



胶体多孔介质的缓苏-间断干燥工艺研究

赵丽娟, 孔令鹏, 张立明
(天津科技大学机械工程学院, 天津 300222)

摘要: 以胶体多孔介质胡萝卜切片为物料, 以干燥后产品的含水量和 β -胡萝卜素保留率为质量指标, 研究了物料在静态干燥、动态干燥以及缓苏-间断工艺干燥处理时的产品质量变化规律. 结果表明: 动态干燥过程中, 物料与加热介质的接触面积大, 干燥速率较高; 缓苏-间断工艺使物料中的剩余水分得以重新分布, 消除了物料的表面硬化, 可以更快地去除物料中的水分, 且 β -胡萝卜素的保留率最高. 此研究结果可以有效地指导工业生产.

关键词: 胡萝卜; β -胡萝卜素; 动态干燥; 静态干燥; 缓苏

中图分类号: TQ028.6 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2012)04-0060-05

A New Technic of the Intermittent-tempering Drying of a Colloid Porous Media

ZHAO Lijuan, KONG Lingpeng, ZHANG Liming
(College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Carrot is a typical colloid porous media. Thermal drying of carrot slices was carried out in a stationary channel dryer, and a continuous and intermittent fluidized bed dryer respectively. The quality of the dried products was compared based on the final moisture content and retention rate of β -carotene. Experimental results showed that in the dynamic drying process, the larger the contact area between the material and the heating medium, the higher the rate of drying process. The intermittent-tempering drying method could redistribute the material residual moisture, eliminate material surface hardening, reduce drying time, and improve the retention rate of β -carotene. The results obtained in this research can better our knowledge of intermittent fluidized drying of colloid porous media and have a certain significance in industry.

Key words: carrot; β -carotene; dynamic drying; static drying; tempering

胶体多孔介质是介于胶体和毛细多孔介质之间的胶状物质. 它由毛细管通道、固质骨架和胶状颗粒组成. 此类物质的水分结合既有毛细多孔介质以毛细管力结合水分的特点, 又有胶态物质以吸附方式结合水分的特点. 物料干燥过程中同时要脱去毛细管结合水和吸附结合水^[1]. 由于果胶的存在, 物料内部水分传递的阻力较大, 物料很难通过常规的干燥方法达到所要求的含水量. 干燥后的产品会变脆, 但不完全失去弹性, 尤其是孔壁, 仍然保持弹性, 并且吸湿后会膨胀.

胡萝卜是典型的胶体多孔类物质, 不但质脆味美、营养丰富, 更以富含 β -胡萝卜素而著称. β -胡萝卜素是橘黄色脂溶性化合物, 它是自然界中最普

遍存在也是最稳定的天然色素. 国内外大量研究表明, β -胡萝卜素不仅在食品工业中有广泛的应用, 而且在预防癌症、心脏疾病等方面有显著作用^[2-3]. 应用干燥技术对胡萝卜进行深加工可以提高其附加值: 制成果蔬饮料、食品添加剂、脱水蔬菜、胡萝卜泥等. 但是, 采用常规静态干燥设备耗时过多且营养损失大, 例如: 箱式、隧道式、带式干燥机. 真空冷冻干燥固然能很好地保留物料的营养成分, 但投资和运行成本过大. 本文采用振动流化床干燥设备, 结合缓苏-间断的干燥工艺对胡萝卜片进行脱水实验, 旨在对比不同干燥工艺的干燥效果, 确定更适合胶体多孔介质的干燥工艺.

收稿日期: 2012-01-10; 修回日期: 2012-05-17

作者简介: 赵丽娟 (1971—), 女, 河北赵县人, 副教授, zhaolj@tust.edu.cn.

1 材料与方 法

1.1 物料与试剂

天津本地产胡萝卜,切成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的薄片待用。

试剂:石油醚($60 \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$)、丙酮、氧化镁、蒸馏水均为分析纯, 0.2 g/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液。

1.2 设备与仪器

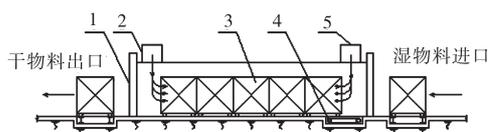
DG100D 型洞道式干燥器,浙江中控科教仪器设备有限公司;振动流化床干燥器,自制。

SDW-F 型数字点温仪,天津市交通电子仪表厂;玻璃温度计、101-1 台式烘箱,黄骅仪表厂;JD100-3 电子天平,北京朗科兴业称重设备有限公司;722 型分光光度计,上海现科分光仪器有限公司。

