

文章编号:1000-8551(2019)03-0555-10

中国毛虾红外热风耦合干燥特性及动力学模型研究

张建友¹ 宋新苗¹ 陈志明¹ 周 垚¹ 陈善平²
隋 闯³ 周绪霞¹ 丁玉庭^{1,*}

(¹浙江工业大学海洋学院,浙江 杭州 310014;²瑞安市华盛水产有限公司,浙江 瑞安 325200;

³广州中臣碧阳船舶科技有限公司,广东 广州 511442)

摘要:为研究红外热风耦合干燥(IRHA)对中国毛虾干燥特性的影响,采用低场核磁共振波谱(NMR)及氢质子成像技术(MRI)分析毛虾 IRHA 干燥过程中干物质与水结合状态,分析不同干燥温度、不同辐射距离和不同物料载量下 IRHA 对中国毛虾的干燥特性。结果表明,干燥温度对毛虾的干燥速率影响最大,干燥过程直接表现为降速阶段。毛虾干燥动力学数学模型拟合表明,Two-term 模型拟合度最高($R^2 > 0.9998$),可以用来描述和预测毛虾 IRHA 干燥过程。通过菲克第二定律求得干燥过程的有效水分扩散系数(D_{eff})范围为 $4.47 \times 10^{-10} \sim 1.295 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。根据 Arrhenius 公式计算出毛虾 IRHA 干燥的活化能(E_a)为 $34.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。干燥过程中毛虾干物质与水结合越来越紧密,自由水和不易流动水逐渐消失,最终只存结合水,且结合水的量有所上升,有可能来自不易流动水的转化,这从微观上解释了干燥后期干燥速率下降的原因。本研究结果为 IRHA 在中国毛虾干燥方面的实际应用提供了一定的理论依据。

关键词:毛虾; 红外热风耦合干燥; 干燥动力学; 活化能; 低场核磁共振

DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2019.03.0555

中国毛虾(*Acetes chinensis*)又名虾米、海米,盛产于我国沿海浅海区,其体内含有丰富的矿物质,尤其是钙含量极其丰富^[1]。毛虾进行干制后,水分含量降低,不易受微生物污染而腐败变质,具有较长的货架期。现阶段毛虾干燥方式主要是热风干燥,但其低传热效率导致干燥时间较长,容易造成表面色泽的劣变和内部营养物质的损失^[2-3]。而红外干燥技术是通过物料中水分直接吸收红外辐射能量,温度升高去除水分,以达到脱水干燥的技术方法,其加热过程不需要加热介质。红外热风耦合干燥(infrared radiation hot air coupled drying, IRHA)技术能够加快水分蒸发,带走内部迁移至表面的水分,同时带走一部分热量,降低物料表面温度,促使物料内外形成温差和水分差梯度,内部水分传热传质同向,在二者协同作用下快速扩散出来,以达到快速干燥的目的。目前,红外热风耦合干燥技术已经在果蔬类食品中得到广泛应用。Motevali 等^[4]发现与热风干燥、微波干燥、真空干燥、红外干燥

和微波真空干燥相比,红外热风耦合干燥蘑菇片的能量消耗最低; Abano^[5]研究发现远红外干燥加工的番茄片具有更好的品质,主要体现在抗坏血酸保留率、番茄红素含量及色泽方面; Doymaz 等^[6]发现枣果经适宜条件的红外干燥处理后,其品质良好,且色差变化小,总酚含量和抗氧化能力较高。目前,有关红外热风耦合干燥在水产及肉制品等高蛋白食品中的应用研究较少。Deng 等^[7]研究发现,与单独进行热泵干燥的鱿鱼片相比,红外热泵联合干燥后的鱿鱼片中氧化三甲胺、三甲胺、挥发性盐氮及有氧微生物含量较低; 王应强等^[8]发现红外对流干燥后的海带,经复水处理后其细胞结构最接近于新鲜海带; Cherono 等^[9]在干制牛肉时发现红外干燥较传统的对流干燥有更好的杀灭大肠杆菌的效果。综上可知,红外热风耦合干燥技术在水产品领域中的具有较大的应用潜力。

数学模型可以拟合表达物料在干燥过程水分比的变化,对干燥过程的控制有着非常重要的作用。常见

收稿日期:2017-08-13 接受日期:2018-06-03

基金项目:浙江省科技厅 2018 年度重点研发计划项目(2018C03048)

作者简介:张建友,男,副教授,主要从事水产品加工及副产物高值化开发利用研究。E-mail:zhjianyou@zjut.edu.cn

* 通讯作者:丁玉庭,男,教授,主要从事食品和水产品加工领域的应用基础和精深加工研究。E-mail:dinyt@zjut.edu.cn

的数学模型主要有 Page 模型、Midilli 模型、Henderson and Pabis 模型及 Two term 模型等。低场核磁共振 (low field nuclear magnetic resonance, LF-NMR) 作为一种有效的无损、无侵入测量技术,可以从微观角度来反映物料水分状态和分布的变化规律,主要包括低场磁共振弛豫 (magnetic resonance spectroscopy, MRS) 技术和低场磁共振成像 (magnetic resonance imaging, MRI) 技术^[10]。目前,LF-NMR 技术在果蔬类食品干燥、漂烫、储运等过程中水分的分布与状态方面取得了广泛的应用。张绪坤等^[11]用低场核磁分析胡萝卜切片干燥过程的内部水分变化;陈银基等^[12]用低场核磁研究了温湿度动态变化过程中不同含水量稻谷的储运特性;李银等^[13]利用低场核磁共振技术测定肌原纤维蛋白凝胶的保水性及其水分含量。但 LF-NMR 技术在水产和肉质品水分变化的应用上尚鲜见,故本研究运用红外热风耦合干燥技术对中国毛虾进行干燥,研究不同干燥温度、辐射距离和物料载量下毛虾的干燥特性,建立毛虾干燥数学模型,并利用 LF-NMR 技术研究毛虾干燥过程水分状态的变化,以期为工厂化干燥毛虾等水产品提供一定的理论支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

