不同干燥方式下海马干燥特性及其数学模型

吴靖娜[1,2]，陈晓婷[3]，潘南[3]，廖登远[3]，张锦花[1,2]，刘智禹[3]

（1.厦门市海洋药用天然产物资源重点实验室，厦门医学院，福建厦门 361023）（2.海洋生物医药资源福建省高校工程研究中心，厦门医学院，福建厦门 361023）（3.福建省水产研究所，福建厦门 361013）

摘要：采用热风干燥、真空干燥和冷风干燥对海马进行干燥，比较不同干燥工艺下海马的干燥特性、水分有效扩散系数以及活化能的区别，并建立海马的干燥动力学模型。获得了 50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃、90 ℃及 100 ℃条件下海马热风干燥特性曲线，50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃及 90 ℃条件下海马真空干燥特性曲线，20 ℃、30 ℃及 40 ℃条件下海马冷风干燥特性曲线。以 R^2、χ^2 和 *RMSE* 为评价指标，选用 13 种典型干燥模型对海马的干燥曲线进行拟合，结果表明 Page 模型和 Midilli 模型最适合描述海马热风干燥过程；Page 模型和 Weibull 模型可以准确描述海马真空干燥过程；Page 模型、Logarithmic 模型和 Weibull 模型可以很好的描述海马冷风干燥过程。海马热风干燥、真空干燥及冷风干燥的有效水分扩散系数 D_{eff} 分别在 1.1714×10^{-10} m^2/s~6.7873×10^{-10} m^2/s、4.9252×10^{-10} m^2/s~10.4920×10^{-10} m^2/s 和 2.3510×10^{-10} m^2/s~4.0174×10^{-10} m^2/s 区间内，活化能分别为 37.05 kJ/mol、18.75 kJ/mol 和 20.55 kJ/mol。

关键词：海马；干燥动力学；数学模型；水分有效扩散系数；活化能

文章篇号：1673-9078(2020)12-133-142 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.12.0583

The Drying Characteristic and Mathematical Modeling of Various Drying Method of Seahorse

WU Jing-na[1,2], CHEN Xiao-ting[3], PAN Nan[3], LIAO Deng-yuan[3], ZHANG Jin-hua[1,2], LIU Zhi-yu[3]

(1.Xiamen Key Laboratory of Marine Medicinal Natural Products Resources, Xiamen Medical College, Xiamen 361023, China)(2.Fujian Universities and Colleges Engineering Research Center of Marine Biopharmaceutical Resources, Xiamen Medical College, Xiamen 361023, China)(3.Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361013, China)

Abstract: Drying of seahorse by hot air, vacuum and cold air, the drying characteristic, effective diffusion coefficients, activation energy and mathematical modeling were investigated at various conditions. Kinetics of seahorse at 50 ℃, 60 ℃, 70 ℃, 80 ℃, 90 ℃ and 100℃ for hot air drying, 50 ℃, 60 ℃, 70 ℃, 80 ℃ and 90 ℃ for vacuum drying, and 20 ℃, 30 ℃ and 40 ℃ for cold air drying were obtained. With respect to R^2, χ^2 and *RMSE*, fitting of experimental data to 13 thin layer drying models resulted in Page and Midilli model were suitable model for hot air drying techniques, Page and Weibull model were suitable model for vacuum drying techniques, Page, Logarithmic and Weibull model were suitable model for cold air drying techniques. Effective diffusion coefficients *Deff* of hot air drying, vacuum drying and cold air drying varied between 1.1714×10^{-10} m^2/s~6.7873×10^{-10} m^2/s, 4.9252×10^{-10} m^2/s~10.4920×10^{-10} m^2/s and 2.3510×10^{-10} m^2/s~4.0174×10^{-10} m^2/s respectively. Activation energy values were 37.05 kJ/mol, 18.75 kJ/mol, and 20.55 kJ/mol respectively.

Key words: seahorse; drying kinetics; mathematical model; effective diffusion coefficients; activation energy

引文格式：

吴靖娜,陈晓婷,潘南,等.不同干燥方式下海马干燥特性及其数学模型[J].现代食品科技,2020,36(12):133-142

WU Jing-na, CHEN Xiao-ting, PAN Nan, et al. The drying characteristic and mathematical modeling of various drying method of seahorse [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(12): 133-142

收稿日期：2020-06-24

基金项目：福建省科技计划项目（2018R1003-10）；福建省教育厅中青年科技项目（JAT17071）

作者简介：吴靖娜（1984-），女，博士，讲师，研究方向：海洋生物资源的高值化利用与研究

通讯作者：刘智禹（1972-），男，博士，教授级高工，研究方向：海洋生物资源的高值化利用与研究

海马为我国名贵中药材，分布于东海和南海等地区，主产于福建、广东、台湾和海南，在我国多以干制品被消费。目前海马干燥仍以日晒风干为主，日晒风干主要依靠自然条件控制，温度难以控制，干燥效率较低，批次间产品品质不稳定，易受空气污染，产品质量参差不齐，受环境因素影响非常大，且干燥过程的各参数控制以经验为主，缺乏理论知识的指导。

热风干燥是以加热的空气作为干燥介质，对物料进行加热，被广泛地应用于水产品的干燥[1]。近年来，不断涌现出许多新型的干燥技术，如冷风干燥、真空干燥、真空冷冻干燥及微波干燥等，选择合适的干燥方法成为海马脱水加工的客观要求。由于物料品种多样，形状和特性各异，对干燥工艺的要求千差万别。目前，工业上对干燥过程大多数以经验为基础，不明确干燥过程中的传质、传热现象，而数学模型可通过建立干燥过程中各参数之间的定量关系和规律，从更高的层面揭示物料干燥过程随干燥参数变化的规律，使用数学模型来表达、描述、预测、分析和控制物料的干燥过程已成为干燥技术研究的重要内容。近年来，国内外对农产品干燥模型研究报道较多，理论模型 Lewis 函数，半理论模型 Page 函数、ModifiedPage 函数及 HendersonandPabis 函数等，经验模型 WangandSingh 函数、Weibull 函数及 Thompson 函数等被广泛地用于描述干燥过程[2]。

本研究采用热风干燥、真空干燥和冷风干燥对海马进行干燥，研究干燥温度对水分比和干燥速率的影响，比较不同干燥工艺对海马水分有效扩散系数和干燥活化能的影响。使用 13 种常见的干燥数学模型拟合海马干燥过程，并对各模型的拟合度进行评价，筛选出最适的模拟模型，为海马干燥加工方式的选择和应用提供技术支持和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试验材料

