

# 茶叶吸湿解吸平衡规律的分析

张 哲 牛智有

华中农业大学工学院, 武汉 430070

**摘要** 为探讨茶叶的吸湿解吸平衡规律, 分析了不同茶叶品种在茶叶吸湿解吸平衡过程中含水率的变化趋势。采用静态重量法测定 35 ℃下、水活度为 0.06~0.90 时 3 种红茶和 3 种绿茶的吸湿解吸平衡含水率, 并对试验数据进行模型拟合, 绘制出其水分吸湿解吸等温曲线。测定结果表明, 不同茶叶品种的水分吸湿解吸等温曲线呈现的形状极似 S 型, 解吸平衡含水率高于吸湿平衡含水率, 表现出滞后现象。应用 SPSS 软件对红茶和绿茶的试验结果进行单因素方差分析, 结果表明茶叶品种对其吸湿解吸平衡含水率的影响不显著。

**关键词** 红茶; 绿茶; 吸湿; 解吸; 平衡含水率

中图分类号 TS 272.5

文献标识码 A

文章编号 1000-2421(2012)06-0787-05

茶叶是中国可持续发展产业的重要经济作物, 现已跃居世界三大饮品(茶叶、可可和咖啡)之一, 受到越来越多消费者的喜爱。茶叶是多孔松散物料, 在储藏和干燥过程中极易吸湿陈化变质, 因此, 如何在保证茶叶品质的前提下延长茶叶的储存时间、优化茶叶的干燥过程成为茶叶产业中重要的研究内容。茶叶发霉变质是因为茶叶在一定温度下的平衡含水率(equilibrium moisture content, EMC)不合理引起的。这个参数不但决定茶叶货架时间的长短和安全储藏的条件, 而且还影响干燥速度和一定干燥条件下所能达到的最低水分。静态水分吸附等温线能够反映在给定温度下物料平衡含水率与水活度的关系。研究茶叶的平衡含水率及其静态水分等温吸湿解吸曲线与适合的建模, 能够明确储存茶叶的合理条件和优化干燥过程, 也能丰富茶叶加工的基础理论。

在大量国内外学者对不同的农产品吸湿解吸规律研究工作的基础上<sup>[1-11]</sup>, 笔者应用经典的静态重量法测定了 3 种红茶和 3 种绿茶的吸湿解吸平衡含水率, 绘制了吸湿解吸等温线, 并对试验数据进行了模型拟合, 旨在探讨茶叶种类对吸湿解吸平衡含水率的影响, 明确不同种类的茶叶是否需要不同的干燥与储藏条件, 为茶叶的合理加工和安全储藏提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

选用色泽正常、形态完整的 3 种红茶(祁门红茶、滇红和星斗山红茶)和 3 种绿茶(西湖龙井、崂山绿茶和铁观音)作为供试样本。

### 1.2 试验仪器

主要设备和仪器包括 FCD-2000 Serials 电热恒温热风干燥箱、密封干燥器、培养皿、SHIMADZU AUY 220( $\pm 0.0001\text{ g}$ )电子分析天平等。