中国毛虾,瑞安市华盛水产有限公司提供,-18℃ 冰箱冷冻储藏。

1.2 主要仪器与amp;设备

CY881-3 型红外热风干燥箱,苏州市豪悦电热设备制造厂;JM-B6002 型电子天平,诸暨市超泽衡器设备有限公司;ColorQuest XE 色差仪,美国 Hunter Lab 公司;PQ001 型核磁共振分析仪、NMI20 型成像分析系统,上海纽迈电子科技有限公司。

1.3 中国毛虾辐照处理试验

冷冻中国毛虾流水解冻后采用 105℃ 恒温干燥,根据 GB 5009.3-2016^[14] 测得毛虾初始湿基水分含量为 82.7%。用电子天平称取一定质量的毛虾均匀平铺在 10 cm×20 cm 的铁丝网盘上,按红外灯管辐射加热温度传感器控制的热风干燥温度 (50、60、70、80℃)、毛虾距红外灯管的辐射距离 (10、15、20、25 cm),在一定面积铁丝网上均匀平铺不同质量毛虾的物料载量 (1.0、1.5、2.0、2.5 kg·m⁻²) 条件下对毛虾进行干燥,每隔 5 min 测定一次样品的质量变化,根据样品质量换算成样品的湿基水分含量,直至湿基水分含量降到 22% 以下停止试验,每组试验重复 3 次,取平均值。

1.4 干燥过程中中国毛虾样品湿基水分含量与干燥速率的计算

$$\text{湿基水分含量} = (M_t - M_s) / M_t \times 100\% \quad (1)$$

式中, M_t :物料 t 时刻对应的质量, g; M_s :绝对干燥物料的质量, g。

$$\text{干燥速率} (\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) = \Delta \times \Delta t \quad (2)$$

式中, Δ :相邻两次测得的干基含水量; Δt :相邻两次测得的时间间隔。

1.5 干燥模型与amp;评价指标的测定

试验中选用了 8 个常用的干燥动力学数学模型 (表 1)。按照公式计算物料水分比 (material moisture ratio, MR):

$$MR = \frac{M - M_e}{M_0 - M_e} \quad (3)$$

式中, M :样品任意时刻的干基含水率; M_e :样品的平衡干基含水率; M_0 :样品的初始含水率。

表 1 干燥曲线分析的数学模型

Table 1 Mathematical models for drying kinetics

序号 No.	模型 Model	表达式 Representation
1	Lewis	$MR = \exp(-kt)$
2	Page	$MR = \exp(-kt^n)$
3	Modified Page	$MR = \exp[-(kt)^n]$
4	Henderson and Pabis	$MR = a \times \exp(-kt)$
5	Wang and Singh	$MR = 1 + at + bt^2$
6	Two-term	$MR = a \times \exp(-k_1 t) + b \times \exp(-k_2 t)$
7	Midilli	$MR = a \times \exp(-kt^n) + bt$
8	Simplified Fick's diffusion	$MR = a \times \exp[-c(t/L^2)]$

将试验得到的数据运用 Levenberg-Marquart 算法进行拟合回归分析,并用卡方检验值 (χ^2)、决定系数 (R^2)、均方根误差 (root mean square error, RMSE) 和误差平方和 (error sum of squares, SSE) 4 个指标来评价模型拟合的好坏, R^2 值越大, RMSE、 χ^2 、SSE 值越小,说明模型的拟合性越好。按照公式分别计算 χ^2 、RMSE、SSE:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{\text{exp},i} - MR_{\text{pre},i})^2}{N - n} \quad (4)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (MR_{\text{exp},i} - MR_{\text{pre},i})^2}{N}} \quad (5)$$

$$\text{SSE} = \sum_{i=1}^N (MR_{\text{exp},i} - MR_{\text{pre},i})^2 \quad (6)$$

式中, $MR_{\text{exp},i}$:实测的水分比; $MR_{\text{pre},i}$:预测模型的水分比; N :试验观察数; n :模型中的参数个数。

1.6 水分有效扩散系数的计算

扩散方程由菲克第二扩散定律推导得出,只有降速

干燥阶段的物料的干燥机理为湿分(液体或蒸汽)扩散控制过程。假定湿物料均匀且各向同性,湿分在物料内的流动阻力分布均匀,菲克第二定律将简化为^[15]:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \quad (7)$$

无限大平板(薄片层物料)的初始湿分分布均匀、质量传递关于中心对称,样品表面湿含量能瞬间与周围干燥介质达到平衡状态,其初始和边界条件可写成:

$$\begin{aligned} t = 0, -L < x < L, X = X_0 \\ t > 0, x = 0, \frac{\partial X}{\partial x} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

$$t > 0, x = \pm L, X = X_e$$

由此可得到方程(8)的级数解为:

$$\begin{aligned} MR = \frac{M - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times \\ \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2}\right] \end{aligned} \quad (9)$$

式(9)为薄层干燥的理论方程,即扩散方程。由于方程比较复杂,且为无穷级数解,实际难以应用。如果干燥时间足够长, $MR < 0.6$,则式(9)可化简为第一项^[16],即

$$MR = \frac{M - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2}\right] \quad (10)$$

将式(10)两边取对数可简化为:

$$\ln MR = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2} \quad (11)$$

由式(11)可知,水分比的自然对数值 $\ln 0$ 与干燥时间 t 应为线性关系。

1.7 活化能的计算

根据 Arrhenius 关系式,已确定的扩散系数与温度

的关系如下^[17]:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

式中, D_0 为 Arrhenius 指前因子, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; E_a 为湿分的扩散活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数, $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为干燥介质的绝对温度, K 。

