

基于MATLAB的青豆等温线模型

朱恩龙^{1,2}, 杨昭^{1,*}, 尹海蛟¹, 朱宗升¹

(1.天津大学机械工程学院, 天津 300072;

2.天津科技大学机械工程学院, 天津 300222)

摘要:为进一步研究青豆干燥动力学和优化干燥工艺,利用MATLAB软件中的曲线拟合工具cftool,采用最小二乘法对温度20~40℃、水分活度(a_w)0.112~0.946的青豆等温线实验数据进行了非线性拟合,通过对误差平方和(SSE)、判定系数(R-Square)、调整的判定系数(Adjusted R-Square)、均方根误差(RMSE)的比较及对残差图的分析,得出置信区间为95%时,Halsey模型拟合优度最佳,能较好地预测和评价青豆吸附与解吸过程。

关键词:青豆,等温线

Analysis goodness of fit of sorption isotherms model for green soybean based on MATLAB

ZHU En-long^{1,2}, YANG Zhao^{1,*}, YIN Hai-jiao¹, ZHU Zong-sheng¹

(1.School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2.College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract:For the purpose of further investigating drying kinetics and optimization drying technology, the sorption isotherms experimental data of green soybean, which determined at temperatures in a range of 20~40℃ and water activity (a_w) from 0.112 to 0.946, was processed by means of nonlinear least square using curve fitting tool with the trust-region based on software MATLAB. By comparing error sum of squares (SSE), R-square, adjusted R-square, root mean square error (RMSE) and analysis the residuals plot, it was got that the Halsey model having a favorable fitting agreement with experimental data in the 95% confidence interval, it could well forecast and evaluate the process of adsorption and desorption of green soybean.

Key words: green soybean; isotherms

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)14-0100-04

食品的水分活度是指同一温度下食品中水分蒸汽压力与纯水水分蒸汽压的比值^[1],是评价食品品质的重要指标。恒定温度下的平衡含水率(EMC)和水分活度(a_w)之间的关系曲线即等温线^[2],等温线可以表明食品在大气中吸附和释放水分的能力。食品品质易受环境温湿度的影响,利用等温线可以预测食品的化学和物理稳定性与含水率的关系,因此,掌握等温线的特性对保证食品干燥、贮藏品质和延长货架期^[3]等方面的研究与应用都十分有价值。对食品等温线具有较好适用性的模型为非线性的,在半经验和两参数或三参数经验模型中,主要有Henderson、修正的Henderson、修正的Chung-Pfost、Halsey、修正的Halsey、修正的Oswin、修正的GAB模型^[4-7],通过比较上述模型对青豆的适用性,可以确定青豆等温线的最优模型。青豆富含不饱和脂肪酸和大豆卵磷脂等营养成分^[8-10],蛋白质、可用食用糖和脂肪含量分别为(37.1±0.74)g/100g、(38.6±0.9)g/100g和(0.93±0.02)g/100g^[11-12]。与黄豆相比,青豆具有高糖、低脂肪

的特点,因青豆营养丰富,人们一般将其作为蔬菜或制成豆粉食用^[13]。收获后的青豆含水率高,必须干燥脱水至安全水分才能贮藏,利用青豆的等温线可以优化设计青豆的干燥和贮藏工艺^[14],每种粮食都有反映自身特性的等温线,同类不同品种的粮食等温线也存在差异,国内外学者虽然对多种食品的等温线模型进行了研究,但也不能直接用于青豆,而且国内有关青豆的等温线研究尚未见报道。本研究的主要目的是获取青豆在20~40℃的吸附与解吸等温线,通过比较非线性拟合优度指标,确定描述青豆等温线的最优模型,为下一步青豆干燥动力学的研究和干燥工艺的优化获取必要的关键参数和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