### 1.3 测定方法

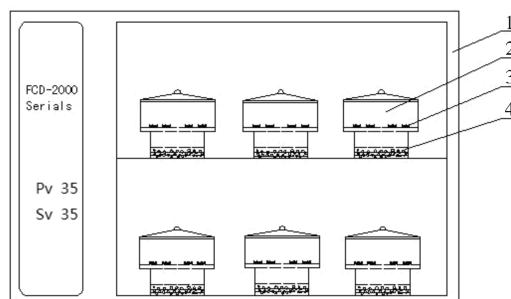
采用经典的静态重量法测定茶叶的吸湿解吸平衡含水率。

首先在准备好的密封干燥器内配制不同的过饱和盐溶液得到不同水活度(water activity, Aw)。供试 NaOH、LiCl、CH<sub>3</sub>Cook、MgCl<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaBr、CuCl<sub>2</sub>、NaCl、KCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 过饱和盐溶液在 35 ℃下的 Aw 值分别为 0.069、0.113、0.230、0.321、0.410、0.546、0.670(SN 0180—1992)、0.749、0.830、0.967<sup>[12-13]</sup>。将过饱和盐溶液置于恒温箱内 24 h, 得到每种过饱和盐溶液达到稳定的水活度<sup>[14]</sup>, 然后在试验开始前将茶叶样品分别用电热恒温干燥箱于 100 ℃下烘 24 h 以达到最大的脱水量<sup>[15]</sup>。每个水活度下(即每个装有过饱和盐溶液的

密封器)放置 4 个茶叶样品(其中 1 个作为试验观察样品,另外 3 个是测定数据用的样品),每个茶叶样品( $2.000 \pm 0.001$ ) g,将密封器置于恒温箱中进行吸湿试验。每天测量观察茶叶样品的质量,待观察茶叶样品连续 2 d 的质量差不大于 0.001 g 时即可认为达到平衡。

解析试验采用吸湿样品转移法,即待达到吸湿平衡时,将高水活度中的茶叶样品转入低 2 个水活度点的密封干燥器内,故解吸平衡含水率比吸湿平衡含水率要少 2 个水活度下的 EMC 值,称量方法和平衡的确认方法同上<sup>[16]</sup>。

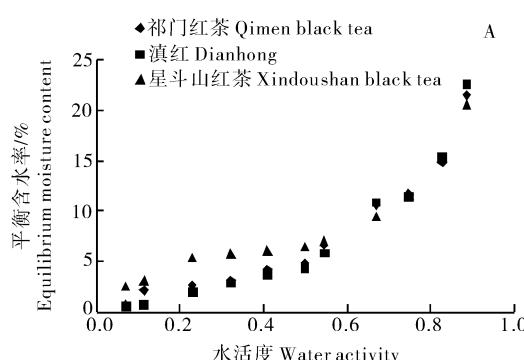
待解吸试验完成,于 103 °C 下烘 4 h(GB/T 8303-2002)得到每个茶叶样品的干物质量,故试验中的 EMC 是干基含水率。平衡含水率试验测定装置如图 1 所示。



1. 恒温箱 Thermostat; 2. 密封器 Glass jar; 3. 茶叶样品 Tea sample; 4. 过饱和盐溶液 Saturated salt.

图 1 茶叶吸湿与解吸试验装置

Fig. 1 Test device for moisture absorption and desorption of tea



A. 吸湿平衡含水率 EMC of adsorption process;

## 2 结果与分析

### 2.1 红茶水分吸湿解吸等温线

祁门红茶、滇红和星斗山红茶在 35 °C 与不同水活度下的吸湿解吸平衡含水率散点图见图 2。从图 2 可知,3 种红茶的水分吸湿等温线的变化趋势大致相同,其平衡含水率随着水活度的升高而升高,解吸等温线的变化趋势也是如此。

应用 Matlab 对试验数据进行模型拟合,得出祁门红茶、滇红和星斗山红茶的吸湿解吸等温线方程拟合结果(表 1)。从拟合结果的评价指标可以看出,3 种红茶的决定系数都在 0.98 以上,表明拟合效果很好。

### 2.2 红茶吸湿解吸的滞后现象

用 Matlab 绘制出红茶的吸湿解吸等温线(图 3)。从图 3 可知,红茶与大多数农产品一样,其曲线呈现出的形状极似 S 型,而且解吸等温线位于吸湿等温线上方,表现出滞后现象。

### 2.3 绿茶水分吸湿解吸等温线

西湖龙井、崂山绿茶和铁观音在 35 °C 与不同水活度下的吸湿解吸平衡含水率散点图见图 4。从图 4 可以知,3 种绿茶的吸湿解吸平衡含水率呈现相同的变化趋势,即在同一温度下吸湿解吸平衡含水率随着水活度的升高而升高。

