

# 包装用干燥剂等温吸湿特性的研究

李云魁<sup>1</sup>, 卢立新<sup>1,2</sup>

(1. 江南大学, 无锡 214122; 2. 中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室, 无锡 214122)

**摘要:** 干燥剂在食品和药品包装中经常用来延长产品的保质期。以食品包装中常用的干燥剂硅胶、蒙脱石为试验对象, 采用静态称量法研究干燥剂的平衡含水率与水分活度的关系, 并用等温吸湿模型对所得试验数据进行了拟合。结果表明: 硅胶和蒙脱石干燥剂的等温吸湿曲线分别为Ⅰ型和Ⅱ型等温吸附曲线, 拟合精度最高的等温吸湿模型分别为Langmuir和Oswin模型; 在水分活度小于0.32时, 硅胶干燥剂的吸湿能力低于蒙脱石干燥剂, 高水分活度时则相反。

**关键词:** 干燥剂; 吸湿模型; 等温吸湿曲线

中图分类号: TB487; TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2012)01-0012-03

## Study of Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Desiccant for Package

LI Yun-kui<sup>1</sup>, LU Li-xin<sup>1,2</sup>

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Key Laboratory of Food Packaging Techniques and Safety of China National Packaging Corporation, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Desiccant is often used in package of foodstuffs and medicaments to prolong preserving time. Silica gel and montmorillonite commonly used in food packaging were taken as objects of study. The relationship between water activity and equilibrium moisture content were studied by gravimetric method. The test data was fitted using moisture sorption isotherm model. The results showed that the moisture isotherms of silica gel and montmorillonite desiccant were the I type and II type curve respectively; the Langmuir and Oswin models are the most adaptable for fitting the adsorption isotherms of biscuit silica gel and montmorillonite desiccant respectively; the capacity of moisture adsorption of silica gel is weaker than that of montmorillonite when the water activity is less than 0.32, but it turned to the opposite at high water activity.

**Key words:** desiccant; isothermal model; moisture sorption isotherm

利用干燥剂吸附防潮包装中的水分, 以延缓被包装物品含水率的升高, 从而抑制微生物生存以及消弱化学反应、光解反应和酶促反应, 实现防霉、防潮、防锈、抗氧化包装, 达到延长产品保存期的目的, 这种有效措施在科研、生产和日常生活中已普遍应用<sup>[1]</sup>。随着干燥剂技术的不断完善, 干燥剂越来越多地应用于食品包装中, 有报告显示到2010年全球食品干燥剂市场预计将达到128.6亿<sup>[2]</sup>。

等温吸湿曲线是研究吸附基质与水分关系的重要工具, 干燥剂与食品的等温吸湿特性同样重要, 其等温吸湿曲线的测量与表征可以为防潮包装理论体

系的建立提供重要的理论依据。目前, 国内外文献中对等温吸湿曲线的研究多是对各种食品进行的, 而对于防潮包装中干燥剂等温吸湿曲线的研究却甚少<sup>[3-4]</sup>。

笔者以食品包装中使用较为广泛的硅胶和蒙脱石干燥剂为研究对象, 进行静态等温吸湿试验, 采用相应等温吸湿模型对试验数据进行拟合, 确定最适合表征2种干燥剂等温吸湿特性的模型。通过对干燥剂等温吸湿特性的表征, 并将其与食品吸湿特性、包装材料渗透性以及贮运环境结合, 可以为含干燥剂防潮包装的货架期预测、包装材料的选择、干燥剂合理

收稿日期: 2011-09-20

基金项目: 江南大学创新团队建设计划项目

作者简介: 李云魁(1986—), 男, 河北人, 江南大学硕士生, 主攻食品包装。

通讯作者: 卢立新(1966—), 男, 江苏宜兴人, 博士, 江南大学教授、博士生导师, 主要从事食品包装技术与安全、运输包装等研究。

用量计算等提供理论依据。

## 1 等温吸湿模型

在恒定温度下产品的平衡含水率(质量干基含水率)与水分活度的关系曲线称为等温吸湿曲线。用于表达这些曲线的数学模型为等温吸湿模型。现有文献中<sup>[5-6]</sup>,有很多用来表征食品等温吸湿曲线的数学模型,主要有基于单分子层吸附的动力学模型 BET 模型,基于多分子层的动力学模型:凝聚膜模型 GAB 模型、半经验模型 Ferro-Fonton 模型、Halsey 模型和经验模型 Oswin 模型。从吸湿原理上看这些模型也可以在干燥剂的吸湿特性的描述中使用。结合干燥剂特性拟预选 4 种常见的等温吸湿模型,进行试样的吸湿特性表征,见表 1。

