

# 食品水分吸附等温线实验方法研究进展

郝发义<sup>1</sup>, 卢立新<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学, 上海 200093; 2. 江南大学, 无锡 214122)

**摘要:** 对食品水分吸附等温线实验方法研究现状进行了系统研究和分析。阐述了静态称重法、动态水分吸附法和动态露点等温线法的原理及在国内外研究中的应用, 并分析了各种研究方法的优点和不足, 为进一步研究食品水分吸附等温线提供理论和实验参考。

**关键词:** 等温吸湿曲线; 饱和盐溶液; 动态水分吸附法; 动态露点吸附法

中图分类号: TS206; TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2013)07-0118-05

## Research Progress of Experimental Methods of Food Moisture Adsorption Isotherm

HAO Fa-yi<sup>1</sup>, LU Li-xin<sup>2</sup>

(1. University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Research progress of food moisture adsorption isotherm experimental methods were studied and analyzed. The principle and application of static weighing method, dynamic vapor adsorption, and dynamic dewpoint isotherm method at home and abroad were introduced, and the strengths and weaknesses of the methods were analyzed. The purpose was to provide theoretical and experimental reference for further study of food moisture sorption isotherms.

**Key words:** moisture sorption isotherm; saturated salt solution; dynamic vapor sorption; dynamic dewpoint isotherm

在食品包装的研究中, 食品的吸湿特性, 比如水分活度、水分含量、等温吸湿线等在食品加工、储存、包装等各个环节都非常重要, 通过研究吸湿特性可以更好地了解食品的物理性质, 确定合适的储藏条件, 计算产品的货架期, 选择合适的包装材料。食品的吸湿特性和含水率与其所处环境的温度和相对湿度密切相关, 因此常用吸湿曲线描述特定温度下食品含水率与相对湿度的关系, 即等温吸湿曲线<sup>[1-2]</sup>。

水分和食品成分作用机理复杂, 由于每种产品在化学组成、成分的物理化学性质、物理结构等方面的差异, 导致每种食品等温吸湿线都不尽相同。研究和确定食品水分吸附等温线一直是国内外学者关注的热点。Barbosa-Canovas 把确定食品等温吸湿曲线的方法分为 2 种<sup>[3]</sup>: ①静态称重法, 食品样品放在等温但相对湿度不同的密封容器内, 每隔一定时间进行称重, 直至样品达到恒重; ②自动湿度生成装置, 采用气流控制器产生具体温度下特定的相对湿度, 利用装置

配有的高精度微量天平自动记录样品重量, 能够使样品在较短的时间内(从几个小时到几天)完成产品等温吸湿曲线的测试, 实验过程无需对样品进行额外操作, 降低外界因素对试验结果的影响, 降低试验的劳动强度。文中旨在介绍每种试验方法的原理及优缺点, 并分析各种试验方法对试验结果的影响。

### 1 饱和盐溶液法

饱和盐溶液测试食品等温吸湿曲线作为标准方法一直被国内外研究者所采用。恒定温度下, 饱和盐溶液所形成的湿度是一定的。食品放在密封容器内(通常是干燥器)饱和盐溶液所形成的特定湿度环境里, 然后把干燥器放在恒温箱里使样品在饱和盐溶液所形成的相对湿度下逐渐平衡, 样品每隔一定时间进行称重, 直到产品重量达到恒重, 即可认为样品达到吸湿平衡。密封干燥器效果见图 1。

收稿日期: 2013-01-21

作者简介: 郝发义(1978-), 男, 河南人, 上海理工大学讲师, 江南大学在读博士, 研究方向为食品包装。

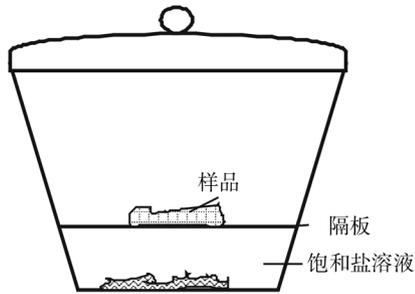


图1 饱和盐溶液法所采用的干燥器

Fig.1 Desiccator used in saturated salt solution method

配置饱和盐溶液时需要考虑3个主要问题以避免实验过程中出现的偏差<sup>[4]</sup>。首先确保溶液中应该含有过量的盐晶体,并覆盖容器的整个底部。如果食品的水分活度大于密封容器的相对湿度,盐溶液吸收水分,过量的盐可以确保盐溶液始终保持饱和状态;如果食品水分活度低于密封容器内相对湿度,则溶液中会不断有盐晶体沉淀下来。其次,饱和盐溶液应该在等于或大于实验温度下配置,因为很多盐的溶解度会随着温度上升而大幅增加,实验时如果温度高于配置温度,则不能确保是饱和盐溶液。此外,某些盐可能有潜在的毒性,会造成实验食品气味恶化、油脂氧化等情况,选择无机盐时应慎重选择。