三斑海马（*Hippocampus trimaculatus* Leach），购于小蹬岛科技有限公司，体重 2.50~3.00 g，体长 9~10 cm。

1.1.2 主要仪器设备

BGZ-240电热鼓风干燥箱、BZF-50真空干燥箱，上海博迅实业有限公司医疗设备厂；HFD-2冷风干燥箱，杭州欧易电器有限公司；SCIENTZ-10N真空冷冻干燥机，宁波新芝生物科技股份有限公司；电子天平，赛多利斯科学仪器有限公司；游标卡尺，上海申量。

1.2 试验方法

热风干燥条件：风速为 1.5 m/s，干燥温度分别设定为 50±2 ℃、60±2 ℃、70±2 ℃、80±2 ℃、90±2 ℃、100±2 ℃；冷风干燥条件：风速为 1.5 m/s，湿度 60%，干燥温度分别设定为 20±2 ℃、30±2 ℃、40±2 ℃，；真空干燥条件：风速为 1.5 m/s，真空度为 0.1 kPa，干燥温度分别为 50±2 ℃、60±2 ℃、70±2 ℃、80±2 ℃、90±2 ℃。测定海马的初始质量，然后每隔 1 h 测定样品的质量，记录数据后迅速放回继续干燥，待最终产品达恒重，停止干燥，每组做 9 个平行。

1.3 测定指标及方法

①含水率测定

参照 GB5009.3-2016《食品安全国家标准食品中水分的测定》中 105 ℃恒温干燥法，经过反复恒重后，通过干燥前后的质量差来计算样品的含水率。

②干基含水率

干燥过程中干基含水率计算按公式（1）计算：

$$M_t = \frac{m_t - m_d}{m_d} \tag{1}$$

式中：M_t 为海马在 t 时刻的干基含水率，%；m_t 为 t 时刻的海马质量，g；m_d 为海马干燥至恒重的质量，g。

③水分比

水分比（Moistureratio，*MR*）用于表示一定干燥条件下物料未被干燥除去的水分，可用来表示物料干燥的速率。

干燥过程中 *MR* 计算按公式（2）计算：

$$MR = \frac{m_t - m_e}{m_o - m_e} \tag{2}$$

式中：*MR* 为水分比；M_t 为 t 时刻干基含水率，%，M_e 为干燥到平衡时干基含水率，%；M_o 为初始干基含水率，%。M_e 相比于 M_t 和 M_o 非常小，可近似为 0。因此公式（2）可简化为：

$$MR = \frac{M_t}{M_e} \tag{3}$$

④干燥速率

干燥过程中干燥速率（Dryingrate，*DR*）按公式（4）计算：

$$DR_t = \frac{M_t - M_i}{i - t} \tag{4}$$

式中：DR_t 为 t 时刻物料的干燥速率，%/h；M_t、M_i 分别为 t 和 i 时刻物料的干基含水率，%；i、t 为物料干燥时间，h。

⑤水分有效扩散系数

水分有效扩散系数（Effectivediffusivitycoefficient，*Deff*）是描述水分通过扩散迁移脱除的能力，可由第二菲克定律计算得到，其表达式如（5）所示：

$$MR = \frac{8}{\pi^2}\exp(-\frac{\pi^2 D_{eff}}{L^2}t) \tag{5}$$

对等式（5）两边取对数得到：

$$\ln MR = \ln(\frac{8}{\pi^2}) - \frac{\pi^2 D_{eff}}{L^2}t \tag{6}$$

式中：*MR* 为水分比；t 为干燥时间，h；L 为样品厚度，

m；D_{eff}为水分有效扩散系数，m^2/h；以 ln*MR* 为纵坐标，干燥时间 *t* 为横坐标做直线方程，将直线方程的斜率 *k* 代入公式（7）中可求出水分有效扩散系数。

$$D_{eff} = -\frac{L^2}{\pi^2}k \quad (7)$$

⑥干燥活化能

干燥活化能（Activation Energy，E_a）是评价干燥过程中海马脱除水分的能力，是从能耗方面来进行评价。海马水分有效扩散系数与干燥温度之间的关系可以用简化的阿仑尼乌斯 Arrhenius 方程来描述，其公式如下：

$$D_{eff} = D_o \exp\left[\frac{-E_a}{R \cdot T}\right] \quad (8)$$

式中：E_a是干燥活化能，kJ/mol；D_0是扩散常数，m^2/s；*R* 是理想气体常数，8.314J/(mol·K)；*T* 是海马的干燥热力学温度，K。

将（8）式两边取对数得到：

$$\ln D_{eff} = \ln D_o - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

将 lnD_{eff}与 1/T 作图进行线性拟合后，根据得到方程的斜率 E_a/R，计算出海马的干燥活化能。

⑦干燥动力学数学模型的选择与建立

干燥是一个复杂的过程，为了对海马干燥过程水分散失情况进行描述与预测，选择了表 1 中 13 种常用的干燥模型对海马干燥曲线进行拟合，并从中筛选出最合适的描述海马干燥的干燥动力学模型。

表 1 13 种干燥模型及其参数

Table 1 Thirteen drying models and their parameters

干燥模型	模型方程	模型参数
Lewis	$MR = \exp(-\mathrm{K}t)$	k
Page	$MR = \exp(-\mathrm{K}t^{\mathrm{n}})$	k;n
Modified Page	$MR = \exp(-\mathrm{K}t)^{\mathrm{n}}$	k,n
Henderson and Pabis	$MR = \mathrm{a}\exp(-\mathrm{K}t)$	a,k
Logari*t*hmic	$MR = \mathrm{a}\exp(-\mathrm{K}t) + \mathrm{c}$	a,k,c
Two-term	$MR = \mathrm{a}\exp(-\mathrm{K}_0 t) + \mathrm{b}\exp(-\mathrm{K}_1 t)$	a,k_0,b,k_1
Midilli	$MR = \mathrm{a}\exp(-\mathrm{K}t^{\mathrm{n}}) + \mathrm{b}t$	a,k,n,b
Wang and Singh	$MR = 1 + \mathrm{a}t + \mathrm{b}t^2$	a,b
Weibull	$MR = \exp(-(t/\alpha)^{\beta})$	α,β
Parabolic	$MR = \mathrm{a} + \mathrm{b}t + \mathrm{c}t^2$	a,b,c
Cubic	$MR = \mathrm{a} + \mathrm{b}t + \mathrm{c}t^2 + \mathrm{d}t^3$	a,b,c,d
Sigmoid	$MR = \mathrm{a} + \mathrm{b}/(1 + \mathrm{e}^{\mathrm{k}(t-\mathrm{c})})$	a,b,e,k,c
Thompson	$t = \mathrm{a}\ln(MR) + \mathrm{b}(\ln(MR)^2)$	a,b