青豆 购于农贸市场,初始含水率为11%(d.b.); 11种分析纯、标准瓶 ϕ 120mm×150mm、物料篮、凡士林 由天津吉达伟业科贸有限公司提供。

DGG-101-2SB不锈钢数显电热鼓风干燥箱(精度±1)℃、FZ-102植物粉碎机 天津市科器仪器设备公司;JA5003型电子天平 感量0.001g,上海精密科学仪器厂。

收稿日期:2011-09-27 * 通讯联系人

作者简介:朱恩龙(1970-),男,博士生,研究方向:现代制冷热泵新技术。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51076112)。

1.2 实验方法

青豆在20、30、40℃的等温线采用饱和盐溶液静态称重法测定^[4]。吸附实验的青豆,利用电热鼓风干燥箱在40℃下干燥至5% (d.b.),解吸实验的青豆,通过加水调制到22% (d.b.),密封于塑料袋中,在冰箱中(3~4℃)平衡2周。11种分析纯的饱和盐溶液在20、30、40℃的相对湿度(RH)范围为11.2%~94.6%^[15-17],根据水分活度和相对湿度的换算关系 $a_w = RH/100$,在三种温度下饱和盐溶液能够提供的水分活度如表1所示,在物料篮内放入10g青豆样品,吊在盛有饱和盐溶液的标准瓶中,标准瓶放在由广东农业机械研究所生产的RG5热泵干燥箱内,通过调节干燥箱的温控仪,使箱内环境温度达到实验所需温度,设置温控仪内部参数使其温度波动范围保持在±0.5℃范围内。每2d称量一次试样,前后2次质量差≤0.001g时,吸附或解吸达到平衡,结束实验。实验重复3次,青豆的平衡含水率采用103℃烘箱法^[18]测定。

表1 饱和盐溶液在3种温度下提供的水分活度

Table 1 Water activities provided by saturated salt solutions under three kinds of temperature

实验号	饱和盐溶液	20℃	30℃	40℃
1	LiCl	0.113	0.113	0.112
2	CH ₃ COOK	0.231	0.216	0.23
3	MgCl ₂	0.331	0.324	0.316
4	K ₂ CO ₃	0.432	0.432	0.4
5	Mg(NO ₃) ₂	0.559	0.514	0.484
6	NaBr	0.591	0.56	0.57
7	CuCl ₂	0.68	0.67	0.67
8	NaCl	0.755	0.751	0.745
9	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.813	0.806	0.79
10	KCl	0.851	0.836	0.823
11	KNO ₃	0.946	0.923	0.891

1.3 模型统计分析

利用MATLAB软件中的曲线拟合工具cftool,采用最小二乘法计算青豆等温线模型系数,青豆的吸附与解吸等温线模型的拟合优度采用残差平方和(SSE)、判定系数(R-Square)、调整的判定系数(Adjusted R-Square)和均方根误差(RMSE)并比较残差(ê_i)分布图进行判定^[19]。由于增加自变量将影响到因变量中被估计的回归方程所解释的变异性的数量,为避免高估这一影响,需要用自变量的数目去修正判定系数(R-Square)的值。因此,采用调整的判定系数(Adjusted R-Square)作 \bar{y} 为拟合优度的判据之一,其中:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{式(1)}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{式(2)}$$

$$\text{Adjusted } R^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{n-1}{n-p-1} \quad \text{式(3)}$$

$$\text{RMSE} = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{式(4)}$$

$$\hat{\epsilon}_i = y_i - \hat{y}_i \quad \text{式(5)}$$

式中: y_i 表示实验值; \hat{y}_i 表示预测值; \bar{y} 表示实验平均值; n 表示实验值数目; p 表示自变量数目; $\hat{\epsilon}_i$ 表示残差。