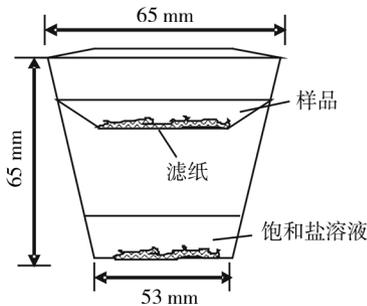


图2 PEC模型

Fig.2 PEC model

样品和周围相对湿度平衡所需的时间取决于样品结构、周围空气的运动、样品大小、密封容器内的压力、容器大小以及样品的初始水分活度。采用干燥器进行吸湿试验的主要问题是样品达到平衡所需时间较长,通常需要数个星期。为了加速食品的吸湿平衡,也有研究者在封闭容器内加入1个风扇,可以使平衡时间缩短40%~60%<sup>[5]</sup>。学者Lang等人设计一个小型干燥器密封装置以缩短平衡时间,称之为Proximity Equilibration Cell(PEC),以减少密封容器内

部空间来达到加快吸湿平衡的目的<sup>[6]</sup>。此外,为了得到完整准确的吸湿等温线,需要准备一系列覆盖整个水分活度范围的饱和盐溶液(至少5个以上)。

采用饱和盐溶液测试食品等温吸湿曲线的方法优点是可以确保特定温度下准确的相对湿度值,较长的平衡时间可以确保样品达到真正的平衡;试验初始成本较低,1次可以测试多个样品。也有研究者指出饱和盐溶液试验方法的不足之处,Lewicki认为每次称重时干燥器的开启和密封操作会造成内部相对湿度的变化,并对此进行了总结:①样品达到平衡所需时间较长,测试工作量比较大,占用空间大;②每次测试所需样品较多;③测试结果不准确,由于容器的密封性,反复开启,以及在高湿条件下样品有可能出现的发霉现象等都会影响测试结果;④采集数据量比较少<sup>[7]</sup>。

## 2 自动湿度生成装置

目前市场上的湿度生成设备包括:英国Surface Management Systems公司开发的DVS Intrinsic和DVS Advantage、英国Hiden Analytical公司开发的IGA-Sorp、美国TA Instruments开发的VTI和Q5000SA、美国康塔公司的Hydrosorb系列、美国Decagon Devices公司开发的AquaLab Vapor Sorption Analyzer、德国Project Messtechnik公司的SPS水蒸气吸附分析仪等。

动态水分吸附(Dynamic vapor sorption DVS)设备和AquaSorp Isotherm Generator已经在各种产品的水分吸附特性研究中得到应用。已有相关研究者采用DVS方法进行了一些研究,比如Yu等人对结晶蔗糖的测试<sup>[8]</sup>,Hill等人对木材的研究<sup>[9]</sup>,Kachrimanis等人对微晶纤维素的测试等<sup>[10]</sup>。

### 2.1 动态水分吸附法

动态水分吸附法克服了传统静态称重法的缺陷。DVS系统不需要采用饱和盐溶液来达到预定的相对湿度,而是采用干燥氮气和饱和水蒸气的混合气体,其比例是由气流控制器精确控制的。由于内部腔室较小、气流在样品周围连续流动,所以很快能达到吸湿平衡,大大缩短了吸湿等温线的测试时间,同时还可避免样品在高湿度下可能会出现发霉问题。对食品研究非常重要,采用DVS法还可以得到样品的水分吸附动力学数据,也即是样品在某个湿度条件下随时间吸附水分的速度变化<sup>[11]</sup>。

采用 DVS 设备进行试验时,把样品放置在相对湿度不断递升的内部腔室里,连续监测样品的质量变化。样品在每一个相对湿度下都必须达到吸湿平衡然后进入下一个湿度环境。通过记录下来的每一个相对湿度条件下的平衡含水量生成等温吸湿曲线。

