

真鲷水分脱湿等温曲线和热力学性质的研究

吴光红^{1,2} 黄鸿兵¹ 张美琴^{1,2} 陈 颀³

(¹江苏省淡水水产研究所,南京 210017)

(²江苏省水产质量检测中心,南京 210017)

(³江苏省盐城市产品质量监督检验所,224001)

摘要 研究了真鲷水分脱湿(解吸附)等温曲线的动力学特性、不冻结水和冻结点之间的关系以及热力学性质。研究采用水蒸汽压法和差示扫描量热法测定了真鲷各个处理条件下的水分活度、熔融热和冰点。实验通过 GAB(Guggenheim-Anderson-de Boer)模型和 BET(Brunauer-Emmett-Teller)模型对真鲷的水分解吸附等温曲线进行了拟合,确定了各参数间的拟合方程。实验发现,真鲷的水分解吸附等温曲线为 II 型(S 形),GAB 模型和 BET 模型均具有较好的拟合度, R^2 分别为 0.991 5(GAB 模型, a_w : 0.13~0.98)和 0.982 5(BET 模型, $a_w < 0.90$)。由拟合方程计算得真鲷的单分子层饱和水分含量分别为 0.082 0 g/g 干基(GAB 模型)和 0.078 1 g/g 干基(BET 模型)。实验发现,真鲷中可冻结水含量与熔融热存在线性关系($R^2 = 0.999 6$),并计算得当熔融热(ΔH_f)为 0 时,真鲷的不可冻结水水分含量为 0.291 2 g/g 干基。

关键词 水分含量 水分活度 水分解吸附等温曲线 差示扫描量热法
水分蒸汽压法定仪 冻结点

中图分类号 S986.1 文献标识码 A 文章编号 1000-7075(2009)01-0115-07

Study on moisture desorption isotherm and thermophysical property for Red sea bream *Chrysophrys major* Temminck et Schlegel

WU Guang-hong^{1,2} HUANG Hong-bing¹ ZHANG Mei-qin^{1,2} CHEN Yi³

(¹ Freshwater Fisheries Research Institute of Jiangsu Province, Nanjing 210017)

(² Fisheries Products Quality Inspection Center of Jiangsu Province, Nanjing 210017)

(³ Yancheng Institute of Supervision & Testing on Product Quality, Jiangsu, 224001)

ABSTRACT This paper aimed at the kinetic character of moisture desorption isotherms, the relationships between unfrozen water and freezing point and thermodynamic of red sea bream *Chrysophrys major* Temminck et Schlegel. Differential scanning calorimeter (DSC) and water vapor pressure capacitance manometer were applied to study the water activity (a_w), enthalpy of water fusion (ΔH_f) and freezing point. Experimental data were modeled by the Guggenheim Anderson de Boer (GAB) and the Brunauer, Emmett and Teller (BET). Moisture desorption isotherms of red sea bream exhibited the sigmoid (Type II) shape. The GAB model gave the bet-

江苏省海洋渔业开发项目“南美白对虾深加工产业化”和江苏省科技基础设施建设计划项目(BM2008158)共同资助

收稿日期:2008-01-18;接受日期:2008-03-02

作者简介:吴光红(1956-),男,研究员,主要从事水产品加工与质量安全研究。E-mail:wuguangh@jlonline.com, Tel:(025)86581558

ter fit ($R^2=0.9915$) to the experimental sorption data for a wide range of water activity (0.13~0.98) while the BET model gave the worse fit ($R^2=0.9825$) for a water activity range of less than 0.90. Monolayer moisture content was computed through the two models, which was 0.0820 g/g dried base (GAB model) and 0.0781 g/g dried base (BET model). Linear equation about ΔH_f and frozen water content were applied ($R^2=0.9996$) for red sea bream. And from the equation, the unfrozen water content were calculated to be 0.2912 g/g dried base, at the time of $\Delta H_f=0$.