对式(12)两边取自然对数可得到如下公式:

$$\ln D_{\text{eff}} = \ln D_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (13)$$

由式(13)可知,水分扩散系数的自然对数与热力学温度的倒数呈线性关系。

1.8 横向弛豫时间反演谱的采集

将毛虾在干燥温度 60°C 、辐射距离 15 cm 、物料载量 $1.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 条件下分别干燥至湿基水分含量为 82% 、 62% 、 42% 、 22% ,用核磁共振仪分析软件中的 CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 脉冲序列测样品中的横向弛豫时间 T_2 ,测试重复 3 次。CPMG 脉冲序列参数为:主频 18.124 MHz ,偏移频率 200 kHz , 90° 脉冲时间 $6 \mu\text{s}$, 180° 脉冲时间 $12 \mu\text{s}$,重复时间 300 ms ,累加次数 64 次,回波数 300 。采用核磁共振成像系统自旋回波成像序列对样品进行 H 质子密度成像。主要参数为:重复时间 800 ms ,回波时间 9.415 ms 。

2 结果与分析

2.1 干燥温度对中国毛虾红外热风耦合干燥特性的影响

由图 1 可知,随着干燥时间的延长,不同干燥温度下的毛虾水分含量迅速下降,当毛虾湿基水分

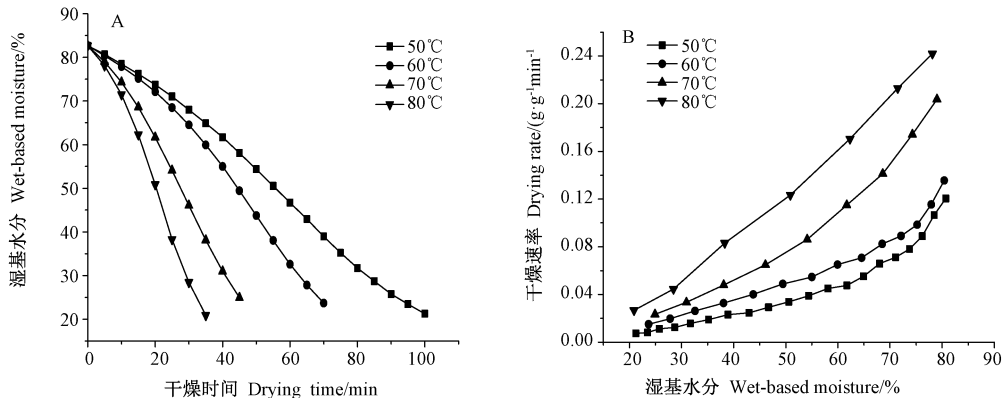


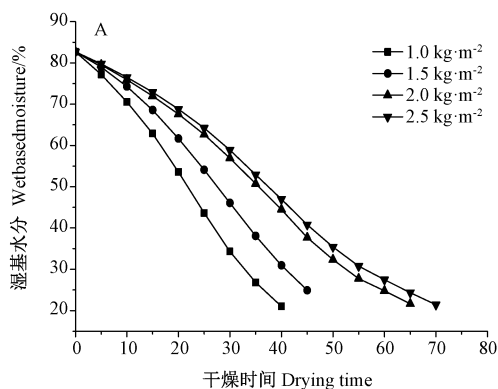
图 1 干燥温度对中国毛虾红外热风耦合干燥特性的影响

Fig.1 Effect of drying temperature on infrared radiation hot air coupled drying characteristics of *Acetes chinensis*

含量下降至 22% 时,干燥温度 50、60、70、80℃ 对应的干燥时间分别为 100、70、48、35 min,干燥温度越高,所需干燥时间越短。此外,当干燥温度高于 70℃ 时,经干燥处理后毛虾色泽黄度较大,品质劣化明显;干燥温度低于 60℃ 时,需要的干燥处理时间较长,故选择 60~70℃ 作为毛虾红外热风耦合干燥处理的最佳干燥温度。

2.2 物料载量对中国毛虾红外热风耦合干燥特性的影响

由图 2 可知,随着物料载量的增大,毛虾的干燥时间也随之增加。当物料载量为 2.0、2.5 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,毛虾的干燥速率非常接近。4 组不同物料载量干燥过程均为降速阶段,没有升速和恒速阶段。但由于物料载量 2.5 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下干燥的毛虾品质内外不均,所以物料载量选择 1.5~2.0 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 范围比较合理。



2.3 辐射距离对中国毛虾红外热风耦合干燥特性的影响

由图 3 可知,随着辐射距离的增大,毛虾湿基水分含量对应的干燥速率下降迅速。其中,辐射距离为 25 cm 时,毛虾干燥速率有一个升速过程,其余 4 个辐射距离都直接表现为降速阶段。当辐射距离大于 20 cm 时,处理后毛虾色泽黄度增大,所以选择 15~20 cm 作为辐射距离较为合理。

2.4 干燥模型拟合分析结果

干燥数学模型能准确拟合表达中国毛虾红外热风耦合干燥过程水分比的变化,对干燥过程的控制有着非常重要的作用。因此,本试验选取了 8 个干燥数学模型对中国毛虾不同干燥温度的水分比进行了拟合。由表 2 可知,8 个干燥数学模型均能很好地模拟毛虾红外热风耦合干燥过程水分比的变化,其中 Two-term 模型拟合程度最好,具有较高的 R^2 值及较低的 SSE、 χ^2 、RMSE 值。