2 结果与分析

2.1 青豆等温线

青豆在20、30、40℃的等温线如图1和图2所示。

从图1和图2中可以看出,在低 a_w 范围内同一温度下,随着水分活度的增加,EMC上升较快;同一 a_w 下,EMC随温度的增加而下降。青豆等温线类型属于Ⅲ型等温线^[20],等温线有交叉的现象。因为青豆是含糖比较高的食品,可食用糖的含量为38.6g/100g,成分也比较复杂。等温线的交叉现象产生有以下几方面原因:在低 a_w 范围,水分仅被吸附到结晶的单糖、蛋白质和多糖吸附点的氢氧键“-OH”表面^[20];在高 a_w 范围内EMC增加加快,可能的原因是吸附点的数量增加所致,富含糖的食品的等温线具有交叉的特性,具体表现为温度越高,所含糖溶解的越多,平衡含水率也相应增加,尤其是在高水分活度0.9附近表现的更明显^[21],图1和图2表现出了富含糖食品等温线的基本特征,与Cassini^[21]研究的含糖物料的结果一致。

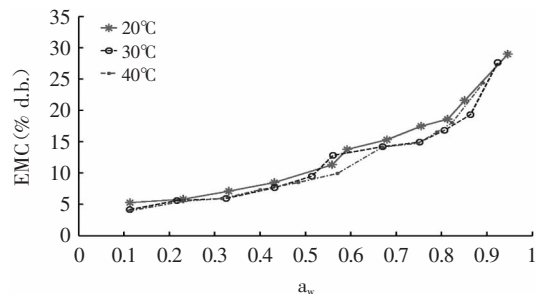


图1 青豆吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of green soybean

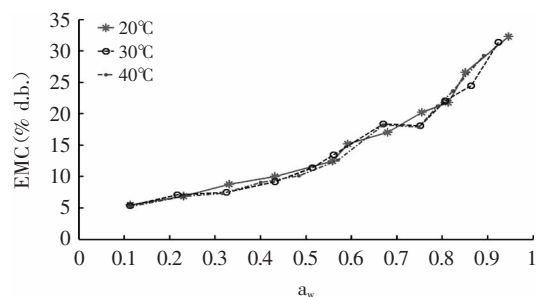


图2 青豆解吸等温线

Fig.2 Desorption isotherms of green soybean

2.2 吸附与解吸模型拟合优度的比较

适用于描述生物物料的种子吸附与解吸过程的模型^[1-2,20-21]如表2所示。由于不同类的种子的组分存在很大的差异性,每种模型的适用性还需通过适当的数学方法判断。利用MATLAB软件中的曲线拟合工具cftool对青豆的吸附与解吸实验数据作一元非线性拟合,置信度为0.95,分别将表2的模型1~7代入,求解青豆等温线模型系数和拟合优度指标。结果列于表3和表4中,利用cftool对实验数据做拟合曲线、预测曲线和残差图。

由表3和表4数据可以看出,Halsey模型的残差平方和(SSE)和均方根误差(RMSE)最小,而调整的判定系

表2 等温线模型

Table 2 Isotherm models

序号	模型名称	表达式
1	Henderson (1952)	$a_w = 1 - \exp[-ATM_c^B]$
2	修正的Henderson (1968)	$a_w = 1 - \exp[-A(T+C)M_c^B]$
3	修正的Chung-Pfost (1976)	$a_w = \exp[-A/(T+C) \exp(-BM_c)]$
4	Halsey (1948)	$a_w = \exp[-A/(RT)M_c^{-B}]$
5	修正的Halsey (1976)	$a_w = \exp[-\exp(A+CT)M_c^{-B}]$
6	修正的Oswin (1946)	$M_c = (A+CT)[a_w/(1-a_w)]^{1/B}$
7	修正的 GAB (1993)	$M_c = (ABC/Ta_w) / [(1-Ba_w)(1-Ba_w + C/TBa_w)]$

注:式中:A, B, C为模型系数;T表示温度,℃;a_w表示水分活度,小数,无量纲;M_c表示平衡含水率,干基(% d.b.)。

表3 青豆7种吸附等温线模型拟合优度指标

Table 3 Goodness-of-fit indexes of seven adsorption models

模型	拟合优度指标			
	SSE	R ²	Adj R ²	RMSE
Henderson	0.0141	0.9791	0.9768	0.0396
修正的Henderson	0.0141	0.9791	0.9739	0.04205
修正的Chung-Pfost	0.0170	0.9767	0.9708	0.0461
Halsey	0.0054	0.9920	0.9911	0.0246
修正的Halsey	0.1676	0.8021	0.7601	0.1399
修正的Oswin	0.0640	0.9056	0.8820	0.0894
修正的GAB	0.1321	0.8182	0.7773	0.1285

