

红枣平衡含水率模型的拟合研究

杨林青

(西北农业大学)

牛智有

(华中农业大学)

提 要 应用静态法测定了红枣在 10~50℃ 和全相对湿度范围内的吸湿、解吸平衡含水率,分析了相对湿度、温度对平衡含水率的影响。以相对误差、标准差为评价指标,对 Modified-Henderson 等四个方程与测定数据的拟合程度进行了比较,得到了描述红枣吸湿、解吸平衡含水率曲线模型。

关键词 红枣 平衡含水率 模型

1 引 言

红枣是我国特产果品之一,栽培历史悠久,营养丰富,用途广泛,全国年产量高达十万吨。红枣绝大部分制成干枣。平衡含水率是研究物料干燥、贮藏等问题的基础,在实际应用中它决定着干燥速度和贮藏含水率,因而,我们对红枣平衡含水率进行测定拟合研究,并建立其计算模型,为研究红枣的干制、贮藏提供理论依据。

2 文献分析

物料的平衡含水率在一定温度和湿度下的关系,表现在物理化学上,作为气体向固体表面吸附的问题来处理。世界各国研究者,对吸附理论进行了大量的研究,提出了许多吸附理论和经验模型。但这些吸附模型都是在特定的条件下才成立,对于物料的吸湿只是在一定的含水率和相对湿度范围内才成立,因而至今,仍没有一个理论模型能够精确的描述计算物料在整个温度和相对湿度范围的平衡含水率。目前,应用最为广泛的只是若干半理论的经验模型用于计算物料的平衡含水率,这些经验模型较吸附式应用范围广、精度高,常用的有以下几种:

1) Henderson 模型

1952年 Henderson 以 Gibbs 吸附性能的关系式为基础,提出了有名的平衡含水率模型^[1]:

$$1 - RH = \exp(-A \cdot T \cdot M_e^B) \quad (1)$$

式中 RH ——相对湿度,小数;

T ——温度, $^{\circ}\text{C}$;

M_e ——平衡含水率, $\%(\text{db})$;

A, B ——常数。

2) Modified—Henderson 模型

Thompson 等人在 1968 年研究了玉米的平衡含水率,修正了 Henderson 模型^[2]

$$1 - RH = \exp[-A \cdot (T + C) \cdot M_e^B] \quad (2)$$

3) Chung—Pfof 模型

Chung—Pfof 以 Polanyi 吸附理论为基础,提出了以下模型

$$RH = \exp\left[-\frac{A}{R \cdot T} \cdot \exp(-B \cdot M_e)\right] \quad (3)$$

通过多次试验验证, Pfof 对其原始式进行了修正,使其拟合性更好^[3]:

$$RH = \exp\left[\frac{A}{T + C} \cdot \exp(-B \cdot M_e)\right] \quad (4)$$

4) Modified—Halsey 模型

1948 年 Halsey 提出了描述多层分子吸附理论模型^[4]

$$RH = \exp\left(-\frac{A}{R \cdot T} \cdot M_e^{-c}\right) \quad (5)$$

Lylesias 和 Chirife 分析了式中的常数 A, C , 对该式进行了修正^[5]

$$RH = \exp\left[-\exp(A + B \cdot T) \cdot M_e^{-c}\right] \quad (6)$$

5) Modified—Oswin 模型

1946 年 Oswin 提出了方程

$$M_e = K \cdot \left(\frac{RH}{1 - RH}\right)^c \quad (7)$$

研究者们通过试验发现, 式中的常数 K 与温度呈线性关系, 从而对此式进行了修正

$$M_e = (A + B \cdot T) \cdot \left(\frac{RH}{1 - RH}\right)^c \quad (8)$$

3 研究方法

通过文献分析,选择适用范围广、精确度高、通用性好的四种模型来拟合红枣的平衡含水率,他们是:Modified—Henderson 模型、Modified—Halsey 模型、Chung—Pfof 模型、Modified—Oswin 模型。

在研究中,我们利用非线性回归方法,根据红枣平衡含水率的测定值,来回归各模型中的常数 A 、 B 、 C 。

用两个定量评价指标来评价模型与测定值的拟合程度^[6]:

平均相对误差:

$$P = \frac{100}{N} \cdot \sum \frac{|y - y'|}{y} \quad (9)$$

标准差 $S \cdot E$:

$$S \cdot E = \sqrt{\frac{\sum (y - y')^2}{df}} \quad (10)$$

式中 y ——测定值;

y' ——预测值;