表 1 等温吸湿模型\*

Tab. 1 Models of moisture sorption isotherm

模型名称	数学模型表达式
Ferro-Fontan 模型	$X = \left( \frac{b}{\ln \frac{a}{a_w}} \right)^{1/c}$
Oswin 模型	$X = b \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^c$
Langmuir 模型	$X = \frac{a \cdot b \cdot a_w}{1 + b \cdot a_w}$
M-Chung-Pfost 模型	$X = a - c \cdot \ln[-(T + b) \cdot \ln a_w]$

\* : 表中的 X 为含水率(g/g);  $a_w$  为水分活度; T 为温度; a, b, c 分别为模型常数。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料

材料:上海某包装材料企业生产的 A 硅胶干燥剂(细孔硅胶),粒径 1~3 mm;蒙脱石(膨润土)干燥剂,粒径 1~4 mm。

### 2.2 主要设备

设备:AB204-N 电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;DHS20-1 红外水分测定仪,上海天平厂;THS-AOC-100AS 恒温恒湿试验机,昆山庆声电子科技有限公司。

### 2.3 方法

#### 2.3.1 干燥剂初始含水率的测定

主要参照 BS 3482-2—1991 干燥剂试验方法.

第 2 部分:含水量测定,测定干燥剂原料的初始含水率。

#### 2.3.2 干燥剂平衡含水率的测定计算

在温度为 25 ℃,相对湿度分别为 11.3%, 30%, 40%, 50%, 65%, 80%, 93% 的条件下,测量干燥剂的平衡含水率,重复试验 3 次,取平均值为分析数据。具体方法如下<sup>[7]</sup>:将洗净干燥的称量瓶(带磨口塞)称重,并记录其质量  $m_b$ ,将未使用过的硅胶和蒙脱石干燥剂,分别称 3 份(约 3 g)放入 6 个称量瓶中,记录干燥剂与称量瓶的总质量  $m_t$ ;将恒温恒湿箱调节好,将称量瓶放入其中(敞盖);每隔 6 h 盖盖取出称量一次,质量变化不大时,每隔 2 h 称量一次,直到连续 2 次称得的质量差与上一次称量结果的百分比小于 0.03%(约 0.001 g),这时干燥剂与环境达到吸湿平衡,记录称量的质量  $m_f$ 。

干燥剂的初始质量  $m_1 = m_t - m_b$ ;平衡时的质量  $m_2 = m_f - m_b$ ,平衡含水率按下式进行计算:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) + \frac{X_0}{100}m_1}{m_1 \left( \frac{100 - X_0}{100} \right)}$$

其中:X 为平衡含水率(g/g)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 等温吸湿模型的评价与选择

将测得的数据换算成干燥剂的平衡含水率并绘制出等温吸湿曲线,分别应用 Ferro-Fontan, Langmuir 模型对硅胶干燥剂的等温吸湿特性进行拟合,应用 Oswin, M-Chung-Pfost 模型对蒙脱石干燥剂的等温吸湿特性进行拟合,得出相应的模型参数值和评价指标。其等温吸湿特性拟合曲线见图 1;模型参数及评价指标见表 2 和 3。

从图 1a 和表 2 可以看出,对于硅胶干燥剂 Langmuir 模型的拟合效果较好,而且在水分活度为 0.1~0.55 的范围内实验值与模型结果吻合度极高,考虑到食品防潮包装中干燥剂所处的环境大多为这个范围,故 Langmuir 模型能更好地表征硅胶干燥剂的等温吸湿特性。

对于蒙脱石干燥剂,由图 1b 发现,采用 Oswin 和 M-Chung-Pfost 在水分活度大于 0.2 后几乎重合,从表 3 看出 2 种模型拟合的决定系数值十分接近,但 Oswin 均方根误差值小于 M-Chung-Pfost 模型,并且

表 2 硅胶干燥剂模型参数值及拟合效果评价指标

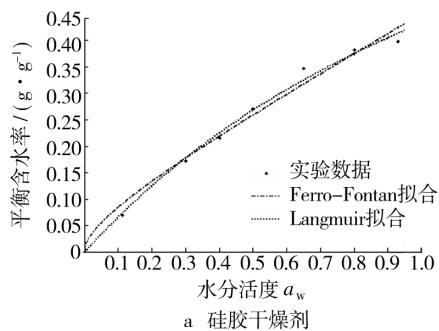
Tab. 2 Models parameters and evaluation index of fitting effect for silica gel desiccant