表4 青豆7种解吸等温线模型拟合优度指标

Table 4 Goodness-of-fit indexes of seven desorption models

模型	拟合优度指标			
	SSE	R ²	Adj R ²	RMSE
Henderson	0.0119	0.9835	0.9817	0.0364
修正的Henderson	0.0119	0.9835	0.9794	0.0386
修正的Chung-pfost	0.0133	0.9817	0.9771	0.0407
Halsey	0.0072	0.9894	0.9882	0.0283
修正的Halsey	1.776	0.8946	0.8729	0.0893
修正的Oswin	0.0617	0.9090	0.8863	0.0878
修正的GAB	0.0533	0.9266	0.9083	0.0816

数(Adj R²)最大。因此,Halsey模型对青豆的吸附及解吸实验数据的适用性最佳,模型的拟合优度最好。

根据拟合优度指标可知7个模型中Halsey, Henderson, 修正的Henderson, 修正的Chung-Pfost模型的拟合优度较高,4个模型的调整的判定系数均在

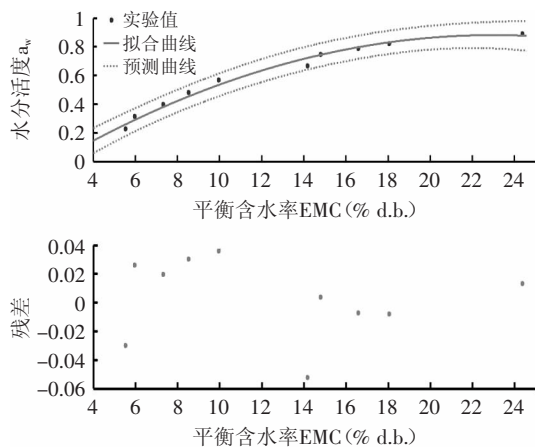


图3 Halsey模型拟合曲线及残差图

Fig.3 Fitting curve and residuals plot of Halsey model

0.97以上,可适用于青豆的吸附与解吸等温线。修正的GAB,修正的Oswin,修正的Halsey模型拟合优度相对较低,因此不予考虑。四个模型的拟合的曲线的预测和残差如图3~图6所示,残差图显示4个模型的残差都是随机分布。从残差图可知4个模型残差的置信区间均包含零点,这说明4个回归模型能较好的符合原始数据,但数据的残差离零点的远近是不同的,图5和