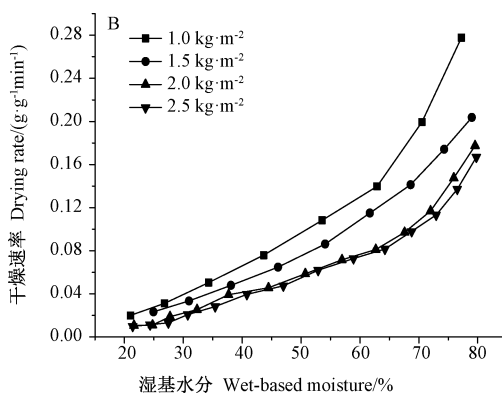


图 2 物料载量对毛虾红外热风耦合干燥特性的影响

Fig.2 Effect of material loading on infrared radiation hot air coupled drying characteristics of *Acetes chinensis*

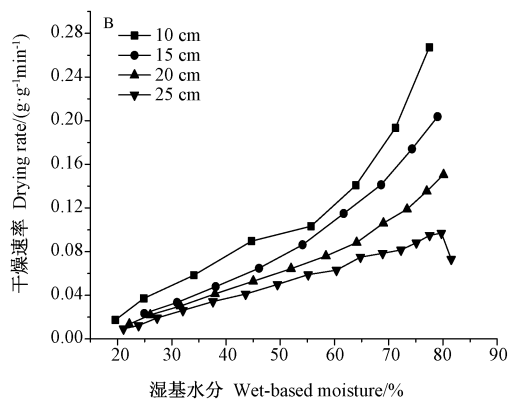
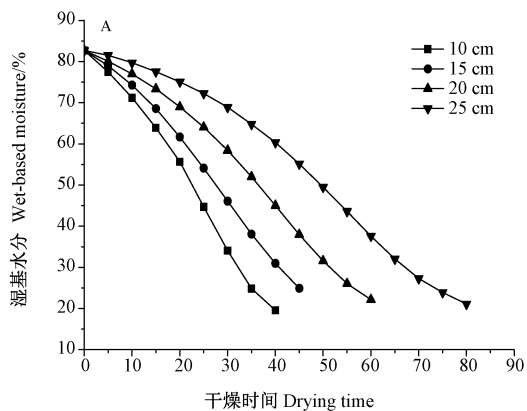


图 3 辐射距离对中国毛虾红外热风耦合干燥特性的影响

Fig.3 Effect of radiation distance on infrared radiation hot air coupled drying characteristics of *Acetes chinensis*

表 2 不同干燥温度下中国毛虾干燥模型数据的拟合结果

Table 2 Statistical results of drying models of *Acetes chinensis* at different drying temperature

序号 No.	干燥温度 Drying temperature/°C	模型表达式 Model representation	决定系数 R^2	误差平方和 SSE	卡方检验值 χ^2	均方根误差 RMSE
1	50	$MR = \exp(-0.027698t)$	0.99951	0.001474	0.004708	0.008377
	60	$MR = \exp(-0.033684t)$	0.99659	0.007963	0.022972	0.023040
	70	$MR = \exp(-0.054715t)$	0.99833	0.002884	0.006569	0.016983
	80	$MR = \exp(-0.072302t)$	0.99476	0.007188	0.017409	0.029975
2	50	$MR = \exp(-0.023316t^{1.04611})$	0.99979	0.000359	0.000678	0.004132
	60	$MR = \exp(-0.0207948t^{1.13808})$	0.99897	0.001378	0.002746	0.009586
	70	$MR = \exp(-0.0390330t^{1.11167})$	0.99997	0.000053	0.000083	0.002307
	80	$MR = \exp(-0.0405073t^{1.20982})$	0.99981	0.000157	0.000495	0.004431
3	50	$MR = \exp(-0.0276984t)$	0.99951	0.001474	0.004708	0.008377
	60	$MR = \exp(-0.0336841t)$	0.99659	0.007963	0.022972	0.023040
	70	$MR = \exp(-0.0547153t)$	0.99833	0.002884	0.006569	0.016983
	80	$MR = \exp(-0.0723028t)$	0.99476	0.007188	0.017409	0.029975
4	50	$MR = 1.01111\exp(-0.0280169t)$	0.99937	0.001191	0.003487	0.00753
	60	$MR = 1.02879\exp(-0.0347007t)$	0.99560	0.006328	0.017488	0.020539
	70	$MR = 1.02183\exp(-0.0559359t)$	0.99787	0.002183	0.004614	0.014776
	80	$MR = 1.03140\exp(-0.0744923t)$	0.99367	0.005904	0.013518	0.027166
5	50	$MR = 1 + 0.021380t + 0.000123t^2$	0.99562	0.011139	0.029842	0.023031
	60	$MR = 1 + 0.026309t + 0.000188t^2$	0.99932	0.001301	0.002763	0.009312
	70	$MR = 1 + 0.042990t + 0.000505t^2$	0.99876	0.001356	0.004352	0.011644
	80	$MR = 1 - 0.055491t + 0.000820t^2$	0.99971	0.000235	0.001223	0.005416
6	50	$MR = 25.70595\exp(-0.03720t) + 26.701683\exp(-0.03676t)$	0.99991	0.000141	0.000319	0.002591
	60	$MR = 78.88922\exp(-0.01829t) + 79.891157\exp(-0.018439t)$	0.99969	0.000396	0.00165	0.005135
	70	$MR = 1.7519113\exp(-0.07048t) + 0.752308\exp(-0.105777t)$	0.99998	0.000017	0.000062	0.001308
	80	$MR = 53.89760\exp(-0.12368t) + 54.896732\exp(-0.122251t)$	0.99986	0.000113	0.000431	0.003753
7	50	$MR = 0.9961543\exp(-0.023897t^{1.033714}) - 0.000104t$	0.99987	0.000215	0.000719	0.003202
	60	$MR = 0.9948479\exp(-0.023851t^{1.075314}) - 0.000626t$	0.99966	0.000428	0.001252	0.005339
	70	$MR = 0.9988274\exp(-0.039174t^{1.108457}) - 6.012E-5t$	0.99995	0.000048	0.000106	0.002194
	80	$MR = 0.9983314\exp(-0.039845t^{1.216383}) + 5.307E-5E-5t$	0.99981	0.000153	0.000425	0.004379
8	50	$MR = 1.0111070\exp[-6.304E-6(t/L^2)]$	0.99937	0.001191	0.003487	0.00753
	60	$MR = 1.0287914\exp[-7.808E-6(t/L^2)]$	0.9956	0.006328	0.017488	0.020539
	70	$MR = 1.0218346\exp[-1.259E-5(t/L^2)]$	0.99787	0.002183	0.004614	0.014776
	80	$MR = 1.0313970\exp[-1.676E-5(t/L^2)]$	0.99367	0.005904	0.013518	0.027166