利用决定系数（correlationcoefficient，R^2）、卡方检验值（reducedchi-square，χ^2）、均方根误差（rootmeansquareerror，*RMSE*）3 个评价参数来对干燥模型进行评价，其计算公式如（10）~（12）所示。其中，R^2是用来表示各变量之间的密切关系；χ^2是统计样本的实际观测值与预测推测值之间的偏离程度，反映数据间的实际差异；*RMSE* 是实际观测值与预测推断值偏差的平方和观测次数 N 比值的平方根，反映一个数据集的离散程度；R^2越大，χ^2和 *RMSE* 越小，说明模型拟合效果越好。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(MR_{pre,i} - MR_{\exp,i})^2}{\sum_{i=1}^{N}(MR_{\exp,i} - MR_{pre,mean})^2} \quad (10)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(MR_{pre,i} - MR_{\exp,i})^2}{N}} \quad (11)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(MR_{\exp,i} - MR_{pre,i})^2}{N - z} \quad (12)$$

式中：$MR_{exp,i}$是任意干燥时间 *i* 时刻的实测水分比；$MR_{pre,i}$是任意干燥时间 *i* 时刻的预测的水分比；*N* 为实验数据点的组数；*z* 为模型方程中常数的个数。

1.4 数据处理与分析

采用 Origin 8.5 对试验数据进行线性/非线性回归拟合，并分析其拟合度。

2 结果与分析

2.1 海马热风干燥动力学分析

由图 1a 干燥水分比与干燥时间的变化曲线可知，随着干燥时间的延长，海马水分比呈现指数下降的趋

势，前期水分比降低较快，后期水分比的下降逐渐趋于平缓，该结果与多数物料的干燥特性相似[3]；热风干燥以热空气为干燥介质，对流循环的方式与物料进行湿热交换，温度越高，水分脱除速率越快，海马干燥所需的时间越短，干燥温度为 50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃、90 ℃和 100 ℃时，海马达到干燥终点所需的时间分别为 29 h、24 h、23 h、18 h、13 h 和 10 h，这与前人[4]的研究结果相似，这是因为温度越高，物料和干燥介质之间的温度差和湿度差越大，水分子动能越大，传热和传质速率加快[5]。

由图 1b 干燥速率与干燥时间的变化曲线可知，干燥温度越高，海马的干燥速率越快；干燥初期，海马的干燥速率由 0 瞬间增加到最大值，这是由于在干燥初期，海马含水率高且含有较多的非结合水，与周围环境形成较大的湿度差，内部水分向表面转移能力强，所以干燥速率较高；随后干燥速率呈现下降趋势，未经历明显恒速阶段，而是直接进入降速过程，这可能是由于干燥初期取样间隔时间过大，热风干燥初期表面水分蒸发过快，海马表面的收缩和硬化增大了水分扩散的阻力，使得后期的水分迁移主要受内部水分扩散控制，水分更难蒸发干燥速率明显减慢[6]，这与鲅鱼[7]、鲍鱼[8]和牡蛎[9]热风干燥过程的变化规律相似。

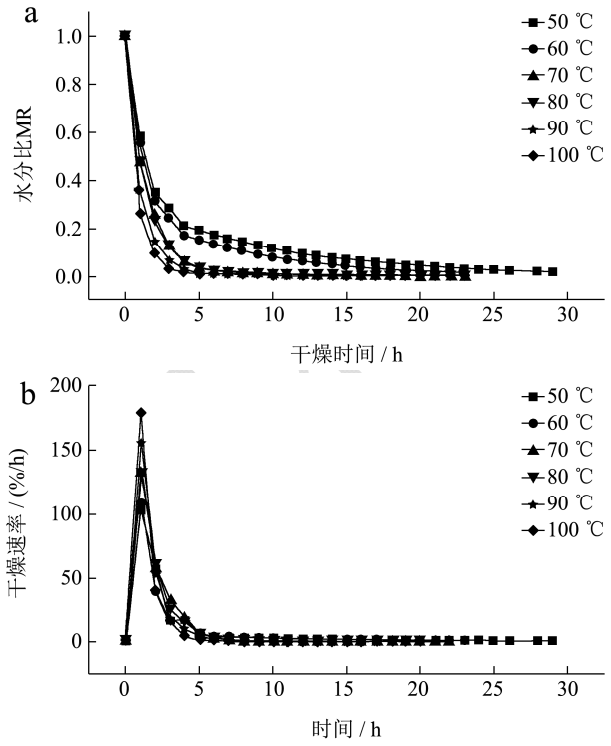


图 1 不同热风干燥温度下海马的干燥特性和干燥速率曲线

Fig.1 Drying characteristic and drying rate of sea horseat different hotair temperature

注：a.干燥水分比与干燥时间的变化曲线；b.干燥速率与干燥时间的变化曲线。图 2、3 同。

2.2 海马真空干燥动力学分析

真空干燥是一种将物料置于负压条件下，并适当通过加热达到负压状态下的沸点或者通过降温使得物料凝固后通过溶点来干燥物料的干燥方式。不同干燥温度下海马真空干燥水分比与干燥时间曲线如图 2a 所示，当时间相同时，干燥温度越高，其水分比越低；干燥温度为 50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃和 90 ℃时，海马真空干燥结束所消耗的时间分别为 15 h、13 h、10 h、9 h 和 8 h，由结果发现在同个温度条件下，与热风干燥相比干燥时间明显缩短，这与真空干燥具有低温、低氧和干燥速率快的特性相符。由图 2b 可知，不同干燥温度条件下，海马均在 1 h 达到最大干燥速率，但其值有显著差异，分别为 59.43%/h、69.94%/h、76.90%/h、91.57%/h 和 133.11%/h；海马真空干燥均无明显的恒速干燥阶段，从升速阶段直接进入降速阶段，与花椒[10]、油菜籽[11]等物料的真空干燥过程相似。

