.06	
Oswin	模型			
	参数			
	A	0.07	0.06	0.04
	B	1.65	1.77	1.81
	R^2	0.99	0.97	0.96
	SSE	0.01	0.01	0.00
RMSE	0.03	0.03	0.03	
GAB	模型			
	参数			
	X_0	0.36	0.23	0.20
	C	0.07	0.11	0.10
	K	0.87	0.86	0.84
	R^2	0.9999	0.9994	0.9967
SSE	0.00	0.00	0.00	
RMSE	0.00	0.01	0.01	

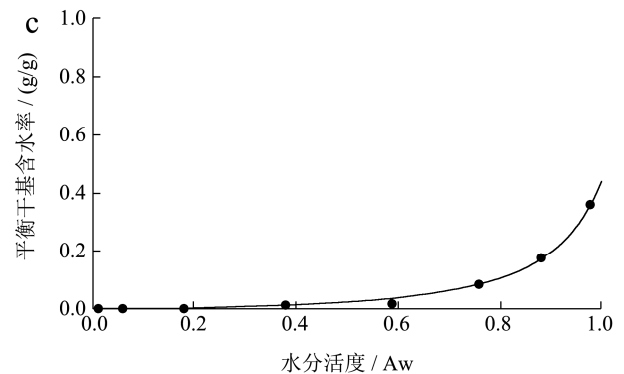
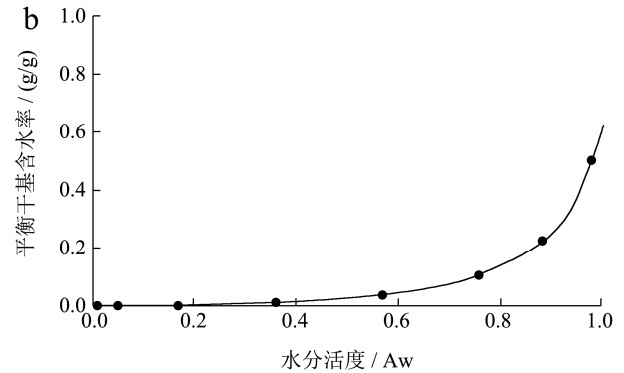
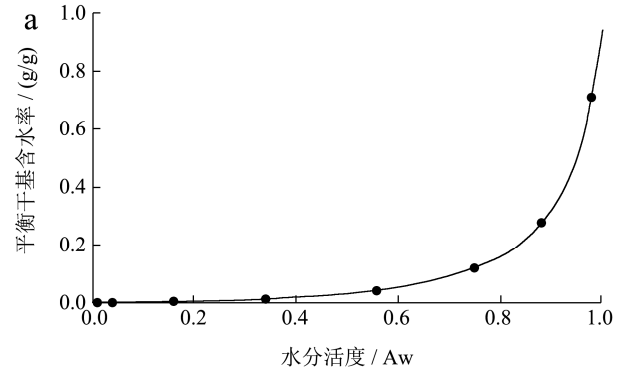


图2 20、30、40 °C下夹心海苔 GAB 模型拟合曲线

Fig.2 Fitting curve of GAB model of sandwich seaweed at 20, 30 and 40 °C

通过建立夹心海苔的吸附等温线的数学模型,进一步分析夹心海苔的吸湿特性,用三种数学模型对夹心海苔在 20、30、40 °C 的实验数据进行模型拟合分析,得到均方根误差 (RMSE)、相关系数 (R^2)、和方差 (SSE) 模型评判参数及相关系数。 R^2 越大说明模型与等温线的拟合效果越好。RMSE 和 SSE 越小说明残差图越随机分布,模型拟合精度越高^[24]。

由表3可知,在20、30、40 °C时 GAB 模型评判参数 R^2 最大都在 0.99~1.00 之间模型拟合精度较高, RMSE 也最小, SSE 也最小, GAB 模型拟合效果见, Oswin 模型 R^2 都大于 0.95, RMSE 较小, SSE 较小其拟合效果较好, BET 模型拟合效果较差, R^2 都小于 0.93, RMSE 也较大, SSE 也较大。综上所述,描述夹心海苔水分吸附特性的最适模型是 GAB,这与 Quadri Syeda Amreen 等^[25]在 10 °C, 25 °C 和 40 °C 下