1.3 干燥实验方法

将物料分成 3 组,每组 2 kg ,并测定物料的初始湿基含水量和 β -胡萝卜素质量分数。

第一组采用静态干燥(静态干燥是指干燥器内的物料在干燥过程中没有明显的相对运动),在洞道式干燥器中进行,实验流程如图 1 所示。洞道式干燥参数如下:进气温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$;空气在干燥器内流速 2.6 m/s 。将被干燥的胡萝卜片放入小车内,从右端进口推入干燥室,移动速度为 1.2 m/h 。干燥介质(热空气)从左端进入干燥室与物料逆流接触,带走水分后从右端废气口排出。在实验过程中每隔 10 min 取出少许物料测定其湿基含水量和 β -胡萝卜素保留率。



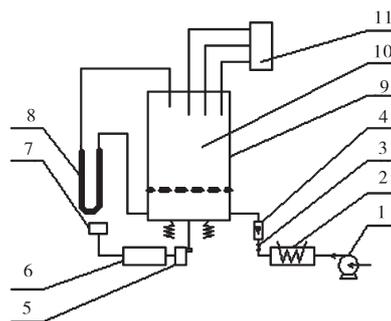
1. 拉开式门; 2. 干燥介质进口; 3. 小车; 4. 移动小车的机构; 5. 废气出口

图 1 洞道式干燥器实验流程图

Fig. 1 Schemata of channel oven

第二组采用振动流化床干燥,实验流程如图 2 所示。该装置由电机驱动偏心机构产生激振力来使干燥器按一定振幅和频率振动。热风从多孔板下鼓入,吹过物料层,物料受到机械力和风力的双重作用而呈现出流化状态,悬浮在空气之中,从而起到动态干燥的效果。其操作参数为:空气流速 1.5 m/s ;进气温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$;振幅 3 mm ;振动频率 16 Hz 。在实验过程中每隔 5 min 取出少许物料测定其湿基含水量和 β -胡萝卜素保留率。

第三组先用振动流化床干燥(操作参数同上,期间测定湿基含水量和 β -胡萝卜素保留率,步骤同第二组),干燥至 35 min 停机,取出物料摊放在阴凉干燥处(空气温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 60%)缓苏^[4] 8 h (当干硬的物料表面重新变成柔软湿润且物料的湿基含水量变化趋近于零时,缓苏过程结束),测定湿基含水量及 β -胡萝卜素保留率后将物料再次放入振动流化床进行干燥,仍每隔 5 min 测定物料湿基含水量和 β -胡萝卜素保留率。



1. 风机; 2. 加热器; 3. 调节阀; 4. 转子流量计; 5. 偏心机构; 6. 电机; 7. 调速仪; 8. U 型管压差计; 9. 振动流化床; 10. 物料; 11. 温度计

图 2 振动流化床干燥实验流程图

Fig. 2 Schemata of vibrated fluidized bed

1.4 湿基含水量测定

将样品置于洁净干燥的称量皿中,称量后置入烘箱中,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 5 h ,取出称量后再按之前方法继续对样品烘干 1 h 。当连续测定 2 次,样品质量不再发生变化时,即认为样品达到绝干要求,实验结束。物料湿基含水量按式(1)计算^[5]。

$$w = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为称量皿质量, g ; m_1 为烘前样品和称量皿总质量, g ; m_2 为绝干样品和称量皿总质量, g ;

1.5 β -胡萝卜素保留率测定^[6]

准确量取 0.2 g/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 0.50 、 1.00 、 \dots 、 6.00 mL ,分别移至 10 mL 棕色容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,用分光光度计在波长 455 nm 处测定吸光度,并绘制标准曲线。

在研碎的胡萝卜样品中加入 $1:1$ 的丙酮-石油醚($60 \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$)混合液进行浸提,浸提液经氧化镁柱层析法得到 β -胡萝卜素溶液。测定其在波长 455 nm 处的吸光度,并从标准曲线中查出样品溶液中 β -胡萝卜素的浓度,为了方便比较干燥后的物料与干燥前物料中 β -胡萝卜素变化,将其换算为干燥前物料中 β -胡萝卜素的质量分数^[7]。 β -胡萝卜素的保留率可以

根据式(2)计算.

$$\alpha = C/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: C 为物料中 β -胡萝卜素的质量分数, mg/100 g; C_0 为初始时刻物料中 β -胡萝卜素质量分数, mg/100 g.

