

B.E.T理论在食品吸湿研究中的若干应用

中国人民大学贸易经济系 杨昌举

食品的吸湿或干燥,直接影响食品含水量的高低。水分含量过高或过低都不利于食品的贮藏,因此研究食品的吸湿原理,对食品仓库的温湿度管理,提高食品在贮藏中的稳定性,具有重要的实际意义。

Brunauer-Emmett-Teller 三人研究了气体分子在固体表面的吸附作用,提出了多分子层吸附理论(简称B.E.T理论),在许多工业部门得到广泛的应用。食品的吸湿或干燥,是由于食品表面对空气中水分子的吸附或解吸造成的,这是固体表面对气体分子吸附作用的一种情况,所以可用B.E.T理论研究食品的吸湿原理。

(一) B.E.T理论简介

固体表面对气体分子的吸附,根据分子间作用力的不同,可分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是由于分子间的范德华力(Van der Waals-forces)引起的,气体在固体上的物理吸附一般表现为无选择性并且是可逆的,吸附所放出的热量较小,与凝聚热是同一数量级。由于吸附所需的活化能小,所以吸附的速度快,比较容易达到平衡。化学吸附则是固体表面与气体分子形成了化学键,由于不是固体表面的任意一点都能与气体分子相结合,因此化学吸附具有明显的选择性,并且大多是不可逆的,所释放的热量也比较大。由于化学吸附只限于气体分子和固体表面某些极性点的结合,因此吸附只能是单分子层的。吸附的活化能大,因此吸附的速度较慢,在低温时不容易达到平衡。

B.E.T理论还认为,吸附平衡是吸附和解吸两个相反过程达到动态平衡的结果。固体表面吸附一层气体分子后,由于气体本身

的范氏引力,还可以继续发生多分子层吸附,由于第一层吸附是气体分子和固体表面的直接作用,而从第二层起的以后各层是被吸附气体同种分子之间的相互作用,因此它们吸附的本质不同,第一层的吸附热和以后各层的吸附热也不一样。当吸附达到平衡之后,气体的吸附总量等于各层吸附量的总和,经推导,得出下列著名的B.E.T等温式:

$$V = V_m \frac{cp}{(p_0 - p)[1 + (c - 1)p/p_0]} \quad (1)$$

式中 V_m 为在固体表面铺满单分子层气体的体积; V 为各层吸附量的总和; p 为平衡时气体的压力; p_0 为实验温度下气体的饱和蒸汽压; c 是B.E.T常数。

式(1)中 c 的大小与许多因素有关,可以表达为:

$$c = \frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{b}{a} \cdot e^{E_1 - E_L/RT} \quad (2)$$

式中 a_1 和 b_1 为第一层气体的吸附速度与解吸速度的比例常数; a 和 b 为从第2层起以后各层气体的吸附速度与解吸速度的比例常数; E_1 为第1层的吸附热; E_L 为从第2层起以后各层的吸附热,其数值接近于气体的凝聚热; R 为气体常数; T 为绝对温度。

(二) 干燥食品单层水分覆盖值的计算

所有的食品都含有一定的水分。根据热力学原理,食品内部的水蒸汽压总是要与外部空气中的水蒸汽压保持平衡状态,如果不平衡,食品就会通过对水分子的吸附或解吸以达到平衡状态。当食品内部的水蒸汽压与外界空气的水蒸汽压在一定温度下相平衡时,这时食品的含水量称为食品的平衡水分。本文所说的食品的含水量就是指在一定

温、湿度条件下食品的平衡水分。

干燥食品在贮藏中的稳定性，与食品的含水量密切相关。根据B.E.T理论，如果食品水分含量较低时，食品表面对水分子的吸附是属于化学吸附，所吸附的水分是单分子层的结合水，微生物无法利用，而这一层水分子正好把食品表面的活性部位覆盖住，使表面的活性基团不能和空气中的氧气直接发生作用，这对防止或延缓富含脂肪的食品的自动氧化尤为重要，因为脂肪酸里的活泼基团发生自动氧化的条件之一是必须有氧气参加。