研究了香蕉中的水分解吸和吸附现象, GAB 在三个温度下均表现出最佳拟合的结果相一致。

食品含水量值低于单层水分含量时对于储藏稳定性有积极作用, 从表 3 可知, 随着温度的升高, X_0 由 0.36 g/g 降低至 0.20 g/g, 这可能是因为 X_0 的温度依赖性和吸附活性位点的减少^[26,27]。根据水分活度理论, 单层水分含量值被认为是食品能保持最佳储藏稳定性的水分含量值^[28]。

不同贮藏温度下的夹心海苔吸附等温线 GAB 方程如下:

$$X_{(20^{\circ}\text{C})} = \frac{0.36 \cdot 0.07 \cdot 0.87 \cdot a_w}{(1 - 0.87a_w)(1 - 0.87a_w + 0.07 \cdot 0.87a_w)}$$

$$X_{(30^{\circ}\text{C})} = \frac{0.23 \cdot 0.11 \cdot 0.86 \cdot a_w}{(1 - 0.86a_w)(1 - 0.86a_w + 0.11 \cdot 0.86a_w)}$$

$$X_{(40^{\circ}\text{C})} = \frac{0.20 \cdot 0.10 \cdot 0.84 \cdot a_w}{(1 - 0.84a_w)(1 - 0.84a_w + 0.10 \cdot 0.84a_w)}$$

食品微生物相关报道, 当水分活度小于 0.70 时为相对安全水分, 微生物生长被抑制; 小于 0.65 时, 微生物的繁殖被完全抑制; 小于 0.60 时为绝对安全水分, 绝大部分微生物都不能生存^[29]。根据上述所得的夹心海苔 GAB 吸附等温线方程得, 在 20、30、40 °C 条件下夹心海苔的绝对安全含水率分别为 0.05、0.05、0.04 g/g, 相对安全含水率分别为 0.09、0.08、0.06 g/g, 绝对安全含水率和相对安全含水率可以作为预测夹心海苔加工及贮藏过程中最佳含水率的依据。

2.3 夹心海苔玻璃化转变温度的模型拟合

夹心海苔的 DSC 曲线见图 3, 热流密度曲线呈二阶转变, 即在相变温度下非晶材料因热容变化发生跃阶, 曲线无冰溶解峰, 得出夹心海苔内部只含有非冻结水^[12-14], 这与 Xu 等^[30]和 Shi 等^[31]报道的胡萝卜和双孢蘑菇的热流密度曲线趋势一致。

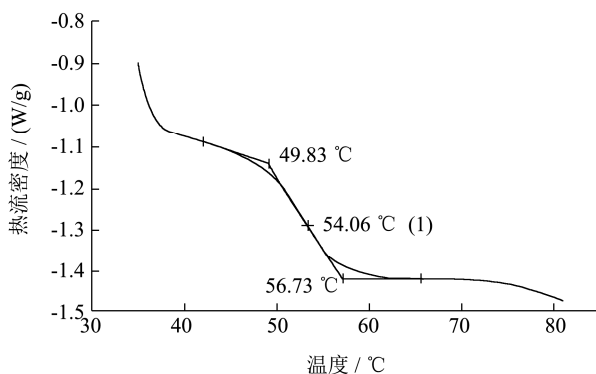


图 3 夹心海苔样品 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of sandwich seaweed sample