N ——数据个数;

df ——回归模型自由度。

4 红枣平衡含水率的测定

4.1 试验材料

试验所用的样品选自陕西彬县圆枣。将采收的鲜枣装入塑料袋中密封,存入冰箱,以保持其含水率并防霉烂,以备使用。

4.2 测定装置

平衡含水率测定装置见图 1。

4.3 测定方法及条件

采用静态法测定红枣的平衡含水率,即让红枣在静止的一定温度和湿度的空气中,使其含水率达到平衡。温度范围为 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ 。

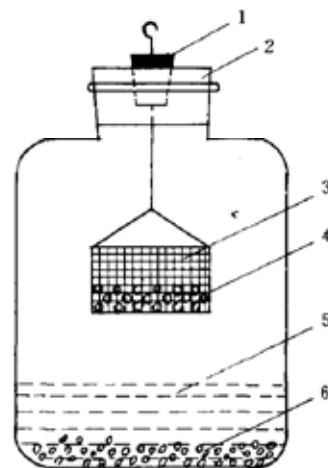


图 1 平衡含水率测定试验装置简图

Fig. 1 The schematic of the experimental apparatus for determination of equilibrium moisture content

- 1 橡胶塞 2 密封塞 3 物料篮
4 物料 5 饱和盐溶液 6 过剩盐

在测定过程中,必须使空气的热力学条件保持恒定。空气的相对湿度由 200ml 的饱和盐溶液来调整,所需饱和盐溶液及在各温度下对应的相对湿度列于表 1。

表 1 饱和盐溶液及其在不同温度下所对应的相对湿度

Tab. 1 Saturated salt solution and its relative moisture contents at various temperature

序号	温度 / $^{\circ}\text{C}$	饱和盐及其对应的相对湿度(%)													
		LiBr	LiCl	LiI	CH_3COOK	MgCl_2	K_2CO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	NaBr	KI	NaCl	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KCl	KNO_3	K_2SO_4
1	10	7.14	11.29	20.61	23.38	33.47	43.14	57.36	62.15	72.11	75.67	82.06	86.77	95.96	98.18
2	15	—	11.60	—	23.40	33.20	43.30	55.70	58.00	68.60	75.50	80.6	85.40	95.00	97.50
3	20	6.61	11.31	18.56	23.11	33.07	43.16	55.87	59.14	69.90	75.47	81.34	85.11	94.62	97.59
4	25	6.37	11.30	17.56	22.20	32.78	43.16	52.89	57.57	68.86	75.50	80.99	84.34	93.58	47.30
5	30	6.16	11.28	16.57	21.61	32.44	43.17	51.40	56.03	67.89	75.09	80.63	83.62	92.31	97.00
6	35	—	11.00	—	23.00	32.00	40.00	51.00	57.00	—	75.00	79.00	83.00	89.00	96.00
7	40	—	11.20	—	23.00	31.60	40.00	48.40	57.00	—	74.70	79.90	82.30	89.10	96.40
8	50	—	11.10	—	—	30.50	—	45.40	—	64.5	74.40	79.20	81.20	84.80	95.80

4.4 测定内容

4.4.1 吸湿平衡含水率的测定

用作测定吸湿平衡含水率的红枣烘干至大约 2%(wb)的低水分。烘干的方法为:选用表面积为 20 cm^2 左右同样大小的红枣,将其放入料篮中,置于 60°C 左右的温度下,大约 6 天使其水分达至 2% 左右。烘干后装入塑料袋中密封以备使用。

将被烘干的红枣称取 100g,放入样品篮中,然后放入盛有饱和盐溶液的容器中密封,将整个装置放入恒温室中,恒温室温度用 WMSK-401 数字式温控仪控制。样品的重量每隔 6 小时测定一次,待样品的重量达到或接近恒重,即可认为其含水率达到平衡,此时用 SC69-02 型水分快速测定仪测定其含水率,即为吸湿平衡含水率。

4.4.2 解吸平衡含水率的测定

为了避免红枣在高湿度下浆枣及霉菌的生长和加速平衡过程的形成,将红枣进行预干燥处理,取三组样品,使其含水率分别达到 80%,60%和 30%(db)三个水平,根据测定吸湿平衡含水率的曲线,把各水平含水率的红枣置于所对应的湿度范围内的样品篮中,进行解吸平衡含水率的测定试验,测定方法与吸湿测定方法相同。