KEY WORDS Water content Water activity Moisture desorption isotherms Differential scanning calorimeter (DSC) Water vapor pressure capacitance manometer Freezing point

真鲷 *Chrysophrys major* Temminck et Schlegel, *Red sea bream*, 又名加吉鱼等, 是重要的海水养殖名贵品种之一(雷霖霖 2006)。2006年日本养殖真鲷产量达7.2万t。真鲷味道鲜美, 在日本是高级生鱼片的原料之一。目前, 真鲷主要以鲜活、冷冻、罐头和熏制品等形式消费, 颇受国内外消费者喜爱。在保活保鲜贮运、冷冻藏过程中, 真鲷鱼体内的高水分含量会引起蛋白降解、冰晶破坏组织结构和微生物生长等原因, 导致产品迅速腐败变质(侯温甫等 2006; 王联珠等 2002)。因此, 有必要开展真鲷的水分特性研究, 为加工、贮藏的工艺参数优化提供理论指导。目前, 真鲷水分特性的相关研究尚无报道。在美国食品药品监督管理局(FDA)的危害分析和关键控制点(HACCP)监测系统中明确定义: “可通过限制水分活度来控制病原体的生长。”美国规定, 库存食品水分活度超过0.85就不能上市销售, 在日本规定, 库存食品水分活度超过0.90就不能上市销售。目前, “三态水模型”是目前国际公认的水相模型(Mathlouthi 2001)。食品中的水分为可冻结水和非冻结水两大类; 可冻结水又可分为自由水和中间水。“三态水”中, 自由水可在通常的冰点冻结, 中间水的相转变温度与熔融热焓略低于纯水; 而非冻结水与生物体内的水凝胶网络结合最紧密, 不在通常的冰点附近冻结。所以, 真鲷及其产品中水分的存在状态是判断其贮藏、加工特性时考虑的重要因素之一(Hamdami *et al.* 2004)。有研究认为, 可以通过分析物料的水分含量、等参数来预测食品水分活度、冰点等很重要的加工参数(van der Sman *et al.* 2005)。本文立足以上的相关理论, 拟通过研究真鲷鱼肉脱湿解吸附过程中水分含量、水分活度、冰点和不冻结水等参数的变化, 确定真鲷的水分特性, 为真鲷加工、贮藏工艺确定提供优化参数。

1 材料与方法

1.1 原料与设备

真鲷(日本长崎鱼市场, 1000g); 蒸汽压测定装置(Zanoni *et al.* 1999); 差示扫描量热仪(DSC 120 SSC/5200H 日本精工); 冷藏柜(日本三洋 Medicoool); 真空泵(日本 Sinku Kiko GCD-135XA)。

1.2 方法

1.2.1 原料处理

真鲷致死, 取肌肉, 并用绞肉机绞碎成肉糜, 置于4℃冷藏箱中备用。

1.2.2 真鲷水分解吸附试验

取备用碎鱼肉200g, 用透气玻璃纸包装, 压成1cm高的薄片。装埋于干燥并冷却至5℃的硅胶中, 置于5℃冷藏箱中脱水, 每间隔3~5h取样, 分别测定样品的水分含量、水分活度、冰点和熔融热参数。

1.3 测定方法

1.3.1 真鲷鱼肉水分活度测定

采用蒸汽压直接测定法测定,原理是先测定几种饱和溶液(水分活度已知)在真空条件下与纯水(18.2 MΩ,水分活度为 1.000)的水分蒸汽压差,以水分蒸汽压差为横坐标,水分活度为纵坐标制作标准曲线;然后测定同条件下样品与纯水的水分蒸汽压差,根据标准曲线计算样品的水分活度,试验方法参照 Zanoni 等(1999),环境温度 20 ℃。

1.3.2 真鲷鱼肉水分含量测定

GB5009.3 水分测定法,第一法 直接干燥法。

1.3.3 真鲷鱼肉中水分的熔融热和冻结点测定

称取 20±1 mg 脱水处理样品,置于专用铝质微型杯中,加盖密封后,用差示扫描量热仪(精工电子工业型)测定。起始温度 -40 ℃,最终温度 25 ℃,升温速度为 1.0 ℃/min,通过热流曲线计算样品的熔融热 ΔH_f 和冻结点。测定方法参考 Sablani 等(2007)。

1.3 数据处理

每个实验点取 3 个重复,数据统计、曲线拟合分别采用 Excel 2003 和 SAS 8.2 Interactive data analysis 进行非线性回归分析。

2 结果与分析

2.1 真鲷水分含量与水分活度之间的关系

真鲷初始水分含量为 75.10% 时,水分活度为 0.98。当真鲷中水分含量低于 24.08% 时,水分活度随着水分含量增大,迅速增大到 0.77 左右。水分含量继续增大后,水分活度变化渐小。