2 质量降解动力学原理

食品及生物物料在干燥过程中因物料温度升高、湿度降低、干燥介质的氧浓度及 pH 的变化等, 会使物料发生物理变化、化学变化、生物化学变化、酶变化. 因此, 必须根据物料性质选择合适的干燥设备, 优化干燥工艺, 使干燥过程中的不利变化尽量降低. 大多数食品和生物物料的质量降解过程通常服从如下反应动力学规律^[8]:

$$-\frac{dC_j}{dt} = f(E_i, F_j) \quad (3)$$

式中: $-\frac{dC_j}{dt}$ 为 j 组分浓度随时间 t 的变化速率; C_j 为 j 组分的浓度; E_i 为环境因素 ($i=1, 2, \dots, n$), 如温度、压力、pH 等; F_j 为组分因素 ($j=1, 2, \dots, m$).

将式(3)转换成函数关系式:

$$-\frac{dC_j}{dt} = k(E_i)C_1^{n_1}C_2^{n_2}\dots C_m^{n_m}\dots \quad (4)$$

式中: $k(E_i)$ 在各种环境因素为固定值时为常数 k ; $C_1C_2\dots C_m\dots$ 是各种组分对于 j 组分的综合影响; n_1, n_2, \dots, n_m 是指数, 定义指数之和为反应级数.

上述是理论规律, 在实际应用当中需要考虑各种影响因素. 在干燥操作单元中大多数物料脱水过程的质量变化符合一级反应方程^[8]:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (5)$$

式中: C 为质量分数, mg/100 g; t 为时间, min; $-\frac{dC}{dt}$ 为质量分数随时间 t 的变化速率, mg/(100 g·min); k 为反应速度常数, 1/min.

将式(5)积分得到

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \text{ 或者 } C = C_0 \exp(-kt)$$

式中: C_0 、 C 分别代表 0 时刻和 t 时刻组分的质量分数, mg/100 g.

物料受热的过程中随着温度的升高总质量的变化应当为各个时间间隔 Δt_i 对应的反应速度常数 k_i 和

质量分数 C_i 的叠加:

$$\sum_{i=1}^n \Delta C = \sum_{i=1}^n k_i C_i \Delta t_i \quad (6)$$

其中反应速度常数 k 与温度的关系如式(7)所示^[9].

$$k = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (7)$$

式中: k 为反应速度常数, 1/min, 主要由物料的性质决定; A 为频率因子常数, 1/min; E_a 为反应活化能, J/mol, 在给定的反应中, A 与 E_a 的变化不大; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K.

反应速度常数常与温度、湿度、氧气含量等因素相关, 但是在具体操作过程中由于伴有诸多不确定因素, 难以从理论上精确确定. 从前人研究结果看, 温度是影响反应速度常数的主要因素, 因此, 在实验中尽量采用短时、低温的操作条件, 并且根据质量降解动力学原理使产品达到预想的结果, 从而得出最佳干燥工艺, 为实际生产提供指导.

3 实验结果分析

影响物料干燥速率的因素有温度、风速、物料初始水分、物料结构等^[10]. 根据质量降解动力学原理可知, 物料在干燥过程中伴随温度的升高和水分含量的降低必然会发生一系列的物理变化(如干缩、表面硬化等)及化学性质的变化(颜色、营养成分的质变等)^[11].

图 3 为胡萝卜切片在洞道式干燥器中的静态干燥曲线与振动流化床中的动态干燥曲线. 可以看出: 胡萝卜切片在洞道式干燥器中干燥时含水量从最初的 91.3% 降至 50.4%, 干燥时间为 90 min, 而采用振动流化床干燥设备时, 胡萝卜切片的含水量从 91.3% 降至 11.2%, 仅用了 60 min, 干燥时间明显缩短. 在实验过程中发现, 物料在洞道式干燥器中干燥时易粘结, 随着干燥时间的进行, 外围胡萝卜片外表面水分逐渐蒸发完毕, 由于果胶的存在, 物料外表面硬化结痂, 外层物料内部水分及内层物料的水分向外层物料表面迁移的阻力增大, 导致干燥速率较低, 干燥时间较长^[12]. 而振动流化床干燥时, 由于干燥介质和振动机构的双重作用, 物料处于流化状态, 所有的物料均悬浮在干燥介质中, 传热传质面积较大, 因而干燥速率较大, 物料的水分含量在短时间内迅速降低. 随着干燥过程的进行, 当干燥时间进行到 35 min 时, 物料表面因含水量降低也出现硬化现象, 内部水分向表面

迁移的阻力增大. 进一步干燥时物料温度迅速升高, 而干燥速率却越来越小, 继续干燥, 则物料质量降解严重, 而且浪费能源.