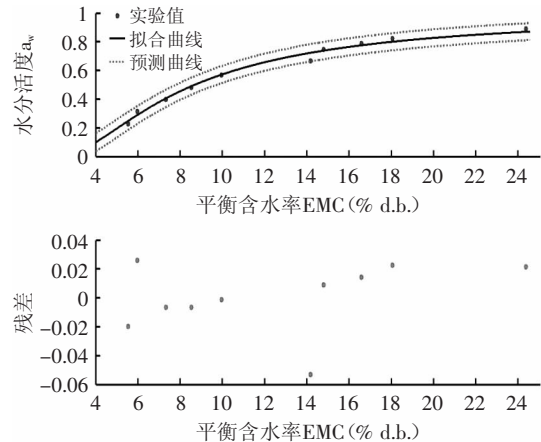


图4 Henderson模型拟合曲线及残差图

Fig.4 Fitting curve and residuals plot of Henderson model

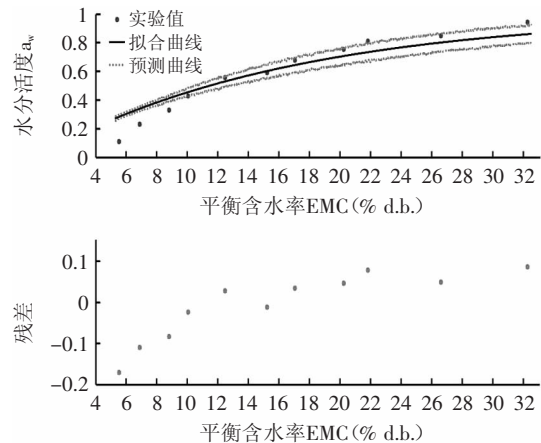


图5 修正的Henderson模型拟合曲线及残差图

Fig.5 Fitting curve and residuals plot of modified Henderson model

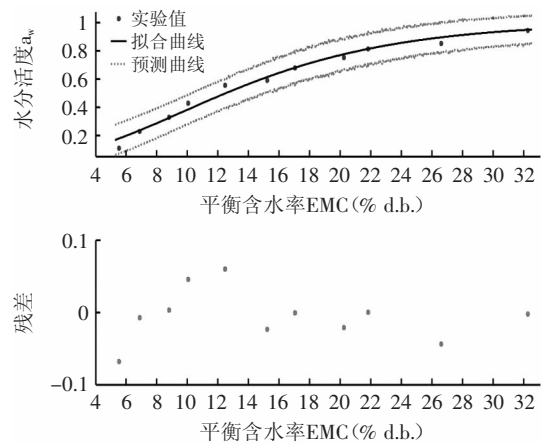


图6 修正的Chung-Pfost模型拟合曲线及残差图

Fig.6 Fitting curve and residuals plot of modified Chung-Pfost model

图6的残差离零点的距离要远大于图3和图4残差离零点的距离,说明修正的Henderson、修正的Chung-Pfost两种回归模型对数据的适用性劣于Halsey和Henderson模型。对图3和图4的残差进一步分析可知,Halsey模型的残差更接近于零线,且接近于零线的数量要多于Henderson模型。说明Halsey模型的适用性最好。

3 结论

3.1 青豆等温线类型属于Ⅲ型等温线,等温线存在交叉现象,其原因是可食用糖含量高所致,其等温线具有富含糖的食品等温线的典型特征。

3.2 在青豆的7种等温线模型中,Halsey模型为青豆等温线的最优模型,能很好地评价青豆吸附与解吸过程。

参考文献

- [1] Chiachung Chen. Obtaining the isosteric sorption heat directly by sorption isotherm equations[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(2): 178-185.
- [2] Moreira R, Chenlo F, Torres M D, et al. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 88(4): 514-521.
- [3] Simbarashe Samapundo, Frank Devlieghere. Moisture sorption isotherms of tobacco seeds at three temperatures[J]. Journal of Agriculture Engineering Research, 1999, 74(3): 261-266.
- [4] Kamil Sacilik. Effect of drying methods on thin-layer drying characteristics of hull-less seed pumpkin (*Cucurbita pepo* L.)[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79(1): 23-30.
- [5] John S Roberts, David R Kidd, Olga Padilla-Zakour. Drying kinetics of grape seeds[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 89(4): 460-465.
- [6] Derya Arslan, M Musa Özcan. Evaluation of drying methods with respect to drying kinetics, mineral content and color characteristics of rosemary leaves[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(5): 1258-1264.
- [7] María C Gely, Estela M Santalla. Moisture diffusivity in quinoa seeds: Effect of air temperature and initial moisture content of seeds[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(3): 1029-1033.
- [8] Trock B J, Hilakivi-Clarke L, Clarke R. Meta-analysis of soybean intake and breast cancer risk[J]. Journal of the National Cancer Institute, 2006, 98(7): 459-471.