注: 干基含水率为 0.5 g/g 时, T_{gi} 、 T_{gm} 、 T_{ge} 分别为玻璃化转变过程的初始点、中点和终点。

贮藏期间夹心海苔内含水量、夹心海苔配方组成和夹心海苔分子质量都是导致 T_g 变化的主要原因^[32]。夹心海苔玻璃化转变温度见表 4, 环境温度一定时, 夹心海苔 T_g 随着含水率和 A_w 的升高显著降低。举 20 °C 为例, 当平衡干基含水率从 0.02 g/g 增加到 0.88 g/g 时, 玻璃化转变温度从 170.03 °C 降低到 37.12 °C; 水分活度一定的情况下, 随着环境温度的增加, 平衡干基含水率降低, 相应的玻璃化转变温度升高, 例如在相同水分活度 ($A_w=0.8$) 下, 随着环境温度的升高, 干基含水率从 0.16 g/g 降低到 0.13 g/g 再降低到 0.10 g/g, 相应的玻璃化转变温度从 119.94 °C 升高到 123.01 °C 再升至 130.40 °C。宋慧慧等^[32]和周顺华等^[33]认为当水分含量升高, 碳水化合物溶解于水中, 氢键结合力小, 使刚性降低, 所以水分含量升高时 T_g 减小。

表 4 不同条件下夹心海苔的玻璃化转变温度

Table 4 Glass transition temperature of sandwich seaweed under different conditions

温度/°C	干基含水率/(g/g)	水分活度	T_g /°C
20	0.02	0.40	170.03
	0.05	0.60	160.08
	0.16	0.80	119.94
	0.88	1.00	37.12
30	0.02	0.40	172.03
	0.05	0.60	163.66
	0.13	0.80	123.01
	0.61	1.00	54.06
40	0.01	0.40	173.55
	0.04	0.60	164.29
	0.10	0.80	130.40
	0.43	1.00	66.06

表 5 夹心海苔 Gordon-Taylor 模型拟合决定系数以及拟合方程

Table 5 Gordon-Taylor model fitting determination coefficient and fitting equation of sandwich seaweed

参数	20 °C	30 °C	40 °C
X_s	51.96	30.79	18.13
t_{gs}	170.90	175.00	175.60
k	48.56	34.29	23.96
R^2	0.98	0.97	0.98
SSE	173.50	222.80	111.40
RMSE	13.17	14.93	10.55

采用 Gordon-Taylor 方程对不同温度下的夹心海苔样品玻璃化转变温度数据进行非线性拟合, 由表 5 可知, Gordon-Taylor 方程拟合的相关系数 (R^2) 分别为 0.98、0.97、0.98, 模型拟合效果越好, X_s 随环境

温度升高而降低, T_{gs} 随着环境温度的升高而升高。将拟合中所得的参数代入 Gordon-Taylor 模型中可得玻璃化转变温度方程:

$$T_{gm(20^{\circ}\text{C})} = \frac{51.96 \cdot 170.90 + 48.56 \cdot X_w \cdot (-135)}{51.96 + 48.56 \cdot X_w}$$

$$T_{gm(30^{\circ}\text{C})} = \frac{30.79 \cdot 175.00 + 34.29 \cdot X_w \cdot (-135)}{30.79 + 34.29 \cdot X_w}$$

$$T_{gm(40^{\circ}\text{C})} = \frac{18.13 \cdot 175.60 + 23.96 \cdot X_w \cdot (-135)}{18.13 + 23.96 \cdot X_w}$$

T_g 可以为产品贮藏提供理论参考, 当贮藏温度高于 T_g 时, 夹心海苔发生相态变化, 并伴随着吸湿和粘结等问题^[34]。不同温度下的夹心海苔玻璃化转变温度随着平衡干基含水量的增大而显著降低, 水分对无定形基质的塑化作用是 T_g 降低的主要原因^[32]。临界水分含量, 即玻璃化转变温度 (25°C) 下对应样品的干基含水率^[33], 由上述 Gordon-Taylor 模型可算出, 20、30 和 40°C 的的临界含水量分别为 0.98 g/g 、 0.84 g/g 、 0.71 g/g , 玻璃化转变理论认为: 当样品的干基含水量低于临界水分含量时, 样品处于玻璃态, 不易发生结构的改变^[34,35]。结合前期对夹心海苔烘烤工艺的研究, 可以预测在红外 $150^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 联合微波 7.5 W/g 烘烤工艺下生产可以得到一款色泽优良风味浓郁的夹心海苔^[36], 并在 20、30 和 40°C 贮藏条件下, 含水量低于 0.98 g/g 、 0.84 g/g 、 0.71 g/g 时, 不易使夹心海苔内部玻璃化结构发生吸潮崩塌现象。