当食品水分含量低于单分子层覆盖值时，则食品表面的一些活性基团没有全部被水分子覆盖住，就会暴露在空气中与氧气作用。特别是脂肪的自动氧化是一系列的链式反应，最终产生一些短链的羰基化合物，会导致食品的酸败变质。

如果食品的水分含量过高，就会产生凝聚水（也称为毛细管水），大大提高了食品的水分活度。这不但会加速食品的酶促褐变、非酶褐变和其他的一些不利变化，而且还会为微生物的繁殖提供适宜的水分条件，加速食品的变质。

综上所述，干燥食品的水分含量不能过高，也不宜太低，所含的水分恰好能在食品的表面覆盖一层单分子的水，因此计算食品单分子层的水分含量具有重要的实际意义。

把B.E.T等温式应用于干燥食品对水分的吸附与解吸，可写成如下的形式：

$$\frac{p}{m(p_0 - p)} = \frac{1}{m_m c} + \frac{c-1}{m_m c} \times \frac{p}{p_0} \quad (3)$$

式中 m 为食品平衡水分含量； m_m 为食品单分子层的水分覆盖值； p 为平衡时水蒸汽的分压； p_0 为实验温度下水的饱和蒸汽压； c 为B.E.T常数。

由于式(3)的 p/p_0 为实验温度下空气

的相对湿度，也就是食品的水分活度 (Water activity) a_w 。把式(3)左边的分子分母同除以 p_0 ，就可以改写为：

$$\frac{a_w}{m(1-a_w)} = \frac{1}{m_m c} + \frac{c-1}{m_m c} \cdot a_w \quad (4)$$

式(4)为计算单分子水分覆盖值 (m_m) 提供了方便。在一定温度下，食品在不同水分活度 (a_w) 时，都具有相对应的平衡水分含量 (m)。根据实验的结果，可以得出

一系列 a_w 值所对应的 $\frac{a_w}{m(1-a_w)}$ 值。在

一定的 a_w 值范围内，以 $\frac{a_w}{m(1-a_w)}$ 对 a_w

作图，所得到的是一条直线。例如，R. Aguerre 等人根据在不同温度和 a_w 值的条件下，从实验中测出的糙米含水量的数值 (m)，

以 a_w 值为横坐标， $\frac{a_w}{m(1-a_w)}$ 值为纵坐

标作图，结果如图1所示。图1清楚表明，

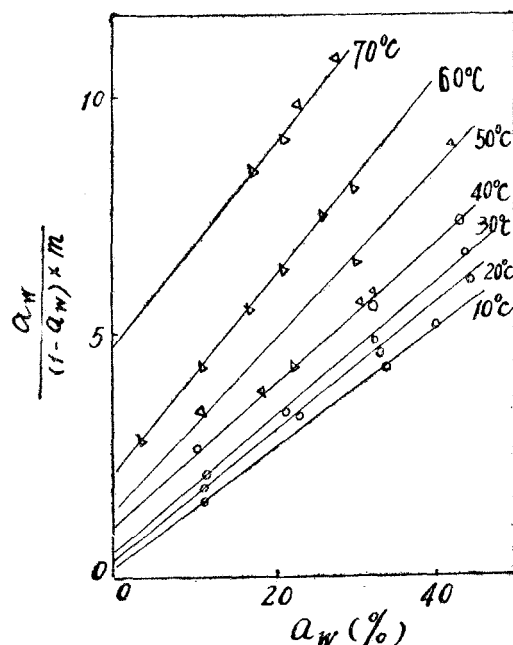


图1 糙米在不同温度下， a_w 值与 $\frac{a_w}{(1-a_w) \times m}$ 值的对应关系

在每一温度下， $\frac{a_w}{m(1-a_w)}$ 值和 a_w 值成直线关系，这和式（4）是相一致的，由图1可以极方便地求出每一温度下直线的斜率和截距。