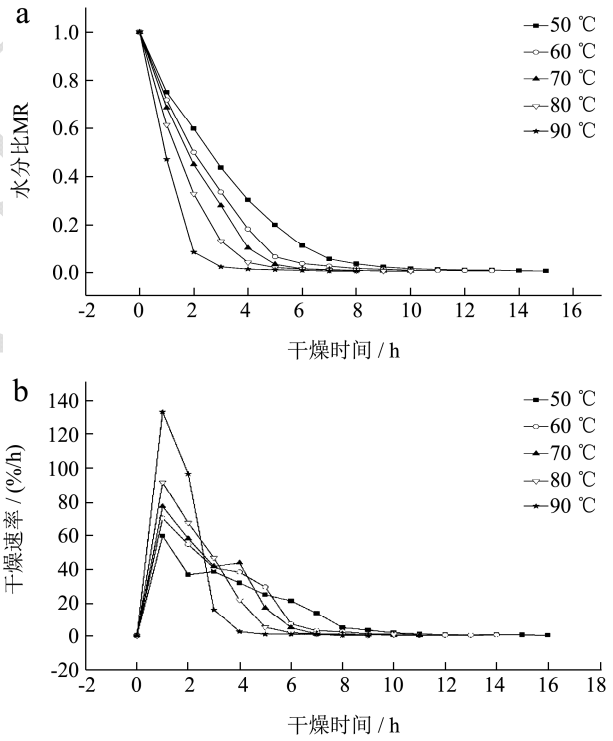


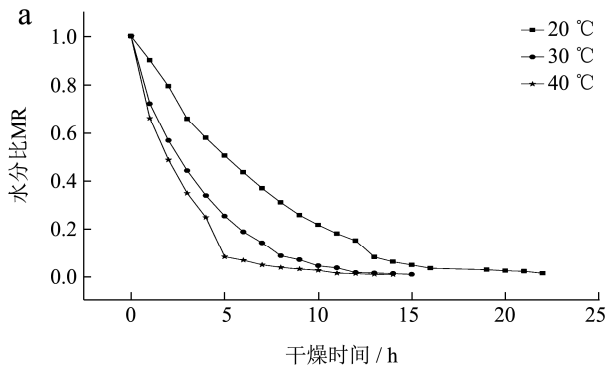
图 2 不同真空干燥温度下海马的干燥特性和干燥速率曲线

Fig.2 Drying characteristic and drying rate of sea horseat different vacuum drying temperature

2.3 海马冷风干燥动力学分析

冷风干燥是利用低温低湿的空气强制循环于物料间，使物料的水分含量逐渐减少而达到干燥的目的。由图 3a 干燥水分比与干燥时间的变化曲线可知，海马冷风干燥水分比随时间变化曲线呈现先快速下降后缓慢下降的趋势，这与黄秋葵[12]冷风干燥的干燥曲线相

似；改变干燥温度为 20 ℃、30 ℃和 40 ℃时，海马冷风干燥结束所消耗的时间分别为 22 h、15 h 和 14 h，干燥耗时最小值比最大值降低了 36%，说明增加干燥温度能提高海马冷风干燥速率，降低其干燥耗时，任广跃[13]和王宏辉[12]在进行香椿芽和黄秋葵冷风干燥时也得到同样的结果，这是因为增加干燥温度强化了海马冷风干燥过程中热传递行为从而加快干燥速率。由图 3b 干燥速率与干燥时间的变化曲线可知，干燥速率随着干燥的进行而逐渐减缓，这与图 3a 的变化趋势相一致；冷风干燥温度越高，其干燥速率越大；海马冷风干燥过程主要为降速干燥阶段，与上述热风干燥的结果相似，与夏屿[14]在进行大曲冷风干燥过程中得到的结果相似。



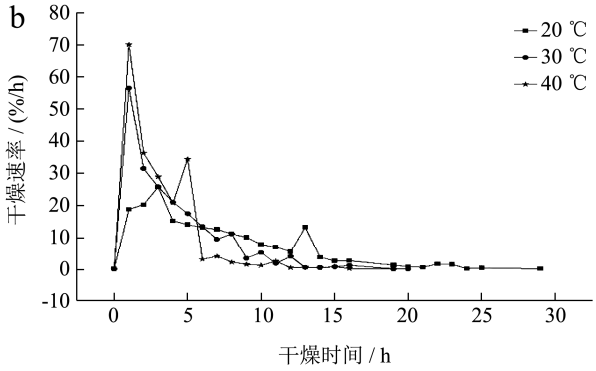


图 3 不同冷风干燥温度下海马的干燥特性和干燥速率曲线

Fig.3 Drying characteristic and drying rate of sea horseat different cold air temperature

2.4 海马不同干燥方式干燥模型的研究

为了更好地了解在不同干燥方式下海马的脱水规律，选用 13 种常见的干燥模型（见表 1），利用 Origin 数据处理软件对水分比和干燥时间的干燥曲线进行非线性回归分析。采用决定系数 R^2、卡方检验值 χ^2 和均方根误差 *RMSE* 作为判别模型的拟合相关性程度的基本参数，R^2 越接近 1，χ^2 和 *RMSE* 越小，则干燥曲线拟合相关性越好，不同干燥方式的具体拟合结果分别见表 2、表 3 和表 4。

表 2 海马热风干燥数学模型拟合结果

Table 2 Statistical analyses results of selected drying models in hot air drying

模型	温度	模型参数	R^2	χ^2	*RMSE*
Lewis	50 ℃	k=0.3732	0.8969	4.2700×10^{-3}	2.2191×10^{-2}
	60 ℃	k=0.4582	0.9426	2.7500×10^{-3}	1.2915×10^{-2}
	70 ℃	k=0.6933	0.9988	5.7321×10^{-5}	2.6900×10^{-4}
	80 ℃	k=0.7218	0.9989	6.1844×10^{-5}	2.5500×10^{-4}
	90 ℃	k=0.9828	0.9992	5.8927×10^{-5}	2.0500×10^{-4}
	100 ℃	k=1.2824	0.9989	1.0132×10^{-4}	3.0500×10^{-4}
Page	50 ℃	k=0.6678,n=0.5266	0.9916	3.4882×10^{-4}	1.7193×10^{-3}
	60 ℃	k=0.7037,n=0.5759	0.9921	3.7628×10^{-4}	1.6901×10^{-3}
	70 ℃	k=0.7296,n=0.9212	0.9994	3.0762×10^{-5}	1.3530×10^{-4}
	80 ℃	k=0.7572,n=0.9207	0.9995	3.0933×10^{-5}	1.2066×10^{-4}
	90 ℃	k=1.0262,n=0.8858	0.9999	6.2329×10^{-6}	2.0000×10^{-5}
	100 ℃	k=1.3374,n=0.8142	0.9999	9.8649×10^{-6}	2.6800×10^{-5}
Logarithmic	50 ℃	a=0.8932,k=0.4638,c=0.0633	0.9635	1.5100×10^{-3}	7.3053×10^{-3}
	60 ℃	a=0.9234,k=0.5469,c=0.0523	0.9808	9.1890×10^{-4}	3.9396×10^{-3}
	70 ℃	a=0.9903,k=0.7026,c=0.0055	0.9993	3.5246×10^{-5}	1.5100×10^{-4}
	80 ℃	a=0.9901,k=0.7364,c=0.0071	0.9996	2.6410×10^{-5}	9.6900×10^{-5}
	90 ℃	a=0.9921,k=0.9981,c=0.0054	0.9994	4.3394×10^{-5}	1.2800×10^{-4}
	100 ℃	a=0.9910,k=1.3143,c=0.0074	0.9992	7.4441×10^{-5}	1.8000×10^{-4}