2.4 热力学参数分析

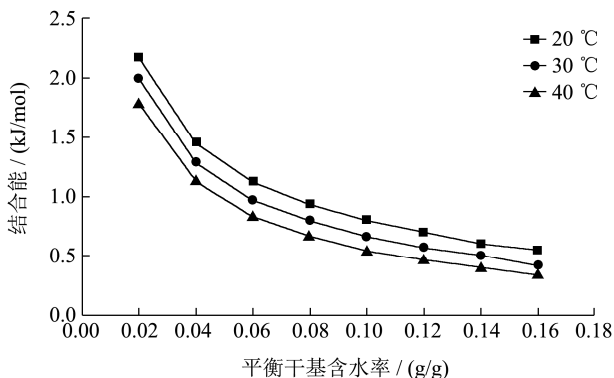


图4 夹心海苔在不同含水率下的结合能

Fig.4 Binding energy of sandwich seaweed under different water content

由图4可知夹心海苔结合能随平衡干基含水率的变化, 温度一定时, 夹心海苔随平衡干基含水率升高结合能减小; 平衡干基含水率一定时, 随着温度的降低水同物质的结合能减小, 低温结合能较小。当夹心海苔的平衡含水率大于 0.08 g/g 时, 结合能低于 1.00 kJ/mol , 水不易和物质结合。

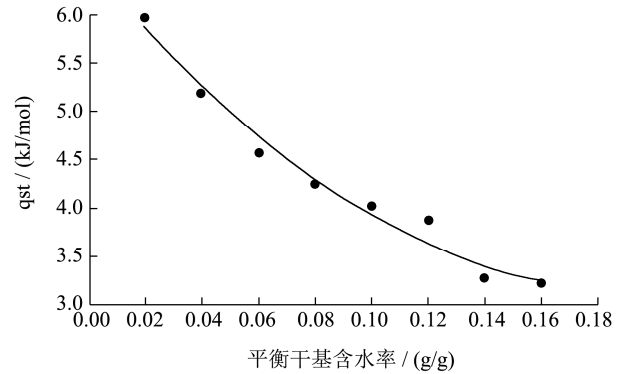


图5 夹心海苔 q_{st} 与平衡干基含水率的关系

Fig.5 The relationship between the q_{st} of sandwich seaweed and the equilibrium dry basis moisture content

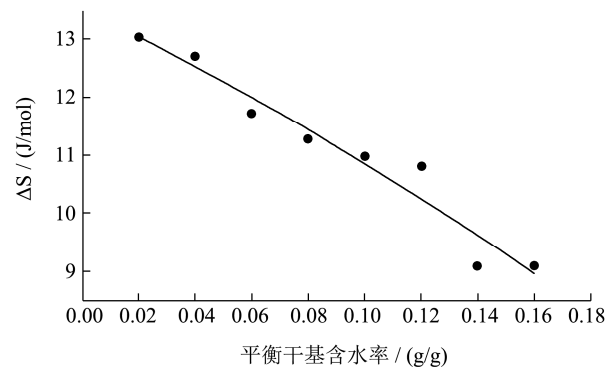


图6 夹心海苔 ΔS 与平衡干基含水率的关系

Fig.6 The relationship between sandwich seaweed ΔS and equilibrium dry base moisture content