2.5 干燥过程中中国毛虾水分有效扩散系数与活化能分析

由图 4 可知,不同干燥温度下线性回归方程的 R^2 均大于 0.99,说明不同干燥温度下水分扩散系数为常数的假设在中国毛虾红外热风耦合干燥过程中适用。根据线性回归方程的斜率求得 50、60、70、80°C 干燥温

度下毛虾的有效水分扩散系数 (D_{eff} 值) 分别为 4.47×10^{-10} 、 6.02×10^{-10} 、 9.21×10^{-10} 、 $1.295 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,干燥温度越高, D_{eff} 值越大(图 5)。

干燥活化能 (E_a) 表示物料在蒸发 1 mol 水时需要的启动能量,其值越大表示物料越难干燥^[18]。根据线性回归方程斜率可计算出毛虾红外热风耦合的 E_a 为

34.24 kJ·mol⁻¹。贾敏等^[19]对同样富含高蛋白的鲍鱼进行两段间歇热风干燥,得出第一阶段 E_a 为 29.62 kJ·mol⁻¹,第二阶段 E_a 为 58.28 kJ·mol⁻¹,本试验结果与该第一阶段的 E_a 接近。综上,物料的 E_a 除与其自身特性有关,还受干燥方式、物料厚度等因素的影响。

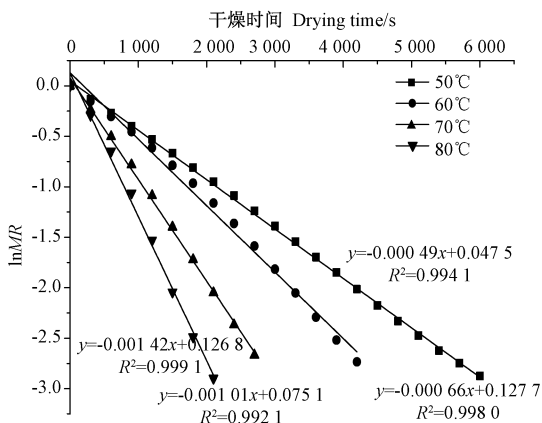


图4 干燥过程中中国毛虾实测水分比的自然对数值与干燥时间的关系图

Fig.4 Diagram of the relationship between the natural logarithm of measured water ratio and drying time of *Acetes chinensis* during dring process

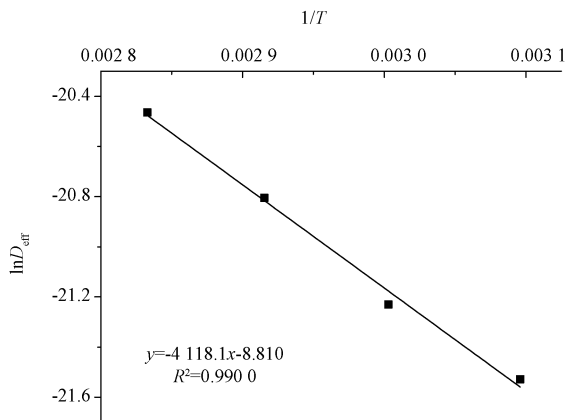


图5 水分扩散系数的自然对数与热力学温度倒数的相关关系

Fig.5 The relationship between the natural reciprocal of water diffusion coefficient and the reciprocal thermodynamic temperature

2.6 中国毛虾红外热风耦合干燥过程中弛豫时间的变化

由图6可知,毛虾在红外热风耦合干燥过程中 T₂ 在 1~1 000 ms 的弛豫时间内有 4 个峰,从左至右的峰依次对应的毛虾体内水的状态为强结合水、弱结合水、不易流动水、自由水。当毛虾湿基水分含量为 42%

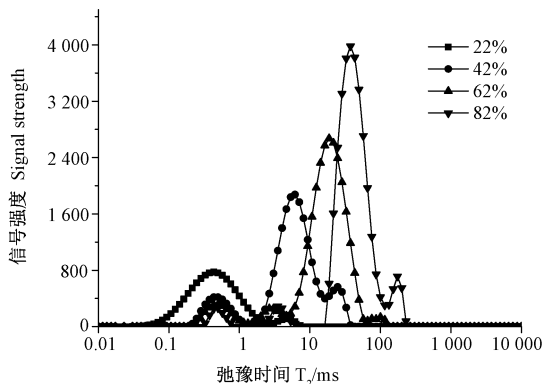


图6 不同湿基水分下中国毛虾的水分分布
Fig.6 Water distribution of *Acetes chinensis* under different wet base moisture

时,自由水峰消失;毛虾湿基水分含量为 22%时,仅存在 2 个结合水的峰,最终剩下少量水分以结合水的形式与物料密切配合,此变化过程与吕为乔^[20]研究的微波流态化干燥姜片结果一致。