应用 Matlab 对试验数据进行模型拟合,得出西湖龙井、崂山绿茶和铁观音 3 种绿茶的吸湿解吸等温线方程拟合结果见表 2。从拟合结果的评价指标可以看出,3 种绿茶的决定系数都在 0.98 以上,表明拟合效果很好。

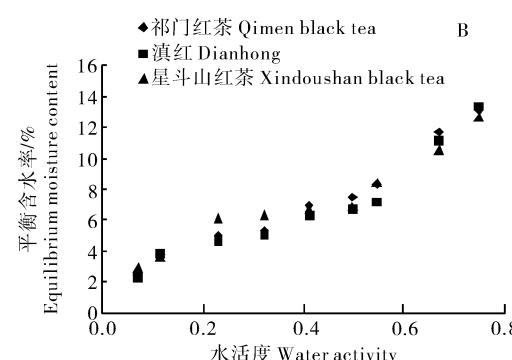


图 2 红茶的吸湿解吸平衡含水率

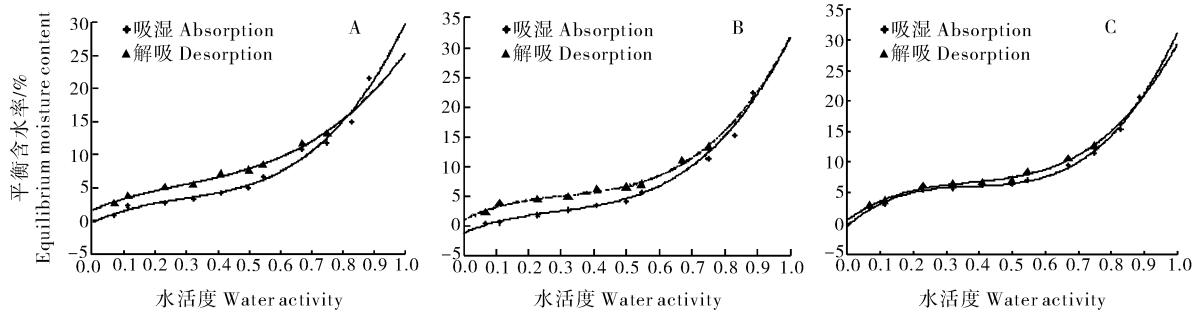
Fig. 2 Equilibrium moisture content of adsorption and desorption obtained for black tea

表1 红茶吸湿解吸等温线方程的拟合结果<sup>1)</sup>

Table 1 The fitting results for adsorption and desorption isotherm equation of black tea

茶叶样品 Tea sample	拟合方程 Fitted equations	评价指标 Assessment criteria			
		方差 SSE	决定系数 $R^2$	校正决定系数 Adjusted $R^2$	标准差 RMSE
祁门红茶 Qimen black tea	I $y = 59.03x^3 - 51.12x^2 + 22.14x - 0.32$	8.192 0	0.980 1	0.971 6	1.082 0
滇红 Dianhong	I $y = 67.28x^3 - 58.29x^2 + 24.05x - 1.08$	9.193 0	0.981 2	0.973 2	1.146 0
星斗山红茶 Xindoushan black tea	I $y = 100.90x^3 - 116.00x^2 + 46.65x - 0.48$	1.259 0	0.995 8	0.993 9	0.424 1
祁门红茶 Qimen black tea	II $y = 36.31x^3 - 31.69x^2 + 19.37x + 1.57$	1.010 0	0.989 9	0.983 8	0.449 4
滇红 Dianhong	II $y = 70.57x^3 - 67.16x^2 + 27.40x + 1.22$	1.201 0	0.988 0	0.980 3	0.490 0
星斗山红茶 Xindoushan black tea	II $y = 78.81x^3 - 88.74x^2 + 38.65x + 0.51$	0.884 7	0.988 4	0.981 4	0.420 6