净等量吸附热 (q_{st}) 指水分子吸附时释放的能量, 常用来预测干燥终点、控制贮藏环境^[37], 而 S_d 反映了吸附质与吸附剂之间的活性位点^[38]。 q_{st} 和 ΔS 随含水率变化曲线见图5、6, 吸附有正反方向, q_{st} 为正值说明吸附方向为正, q_{st} 为负值说明吸附方向为反方向, 夹心海苔的吸附方向是正方向, 表示吸附过程为吸热过程^[21-24]。由图5净等量吸附热曲线可知, 随着含水率的增大, q_{st} 递减, 低含水率时的吸附能大表明夹心海苔中水分与其溶质组分有较强的相互作用, 原因可能是单分子层水与吸附表面的作用强度高导致^[37,39]。图6是微分熵与含水率的关系, 结果与 q_{st} 相一致, 随着平衡干基含水率的升高 ΔS 降低, 这是由于含水量增大时, 样品表面最具活性位点被水分子吸附, 吸附位点减少, 束缚力减弱^[16,40], 所以微分熵随着含水量的增加而减少。前期研究发现夹心海苔加工温度在 $150^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 时进行红外联合微波烘烤可以得到一款品质良好的夹心海苔^[36], 随着加工温度的升高, 夹心海苔含水率显著降低, 净等量吸附热升高, 微分熵升高。

由图7可知, q_{st} 随着 ΔS 的增大而增大, 通过拟合发现等温速率 (T_{β}) 为 0.62 K , 夹心海苔的水分吸

附过程是一种自发现象是由吉布斯自由能 (ΔG_{β}) 为 2.61 kJ/mol 得出^[18,19]。根据公式计算得 $Thm=302.90$ $K>T_{\beta}$, 说明夹心海苔吸附水分的过程为熵驱动, Khan^[40]和石启龙等^[41]对芒果叶粉和雪莲果的吸附特性也有相似报道。

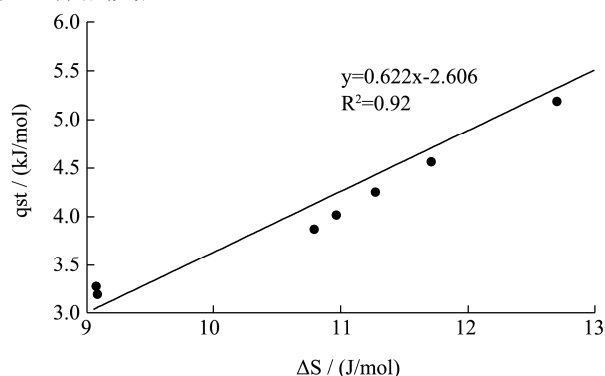


图7 夹心海苔 q_{st} 与 ΔS 的关系

Fig.7 The relationship between q_{st} and ΔS of sandwich seaweed

3 结论

本研究测定了夹心海苔吸附等温线并用数学模型对其拟合, 结果表明 GAB 模型为预测夹心海苔水分吸附特性的最佳模型, 平衡干基含水率随水分活度增大而增大, 在 20、30 和 40 °C 下夹心海苔的绝对安全含水率分别为 0.05、0.05、0.04 g/g, 相对安全含水率分别为 0.09、0.08、0.06 g/g, 可作为预测样品加工及贮藏过程中最佳含水率的依据。测定玻璃化转变曲线并用数学模型对其拟合, 得到临界含水量分别为 0.98、0.84、0.71 g/g。探究其热力学性质, 夹心海苔在低温时更容易失水。随着温度的降低水同物质的结合能减小, 由净等量吸附热值为正值得知吸附过程为吸热过程, 随着含水率的增大, q_{st} 和 ΔS 递减, 并得出等温速率为 0.62 K, 吉布斯自由能为 2.61 kJ/mol, 夹心海苔贮藏期间水分迁移过程是熵驱动的自发吸附现象。综上高温不利于夹心海苔的生产加工与贮藏, 适当降低温度可有效升高夹心海苔绝对安全含水率, 防止内部玻璃化结构吸潮崩塌, 本研究可为夹心海苔加工和贮藏稳定性提供理论基础。

参考文献

[1] 杨贤庆, 黄海潮, 潘创, 等. 紫菜的营养成分、功能活性及综合利用研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(5): 306-313
YANG Xianqing, HUANG Haichao, PAN Chuang, et al. Research progress on the nutritional composition, functional activity and comprehensive utilization of laver [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(5): 306-313