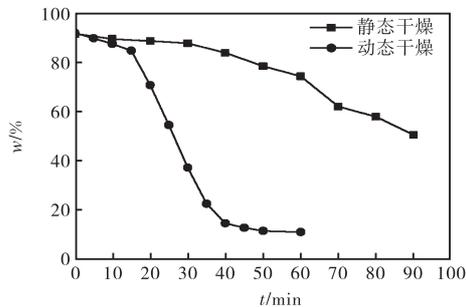


图3 静态与动态干燥曲线比较

Fig. 3 Comparison of static and dynamic drying curves

因此, 必须改进干燥工艺, 在获得高质量产品的同时, 节能降耗. 缓苏-间断干燥法是指: 当干燥进行到降速段时, 将物料放置在环境中一段时间, 使物料内部水分重新分布, 以利于进一步干燥^[4]. 在本实验中: 由图3可以看出, 当干燥进行到35 min时, 干燥过程由恒速干燥进入到降速干燥阶段, 去除的水分由表面水分转向物料内部水分. 此时将物料取出放置在周围环境一段时间, 使物料依据其内部温度和湿度高于表面的温度和湿度而缓慢进行热质传递, 然后进行二次干燥会更好. 图4为物料采用振动流化床连续干燥与采用缓苏-间断干燥工艺脱水曲线的比较.

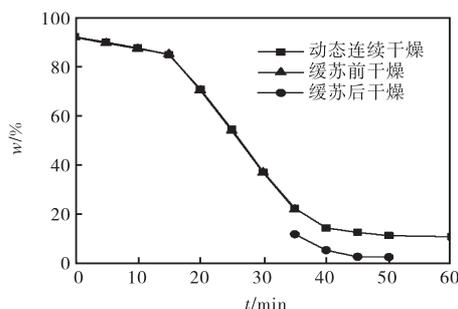


图4 动态连续干燥与缓苏-间断干燥工艺的干燥曲线比较

Fig. 4 Comparison of dynamic-continuous and intermittent-tempering drying curves

由图4可以看出, 采用缓苏-间断干燥法, 第一阶段胡萝卜片的含水量从91.5%降至22.1%, 缓苏8 h后胡萝卜片的含水量降至12.2%, 之后将物料继续投入振动流化床中干燥15 min后含水量继续降低为2.9%, 两个阶段一共用时只有50 min. 由此可见, 运用动态干燥加缓苏工艺又比单纯动态干燥法干燥的效果更加彻底, 干燥周期和能耗大大降低.

由于缓苏-间断干燥法减少了降速干燥的时间,

避免了物料由于内部温度过高而导致所含营养物质的破坏. 从图5中可以看出, β -胡萝卜素的损失主要出现在干燥过程后期, 当干燥至40 min时 β -胡萝卜素的损失加快. 而前35 min即动态干燥和静态干燥中, 胡萝卜片中 β -胡萝卜素由于受到水分子等的包围, 保留率相当, 差异不明显. 但是, 当进入缓苏-间断工艺后的10 min起, 前两种干燥工艺的 β -胡萝卜素保留率都低于缓苏-间断干燥法的 β -胡萝卜素保留率, 相比之下采用振动流化床连续干燥的物料中 β -胡萝卜素保留率下降趋势明显. 当然, 在缓苏阶段 β -胡萝卜素的损失约为1%, 这是因为物料见光氧化所致^[4]. 因此, 尽量创造低氧、避光的环境且尽可能缩短缓苏时间就会减少缓苏过程物料中 β -胡萝卜素的损失; 同时提高干燥设备的热效率, 合理减少降速干燥阶段的时间, 便会使整个干燥工艺得以更加优化.

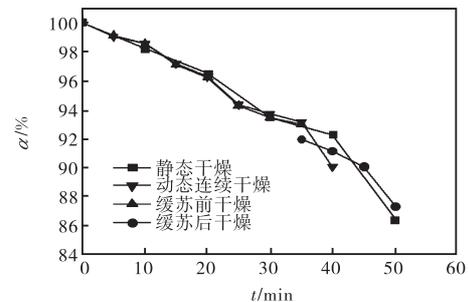


图5 不同干燥工艺的 β -胡萝卜素保留率

Fig. 5 Retention rate of β -carotene in different drying processes

4 结论

(1) 在振动流化床的动态干燥过程中, 由于物料始终处于流化状态, 物料悬浮于干燥介质中, 传热传质面积较大, 因而干燥速率较大, 动态干燥优于静态干燥.

(2) 对于胶体多孔介质, 缓苏过程中, 物料中的剩余水分重新分布, 消除了物料在干燥过程中的表面硬化, 降低了传质阻力, 可缩短干燥时间, 增加 β -胡萝卜素保留率. 故缓苏-间断干燥工艺适合于胶体多孔介质.