5 结果分析

5.1 红枣吸湿等温线

5.1.1 吸湿等温线

10°C 和 50°C 时红枣的吸湿平衡含水率见图 2。从图中可见,曲线呈反“S”形。随着相对湿度的增大,吸湿平衡含水率随之增大;随着温度的升高,平衡含水率有所减小。

5.1.2 吸湿平衡含水率的数学模型

测定值与各模型拟合结果见表 2。

表 2 红枣吸湿平衡含水率模型中的参数及其拟合指标值

Tab. 2 Parameters of the model of jujube's equilibrium moisture content for adsorption and their imitating correlation indexes.

参数及指标值	Modified—Henderson	Chung—Pfost	Modified—Halsey	Modified—Oswin
A	0.03120	284.23491	-2.73334	0.32156
B	1.49503	4.91044	-0.00231	-0.00215
C	107.17340	69.84814	1.63339	0.44158
S·E	0.03501	0.133753	0.20681	0.11205
P	8.52093	13.18969	19.40779	8.56251
R ²	0.99004	0.96983	0.8843	0.98103

由表中可见,用 Modified—Henderson 模型描述其吸湿平衡含水率,其相对误差 P,标准差 S·E 较其它模型为最小,决定系数 R² 最大,所以可以用 Modified—Henderson 模型描述红枣的吸湿平衡含水率曲线。