真鲷水分解吸附等温曲线(图 1)属于 II 型曲线,水分含量随着水分活度的降低呈现 S 形变化。

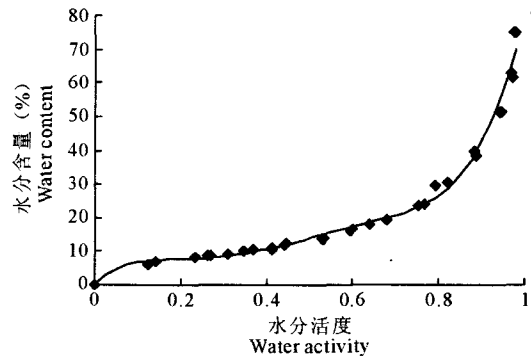


图 1 真鲷水分含量与水分活度之间的关系
Fig. 1 The relationship between water content and water activity for red sea bream

2.3 真鲷水分解吸附等温曲线的模型建立

水分解吸附等温模型目前应用较好的是 GAB(Guggenheim-Anderson-de Boer)模型和 BET(Brunauer-Emmett-Teller)模型(Siripatrawan *et al.* 2006)。BET 模型在解决多分子层吸附、解吸附模型时发挥了很好的拟合能力,尤其是水分活度小于 0.55 的范围内;而 GAB 模型则在水分活度 0~1 之间均能体现很好的拟合性。BET 和 GAB 模型的方程表述如下:

$$\text{BET 模型: } m = \frac{C_B a_w m_0}{(1 - a_w)(1 + C_B a_w - a_w)} \tag{1}$$

$$\text{式(1)可以转换为: } \frac{a_w}{(1 - a_w)m} = \frac{C_B - 1}{m_0 C_B} a_w + \frac{1}{m_0 C_B} \tag{2}$$

$$\text{GAB 模型: } m = \frac{K_G C_G a_w m_0}{(1 - K_G a_w)(1 - K_G a_w + C_G K_G a_w)} \tag{3}$$

$$\text{式(3)可以转变为: } \frac{a_w}{m} = \frac{K_G(1 - C_G)}{m_0 C_G} a_w^2 + \frac{C_G - 2}{m_0 C_G} a_w + \frac{1}{m_0 C_G K_G} \tag{4}$$

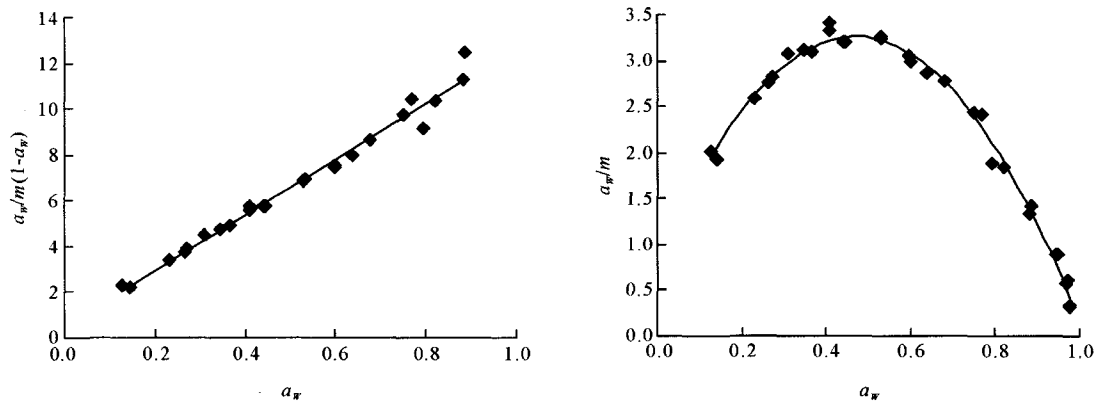
式中, a_w 水分活度, m 相应水分活度时的水分含量(g/g 干基); m_0 单分子层吸附饱和含水量(g/g 干基); C_B BET 模型表面热常数; C_G GAB 模型表面热常数; K_G GAB 模型常数(一般 0.6~1.0), BET 模型是 GAB 模型中 $K_G=1$ 时的特殊模型。

由公式(2)发现 $a_w/m(1 - a_w)$ 和 a_w 程线性关系,由公式(4)得 a_w/m 和 a_w 为二次线性关系,由上述关系进行曲线拟合(图 2)得回归方程:

BET 模型: $\frac{a_w}{(1-a_w)m} = 12.3503 a_w + 0.4525$ (5)

GAB 模型: $\frac{a_w}{m} = -11.0410 a_w^2 + 10.4023 a_w + 0.8126$ (6)