由表3可知,随着湿基水分含量的减少,毛虾水分总峰面积、自由水峰面积和不易流动水峰面积均显著降低。弱结合水峰面积在干燥过程呈先增大后减小的趋势,强结合水峰面积在干燥过程呈逐渐增大趋势,说明在干燥过程毛虾中强结合水的量增多,同时解释了干燥后期干燥速率随之大幅下降的内在原因。此外,总结合水在干燥过程呈增长的趋势。

横向弛豫时间是指 H 质子自旋核在外加磁场收到射频脉冲的激发后系统内部达到横向热平衡所需要的时间,其值越大表示水分子的流动性越强^[21]。物料的干燥是不同状态的水按自由度大小逐个去除的过程,自由水的自由度较大则易去除,不易流动水自由度低于自由水,故在大部分自由水脱除后才开始缓慢被去除^[11]。由表3可知,随着湿基水分含量的减少,强结合水的横向弛豫时间在干燥的过程中没有变化;不易流动水的横向弛豫时间在干燥过程中先减小后增大;自由水的横向弛豫时间在干燥过程变小。总的横向弛豫时间从微观上说明,在干燥过程中,毛虾干物质与水结合得越来越紧密,导致水分散失越来越慢。

2.7 毛虾红外热风耦合干燥过程中 MRI 成像

根据不同位置的 H 质子共振频率的不同,MRI 所获得的磁共振信号强度与质子密度呈一定正比关系。通常磁共振信号强的区域,图像越亮,质子密度越大,反之,图像较暗,质子密度小。由图7可知,随着中国毛虾体内湿基水分含量的减少,核磁共振所成图像越来越暗,弛豫信号越来越弱,当水分含量降至 22%时,

无法成像。此外,毛虾内部和外部信号同时减弱,说明 红外热风干燥过程相对比较均匀。

表 3 干燥过程中中国毛虾体内 4 种状态水横向弛豫时间和峰面积的变化

Table 3 Changes of transverse relaxation time and peak area of water states in *Acetes chinensis* during drying process

毛虾体内水分总量 Total moisture content of <i>Acetes chinensis</i> /%	水相 Aqueous phase	横向弛豫时间 Transverse relaxation time/ms	峰面积 Peak integral area
22	强结合水	0.43a	10 987±203a
	弱结合水	4.64±0.21a	521.1±45.1a
	不易流动水	/	/
	自由水	/	/
42	强结合水	0.43a	3 221.2±156.26b
	弱结合水	6.13±0.92a	16 395±203b
	不易流动水	24.77±4.21a	2 295.3±23.1a
	自由水	/	/
62	强结合水	0.43a	2 130.3±47.4c
	弱结合水	2.66±1.93a	1 837.2±97.4c
	不易流动水	18.74±6.21a	609.37±39.12b
	自由水	100±50.23a	29 482±562a
82	强结合水	0.43a	1 096.5±56.1d
	弱结合水	3.51±0.56a	1 224.9±59.3d
	不易流动水	37.65±13.12a	30 633±421c
	自由水	174.75±34.12a	2 021.9±112.3b

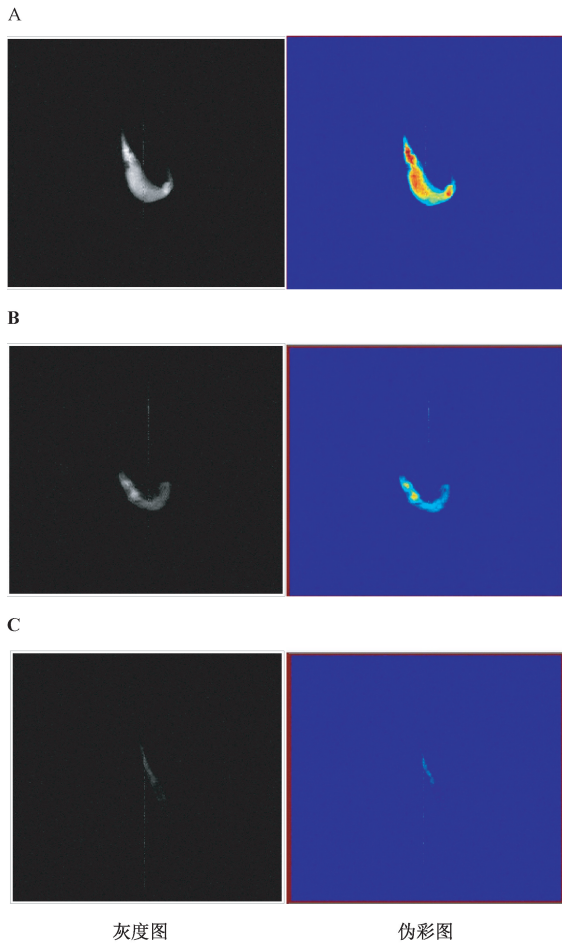
注:“/”表示未检出。不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

Note: ‘/’ indicates not detected. Different lowercase indicate significant difference at 0.05 level.