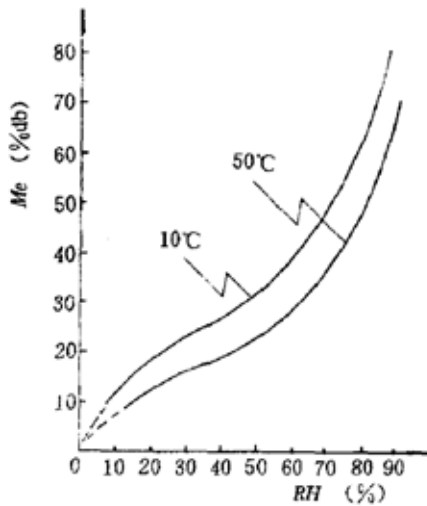


图 2 吸湿等温线

Fig. 2 The adsorption isotherms

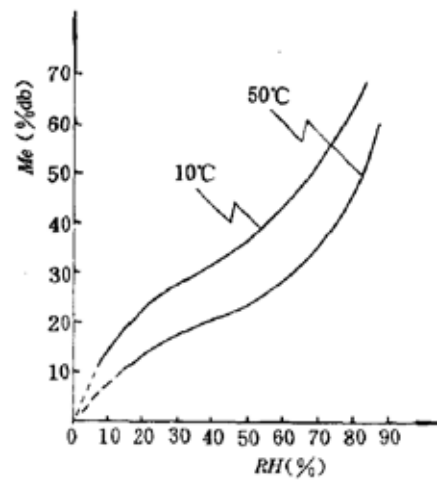


图 3 解吸等温线

Fig. 3 The desorption isotherms

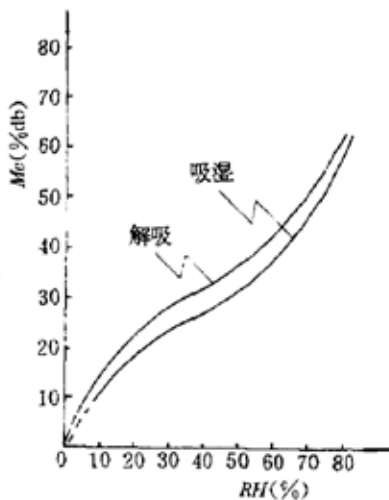


图 4 10 C 时的解吸与吸湿值

Fig. 4 The adsorption and desorption moisture content at 10 C

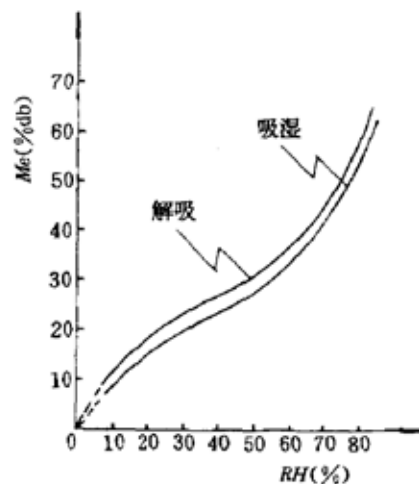


图 5 25 C 时的解吸与吸湿值

Fig. 5 The adsorption and desorption moisture content at 25 C

5.2 红枣解吸等温线

5.2.1 解吸等温线

图3表示红枣在10℃和50℃下的解吸等温线。由图可见,解吸等温线和吸湿等温线一样,呈反“S”形。随着相对湿度的增大,解吸平衡含水率增大;随着温度的升高,解吸平衡含水率降低。

5.2.2 解吸平衡含水率的数学模型

测定值与各模型的拟合结果见表3。

表3 解吸平衡含水率模型中的参数及评价指标值

Tab. 3 Parameters of the model of jujube's equilibrium moisture content for desorption and their appraisal indexes.

参数及指标值	Modified—Henderson	Chung—Pfoest	Modified—Halsey	Modified—Oswin
A	0.03256	260.12036	-2.89447	0.37121
B	1.60627	5.02996	-0.00204	-0.00270
C	100.66738	45.90071	1.96512	0.40773
S·E	0.13723	0.128751	0.13392	0.11027
P	9.07535	8.54922	18.17883	8.07074
R ²	0.96804	0.93844	0.76260	0.97524

从表3可见,用Modified—Oswin模型描述红枣解吸平衡含水率,其相对误差P,标准差S·E为最小,决定系数R²最大,所以可以用Modified—Oswin模型描述红枣的解吸平衡含水率曲线。

5.3 “滞后”现象

由于物料所处的状态不同,即处于吸湿状态还是处于解吸状态,所生成的平衡含水率不同,即产生“滞后”现象。图4、图5分别表示在10℃和25℃时的解吸和吸湿平衡含水率。

从图可见,红枣的解吸平衡含水率值大于吸湿值,且首尾几乎相接。因滞后所引起的平衡含水率差值范围为0%~5.07%(db)。因此,在应用平衡含水率数据时,有必要说明是来自吸湿过程还是解吸过程。

6 结 论

- 1) 相对湿度、温度对平衡含水率均有一定的影响,且相对湿度比温度有更大的影响作用。
- 2) Modified—Henderson模型可以描述红枣的吸湿平衡含水率曲线;Modified—Oswin模型可以描述其解吸平衡含水率曲线。
- 3) 红枣有很大的“滞后”作用,其滞后区间为0%~5.07%(db)

参 考 文 献

- 1 S M Henderson. A basic concept of equilibrium moisture content. *Agri. Eng.*, 1952(3):29~31
- 2 T L Thompson. Equilibrium moisture content and wheat of vaporization of shelled corn and wheat. *Agri. Eng.*, 1954(35)
- 3 D S Chung and H B Pfof. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products (Part I, II, III). *Trans. of the ASAE*, 1976(10):549~557
- 4 G Halsey. Physical adsorption on nonuniform surface. *J. Chem. Industry*, 1948(16)
- 5 H A Lgleslas and J Chirife. Prediction of effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *J. food Tech.*, 1976a(1)
- 6 Chia-chung chen, R Vance Morey. Equilibrium relativity humidity (ERH) relationships for yellow-dent corn. *Trans. of the ASAE*, 1989, 32(3):999~1006.
- 7 Chin-Chung Chen, R Vance Morey. Comparison of four EMC/ERH equation. *Trans. of the ASAE*, 1989, 32(3):983~990.

Determination of Equilibrium Moisture Content for Jujube

Yang Lingqing

Niu Zhiyou

(*Northwestern China Agriculture University*) (*Middle China Agriculture University*)

Abstract

In this paper, a static gravimetric method was used. Equilibrium moisture content (EMC) for adsorption and desorption of two varieties jujube were determined at 10~50°C and all range of relative humidity, and analyse effect relative humidity and temperature on EMC. Modified—Henderson, Chung—Pfof, Modified—Halsey, Modified-Oswin equation were compared for their ability to fit experimental results. Comparison are based on relative percentage deviation and standard error, and obtained model that describes adsorption and desorption isotherms of jujube.

Key words Jujube Equilibrium moisture content Model