由图2可得,BET模型在真鲷水分活度低于0.90时表现了很好的拟合性($R^2=0.9825$),当应用BET模型拟合水分活度0.13~0.98时,决定系数 R^2 仅有0.8640(图未列出)。GAB模型则在所有测定的水分活度范围(0.13~0.98)内均表现了很好的拟合度, $R^2=0.9915$ 。由式(2)、式(4)的回归方程(5)、(6)可计算出真鲷的单分子层水分含量分别为0.0781 g/g干基和0.0820 g/g干基。由表1和图3可得,GAB模型和BET模型的平均相对离差百分比均小于10%。 F 值检验均极显著。



— 回归曲线 Regression curve; m:含水量 Water content(g/g dried base)

图2 $a_w/m(1-a_w)$ vs a_w 拟合和 a_w/m vs a_w 拟合

Fig. 2 $a_w/m(1-a_w)$ vs a_w plot and a_w/m vs a_w plot

表1 真鲷等温曲线的 BET 模型和 GAB 模型参数

Table 1 Coefficients and parameters of BET and GAB isotherms for red sea bream

模型 Model	计算的参数 Estimated parameter		R^2	$E(\%)$	RMSE	F	$F_{0.01}(1,24)=7.82$ $F_{0.01}(1,30)=7.56$
BET	M_0	0.0781	0.9825	3.5178	0.3853	1234.72	* *
	C_B	28.2935					
GAB	M_0	0.0820	0.9915	5.8899	0.7098	30.90	* *
	C_G	15.2050					
	K_G	0.9694					

注: m_0 和 C_B 、 C_G 和 K_G 意义同公式(1)和(2); E 为平均相对离差百分比 ($E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \frac{|m_i^e - m_i^c|}{m_i^e}$); RMSE 为均方根误差 ($RMSE =$

$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i^e - m_i^c)^2}{N}}$); m_e 为含水量试验值; m_c 为含水量计算值; N 为实验值数量 (Jamali et al. 2007)

2.2 真鲷水分含量与冻结点之间的关系

由图4可得,真鲷冻结点随着水分含量降低逐渐降低。真鲷原料的水分含量为79.15%,冻结点为-3.09℃;当真鲷水分含量降低到20.40%时,冻结温度则降低到-13.65℃。

2.3 真鲷水分含量与热焓值之间的关系

因为真鲷中不冻结水含量与熔融热存在线性关系 (Li et al. 1998),由图5中散点拟合可得真鲷的水分

含量与其熔融热的线性方程:

$$\Delta H_f = 309.0236m - 90.0624 \quad (R^2 = 0.9996) \quad (6)$$

式中, m 为真鲷组织中不冻结水的含量(g/g 干基); ΔH_f 为 DSC 测定的熔融热。

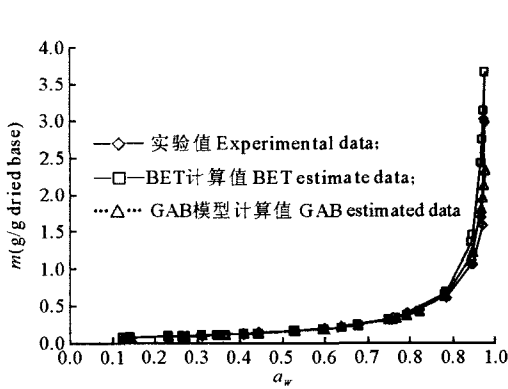


图 3 真鲷水分吸附等温曲线 BET 模型和 GAB 模型计算值、试验值的比较

Fig. 3 Comparison between isotherms from experimental data and from BET and GAB models for red sea bream

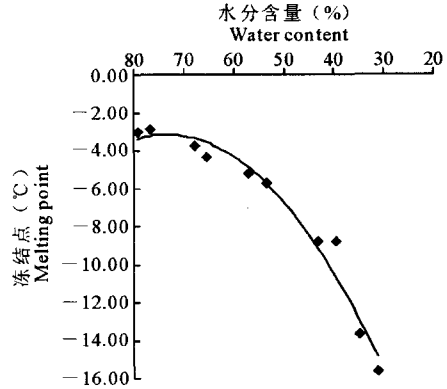


图 4 真鲷水分含量与冻结点之间的关系
Fig. 4 The relationship between water content and freezing point for red sea bream

由公式(6)可计算得当 ΔH_f 为 0 时,横坐标 $m = 0.2912$,即总水分含量为 22.56%;此时,真鲷中的水分全部是不可冻结水,当真鲷水分含量低于该值时,DSC 测定不到真鲷的水分熔融热。