[2] Sagar Bhatta, Tatjana Stevanovic, Cristina Ratti. Freeze-

drying of maple syrup: efficient protocol formulation and evaluation of powder physicochemical properties [J]. Drying Technology, 2020, 38(9): 1138-1150

[3] Liu Dongjie, Lopez-Sanchez Patricia, Martinez-Sanz Marta, et al. Adsorption isotherm studies on the interaction between polyphenols and apple cell walls: effects of variety, heating and drying [J]. Food Chemistry, 2019, 282: 58-66

[4] 徐昊, 张喜康, 颜向红, 等. 不同干制方式对枸杞粉吸湿过程中水分变化的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(5): 151-156
XU Hao, ZANG Xikang, JIE Xianghong, et al. The effect of different drying methods on the moisture changes of wolfberry powder during the moisture absorption process [J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(5): 151-156

[5] S S Sablani, S Kasapis, Y Al-Rahbi, et al. Water sorption isotherms and glass transition properties of gelatin [J]. Drying Technology, 2002, 20(10): 2081-2092

[6] Kaymakertekin F, Gedik A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes [J]. LWT-Food Science and Technology, 2004, 37(4): 429-438

[7] 毕延娣, 陈芹芹, 毕金峰, 等. 膨化干燥灰枣粉玻璃化转变及贮藏稳定性[J]. 农业工程学报, 2015, 31(21): 265-270
BI Yandi, CHEN Qinqin, BI Jinfeng, et al. Glass transition and storage stability of puffed and dried grey jujube powder [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(21): 265-270

[8] 邱光应, 彭桂兰, 吴绍锋, 等. 花椒吸附等温线及热力学性质[J]. 食品科学, 2015, 36(21): 1-5
QIU Guangying, PENG Guilan, WU Shaofeng et al. Adsorption isotherms and thermodynamic properties of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim [J]. Food Science, 2015, 36(21): 1-5

[9] Santanu Basu, U S Shihhare, A S Mujumdar. Models for sorption isotherms for foods: a review [J]. Drying Technology, 2006, 24(8): 917-930

[10] J V Garcia-Pérez, J A Cárcel, G Clemente, et al. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats [J]. LWT - Food Science and Technology, 2007, 41(1): 18-25

[11] Ravi Kiran Tadapaneni, Ren Yang, Brady Carter, et al. A new method to determine the water activity and the net isosteric heats of sorption for low moisture foods at elevated temperatures [J]. Food Research International, 2017, 102: 203-212

[12] Nighat Raza, Muhammad U Arshad, Faqir M Anjum, et al. Impact of drying methods on composition and functional