3 讨论

本试验结果表明,干燥温度对毛虾干燥速率的影响较大,干燥温度越高,毛虾的干燥速率越快。由干燥速率随湿基水分含量的变化可知,4 种不同干燥温度下毛虾的干燥过程均为降速阶段,说明在红外热风耦合干燥过程中毛虾内部水分扩散是主导因素,水分扩散对毛虾的干燥速率起了关键性的作用,这与曾目成等^[22]研究猕猴桃切片中的短波红外干燥特性结果类似。水分扩散系数是反映物料干燥过程中内部水分迁移变化的重要指标,其值越大表明内部水分扩散越快,干燥速率越高^[23],这是因为毛虾内部的水分子振动导致产热加快,水分子从有序状态变为无序状态,进而分子扩散速度加快^[24]。Panagiotou 等^[25]报道不同食品原材料水分的有效扩散系数范围为 $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。Niamnuy 等^[26]、Celma 等^[27]应用红外干燥分别处理土豆片和 大豆,其 D_{eff} 值分别为 $5.18 \sim 14.29 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (干燥温度为 $100 \sim 160^\circ\text{C}$)、 $5.14 \sim 18.50 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

(干燥温度为 $50 \sim 150^\circ\text{C}$)。在相同温度下,本研究中毛虾红外热风耦合干燥 D_{eff} 值略小于土豆片和大豆的 D_{eff} 值,这可能是因为毛虾蛋白和脂肪含量相对较高,进而导致水分扩散迁移速率相对较慢。Celma 等^[28]发现 Midilli 模型对橄榄皮薄层红外干燥过程的拟合效果最好;王洪彩^[29]研究中短波红外干燥香菇时发现,Page 模型拟合性较好;贾敏等^[19]对鲍鱼进行两段间歇热风干燥,得到适合鲍鱼热风干燥的模型为 Page 模型(第一阶段干燥)和 Two-term 模型(第二阶段干燥)。本研究结果表明,Two-term 模型对毛虾干燥过程的拟合程度最高。红外干燥土豆片的 E_a 为 $110 \sim 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[30];红外干燥葡萄的 E_a 为 $19.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[31];吴本刚^[32]在对胡萝卜进行催化式红外干燥时发现,胡萝卜片厚度分别为 3、5、7 mm 时,催化式红外干燥 E_a 分别为 39.06、38.11、35.74 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可见,物料活化能与自身特性、干燥方式和物料厚度都有关。研究表明,物料的干燥是不同状态的水按自由度大小逐个去除的过程,自由水的自由度较大则易去除,不易流动水自由度低于自



注: A、B、C 对应的毛虾体内湿基水分含量分别为 82%、62%、42%。

Note: The moisture content of the wet base in the shrimps corresponding to A, B and C is 82%, 62% and 42%, respectively.

图 7 干燥过程中中国毛虾的二维 H 质子密度图像
Fig.7 Two dimensional H proton density images of *Acetes chinensis* during drying process

由水,故在大部分自由水脱除后才开始缓慢被去除^[11]。本研究结果表明,毛虾的总结合水在干燥过程呈增长的趋势,这与张绪坤等^[11]研究的干燥过程中胡萝卜结合水的变化相一致,增加的结合水很有可能是不易流动水转化而来的,这也从微观上解释了干燥后期干燥速率下降的原因。

4 结论

中国毛虾红外热风耦合干燥过程中,干燥温度、辐射距离和物料载量对毛虾干燥速率均有较大影响,干燥温度对干燥速率影响相对最大。毛虾适宜的干燥条件为温度 60℃、物料载量 1.5 kg·m⁻²和辐射距离 15

cm。模型拟合运用了非线性最小二乘法 (Levenberg-Marquart 算法),在试验范围内,Two-term 模型对毛虾干燥过程的拟合效果最好, R^2 均大于 0.999 6,可以用来预测在 50~80℃ 内中国毛虾水分比随干燥时间的变化。毛虾红外热风耦合干燥主要由降速阶段控制,在试验范围内水分有效扩散系数随着干燥温度的升高而增大。低场核磁共振波谱及氢质子成像技术可以分析毛虾红外耦合干燥过程中中国水分的状态及分布。干燥过程中毛虾干物质与水结合越来越紧密,自由水和不易流动水逐渐消失,最终只存结合水,且结合水的量有所上升。

参考文献:

- [1] 赵子科,曹文红,何啸峰. 中国毛虾虾丸的研制[J]. 食品科技, 2013, 38(11): 142-145, 152
- [2] 张乐,王赵改,杨慧,王晓敏,史冠莹. 不同干燥方法对板栗品质的影响[J]. 核农学报, 2016, 30(12): 2363-2372
- [3] Nozad M, Khojastehpour M, Tabasizadeh M, Azizi M, Ashtiani S M, Salarikia A. Characterization of hot-air drying and infrared drying of spearmint (*Mentha spicata* L.) leaves [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2016, 10(3): 466-473
- [4] Motevali A, Minaei S, Khoshtaghaza M H, Amirejat H. Comparison of energy consumption and specific energy requirements of different methods for drying mushroom slices [J]. Energy, 2011, 36(11): 6433-6441
- [5] Abano E E. 热风干燥,真空微波干燥和红外干燥对番茄片干燥动力学和品质的影响[D]. 镇江: 江苏大学, 2013
- [6] Doymaz İ, Karasu S, Baslar M. Effects of infrared heating on drying kinetics, antioxidant activity, phenolic content, and color of jujube fruit [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2016, 10(2): 283-291
- [7] Deng Y, Liu Y, Qian B, Su S, Wu J, Song X, Yang H. Impact of far-infrared radiation-assisted heat pump drying on chemical compositions and physical properties of squid (*Illex illecebrosus*) fillets [J]. European Food Research and Technology, 2011, 232(5): 761-768
- [8] 王应强,张慙. 不同干燥法对脱水-复水海带质量影响的研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2013(4): 1274-1280
- [9] Cheron K, Mwithiga G, Schmidt S. Infrared drying as a potential alternative to convective drying for biltong production [J]. Italian Journal of Food Safety, 2016, 5(3): 140-145
- [10] 张建峰,吴迪,龚向阳,何勇,刘飞. 基于核磁共振成像技术的作物根系无损检测[J]. 农业工程学报, 2012, 28(8): 181-185
- [11] 张绪坤,祝树森,黄俭花,徐刚,徐建国,李华栋. 用低场核磁分析胡萝卜切片干燥过程的内部水分变化[J]. 农业工程学报, 2012, 28(22): 282-287
- [12] 陈银基,蒋伟鑫,曹俊,戴炳业,董文. 温湿度动态变化过程中不同含水量稻谷的储运特性[J]. 中国农业科学, 2016, 49(1): 163-175