根据式（4）可以得到下列方程组：

$$\begin{cases} \frac{1}{m_m c} = \text{截距} \\ \frac{c-1}{m_m c} = \text{斜率} \end{cases}$$

解上述方程组，就可以求出 m_m 的值，也就是我们前面所说的食品表面水分子的单层覆盖值。

（三）食品吸湿等温线的分析

食品的吸湿等温线是在一定温度条件下，按照食品的平衡水分与外界空气的相对湿度的互相关系，所绘制的一条曲线。等温线的弯曲程度视不同的食品材料而有所差别，

但它们的形状均是反S型的，图2是两种食品材料吸湿等温线的示意图。

吸湿等温线反应了食品在定温条件下，随着外界环境相对湿度的增加，食品吸湿的一般过程。

等温线的起始阶段，相对湿度和平衡水分的含量都处于比较低的范围。按照B.E.T吸附理论，在这种情况下，食品对水分子的吸附是单分子层吸附，由于化学吸附都集中在这一区域，所以相对湿度对平衡水分含量的影响比较大。等温线强烈地移向水分含量坐标轴，其程度主要取决于食品表面活泼基团吸附水分子时所释放的吸附热的大小。

（本文后面还要讨论这个问题。）在这一阶段所吸附的水分均为食品的活泼基团所系着，习惯上称为束缚水（Bound Water），微生物无法利用，因此在低湿度的环境条件下，干燥食品是稳定的。

在等温线中间的一段，水蒸汽是吸附到已经存在的第一层水分子上，并有一些吸附在对水的性质没有什么影响的非极性部位，在这一过程中，牵涉到的力主要是水的凝聚力。相对湿度对食品含水量的影响不象等温线起始阶段那样强烈，因此曲线显得比较平坦，吸湿量的大小主要取决于水的蒸汽压、原始水分及温度。（下面我们也要讨论这个问题。）

在等温线最后的一段，即相对湿度比较高的范围内，B.E.T等温式不能定量地表达实验事实，因为该理论没有考虑到象食品这一类多孔性材料的孔径。因为吸附多分子层水分变细后，会发生水蒸汽在毛细管中自动凝聚，根据热力学第二定律，外界水蒸汽之所以会自动转移到毛细管里，是因为毛细管里水的蒸汽压低于外界水蒸汽压所造成的。因此，食品在高水分活度情况下，相对湿度稍微增大，就会引起食品含水量急剧增高。吸湿等温线以很大的陡度移向水分含量坐标轴。