- [9] Espinosa-martosy I, Ruperez P. Soybean oligosaccharides: Potential as new ingredients in functional food[J]. Nutrición Hospitalaria, 2006, 21(1): 92-96.
- [10] Mateos-Aparicio I, Redondo Cuenca A, Villanueva-Suárez M J, et al. Soybean, a promising health source[J]. Nutrición Hospitalaria, 2008, 23(4): 305-312.
- [11] Redondo-Cuenca A, Villanueva-Suárez M J, Rodríguez-Sevilla, et al. Chemical composition and dietary fibre of yellow and green soybeans (*Glycine max*)[J]. Food Chemistry, 2006, 101(3): 1216-1222.
- [12] Luis A Rubio, Mercedes M Pedrosa, Alicia Pérez, et al. Ileal digestibility of defatted soybean, lupin and chickpea seed meals in cannulated Iberian pigs: II. Fatty acids and carbohydrates[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2005, 85(8): 1322-1328.
- [13] 梁歧, 张明镛, 陶红. 青豆粉及其生产工艺技术[J]. 食品科技, 2001(5): 54-55.
- [14] Athanasia M Goula, Thodoris D Karapantsios, Dimitris S Achilias et al. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 85(1): 73-83.
- [15] Daniel S Cordeiro, Wanderley P Oliveira. Drying of medicinal plants: equilibrium moisture content and mathematical modeling of maytnus ilicifolia leaves[C]. Drying 2004—Proceedings of the 14th international drying symposium (IDS, 2004), 2004: 1712-1719.
- [16] Lahsasni S, Kouhila M, Mahrouz M, et al. Experimental study and modelling of adsorption and desorption isotherms of prickly pear peel (*Opuntia ficus indica*)[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 55(3): 201-207.
- [17] 王臣, 刘良忠, 张金木. 芹菜平衡含水率的实验研究[J]. 食品科技, 2007, (8): 252-254.
- [18] 中华人民共和国国家标准. GB/T 3543.6-1995农作物种子检验规程—水分测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995: 82-84.
- [19] 谢中华. MATLAB统计分析与应用: 40个案例分析[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2010: 276-278.
- [20] Nurhan Arslan, Hasan Toğrul. Moisture sorption isotherms for crushed chillies[J]. Biosystems Engineering, 2005, 90(1): 47-61.
- [21] Cassini A S, Marczak L D F, Noreña C P Z. Water sorption isotherms of texturized soy protein[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(1): 194-199.

(上接第95页)

- 中国卫生工程学, 2008, 1(4): 220-222.
- [3] 赵喜欢. 植物化学保护[M]. 第三版. 北京农业出版2003: 6-18, 31-484.
- [4] Robert S Murphy, Fredrick W Kutz, Sandra C Strassmant. Selected pesticide residues or metabolites in blood and urine specimens from a general population survey[J]. 1983, 48: 81-86.
- [5] 查月珍. 三氟氯氰菊酯农药中微量杂质的液相色谱-质谱法鉴定[J]. 分析测试学报, 2001, 20(1): 74-75.
- [6] John E. ASE of pesticide residue in food products[J]. GIT Laboratory Journal, 2008, 4(1): 17-19.
- [7] 宫兆晶. 我国油料中农药残留限量与检测技术现状与发展趋势[J]. 中国油料作物学报, 2006, 28(3): 375-379.

- [8] 纪欣欣, 石志红, 曹彦忠, 等. 凝胶渗透色谱净化/液相色谱-串联质谱法对动物脂肪中111种农药残留量的同时测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(12): 1433-1439.
- [9] 贺小雨, 陈树兵, 俞雪钧, 等. 冷冻去脂-固相萃取/气相色谱-质谱法对水产品中禾草丹、溴氰菊酯及19种有机氯农药残留的测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(3): 306-309.
- [10] 佟玲, 李重九. 含硫蔬菜中50种农药多残留的气相色谱-串联质谱检测技术研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(9): 930-935.
- [11] 宋淑玲, 李重九, 马晓东. 蔬菜农药多残留分析中基质共提物净化方法的研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(8): 795-799.
- [12] 关泽明, 郭晓玲, 梁汉明, 等. 中药罗汉果中9种有机氯农药残留的测定[J]. 广东药学院学报, 2010, 26(4): 351-354.