3 讨论

3.1 真鲷水分等温解吸附曲线的研究

食品的水分等温曲线和单分子层饱和水含量是食品加工过程要考虑的重要因子。Edneli 等(2000)通过尼罗罗非鱼的水分等温曲线 GAB 模型(25℃),计算得到其单分子层饱和吸附水分含量为 0.0683 g/g 干基,解吸水分含量为 0.0810 g/g 干基($R^2 = 1.000$),具有较好的吸湿性能,该结果与本文的计算结果较一致,显示了真鲷良好的水分保持能力。Siripatrawan 等(2006)关于 Jasmine Rice Crackers 的水分等温曲线研究(30℃)发现,BET 模型的适用范围仅为 a_w 小于 0.6 的情况($R^2 = 0.8147$),而 GAB 模型的适用范围则是 a_w 在 0.10~0.95 之间($R^2 = 0.9844$),本实验得到的 GAB 和 BET 模型适用性能与该结论一致,也达到了拟合度的显著性要求。一般认为,GAB、BET 模型的 E 值和 $RMSE$ 值越小,表示模型的拟合度越好;其中, E 值要小于 10%,才能保证模型的适应性(McMinn *et al.* 2003)。另外,实验得到水分等温曲线呈 S 形,符合畜禽、动物水产类食品的水分吸附解吸附特性(II 型和 S 形)(Singh *et al.* 2001)。水分活度低于 0.78 时,除极少数的嗜盐性细菌和耐渗透压酵母能生长,大部分霉菌不能生长,绝大部分细菌和酵母不能生长(唐裕芳 2000)。因此,在干燥等加工过程中,可以通过精确计算产品获得特定水分活度所需要去除的水分比例,消耗的能源和加工时间等参数,从而达到有效抑制微生物生长、延长贮藏期(罗海波等 2005)、节能和提高品质的要求。

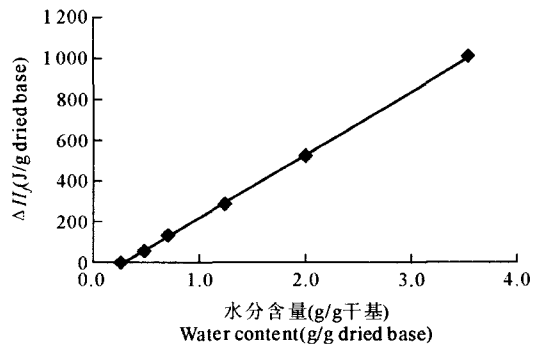


图 5 真鲷水分含量(m)与熔融热(ΔH_f)之间的关系
Fig. 5 The relationship between water content and enthalpy of water fusion for red sea bream

3.2 真鲷冻结点和不冻结水含量的研究

实验所得的真鲷冻结点随水分含量逐渐下降,能为其在冷冻加工过程中,冷冻工艺的参数确定提供理论依据。真鲷体内水分与蛋白质、脂质等的结合不仅是通过静电吸附而结合,还存在通过具有较强作用力的氢键、生物大分子内的疏水作用等作用形式,因此,不冻结水含量要高于计算所得的单分子层饱和水含量(van der Sman *et al.*, 2005)。DSC法用于分析物料不冻结水分、冰点-玻璃化温度的研究较多见于报道(Telis *et al.*, 2002)。Toshiharu Takizawa等(2000)研究了生物大分子-水凝胶系统的水分特性,认为采用DSC方法测定生物聚合物-水混合凝胶系统,其相转变焓不仅仅是水分子各相之间转化而来,还应包括水分和生物大分子(蛋白质、脂蛋白等)的相变活动。Orlien等(2003)研究了冻鱼肉的玻璃化转变过程,拟合了部分鱼肉的玻璃化温度、冰点和不冻结水含量之间的线性函数。van der Sman等(2005)研究在中等水分(水分活度0.7~0.85)猪肉和鱼肉中,可以通过不冻结水分含量及水分活度来预测食物的玻璃化温度,水分活度大于0.9时,相关性较高;水分活度0.7~0.9之间时,大部分计算值和测定值吻合良好,这些结论可为冷冻生产过程中计算能耗、确定冻结温度和冻结速度等参数提供实际参考。

综上所述,研究所得真鲷的水分解吸附等温曲线及模型、真鲷冰点变化及不冻结水含量测定结果与文献一致性较好,这些数据可以在真鲷生产过程中予以考虑,以优化工艺,减少消耗,提高产品品质。