模型 (名称)	模型参数			评价指标		
	a	b	c	SSE	R-square	RMSE
Ferro-Fontan	1186	6.187	0.168 9	0.002 282	0.984 7	0.021 36
Langmuir	1.113	0.636 2	—	0.000 935 4	0.993 7	0.012 49

表 3 蒙脱石干燥剂模型参数值及拟合效果评价指标

Tab. 3 Models parameters and evaluation index of fitting effect for montmorillonite desiccant

模型 (名称)	模型参数			评价指标		
	a	b	c	SSE	R-square	RMSE
Oswin	—	0.208 8	0.134	$8.891 \times 10^{-5}$	0.992 8	0.004 217
M-Chung-Pfost	0.418 5	0.241 4	0.039 64	$7.771 \times 10^{-5}$	0.993 7	0.004 408



a 硅胶干燥剂

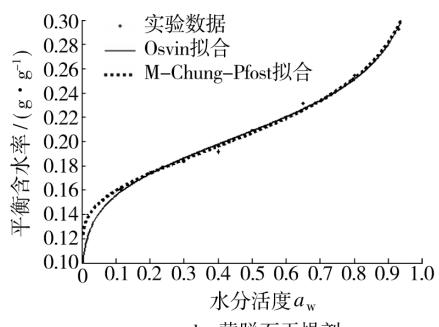


图 1 干燥剂的模型拟合曲线

Fig. 1 Fitted curves of silica gel desiccant

从模型表达的难易程度上看,Oswin 模型更容易被人接受,故采用 Oswin 模型更适于表征蒙脱石干燥剂的等温吸湿特性。

### 3.2 硅胶和蒙脱石硅胶干燥剂吸湿特性的比较

对比蒙脱石与硅胶干燥剂的等温吸湿特性,见图 2,硅胶干燥剂的平衡吸湿量随着水分活度的增加而增加,并且硅胶干燥剂的等温吸湿曲线属于 I 型吸附曲线<sup>[5]</sup>,也称之为 Langmuir 吸附曲线,反映了吸附性较强的物质特性。有研究表明,孔径小于 2.5 nm 的微孔吸附剂通常表现出这种特性<sup>[8]</sup>,实验所用的细孔

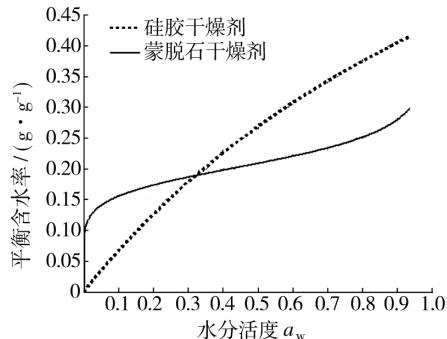


图 2 蒙脱石、硅胶干燥剂的等温吸湿曲线对比

Fig. 2 Comparison between moisture sorption isotherms of silica gel and montmorillonite desiccant

硅胶的孔径在 2.0~2.5 nm。

蒙脱石干燥剂的平衡吸湿量增长较平缓,等温吸湿曲线呈反 S 型曲线,属于 II 型吸附曲线<sup>[5]</sup>,这种吸湿特性是最普遍的类型。该类型曲线在水分活度很低的情况下平衡吸湿量迅速增加,这部分多为结合水;随水分活度的增加吸湿量增长比较缓慢,当水分活度增加到一定程度时,发生多分子层吸附,吸收的水分流动性增强多为自由水,并发生毛细管和孔凝现象,干燥剂的平衡吸湿量会迅速增加。

同时发现,在水分活度为 0~0.3 的范围内,蒙脱石干燥剂的平衡吸湿量要大于硅胶干燥剂,之后随着水分活度的增加硅胶干燥剂的平衡吸湿量高于蒙脱石,即高水分活度时硅胶干燥剂的吸附性能较强。这是因为蒙脱石干燥剂的结构为单斜晶系,单位晶胞系由二层 Si-O 四面体中夹一层 Al-(O,OH)八面体所组成,整体呈负电性,使整个颗粒表面存在一个静电场,

(下转第 31 页)