转下页

接上页

Midilli	50 ℃	a=1.0059,k=0.6614,n=0.5445,b=3.7829×10^{-4}	0.9913	3.6103×10^{-4}	1.6768×10^{-3}
	60 ℃	a=1.0051,k=0.6850,n=0.6244,b=9.0541×10^{-4}	0.9929	3.4091×10^{-4}	1.3921×10^{-3}
	70 ℃	a=0.9999,k=0.7284,n=0.9272,b=1.8717×10^{-4}	0.9995	2.6584×10^{-5}	1.0900×10^{-4}
	80 ℃	a=1.0006,k=0.7557,n=0.9310,b=3.2157×10^{-4}	0.9996	2.1637×10^{-5}	7.4500×10^{-5}
	90 ℃	a=1.0001,k=1.0258,n=0.8911,b=1.7475×10^{-4}	0.9999	5.2425×10^{-6}	1.4500×10^{-5}
	100 ℃	a=1.0000,k=1.3369,n=0.8245,b=2.8245×10^{-4}	0.9999	9.0057×10^{-6}	1.9000×10^{-5}
Parabolic	50 ℃	a=0.5707,b=-0.0581,c=0.0014	0.7074	1.2110×10^{-2}	5.8483×10^{-2}
	60 ℃	a=0.6057,b=-0.0801,c=0.5377	0.7163	1.3590×10^{-2}	5.8237×10^{-2}
	70 ℃	a=0.5377,b=-0.0837,c=0.0028	0.6164	1.9000×10^{-2}	8.1460×10^{-2}
	80 ℃	a=0.6137,b=-0.1191,c=0.0051	0.6858	1.8900×10^{-2}	6.9378×10^{-2}
	90 ℃	a=0.6597,b=-0.1777,c=0.0105	0.6909	2.2890×10^{-2}	6.7304×10^{-2}
	100 ℃	a=0.6996,b=-0.2438,c=0.0186	0.6844	2.8150×10^{-2}	6.7909×10^{-2}

表 3 海马真空干燥数学模型拟合结果

Table 3 Statistical analyses results of selected drying models in vacuum drying

模型	温度	模型参数	R^2	χ^2	*RMSE*
Lewis	50℃	k=0.3190	0.9876	1.2200×10^{-3}	4.5630×10^{-3}
	60℃	k=0.4088	0.9865	1.3700×10^{-3}	4.7626×10^{-3}
	70℃	k=0.4679	0.9835	1.9100×10^{-3}	5.7500×10^{-3}
	80℃	k=0.6033	0.9904	1.0400×10^{-3}	3.1330×10^{-3}
	90℃	k=0.9437	0.9862	1.6400×10^{-3}	4.3600×10^{-3}
Page	50℃	k=0.2275,n=1.2442	0.9965	3.4759×10^{-4}	1.2180×10^{-3}
	60℃	k=0.2934,n=1.2934	0.9968	3.2125×10^{-4}	1.0316×10^{-3}
	70℃	k=0.3374,n=1.3251	0.9957	4.9961×10^{-4}	1.3570×10^{-3}
	80℃	k=0.4763,n=1.3182	0.9992	8.6525×10^{-5}	2.3500×10^{-4}
	90℃	k=0.7627,n=1.7060	0.9997	3.4620×10^{-5}	8.0800×10^{-5}
Henderson Pabis	50℃	a=1.0367,k=0.3292	0.9882	1.1600×10^{-3}	4.0750×10^{-3}
	60℃	a=1.0380,k=0.4219	0.9869	1.3300×10^{-3}	4.2650×10^{-3}
	70℃	a=1.0361,k=0.4818	0.9833	1.9400×10^{-3}	5.2704×10^{-3}
	80℃	a=1.0257,k=0.6157	0.9901	1.0700×10^{-3}	2.9070×10^{-3}
	90℃	a=1.0160,k=0.9540	0.9845	1.8300×10^{-3}	4.2700×10^{-3}
Logarithmic	50℃	a=1.0609,k=0.2961,c=-0.0374	0.9920	7.8684×10^{-4}	2.5575×10^{-3}
	60℃	a=1.0586,k=0.3885,c=-0.0293	0.9894	1.0800×10^{-3}	3.1780×10^{-3}
	70℃	a=1.0711,k=0.4256,c=-0.0463	0.9879	1.4000×10^{-3}	3.3679×10^{-3}
	80℃	a=1.0425,k=0.5801,c=-0.0212	0.9912	9.5258×10^{-4}	2.2980×10^{-3}
	90℃	a=1.0294,k=0.9164,c=-0.0147	0.9833	1.9700×10^{-3}	3.9370×10^{-3}
Wangand Singh	50℃	a=-0.1967,b=0.0091	0.9682	3.1300×10^{-3}	1.0960×10^{-2}
	60℃	a=-0.2376,b=0.0130	0.9469	5.4000×10^{-3}	1.7302×10^{-2}
	70℃	a=-0.2913,b=0.0199	0.9761	2.7700×10^{-3}	7.5197×10^{-3}
	80℃	a=-0.3205,b=0.0233	0.9125	9.4700×10^{-3}	2.5707×10^{-2}
	90℃	a=-0.4229,b=0.0394	0.8324	1.9830×10^{-2}	4.6273×10^{-2}
Weibull	50℃	α=3.2872,β=1.2450	0.9965	3.4758×10^{-4}	1.2175×10^{-3}
	60℃	α=2.5807,β=1.2941	0.9968	3.2124×10^{-4}	1.0290×10^{-3}
	70℃	α=2.2703,β=1.3256	0.9957	4.9961×10^{-4}	1.3568×10^{-3}

转下页

接上页

	80℃	α=1.7553,β=1.3184	0.9992	8.6524×10^{-5}	2.3500×10^{-4}
	90℃	α=1.1721,β=1.7060	0.9997	3.4620×10^{-5}	8.0800×10^{-5}
Parabolic	50℃	a=0.9222,b=-0.1766,c=0.0080	0.9764	2.3200×10^{-3}	7.5400×10^{-3}
	60℃	a=0.9080,b=-0.2104,c=0.0114	0.9575	4.3100×10^{-3}	1.2679×10^{-2}
	70℃	a=0.9470,b=-0.2712,c=0.0183	0.9783	2.5100×10^{-3}	6.0633×10^{-3}
	80℃	a=0.8849,b=-0.2769,c=0.0198	0.9279	7.8100×10^{-3}	1.8826×10^{-2}
	90℃	a=0.8503,b=-0.3528,c=0.0325	0.8522	1.7480×10^{-2}	3.4967×10^{-2}