- [13] 李银, 李侠, 张春晖, 孙红梅, 董宪兵, 谢小雷, 王春青. 利用低场核磁共振技术测定肌原纤维蛋白凝胶的保水性及其水分含量[J]. 现代食品科技, 2013, 29(11): 2777-2781
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.3-2016 食品安全国家标准食品中水分的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016
- [15] Lewis W K. The rate of drying of solid materials[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1921, 13(5): 427-432
- [16] Esmaili M, Sotudeh-Gharebagh R, Cronin K, Mae M, Rezazadeh G. Grape drying: a review[J]. *Food Reviews International*, 2007, 23(3): 257-280
- [17] Lertworasirikul S. Drying kinetics of semi-finished cassava crackers: a comparative study[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, 41(8): 1360-1371
- [18] 尹慧敏, 聂宇燕, 沈瑾, 吴文福, 窦建鹏, 成荣敏, 陈俊轶. 基于 Weibull 分布函数的马铃薯丁薄层热风干燥特性[J]. *农业工程学报*, 2016(17): 252-258
- [19] 贾敏, 丛海花, 薛长湖, 薛勇, 孙兆敏, 李金章. 鲍鱼热风干燥动力学及干燥过程数学模拟[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(3): 72-76
- [20] 吕为乔. 微波流态化干燥姜片的过程研究和干燥品质分析[D]. 北京: 中国农业大学, 2015
- [21] 阮榕生, 林向阳, 张锦胜. 核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 90-94
- [22] 曾目成, 毕金峰, 陈芹芹, 刘璇, 吴欣焯, 焦艺. 猕猴桃切片中短波红外干燥特性及动力学模型[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(1): 153-159
- [23] Shi J, Pan Z, McHugh T H, Wood D, Hirschberg E, Olson D. Drying and quality characteristics of fresh and sugar-infused blueberries dried with infrared radiation heating [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, 41(10): 1962-1972
- [24] Hebbar H U, Vishwanathan K H, Ramesh M N. Development of combined infrared and hot air dryer for vegetables [J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 65(4): 557-563
- [25] Panagiotou N M, Krokida M K, Maroulis Z B, Sararacos G D. Moisture diffusivity: literature data compilation for foodstuffs [J]. *International Journal of Food Properties*, 2004, 7(2): 273-299
- [26] Niamnuy C, Nachaisin M, Poomsa-ad N, Devahastin S. Kinetic modelling of drying and conversion/degradation of isoflavones during infrared drying of soybean [J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(3): 946-952
- [27] Celma A R, Cuadros F, López-Rodríguez F. Characterization of industrial tomato by-products from infrared drying process [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2009, 87(4): 282-291
- [28] Celma A R, Rojas S, Lopez-Rodriguez F. Mathematical modelling of thin-layer infrared drying of wet olive husk [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008, 47(9): 1810-1818
- [29] 王洪彩. 香菇中短波红外干燥及其联合干燥研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014
- [30] Sadin R, Chegini G R, Sadin H. The effect of temperature and slice thickness on drying kinetics tomato in the infrared dryer [J]. *Heat and Mass Transfer*, 2014, 50(4): 501-507 29
- [31] Celma A R, Cuadros F, López-Rodríguez F. Characterization of industrial tomato by-products from infrared drying process [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2009, 87(4): 282-291
- [32] 吴本刚. 胡萝卜催化式红外干法杀青-红外热风顺序联合干燥技术研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2014

Drying Characteristics and Kinetics of *Acetes chinensis* by Infrared Radiation Hot Air Coupled Drying

ZHANG Jianyou¹ SONG Xinmiao¹ CHEN Zhiming¹ ZHOU Yao¹ CHEN Shanping²
SUI Chuang³ ZHOU Xuxia¹ DING Yuting^{1,*}

(¹Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014;

²Ruian Huasheng Aquatic Products Factory, Rui'an, Zhejiang 325200;

³Guangzhou Zhongchen Biyang Ship Technology Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 511442)

Abstract: In order to study the effects of infrared radiation hot air coupled drying (IRHA) on *Acetes chinensis* drying characteristics, low field nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and hydrogen proton imaging (MRI) were used to analyze the combination form of dry matters and water, as well the drying characteristics under different drying temperature, radiation distances and material loads. The results showed that drying temperature had a major impact on the drying rate of acetes and the drying process entered the slowdown drying stage directly. Mathematical models were selected to fit the drying process, and the Two-term model ($R^2 > 0.9998$) was found to have the highest degree of fit to the drying process, which could be used to describe and predict the IRHA drying process. Moisture diffusivity is an important indicator of the internal moisture transfer during the drying process. The Fick's second law of diffusion was employed to calculate the value of moisture effective diffusivity coefficient (D_{eff}), which ranged from $4.47 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ to $1.295 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ with the temperature of $50 \sim 80^\circ\text{C}$. The activation energy determined with Arrhenius equation was $34.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for the drying of acetes by IRHA drying, which was in the reasonable range. The dry matter of acetes was combined more and more tightly with water during the drying process, and free and non-flowable water gradually disappeared. At the end of drying, only the combined water existed, and the amount of combined water increased, which might result from the conversion of the non-flowable water. This explained microscopically the reason for the decrease in drying rate in the late drying stage from microcosmic level. This research provided theoretical and technical foundation for IRHA drying of acetes.

Keywords: *Acetes chinensis*, infrared radiation hot air coupled drying, drying kinetics, activation energy, low field nuclear magnetic resonance