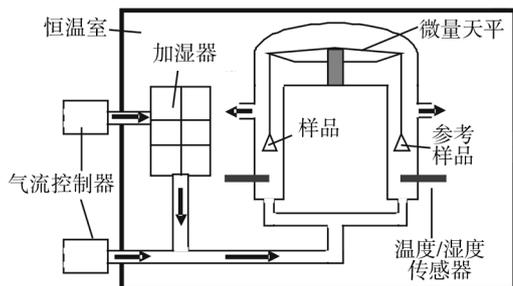


图 3 DVS 法设备结构

Fig. 3 Schematic of DVS instrument

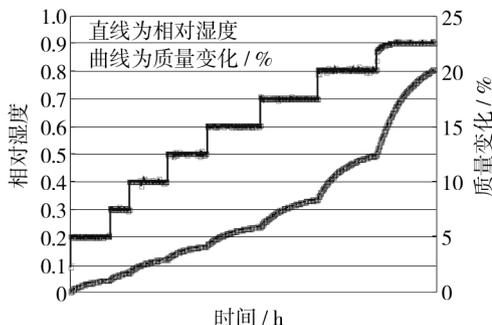


图 4 采用 DVS 法得到的吸湿动力学数据

Fig. 4 Moisture sorption kinetics data from DVS instrument

## 2.2 动态露点等温线法

美国 Decagon Devices 公司的 AquaSorp Isotherm Generator 是目前市场上唯一采用 DDI(Dynamic Dew-point Isotherm 动态露点等温线法)原理测试等温吸附线的设备。由于样品不需要在每个湿度下达到平衡,所以 DDI 方法比其他方法的测试速度更快。测试吸附等温线时,由储水槽产生的饱和蒸汽流动到样品周围。测试脱附等温线时,干燥管提供干空气会把样品的水分蒸发掉。每隔一定时间,气流会停止,然后对吸附过程的水分活度和样品重量直接测试。水分含量采用高精度磁力天平跟踪称量,水分活度由冷镜露点传感器测试。

DDI 方法最大的优势是测试时间短,采集数据量大,每个等温线采集的数据点通常大于 75 个,测试成本低(仅需水和干燥剂),但 DDI 方法和饱和盐溶液

法以及动态水分吸附法测试得到的等温线可能会不同,因为 DDI 方法样品每个湿度下未达到真正的平衡。由于 AquaSorp 采用冷镜露点技术,这是相对湿度得到基本测试方法,因此所需设备无需校准。

根据 AquaSorp 产品手册,对于蒸汽扩散速度较快的样品,水蒸气渗透至整个样品的速度非常快,采用 DDI 方法和其他测试方法得到的吸湿等温线基本一致。对于水分扩散速度较低的样品,由于样品没有足够的时间进行吸附,所以,相对其他测试方法,采用 DDI 方法测试得到的吸附等温线的吸附时水分含量较低,而脱附时的水分含量较高<sup>[13]</sup>。可以通过降低样品大小,降低蒸汽或干空气的流速以使水分更多渗透到样品中来达到一致。

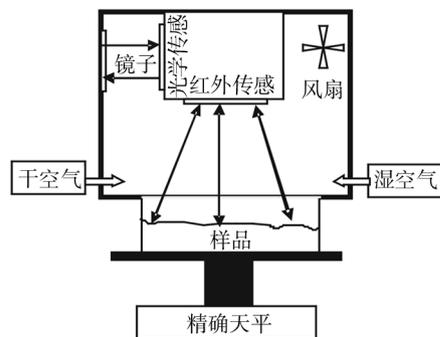


图 5 AquaSorp 的基本原理

Fig. 5 Basic principles of AquaSorp

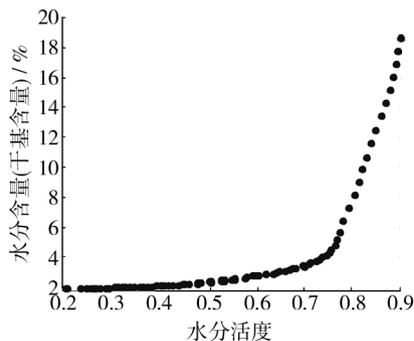


图 6 DDI 方法测试得到的等温吸湿数据

Fig. 6 Sorption isotherm data record by DDI method

## 3 饱和盐溶液法和动态水分吸附法的对比

鉴于 DVS 设备突出的性能优势,研究者对比了 DVS 方法和饱和盐溶液法的试验效率和等温线准确度。Teoh 采用 DVS 和 PEC 方法测试玉米粉的吸湿等温线,得出的结论是 DVS 方法能够快速测试吸湿等

温线,且和传统测试方法结果基本一致。采用非常少量的样品和湿空气流代替原来的静态平衡,DVS方法的平衡时间可以大大降低,根据所选择的平衡点数量以及设定的平衡标准,平衡时间最短可至1 d,而采用PEC方法平衡时间则需要差不多22 d<sup>[14]</sup>。