表 4 海马冷风干燥数学模型拟合结果

Table 4 Statistical analyses results of selected drying models in cold air drying

模型	温度	模型参数	R^2	χ^2	*RMSE*
Lewis	20℃	k=0.1532	0.9865	1.3300×10^{-3}	5.7960×10^{-3}
	30℃	k=0.2874	0.9976	2.0919×10^{-4}	7.8500×10^{-4}
	40℃	k=0.3915	0.9928	6.4547×10^{-4}	2.3340×10^{-3}
Page	20℃	k=0.0982,n=1.2178	0.9968	3.1011×10^{-4}	1.2850×10^{-3}
	30℃	k=0.2817,n=1.0132	0.9975	2.1987×10^{-4}	7.7000×10^{-4}
	40℃	k=0.3617,n=1.0656	0.9930	6.2486×10^{-4}	2.0970×10^{-3}
Hendersonand Pabis	20℃	a=1.0558,k=0.1615	0.9894	1.0400×10^{-3}	4.3100×10^{-3}
	30℃	a=0.9943,k=0.2858	0.9975	2.2069×10^{-4}	7.7300×10^{-4}
	40℃	a=1.0044,k=0.3927	0.9922	6.9311×10^{-4}	2.3260×10^{-3}
Logarithmic	20℃	a=1.1036,k=0.1352,c=-0.0724	0.9952	4.6939×10^{-4}	1.8440×10^{-3}
	30℃	a=1.0060,k=0.2681,c=-0.0205	0.9985	1.3484×10^{-4}	4.3800×10^{-4}
	40℃	a=1.0107,k=0.3806,c=-0.0099	0.9921	7.0888×10^{-4}	2.1970×10^{-3}
Wangand Singh	20℃	a=-0.1099,b=0.0030	0.9960	3.9325×10^{-4}	1.6300×10^{-3}
	30℃	a=-0.1833,b=0.0082	0.9568	3.8200×10^{-3}	1.3378×10^{-2}
	40℃	a=-0.2199,b=0.0113	0.9121	7.8500×10^{-3}	2.6336×10^{-2}
Weibull	20℃	α=6.7233,β=1.2187	0.9969	3.1009×10^{-4}	1.2850×10^{-3}
	30℃	α=3.4912,β=1.0134	0.9975	2.1987×10^{-4}	7.7000×10^{-4}
	40℃	α=2.5970,β=1.0660	0.9930	6.2486×10^{-4}	2.0970×10^{-3}
Parabolic	20℃	a=0.9793,b=-0.1062,c=0.0029	0.9965	3.4373×10^{-4}	1.3510×10^{-3}
	30℃	a=0.8929,b=-0.1557,c=0.0067	0.9760	2.1200×10^{-3}	6.8980×10^{-3}
	40℃	a=0.8630,b=-0.1822,c=0.0091	0.9425	5.1300×10^{-3}	1.5908×10^{-2}

由表 2 可知，几种模型中 Page 和 Midilli 的 R^2 最高，均在 0.99 以上，其 χ^2 分别在 9.8649×10^{-6}~3.4882×10^{-4} 和 9.0057×10^{-6}~3.6103×10^{-4} 范围内变化，*RMSE* 分别在 2.6800×10^{-5}~1.7193×10^{-3} 和 1.9000×10^{-5}~1.6768×10^{-3} 范围内变化，2 个模型的拟合精度明显高于其他模型，说明能够采用 Page 模型和 Midilli 模型来描述海马热风干燥过程中物料水分比的变化情况。

由表 3 可知，几种模型中 Page 和 Weibull 的 R^2 最高，均在 0.99 以上，其 χ^2 分别在 3.4620×10^{-5}~4.9961×10^{-4} 和 8.6524×10^{-5}~4.9961×10^{-4} 范围内变化，*RMSE* 分别在 8.0800×10^{-5}~1.3570×10^{-3} 和 8.0800×10^{-5}~1.3568×10^{-3} 范围内变化，2 个模型的拟合精度明显高于其他模型，说明能够采用 Page 和 Weibull 模型来描述海马真空干燥过程中物料水分比的变化情况。

由表 4 可知，几种模型中 Page、Logarithmic 和 Weibull 的 R^2 最高，均在 0.99 以上，其 χ^2 分别在 2.1987×10^{-4}~6.2486×10^{-4}、1.3484×10^{-4}~7.0888×10^{-4} 和 2.1987×10^{-4}~6.2486×10^{-4} 范围内变化，*RMSE* 分别在 7.7000×10^{-4}~1.2850×10^{-3}、4.3800×10^{-4}~1.8440×10^{-3} 和 7.7000×10^{-4}~1.2850×10^{-3} 范围内变化，3 个模型的拟合精度明显高于其他模型，说明能够采用 Page、Logarithmic 和 Weibull 模型来描述海马冷风干燥过程中物料水分比的变化情况。

干燥模型一般分为理论模型、半理论模型、半经验模型和经验[2]。本研究所适用的 Page 模型、Midilli 模型和 Logarithmic 模型均属于半经验模型，其中 Page

模型是基于牛顿冷却定律建立的描述水分子运动的模型，由 Lewis 模型修订得到的，式中 k 和 n 为与干燥介质有关的经验常数，该模型被广泛用于描述香蕉、柑橘、鲅鱼、苦瓜和南瓜等产品干燥过程中的脱水规律[2,15]；Midilli 和 Logarithmic 模型是基于 Fick 第二定律建立的描述水分子运动的模型，都是由 HendersonandPabis 模型修订得到的，Midilli 函数中 a 和 b 为模型常数，k 为干燥速率常数，该模型被广泛用于描述苹果、山楂等果蔬干燥过程中的脱水规律[2,15,16]；而 Logarithmic 模型是在 HendersonandPabis 模型上增加了一个经验项 c，该模型被广泛用于描述苹果、罗勒叶、甜菜根、杏子和南瓜等果蔬干燥动力学[2,17]；而 Weibull 函数属于经验模型，是基于试验数据建立起来的，其将模型参数与干燥工艺、物料特性结合起来，该模型被广泛用于描述芒果[18]、芦荟[19]、马铃薯[20]和葡萄[21]等果蔬干燥动力学。其中尺度参数 α 表征物料去除 63%的水分所需时间（以 h 表示），由表 3 可知，真空干燥温度从 50 ℃升高到 90 ℃，尺度参数 α 由 3.28h 降低到 1.17 h，由表 4 可知，冷风干燥温度从 20 ℃升高到 40 ℃，尺度参数 α 由 6.72 h 降低到 2.60 h，由此可知尺度参数 α 与干燥温度和干燥方式有关，同一干燥方式下尺度参数 α 随着温度的升高而减少；而形状参数 β 与物料的干燥速率和自身特性有关，形状参数 β 在 0.30~1.00 之间时，表明物料在干燥过程中主要为降速干燥，形状参数 β 大于 1 时，物料在干燥前期出现干燥速率先升高而后下降的趋势，由表 2 和表 3 可知，真空干燥的形状参数 β 值在 1.24~1.71 之间，冷风干燥的形状参数 β 值在 1.07~1.22 之间，说明不管是冷风干燥还是真空热风干燥，海马在干燥前期均有一升高阶段，这与干燥速率的分析结果一致。