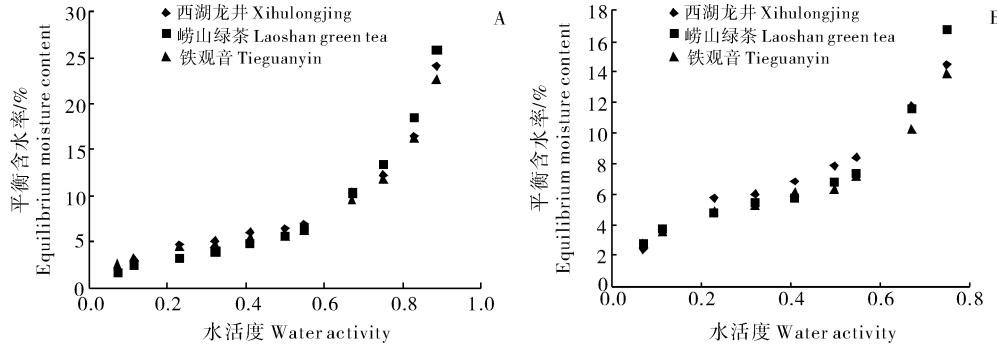
1) I : 吸湿等温方程 Adsorption isotherm equations; II : 解吸等温方程 Desorption isotherm equations (表2同 the same as Table 2).



A. 祁门红茶 Qimen black tea; B. 滇红 Dianhong black tea; C. 星斗山红茶 Xindoushan black tea.

图3 红茶的吸湿解吸等温线

Fig. 3 The sorption isotherm of black tea



A. 吸湿平衡含水率 EMC of adsorption process; B. 解吸平衡含水率 EMC of desorption process.

图4 绿茶的吸湿解吸平衡含水率

Fig. 4 Equilibrium moisture content of adsorption and desorption obtained for green tea

表2 绿茶吸湿解吸等温线方程的拟合结果

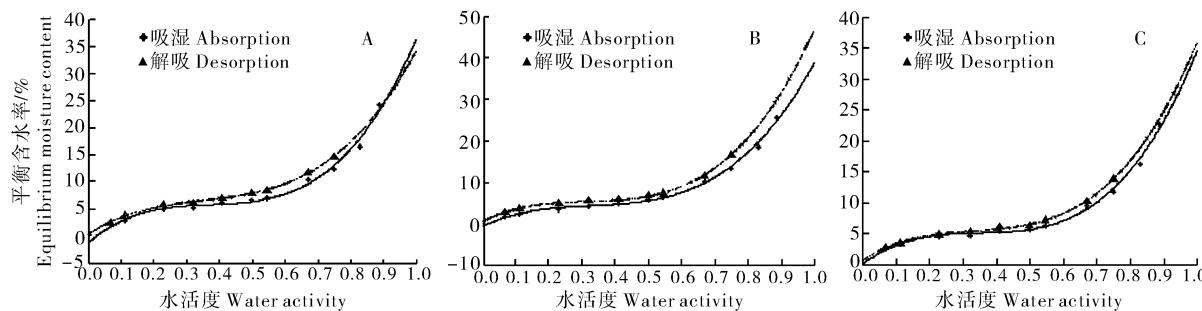
Table 2 The fitting results for adsorption and desorption isotherm equation of green tea

茶叶样品 Tea sample	拟合方程 Fitted equations	评价指标 Assessment criteria			
		方差 SSE	决定系数 $R^2$	校正决定系数 Adjusted $R^2$	标准差 RMSE
西湖龙井 Xihulongjing	I $y = 118.50x^3 - 133.10x^2 + 52.28x - 1.40$	5.710 0	0.986 9	0.981 3	0.903 2
崂山绿茶 Laoshan green tea	I $y = 106.00x^3 - 104.70x^2 + 38.41x - 0.74$	2.794 0	0.995 2	0.993 1	0.631 7
铁观音 Tieguanyin	I $y = 104.20x^3 - 109.70x^2 + 39.94x + 0.14$	2.501 0	0.993 5	0.990 7	0.597 7
西湖龙井 Xihulongjing	II $y = 84.42x^3 - 89.61x^2 + 38.77x + 0.27$	0.308 0	0.997 3	0.995 7	0.248 2
崂山绿茶 Laoshan green tea	II $y = 125.50x^3 - 119.60x^2 + 40.72x + 0.48$	0.177 0	0.998 8	0.998 1	0.188 1
铁观音 Tieguanyin	II $y = 94.60x^3 - 94.77x^2 + 35.41x + 0.72$	0.197 0	0.997 9	0.996 7	0.198 5