Schmidt等人采用5种材料,包括玉米片、大豆蛋白、微结晶纤维素、结晶蔗糖和玉米粉,对比了DDI方法和饱和盐溶液法。结果显示,除了玉米片外,采用2种方法得到4种材料的等温吸湿曲线基本一致。由于玉米片密度较大,其在水分活度0.4~0.7之间的水分含量低于饱和盐溶液方法得到的水分含量<sup>[15]</sup>。

Shands等人研究了动态露点等温线法、动态水分吸附法和静态称重法在测试等温线的区别。动态露点测试法在吸水性强、表面积较大的产品与动态水分吸附法和静态称重法得到的等温吸附线基本一致,而对于吸附速度较慢、样品重量较大的产品,平衡水分含量在低水分活度区域相对传统方法较低<sup>[16]</sup>。

## 4 结论

饱和盐溶液法和自动湿度生成设备是目前测试等温吸附线的主要测试方法,但是实际应用中具体选择哪种方法还取决于具体条件。饱和盐溶液法适合于大多数食品的研究,其设备材料成本较低,是目前国内研究院所主要采用的方法,但其缺点对研究的影响也逐渐被研究者所重视。采用动态水分吸附法可以更方便地研究样品和水分的相互作用,可以更快速准确地确定食品的水分吸附特性、水分吸附动力学特性,并由此推测包装样品的储藏条件或储存期,这是传统方法难以企及的。国内已经有相关学者采用动态水分吸附仪研究烟草和药品的水分吸附特性<sup>[21-22]</sup>,而在食品领域的研究目前应用还比较少。只有采用新的水分吸附方法才能更准确、更科学地了解食品的水分吸附特性,才能评价新技术在实验效果上的可靠性,同时有效解决传统试验方法的缺点。

## 参考文献:

- [1] AL-MUHTASEB A H, MCMINN W A M, MAGEE T R A. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: a Review [J]. Food and Bioproducts Processing: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part C, 2000, 280(2): 118-128.
- [2] BASU S, SHIVHARE U S, MUJUMDAR A S. Models for Sorption Isotherms for Foods: a Review [J]. Drying Technology, 2006, 24(8): 917-930.
- [3] BARBOSA-CANOVAS G V, FONTANA A J, SCHMIDT S J, et al. Water Activity in Foods [M]. Blackwell Publishing Professional, Iowa, USA, 2007.
- [4] LABUZA T P. Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use [M]. Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, 1984.
- [5] HAQUE A, SUDEEPA M K K, SHIMIZU N, et al. Performance of an Accelerated Method for the Determination of Equilibrium Moisture Content [J]. Food Science and Technology Research, 2006, 12(1): 1-7.
- [6] LANG K W, MCCUNE T D, STEINBERG M P. A Proximity Equilibration Cell for Rapid Determination of Sorption Isotherms [J]. Journal of Food Science, 1981b, 46: 936-938.
- [7] LEWICKI P P, POMARANSKA-LAZUKA W. Errors in Static Desiccator Method of Water Sorption Isotherms Estimation [J]. International Journal of Food Properties, 2003, 6(3): 557-563.
- [8] YU X, KAPPES S M, BELLO-PEREZ L A, et al. Investigating the Moisture Sorption Behavior of Amorphous Sucrose Using Dynamic Humidity Generating Instrument [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(1): 25-35.
- [9] HILL C A S, NORTON A J, NEWMAN G. The Water Vapour Sorption Properties of Sitka Spruce Determined Using a Dynamic Vapour Sorption Apparatus [J]. Wood Science and Technology, 2010, 44(3): 497-514.
- [10] KACHRIMANIS K, NOISTERNIG M F, GRIESSER U J, et al. Dynamic Moisture Sorption and Desorption of Standard and Silicified Microcrystalline Cellulose [J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2006, 64(3): 307-315.
- [11] ARGYROPOULOS D, ALEX R, MULLER J. Equilibrium Moisture Contents of a Medicinal Herb (Melissa officinalis) and a Medicinal Mushroom (Lentinula edodes) Determined by Dynamic Vapour Sorption [J]. Procedia Food Science, 2011(1): 165-172.
- [12] TOGRUL H, ARSLAN N. Moisture Sorption Behaviour and Thermodynamic Characteristics of Rice Stored in a Chamber under Controlled Humidity [J]. Biosystems Engineering, 2006, 95(2): 181-195.
- [13] DECAGON Devices. AquaSorp Operator's Manual [M]. 2nd ed. Pullman, WA: Deagon Devices, Inc. 2007.
- [14] TEOH H M, SCHMIDT S J, DAY G A, et al. Investigation of