肉的贮藏期 4 d, 添加复合抑菌剂体积分数为 1.0% 时, 可延长冷鲜肉的贮藏期 6 d。

## 参考文献:

- [1] 宁正祥, 王若飞. 食品防腐剂的研究进展述评[J]. 食品与发酵工业, 1995(6):72—75.  
NING Zheng-xiang, WANG Ruo-fei. Review of Progress in Food Preservatives[J]. Food and Fermentation Industries, 1995(6):72—75.
- [2] ZHANG Hui-yun, KONG Bao-hua, XIONG You-ling, et al. Antimicrobial Activities of Spice Extracts Against Pathogenic and Spoilage Bacteria in Modified Atmosphere Packaged Fresh Pork and Vacuum Packaged Ham Slices Stored at 4 °C[J]. Meat Science, 2009(8):686—692.
- [3] 夏秀芳, 孔保华. 冷却肉保鲜技术及其研究进展[J]. 农产品加工, 2006(2):25—27.  
XIA Xiu-fang, KONG Bao-hua. Study on Preservative Technology of Chilled Meat[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2006(2):25—27.
- [5] MEJLHOLM O, DALGAARD P. Antimicrobial Effect

(上接第 14 页)

所以在水分活度较低的环境下吸湿能力较强<sup>[8]</sup>, 但是随着水分活度的增加, 发生多分子层吸附, 静电场减小, 较硅胶干燥剂均匀的多孔结构的吸附能力较弱, 所以高湿环境下吸湿能力就明显低于硅胶干燥剂。

## 4 结论

1) 硅胶干燥剂的等温吸湿曲线呈 I 型, 即 Langmuir 型曲线, 蒙脱石干燥剂的等温吸湿特性曲线为 II 型, 即反 S 型曲线; Langmuir 和 Oswin 等温吸湿模型分别能够准确地表征硅胶和蒙脱石干燥剂的等温吸湿特性。

2) 硅胶干燥剂在低水分活度时(0~0.32)吸湿能力低于蒙脱石干燥剂, 而在较高湿度环境下明显高于蒙脱石干燥剂。

## 参考文献:

- [1] 叶仁礼, 刘再兰. 新型干燥剂的研究及其在食品上的应用[J]. 四川食品与发酵, 1999(1):26—30.  
YE Ren-li, LIU Zai-lan. The Research and Application of New Desiccant [J]. Sichuan Food and Fermentation, 1999(1):26—30.
- [2] ANON. Up and Active-Pira Latest Maket Report Plots a

of Essential Oils on the Seafood Spoilage Micro-organism Photobacterium Phosphoreum in Liquid Media and Fish Products [J]. Letters in Applied Microbiology, 2002, 34: 27—31.

- [6] GAYANIR. Effectiveness of Antimicrobial Coated Oriented Polypropylene/polyethylene Films in Sprout Packing [J]. Food Research International, 2009, 42:832—838.
- [7] 李念. 抗菌衬垫及包装材料对肉品保鲜效果影响的研究[D]. 重庆:西南大学, 2007.  
LI Nian. Study on the Preservation Effect of Antimicrobial Lining and Packaging Materials Against Fresh Meat [D]. Chongqing: Southwest University, 2007.
- [8] DUM, AHN D. Effect of Antioxidants on the Quality of Irradiated Sausages Prepared with Turkey Thigh Meat [J]. Poultry Science, 2002, 81(8):1251—1256.
- [9] 王建清, 刘冰. 二氧化硫缓释保鲜剂对樱桃保鲜效果的研究[J]. 包装工程, 2008, 29(11):11—12.  
WANG Jian-qing, LIU Bing. Research on the Preservation of Cherries by SO<sub>2</sub> Slow Release Preservative [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(11):11—12.

Healthy Future of Active Packaging[N]. Active and Intelligent Pack News, 2005—03—25(5).

- [3] CATURLA F, MOLINA-SABIO M, RODRIGUEZ-REINOSO F. Adsorption-desorption of Water Vapor by Natural and Heat-treated Sepiolite in Ambient Air[J]. Applied Clay Science, 1999(15):367—380.
- [4] BULUT G, CHIMEDDORJ M, ESENLI F, et al. Production of Desiccants from Turkish Bentonites[J]. Applied Clay Science, 2009(46):141—147.
- [5] AL-MUHTASEB A H. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products:a Review[J]. Food and Bioproducts Processing, 2002, 80(2):118—128.
- [6] 褚振辉, 卢立新. 韧性饼干的等温吸湿特性及模型表征[J]. 包装工程, 2011, 32(3): 12—15.  
CHU Zhen-hui, LU Li-xin. Moisture Sorption Isotherm Characteristics and Model Characterization of Semi Hard Biscuit[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(3):12—15.
- [7] LABUZA T P. Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use[M]. St Paul: American Association of Cereal Chemists, 1984.
- [8] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 李国希, 译. 北京:化学工业出版社, 2006.  
KONDO S, ISHIKAWA T, ABE I. Science of Sorption [M]. Translated by LI Guo-xi. Chemical Industry Press, China, 2005.