4 结论

通过分析真鲷脱湿过程中,水分含量与水分活度、冻结点的关系;不冻结水含量与熔融热间的关系,研究了真鲷的水分特性。真鲷的水分等温解吸附曲线为Ⅱ型(S形)。当真鲷水分含量大于24.08%时,水分活度仅在0.77~0.98之间变化;水分含量低于该值时,水分活度迅速降低。关于水分等温解吸附模型建立,GAB模型显示了比BET模型更好的拟合能力。GAB模型适用于水分活度0.13~0.98之间;该模型计算出真鲷的单分子层饱和水含量为0.0820 g/g干基。实验通过DSC分析,得到了真鲷中水分含量与熔融热的线性方程,其能反映真鲷的水分存在情况。研究认为:(1)可以通过GAB模型来预测真鲷加工过程中的水分含量、水分活度变化;(2)可以通过水分含量-冻结点曲线、水分含量-熔融热线性方程预测真鲷的冻结点,计算不可冻结水分含量,及开展冷冻、干燥等加工工艺的优化。

参 考 文 献

- 王联珠,谭乐义,陈远惠,李勃生. 2002. 我国冷冻水产品质量状况及发展前景. 海洋水产研究, 23(2): 83~88
- 罗海波,杨性民,刘青梅. 2005. 水分活度降低剂在虾干加工中的应用研究. 食品科学, 26(8): 181~184
- 侯温甫,薛长湖,杨文鸽,高 昕. 2006. 低温速冻处理对鲷鱼冻藏生化特性的影响. 海洋水产研究, 27(3): 73~77
- 雷霖霖. 2006. 我国海水鱼类养殖大产架构与前景展望. 海洋水产研究, 27(2): 1~9
- 唐裕芳. 2000. 鱼肉的腐败机理及其防腐措施. 肉类工业, 224(2): 30~32
- Edneli, S. M. Q., and Paulo, J. A. 2000. Sorption isotherms of edible films of tilapia myofibrillar proteins. International Drying Symposia, Proceeding, 161
- Hamdami, N.,Monteau, J. Y.,and Le Bail, A. 2004. Transport properties of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures. Part 1: Thermophysical properties and water activity. Journal of Food Engineering, 62: 373~38
- Jamali, A. M., Kouhila, L. A. M. *et al.* 2007. Sorption isotherms of Chenopodium ambrosioides leaves at three temperature. Journal of Food Engineering, 72: 77~84
- Li, S., Dickinson, L. C., and Chinachoti, P. 1998. Mobility of "unfreezable" and "freezable" water in waxy corn starch by ^2H and ^1H NMR. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 46(1): 62~71
- Mathlouthi. M. 2001. Water content, water activity, water structure and the stability of food stuffs. Food Control, 12: 409~417
- McMinn, W. A. M., and Magee, T. R. A. 2003. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. Journal of Food Journal of Food Engineering, 33: 227~237
- Orlien, V., Risbo, J., Andersen, M. L. *et al.* 2003. The question of high or low-temperature glass transition in frozen fish. Construction of the supplemented state diagram for tuna muscle by differential scanning calorimetry. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 211~21

- Sablani, S. S., Kasapis, S., and Rahman, M. S. 2007. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. *Journal of Food Engineering*, 78:266~271
- Singh, R. R. B., Rao, K. H., Anjaneyulu, A. S. R. *et al.* 2001. Moisture sorption properties of smoked chicken sausages from spent hen meat. *Food Research International*, 34:143~148
- Siripatrawan, U., and Jantawat, P. 2006. Determination of moisture sorption isotherms of jasmine rice crackers using BET and GAB models. *Food Science and Technology International*, 12(6):459~46
- Telis, V. R. N., and Sobral, P. J. A. 2002. Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato. *Food Research International*, 35:435~44
- Toshiharu, T., and Yoshiro, N. 2000. New small endothermic peaks with hysteresis commonly observed in the differential scanning calorimetric study of biopolymer-water systems. *Thermochimica Acta*. 352~353; 223~231
- Van der Sman R. G. M., and Eric Boer. 2005. Predicting the initial freezing point and water activity of meat products from composition data. *Journal of Food Engineering*, 66:469~475
- Zannoni, B., Peri, C., Giovanelli, G. *et al.* 1999. Design and setting up of a water vapour pressure capacitance manometer for measurement of water activity. *Journal of Food Engineering*, 38:407~42