- properties of date powder procured from different cultivars [J]. Food Science & Nutrition, 2019, 7(7): 2345-2352
- [13] 李仙仙. 麦芽糊精对芒果粉状态图和焓松弛的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019
LI Xianxian. The effect of maltodextrin on the state diagram and enthalpy relaxation of mango powder [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019
- [14] Yingting Zhao, Yajun Jiang, Baodong Zheng, et al. Influence of microwave vacuum drying on glass transition temperature, gelatinization temperature, physical and chemical qualities of lotus seeds [J]. Food Chemistry, 2017, 228: 167-176
- [15] Skrdla Peter J, Floyd Philip D, Dell'Orco Philip C. The amorphous state: first-principles derivation of the Gordon-Taylor equation for direct prediction of the glass transition temperature of mixtures; estimation of the crossover temperature of fragile glass formers; physical basis of the "Rule of 2/3" [J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2017, 19(31): 20523-20532
- [16] 万婕, 夏雪, 周国辉, 等. 方便米粉的水分吸附和热力学特性 [J]. 食品科学, 2019, 40(15): 8-14
WAN Jie, XIA Xue, ZHOU Guohui, et al. The moisture adsorption and thermodynamic properties of instant rice noodles [J]. Food Science, 2019, 40(15): 8-14
- [17] 赖国华, 周仁贤, 韩晓祥, 等. 焓-熵补偿的热力学解释 [J]. 化学通报, 2005, 12: 50-56
LAI Guohua, ZHOU Renxian, HAN Xiaoxiang, et al. The thermodynamic explanation of enthalpy-entropy compensation [J]. Chemistry Bulletin, 2005, 12: 50-56
- [18] 黄慧敏, 张爱玲, 龚明, 等. 甘草饮片及细粉吸湿特性和热力学性质的研究 [J]. 中药材, 2019, 42(10): 2357-2362
HUANG Huimin, ZHANG Ailing, GONG Ming, et al. Study on moisture absorption and thermodynamic properties of licorice slices and fine powder [J]. Chinese Medicinal Materials, 2019, 42(10): 2357-2362
- [19] 毕延娣. 枣粉动态吸湿机制与微生物特性研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2016
BI Yandi. Study on the dynamic moisture absorption mechanism and microbial characteristics of jujube powder [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2016
- [20] Younes Bahammou, Haytem Moussaoui, Hamza Lamsyehe, et al. Corrigendum to "water sorption isotherms and drying characteristics of rupturewort (*Herniaria hirsuta*) during a convective solar drying for a better conservation" [Sol. Energy 201 (2020) 916-926] [J]. Solar Energy, 2020, 204: 777-777
- [21] 周国辉. 基于水分活度和玻璃化转变理论大米淀粉体系贮藏稳定性的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2015
ZHOU Guohui. Research on storage stability of rice starch system based on water activity and glass transition theory [D]. Nanchang: Nanchang University, 2015
- [22] 林雯雯. 南美白对虾肉热力学性质及状态图研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2014
LIN Wenwen. Study on thermodynamic properties and state diagram of *Penaeus vannamei* meat [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2014
- [23] G Vázquez, F Chenlo, R Moreira. Sorption isotherms of lupine at different temperatures [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 60(4): 449-452
- [24] 李瑜, 李娜, 吴文江, 等. 冬瓜干制品吸附等温线与净等量吸附热研究 [J]. 轻工学报, 2016, 31(6): 24-30
LI Yu, LI Na, WU Wenjiang, et al. Study on adsorption isotherm and net isosteric heat of adsorption for dried wax gourd [J]. Journal of Light Industry, 2016, 31(6): 24-30
- [25] Quadri Syeda Amreen, Ajit Khojare, Vikas Jadhao. Moisture sorption characteristics of banana shrikhand [J]. International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology, 2017, 10(5): 589-596
- [26] Bogala Madhu, P V K Jagannadha Rao, S Patel. Moisture sorption isotherms of edible coated solid sugarcane jaggery [J]. Sugar Tech, 2020, 22(2): 319-327
- [27] Micheli L Monte, Matheus L Moreno, Janaina Senna, et al. Moisture sorption isotherms of chitosan-glycerol films: thermodynamic properties and microstructure [J]. Food Bioscience, 2018, 22: 170-177
- [28] 王肖莉, 薛淑静, 杨德, 等. 真空油炸香菇脆片等温吸湿规律的研究 [J]. 湖北农业科学, 2016, 55(22): 5918-5921
WANG Xiaoli, XUE Shujing, YANG De, et al. Isothermal moisture absorption law of vacuum fried shiitake mushroom chips [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2016, 55(22): 5918-5921
- [29] 兰志琼, 艾青青, 杨吉玉, 等. 基于水分吸附数学模型研究大黄的安全贮藏水分 [J]. 中草药, 2020, 51(12): 3165-3172
LAN Zhiqiong, AI Qingqing, YANG Jiyu, et al. Research on the safe storage moisture of rhubarb based on the mathematical model of moisture adsorption [J]. Chinese Traditional and Herbal Medicine, 2020, 51(12): 3165-3172
- [30] Congcong Xu, Yunfei Li, Huaning Yu. Effect of far-infrared drying on the water state and glass transition temperature in carrots [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 136: 42-47
- [31] Qilong Shi, Xihai Wang, Ya Zhao, et al. Glass transition and