- Cornmeal Components Using Dynamic Vapor Sorption and Differential Scanning Calorimetry[J]. *Journal of Food Science*, 2001, 66(3):434-440.
- [15] SCHMIDT S J, LEE J W. Comparison of Water Vapor Sorption Isotherms Obtained Using the New Dynamic Dewpoint Isotherm Method to the Standard Saturated Salt Slurry Method[J]. *International Journal of Food Properties*, 2012, 15: 236-248.
- [16] SHANDS J, LABUZA T P. Comparison of the Dynamic Dewpoint Isotherm Method to the Static and Dynamic Gravimetric Methods for the Generation of Moisture Sorption Isotherms[J]. IFT Annual Meeting Poster. Anaheim, CA, 2009.
- [17] SCHMIDT S J. Determining the Critical Water Activity at Which the Glassy to Rubbery Transition Occurs in Amorphous Food Materials Using Recently Developed Dynamic Water Sorption Technology[J]. Midwest Advanced Food Manufacturing Alliance (MAFMA) Grants, 2008.
- [18] 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 Tough Biscuit[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(3):12-15.
- [19] YU X, KAPPES S M, BELLO-PEREZ L A, et al. Investigating the Moisture Sorption Behavior of Amorphous Sucrose Using a Dynamic Humidity Generating Instrument[J]. *Journal of Food Science*, 2007, 73(1):25-35.
- [20] CHRISTEN G L. A Rapid Method to Determine the Sorption Isotherms of Peanuts[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 2000, 75:401-408.
- [21] 张新, 张启明. 动态水分吸附分析法及其在药物研究中的应用[J]. *药物分析杂志*, 2008, 28(10):1779-1782.  
ZHANG Xin, ZHANG Qi-ming. Introduction of Dynamic Vapour Absorption Analysis and Its Applications on Pharmaceutical Research[J]. *China Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2008, 28(10):1779-1982.
- [22] 楼佳颖, 杨斌. 动态水分吸附分析系统在烟草中的应用[J]. *烟草科技*, 2012(9):68-70.  
LOU Jia-ying, YANG Bin. Application of Dynamic Moisture Sorption System in Tobacco[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2012(9):68-70.

(上接第 96 页)

地密度处于企业标准之范围内,黏度对实地密度的影响并不明显,同时油墨黏度对色度值的影响并不明显。

2) 由于胶印油墨黏度对其变形过程有重要影响,所以油墨黏度主要影响网点增大,随着去黏剂的添加也就是油墨黏度的降低,网点增大会越发明显。所以企业在使用去黏剂过程中应重点监测印品的网点增大情况。

#### 参考文献:

- [1] 李小东, 龚修端, 陈路. 胶印油墨黏度对印刷质量的影响研究[J]. *包装工程*, 2009, 30(5):60-62.  
LI Xiao-dong, GONG Xiu-duan, CHEN Lu. Analysis of the Influence of Ink Viscosity on Offset Print Quality[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(5):60-62.
- [2] 袁野, 丁凡, 范毓润. 印刷油墨粘性的理论分析与测量[J]. *传感技术学报*, 2008, 21(10):1812-1816.  
YUAN Ye, DING Fan, FAN Yu-run. Theoretical Analysis and Measurement of Printing Ink Tack[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2008, 21(10):1812-1816.
- [3] 刘世昌. 印刷品质质量检测与控制[M]. 北京:印刷工业出版社, 2000.  
LIU Shi-chang. *Print Quality Detection and Control*[M]. Beijing: Printing Industries Press, 2000.
- [4] GHADIRI F. Non-Newtonian Ink Transfer in Gravure-offset Printing[J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2011, 32(1):308-317.
- [5] 陈文芳, 蔡扶时. 非牛顿流体的一些本构方程[J]. *力学学报*, 1983, 15(1):16-26.  
CHEN Wei-fang, CAI Fu-shi. Some Constructive Equations for Non-newtonian Fluids[J]. *Mechanics*, 1983, 15(1):16-26.
- [6] 陈文芳, 范椿. 非牛顿流体力学[M]. 1985.  
CHEN Wei-fang, FAN Chun. *Non-Newtonian Fluid Mechanics*[M]. 1985.
- [7] 王娜, 魏先福, 贾晓雪. 撤黏剂与调墨油对胶印油墨流变性的影响[J]. *中国印刷与包装研究*, 2010, 2(z1)  
WANG Na, WEI Xian-fu, JIA Xiao-xue. Influence of Tack Reducer and Varnish on the Rheological Behavior of Offset Inks[J]. *China Printing and Packaging Study*, 2010, 2(z1).