2.5 水分有效扩散系数的分析

干燥过程是一个动量、质量和能量传递的过程。当低温物料从干燥介质中吸收热量后，热量从颗粒外部传向内部；另一方面，颗粒的水分则从内部向外边传递。达到临界含湿量后，干燥过程结束，颗粒内部热量以热传导的形式传递，水分则通过扩散传递[22]。为了简化计算结果，液态扩散理论用在食品物料干燥过程，过程中不考虑扩散的推动力，将所有动力的影响计入扩散系数中，采用有效水分扩散系数 D_{eff} 来表征干燥过程中水分迁移的平均速度[22]。将不同干燥方式下海马的 lnMR 与干燥时间 t 进行线性拟合。

不同干燥温度下海马 lnMR 与 t 的线性拟合决定系数 R^2 在 0.9521~0.9704 之间，表现出较好的拟合。通过公式（7）计算出有效水分扩散系数 D_{eff}，结果见表 5，海马热风干燥的有效水分扩散系数 D_{eff} 均在 1.1714×10^{-10} m^2/s~6.7873×10^{-10} m^2/s 之间，海马真空干燥的有效水分扩散系数 D_{eff} 均在 4.9252×10^{-10} m^2/s~10.4920×10^{-10} m^2/s 之间，海马冷风干燥的有效水分扩散系数 D_{eff} 均在 2.3510×10^{-10} m^2/s~4.0174×10^{-10} m^2/s 之间，符合食品物料干燥有效水分扩散系数 D_{eff} 10^{-10} m^2/s~10^{-8} m^2/s 数量级范围[23]；同时可发现温度越高，D_{eff} 越大，经皮尔逊相关性分析，温度与 D_{eff} 极显著相关（p<0.01），这与鲅鱼[7]、马铃薯[20]及大曲[14]等的研究结果一致。

表 5 不同热风干燥条件下的水分有效扩散系数

Table 5 Moisture effective diffusion coefficients under different drying conditions

干燥方式	干燥条件	线性拟合方程	R^2	D_{eff}/(10^{-10}·m^2·s)
热风干燥	50 ℃	lnMR=-0.1155t-0.8576	0.9537	1.1714
	60 ℃	lnMR=-0.1479t-0.8855	0.9584	1.5000
	70 ℃	lnMR=-0.3091t-1.1400	0.9570	3.1350
	80 ℃	lnMR=-0.3478t-1.0072	0.9521	3.5275
	90 ℃	lnMR=-0.5650t-0.7975	0.9704	5.7305
	100 ℃	lnMR=-0.6692t-0.8285	0.9642	6.7873
真空干燥	50 ℃	lnMR=-0.4856t+0.9262	0.9882	4.9252
	60 ℃	lnMR=-0.5489t+0.7118	0.9872	5.5672
	70 ℃	lnMR=-0.8381t+1.4816	0.9834	8.5003
	80 ℃	lnMR=-0.8234t+1.0743	0.9871	8.3513
	90 ℃	lnMR=-1.0345t+0.8318	0.9774	10.492
冷风干燥	20 ℃	lnMR=-0.2318t+0.6494	0.9697	2.3510
	30 ℃	lnMR=-0.3529t+0.5897	0.9879	3.5792
	40 ℃	lnMR=-0.3961t+0.3175	0.9855	4.0174

2.6 干燥活化能的分析

干燥活化能*Ea*表示物料在蒸发1 mol水时需要的启动能量，其值越大表示其越难干燥，并且能通过干燥活化能估算出干燥能耗。将公式（8）两端取对数，利用Origin对lnD_{eff}与1/T进行线性回归分析（图7），计算出海马热风、真空干燥和冷风工艺的活化能分别为37.05 kJ/mol（R^2=0.9651）、18.75 kJ/mol（R^2=0.9225）和20.55 kJ/mol（R^2=0.9136），均在大多数食品物料*Ea* 12 kJ/mol~110 kJ/mol范围内[24]，结果显示同一物料，不同干燥方式下*Ea*不同，有研究表明*Ea*主要与物料的品种、内部成分和组织状态等有关[25]，亦有研究发现干燥方法对于*Ea*也有一定的影响，例如Togrul干燥黑葡萄时，当风速从0.50 m/s提高到1.75 m/s时，*Ea*从51.65 kJ/mol降低到33.72 kJ/mol[26]；而气体射流冲击气和真空脉动干燥葡萄的*Ea*分别为72.87 kJ/mol和61.43 kJ/mol[25]，这可能是因为不同的干燥方法和工艺对于海马的组织状态、结构等有不同的影响，从而间接影响到*Ea*的大小。

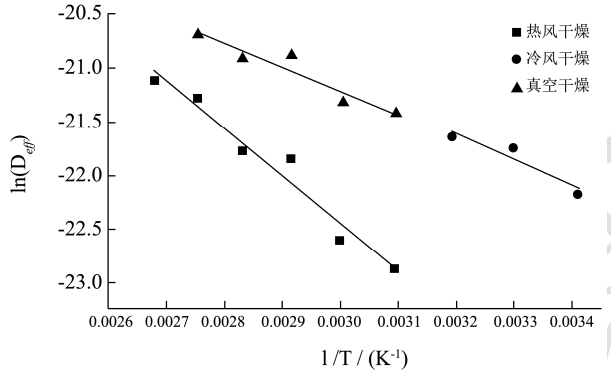


图4 有效扩散系数与温度之间的关系

Fig.4 The relationship of between effective diffusion coefficient and temperature

3 结论

本研究采用热风干燥、真空干燥及冷风干燥对海马进行干燥，探讨了不同干燥温度条件下，海马的干燥特性及干燥动力学的变化情况，得到结论如下：

3.1 海马热风干燥、真空干燥及冷风干燥工艺的干燥特性和干燥速率曲线表明，不同干燥方式下，海马的整个干燥过程均以降速干燥过程为主，随着干燥时间的延长，海马水分比呈现指数下降的趋势；干燥温度越高，干燥时间越短；干燥前期，海马的干燥速率由0瞬间增加到最大值，之后随着干燥的进行而逐渐减缓，当干燥时间相同时，温度越高，干燥速率越大。