- state diagram for freeze-dried *Agaricus bisporus* [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(4): 667-674
- [32] 宋慧慧,陈芹芹,毕金峰,等.基于玻璃化转变及流动特性的枸杞粉贮藏稳定性研究[J].中国食品学报,2020,20(6):209-218
SONG Huihui, CHEN Qinqin, BI Jinfeng, et al. Study on storage stability of wolfberry powder based on glass transition and flow characteristics [J]. Chinese Journal of Food Science, 2020, 20(6): 209-218
- [33] 周顺华,陶乐仁,刘宝林.玻璃化转变温度及其对干燥食品加工贮藏稳定性的影响[J].真空与低温,2002,1:48-52,56
ZHOU Shunhua, TAO Leren, LIU Baolin. Glass transition temperature and its effect on the storage stability of the dry food processing [J] Vacuum and Low Temperature, 2002, 1: 48-52, 56
- [34] Mo Zhou, Cong Li, Jinfeng Bi, et al. Towards understanding the enhancement of moisture diffusion during intermediate-infrared drying of peach pomace based on the glass transition theory [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2019, 54: 143-151
- [35] M G Vasin. Gauge theory of the liquid-glass transition in static and dynamical approaches [J]. Theoretical and Mathematical Physics, 2013, 174(3): 406-420
- [36] 李晓楠,张钟元,王春艳,等.微波联合红外烘烤对夹心海苔品质的影响[J].食品工业科技,2021,42(6):56-61
LI Xiaonan, ZHANG Zhongyuan, WANG Chunyan, et al. Effect of microwave combined with infrared baking on the quality of sandwich seaweed [J]. Food Industry Science and Technology, 2021, 42(6): 56-61
- [37] 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 isotherm and isosteric heat of adsorption of green bean seeds [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2012, 35(3): 131-137
- [38] 王瑞颖,赵亚,石启龙.干燥方式对桑葚粉热力学特性与贮藏稳定性影响[J].食品与发酵工业,2018,44(2):247-255
WANG Ruiying, ZHAO Ya, SHI Qilong. The effect of drying methods on the thermodynamic properties and storage stability of mulberry powder [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(2): 247-255
- [39] 程林,罗晓健,韩修林,等.中药饮片水分吸附与解吸附过程的热力学分析[J].中国中药杂志,2016,41(18):3490-3495
CHENG Lin, LUO Xiaojian, HAN Xiulin, et al. Thermodynamic analysis of water adsorption and desorption process of Chinese herbal medicine [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2016, 41(18): 3490-3495
- [40] Md Motiar R Khan, Bijendra Sahoo, Ashok K Mukherjee, et al. Biosorption of acid yellow-99 using mango (*Mangifera indica*) leaf powder, an economic agricultural waste [J]. SN Applied Sciences, 2019, 1(11): 1-15
- [41] 石启龙,赵亚,马占强.雪莲果吸附等温线及热力学性质研究[J].农业机械学报,2014,45(1):214-221
SHI Qilong, ZHAO Ya, MA Zhanqiang. Study on the adsorption isotherm and thermodynamic properties of yacon [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2014, 45(1): 214-221

(上接第 238 页)

- [34] Oladejo A O, MA Haile, QU Wenjuan, et al. Effects of ultrasound on mass transfer kinetics, structure, carotenoid and vitamin c content of osmodehydrated sweet potato (*Ipomea batatas*) [J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(6): 1162-1172
- [35] Goula A M, Kokolaki M, Daftsiou E. Use of ultrasound for osmotic dehydration. The case of potatoes [J]. Food and Bioproducts Processing, 2017, 105: 157-170
- [36] FEI Pei, CHEN Lifu, YANG Wenjian, et al. Comparison of osmotic dehydration and ultrasound-assisted osmotic dehydration on the state of water, texture, and nutrition of *Agaricus bisporus* [J]. Cyta Journal of Food, 2018, 16(1): 181-189
- [37] Juan, Garcia Noguera, Francisca, et al. Ultrasound-assisted osmotic dehydration of strawberries: effect of pretreatment time and ultrasonic frequency [J]. Drying Technology, 2010, 28(2): 294-303