## 2.4 绿茶吸湿解吸的滞后现象

图5为3种绿茶的吸湿解吸等温线。由图5所示的拟合结果可以知,西湖龙井、崂山绿茶和铁观音

3种绿茶的吸湿解吸平衡规律与红茶相似,并同样遵循吸附规律,表现出在同一水活度下解吸平衡含水率高于吸湿平衡含水率的滞后特征。



A. 西湖龙井 Xihulongjing; B. 崂山绿茶 Laoshan green tea; C. 铁观音 Tieguanyin.

图5 绿茶的吸湿解吸等温线

Fig. 5 The sorption isotherm of green tea

## 2.5 红茶与绿茶平衡含水率的对比分析

由于红茶和绿茶的加工工序不同,最具代表性的是红茶的发酵工序和绿茶的揉捻工序。为探讨不同的加工工序是否会影响茶叶的微观孔隙结构,进而影响茶叶的吸湿解吸平衡规律,笔者应用SPSS通过单因素方差分析比较了供试3种红茶和3种绿茶平衡含水率之间的关系。分析结果表明:这6种茶叶的吸湿平衡含水率的差别不显著,解吸平衡含水率也是如此,说明茶叶品种对其平衡含水率的影响差异不显著( $P>0.05$ )。由于没有对红茶和绿茶的微观孔隙结构和表面特点进行观察,所以还不能认定茶叶加工过程中红茶的发酵工序和绿茶的揉捻工序是否对茶叶的吸湿解吸平衡规律有影响。

## 3 讨论

本试验测定了3种红茶和3种绿茶的吸湿解吸平衡含水率,拟合并绘制其吸湿解吸等温线,结果表明:茶叶的吸湿平衡需要7 d、解吸平衡需要5 d;在0.967的水活度下,所有的茶叶样品在3~4 d后发霉,无法得到其平衡含水率。茶叶的平衡含水率随着水活度的升高,其吸湿解吸等温线与大多数农产品一样呈现S型,解吸平衡含水率高于吸湿平衡含水率。对这个滞后现象有几种解释,包括墨水瓶理论和分子收缩理论及毛细血管冷凝和肿胀疲劳理论<sup>[17-19]</sup>,但是Chinachotti等<sup>[20]</sup>提出水分吸附等温线的滞后现象归结于非结晶糖的存在。Kapsalis<sup>[21]</sup>指出水分吸附滞后理论的含义是由吸附过程的不可逆性衍生出来的,又一次证明了热力学理论的有效

性。另外,试验结果表明,茶叶品种对其吸湿与解吸平衡含水率的影响不显著,这与Neila等<sup>[15]</sup>对橄榄叶的吸湿解吸特性的研究结果不同。Neila等的研究结果表明,不同品种的橄榄叶的吸湿等温线相似,而解吸等温线有所不同。