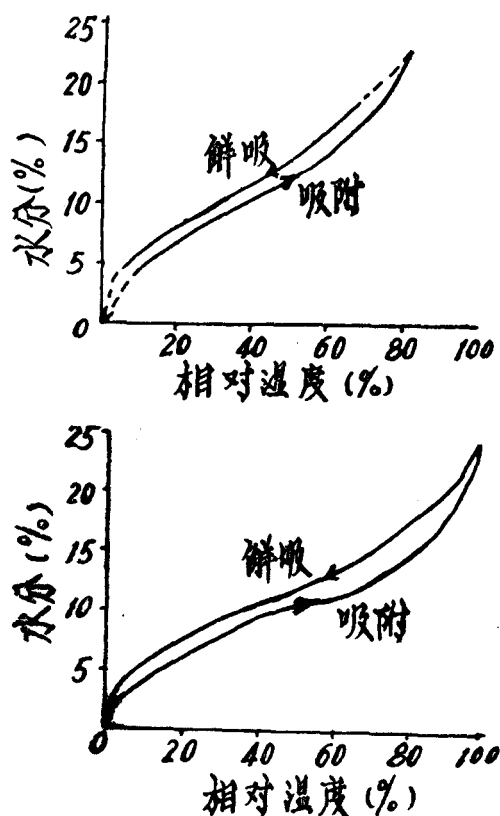


图2 10°C时玉米淀粉（上）和蛋白（下）的吸湿等温线（FAO, 1970）

对于不同的食品材料,即使在相同的温度下,水分活度对食品平衡水分含量的影响是不同的,这表现在不同的食品材料具有不同弯曲程度的吸湿等温线。

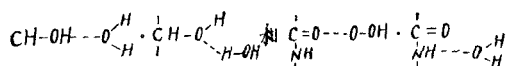
吸湿等温线说明在定温、定湿条件下, 每种食品都有其一定的含水量, 它表明要保持食品安全贮藏的含水量, 就必须控制与这一含水量相适应的温度和相对湿度。如果在贮藏中温湿度管理不当, 水分含量一旦超过安全含水量, 就会加速食品质量的劣变。因此, 研究各种因素对食品含水量的影响具有一定的意义。

由B.E.T等温式可得:

$$m = \frac{m_m}{(1 - a_w) \left[\frac{1}{c} \left(\frac{1}{a_w} - 1 \right) + 1 \right]} \quad (5)$$

式中的 m 即为食品的含水量。显然,影响食品含水量的因素为食品的水分单层覆盖值 m_m 、空气的相对湿度即水分活度 a_w 及B.E.T常数 c 。

根据B.E.T理论,食品单分子层水分主要为食品表面的活性基团所吸附,而且这种吸附是化学吸附,大多是不可逆的。亨特(Hunter, 1950)提出多糖羟基和蛋白质肽键与水结合的方式:



波林 (Pauling, 1945) 认为蛋白质所吸附的第一层水是被极性侧链束缚住的。有人认为羧基可与 4 至 5 个水分子配位或结合, 氨基和羟基都可以和 3 个水分子结合, 亚氨基和巯基各可以与 2 个水分子结合。显然, 不同食品材料表面极性基团的种类和数目是不同的, 所以吸附的单分子层水分的数量也就不一样了。

从式(5)清楚地看出B.E.T常数 c 值对食品含水量的影响,而式(2)定量表达

了 c 值与吸附热的关系。因此水分子被吸附时释放的吸附热影响着食品的水分含量。如上所述，由于不同食品材料表面极性基团的种类与数目不一样，水分子被吸附时所释放的吸附热也就不同。据报道，当 1 克不含水的面粉或面筋放入大量水中时，面粉放出 27 卡热能，而面筋放出 20 卡。当 1 克水被大量的不含水的酪蛋白吸收时，放出的热能达 260 卡。

根据式(2),与 c 值大小有关的因素除了吸附热外,还有温度 T 。因此温度不同, c 值就不一样,水分含量也就不同。所以同一食品材料在不同的温度下具有不同弯曲程度的吸湿等温线。

在B.E.T等温式适用的范围内($0 < a_w < 0.6$), 式(5)表达了食品水分含量与水分活度、单层水分覆盖值及B.E.T常数 c 之间的定量关系。由式(5)与式(2), 我们可以清楚看出:

(1) 食品的极性基团多, 极性强度大的, 由于化学吸附的水分子多, m_m 大, 则食品吸附的水分也多。

(2) 如果环境的相对湿度增高, 即水分活度 a_w 值变大, 式(5)的分母变小, 则食品吸附的水分也增大。

(3) 食品的极性基团多而且极性大, 则水分子被吸附时放出的吸附热 (E_1) 就大, B.E.T 常数 c 也大, 式 (5) 的分母小, 食品吸附的水分就多。

(4) 当环境温度 (T) 下降时, 由于 B.E.T 常数 c 增大, 式 (5) 的分母变小, 则食品吸附的水分就增加。

食品的含水量除了与上述各种因素有关外，还与食品的形态结构有关，属于结构紧实的食品，由于吸附的有效面积小，因而一般吸湿性弱，平衡水分含量也较低；属于疏松多孔结构的食品，由于吸附的表面积大，再加上毛细管中水蒸汽的自动凝聚，所以吸湿性强，平衡水分含量也比较高。