参考文献:

- [1] 范科飞, 王景阳, 廖传华. 含湿多孔介质的干燥特性[J]. 干燥技术与设备, 2006, 4(2): 77-80.
- [2] 颜秀花, 王正武, 王仲妮. β -胡萝卜素的应用及研究进展[J]. 食品与药品, 2007, 9(06A): 58-61.

- [3] Ramnathan S P. Simultaneous determination of vitamin A and β -carotene in dietary supplements by liquid chromatography [J]. *Journal of AOAC International*, 2002, 85(5): 1127–1135.
- [4] 赵丽娟. 生物物料的热力脱水和质量保护的研究[D]. 天津:天津轻工业学院, 1997.
- [5] 冉玉梅,冯作山,常雪花,等. 番茄脯微波真空干燥特性的研究[J]. *食品工业*, 2011(8): 68–70.
- [6] 关明,马小燕. 分光光度法测定 β -胡萝卜素胶囊中 β -胡萝卜素的含量[J]. *生命科学仪器*, 2007, 5(3): 42–43.
- [7] 赵忠林,王光亚,王竹,等. GB/T 5009.83—2003 食品中胡萝卜素的测定[S]. 北京:中国国家标准化管理委员会, 2003: 6–8.
- [8] 赵丽娟,李建国,潘永康,等. 南瓜片干燥过程中质量预估及保护的研究[J]. *天津科技大学学报*, 2004, 19(1): 20–24.
- [9] 靳福泉. 阿累尼乌斯方程探讨[J]. *大学化学*, 2007, 22(5): 45–47, 53.
- [10] 赵永彬. 胡萝卜渣的干燥方法及其类胡萝卜素提取工艺研究[D]. 咸阳:西北农林科技大学, 2005.
- [11] 潘永康,王喜忠,刘相东. 现代干燥技术[M]. 2版. 北京:化学工业出版社, 2007: 912–926.
- [12] 石文彪,王成学,杨艳玲. 羟丙基瓜尔胶的干燥研究[J]. *河北化工*, 2006, 29(2): 34–35, 38.

责任编辑:常涛

(上接第59页)

特性,并且可以较好地模拟高速冲击载荷下人体头颈部的运动学和动力学响应情况。

根据有限元分析的结果,在设计座椅、头枕和束缚系统时,应重点考虑冲击过程中人体容易受到伤害的部位,从而有效预防和减轻冲击对人体造成的伤害,实现对乘员的保护。

参考文献:

- [1] Mayer F, Bourdet N, Deck C, et al. Human neck finite element model development and validation against original experimental data[J]. *Stapp Car Crash Journal*, 2004, 48: 177–206.
- [2] Greaves C Y, Gadala M S, Oxland T R. A three-dimensional finite element model of the cervical spine with spinal cord: An investigation of three injury mechanisms[J]. *Annals of Biomedical Engineering*, 2008, 36(3): 396–405.
- [3] Toosizadeh N, Haghpanahi M. Generating a finite element model of the cervical spine: Estimating muscle forces and internal loads[J]. *Scientia Iranica*, 2011, 18(6): 1237–1245.
- [4] Zhang Q H, Teo E C, Ng H W. Development and validation of a C0-C7 FE complex for biomechanical study[J]. *Journal of Biomechanical Engineering*, 2005, 127(5): 729–735.
- [5] Raul J S, Deck C, Willinger R, et al. Finite-element models of the human head and their applications in forensic practice [J]. *International Journal Legal Medicine*, 2008, 122(5): 359–366.
- [6] Panzer M B, Fice J B, Cronin D S. Cervical spine response in frontal crash[J]. *Medical Engineering & Physics*, 2011, 33(9): 1147–1159.
- [7] Kumaresan S, Yoganandan N, Pintar F A. Finite element modeling approaches of human cervical spine facet joint capsule[J]. *Journal of Biomechanics*, 1998, 31(4): 371–376.
- [8] Perić D, Owen D R J. Computational model for 3D contact problems with friction based on the penalty method [J]. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 1992, 35(6): 1289–1309.
- [9] Ewing C, Thomas D, Lustick L, et al. The effect of duration, rate of onset and peak sled acceleration on the dynamic response of the human head and neck[C]// *Proceedings of the 20th Stapp Car Crash Conference*. Warrendale, Pa: SAE, 1976: 3–41.
- [10] Nachemson A L F, Morris J M. In vivo measurements of intradiscal pressure: Discometry, a method for the determination of pressure in the lower lumbar discs[J]. *The Journal of Bone & Joint Surgery*, 1964(46): 1077–1092.

责任编辑:常涛