茶叶加工过程中红茶的发酵工序和绿茶的揉捻工序是否会影响茶叶的微观孔隙结构,进而影响茶叶的吸湿解吸平衡规律的问题尚有待进一步研究。

## 参 考 文 献

- [1] SAWHNEY I K, SARKAR B C, Patil G R. Moisture sorption characteristics of dried acid casein from buffalo skim milk [J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44: 502-510.
- [2] MOREIRA F, CHENLO F, TORRES M D, et al. Water adsorption and desorption isotherms of chestnut and wheat flours [J]. Industrial Crops and Products, 2010, 32: 252-257.
- [3] 王辰,张欣,代志凯,等.菊花吸湿与解吸等温线拟合模型的选择[J].长江大学学报,2008,35(1):24-26.
- [4] 胡坤,张家年.稻谷水分吸附与解吸等温线拟合模型的选择及其参数优化[J].农业工程学报,2006,22(1):153-156.
- [5] OYELADE O J, TUNDE-AKINTUNDE T Y, IGBKA J C. Predictive equilibrium moisture content equations for yam flour and hysteresis phenomena under practical storage conditions [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 87: 229-235.
- [6] IGUAZ A, VISEDA P. Moisture desorption isotherms of rough rice at high temperatures [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79: 794-802.
- [7] JAMALI A, KOUHILA M, MOHAMED L A, et al. Moisture adsorption-desorption isotherms of citrus reiculata leaves at three temperatures [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77: 71-78.
- [8] 李兴军,王双林,王金水,等.小麦的平衡水分与吸着热研究

- [J]. 河南工业大学学报:自然科学版,2009,30(3):1-6.
- [9] 吴雪辉,李昌宝,杨公明.油茶籽的吸附等温线及热力学性质[J].江苏大学学报:自然科学版,2010,31(3):259-263.
- [10] 李兴军,王子丹.稻谷平衡水分的测定及 EMC/ERH 等温线方程的选择[J].中国粮油学报,2010,25(6):1-8.
- [11] 王婧,李晓丽,姜明,等.不同贮藏条件下小麦和玉米种子的水分变化规律及其建模验证[J].作物学报,2011,37(1):158-164.
- [12] GREENSPAN L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry, 1977, 81(1):89-96.
- [13] FONTANA A J. Water activity of saturated salt solutions [M]//BARBOSA-CANOVAS G V. Water activity in foods: fundamentals and applications. Iowa: IFT Press, Balckwell Publishing Professional, 2007:391-393.
- [14] LAHSASNI S, KOUHILA M, MAHROUZ M, et al. Moisture adsorption-desorption isotherms of prickly pear cladode at different temperatures [J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44:923-936.
- [15] NEILA B, BOUDHRIOUA N, NABIL K. Moisture desorption-adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea* L.) [J]. Industrial Crops and Products, 2008, 28:162-176.
- [16] 刘焕龙.饲料的吸湿解吸平衡规律和颗粒饲料冷却的模型拟合[D]. 无锡:江南大学图书馆,2010.
- [17] MENKOV N D. Moisture sorption isotherms of lentil seeds at several temperatures [J]. Food Engineering, 2000, 44: 205-211.
- [18] CHUNG D S, PFOST H B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products [J]. Transactions of the ASAE, 1967, 10:549-557.
- [19] NGODDY P O, BAKKER-ARKEMA F W. A theory of sorption hysteresis in biological materials [J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1975, 20:109-121.
- [20] CHINACHOTTI P, STEINBERG M P. Moisture hysteresis is due to amorphous sugar [J]. Journal of Food Science, 1986, 51:453-455.
- [21] KAPSALIS J G. Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms [M]//ROCKLAND L B, BEUCHAT L R. Water activity: theory and applications to foods. New York: Marcel Dekker Inc, 1987:173-213.

## Analysis of the adsorption-desorption equilibrium rule of tea

ZHANG Zhe NIU Zhi-you

College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

**Abstract** The equilibrium moisture contents (EMC) of three black teas and three green teas were determined by the gravimetric static method at 35 °C over a range of water activity from 0.06 to 0.90. The sorption isotherms have an S-shape profile typical for many food materials. A hysteresis effect was observed. The experimental data were analyzed by SPSS software for the single factor analysis of variance, the analysis results show that different kinds of tea have the similar adsorption and desorption equilibrium moisture content.

**Key words** black tea; green tea; adsorption; desorption; equilibrium moisture content

(责任编辑:陈红叶)