3.2 使用13种常用的薄层干燥数学模型对不同干燥工艺的干燥曲线进行拟合，Page模型和Midilli模型可以很好的描述海马热风干燥过程；Page模型和Weibull模型可以很好的描述海马真空干燥过程；Page模型、Logarithmic模型和Weibull模型可以准确描述海马冷风干燥过程。

3.3 不同干燥方式下海马的有效水分扩散系数D_{eff}在1.1714×10^{-10} m^2/s~10.4920×10^{-10} m^2/s之间，温度越高，D_{eff}越大，温度对D_{eff}的影响极显著。根据Arrhenius公式计算出海马热风、真空干燥和冷风工艺的活化能分别为37.05 kJ/mol、18.75 kJ/mol和20.55 kJ/mol，干燥方式对*Ea*影响显著。

参考文献

[1] Wang Y, Zhang M, Mujumdar A S. Trends in processing technologies for dried aquatic products [J]. Drying Technology, 2011, 29(4): 382-394

[2] Onwude DI, Hashim N, Janius RB, et al. Modeling the thin-layer drying of fruits and vegetables: a review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2016, 15(3): 599-618

[3] 弋晓康.红枣热风干燥特性及品质试验研究[D].吉林:吉林大学,2015
YI Xiao-kang. Drying characteristics and quality of red Jujube with hot air [D]. Jilin: Jilin University, 2015

[4] Süfer O, Sezer S, Demir HG. Thin layer mathematical modeling of convective, vacuum and microwave drying of intact and brined onion slices [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017,41: e13239

[5] 杨玲,陈建,杨屹立,等.甘蓝型油菜籽热风干燥特性及其数学模型[J].现代食品科技,2014,30(8):30-35
YANG Ling, CHEN Jian, YANG Yi-li, et al. Characteristics and mathematical models for hot-air-dried Rapeseed (*Brassica napus*) [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(8): 30-35

[6] 关志强,王秀芝,李敏,等.荔枝果肉热风干燥薄层模型[J].农业机械学报,2012,2:151-158
GUAN Zhi-qiang, WANG Xiu-zhi, LI Min, et al. Mathematical modeling of hot air drying of thin layer litchi flesh [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 2: 151-158

[7] 吴佰林,薛勇,王玉,等.鲅鱼热风干燥动力学及品质变化研究[J].食品科技,2018,43(10):174-179
WU Bai-lin, XUE Yong, WANG Yu, et al. Study on the kinetics and quality changes of hot air drying of *Scomberomorus niphonius* [J]. Food Science and Technology, 2018, 43(10): 174-179

[8] 贾敏,丛海花,薛长湖,等.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
JIA Min, CONG Hai-hua, XUE Chang-hu, et al. Drying kinetics and mathematical modeling of abalone during the hot-air drying process [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(3): 72-76

[9] 孟维博.近江牡蛎干燥技术工艺优化及其品质特性研究[D].南宁:广西大学,2015
MENG Wei-bo. Research on the technology optimization of drying and quality characteristics of *Crassostrea rivularis* [D]. Nanning: Guangxi University, 2015

[10] 黎斌,彭桂兰,罗传伟,等.基于 Weibull 分布函数的花椒真空干燥动力学特性[J].食品与发酵工业,2017,11:62-68
LI Bin, PENG Gui-lan, LUO Chuan-wei, et al. Vacuum drying kinetics characteristics of Chinese prickly ash based on Weibull distribution [J]. Food and Fermentation Industries, 2017,11: 62-68

[11] 孟国栋,彭桂兰,罗传伟,等.花椒真空干燥特性分析及动力学模型研究[J].食品与发酵工业,2018,44 (4):94-101
MENG Guo-dong, PENG Gui-lan, LUO Chuan-wei, et al. Vacuum drying characteristics and kinetics modeling study of *Zanthoxylum bungeanum* [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44 (4): 94-101

[12] 王宏慧,张明玉,周婧琦.黄秋葵冷风干燥动力学及品质数学模型研究[J].食品研究与开发,2018,39(16):19-25
WANG Hong-hui, ZHANG Ming-yu, ZHOU Jing-qi. Drying kinetic characteristic and quality mathematical models of cold-air drying okras [J]. Food Research and Development, 2018, 39 (16): 19-25

[13] 任广跃,刘军雷,刘文超,等.香椿芽热泵式冷风干燥模型及干燥品质[J].食品科学,2016,37(23):13-19
REN Guang-yue, LIU Jun-lei, LIU Wen-chao, et al. Drying modelling and quality of *Toona sinensis* subjected to heat pump cold air drying [J]. Food Science, 2016, 37(23): 13-19

[14] 夏玮,罗惠波,周平,等.大曲的热风干燥特性及其动力学模型[J].现代食品科技,2018,34 (4):206-214
XIA Yu, LUO Hui-bo, ZHOU Ping, et al. Study on hot-air drying characteristics and dynamic model of Daqu [J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34 (4): 206-214

[15] Zarein M, Samadi S H, Ghobadian B. Kinetic drying and mathematical modeling of apple slices on dehydration process [J]. Food Processing & Technology, 2013, 4(7): 247

[16] Darci S, Sen S. Experimental investigation of convective drying kinetics of kiwi under different conditions [J]. Heat and Mass Transfer, 2015, 51(8): 1167-1176

[17] Inci T T, Pehlivan D. Mathematical modelling of solar drying of apricots in thin layers [J]. Journal of Food Engineering, 2002, 55(3): 209-216

[18] Corzo O, Bracho N, Alvarez C. Weibull model for thin-layer drying of mango slices at different maturity stages [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2010, 34(6): 993-1008

[19] Miranda M, Vega-Gálvez A, García P, et al. Effect of temperature on structural properties of Aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller) gel and Weibull distribution for modelling drying process [J]. Food & Bioproducts Processing: Transactions of the Institution, 2010, 88(2-3): 138-144

[20] 尹慧敏,聂宇燕,沈瑾,等.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,2016,32(17):252-258
YIN Hui-min, NIE Yu-yuan, SHEN Jin, et al. Drying characteristics of diced potato with thin-layer by hot-wind based on Weibull distribution function [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(17): 252-258

[21] 白竣文,王吉亮,肖红伟,等.基于 Weibull 分布函数的葡萄干燥过程模拟及应用[J].农业工程学报,2013,29(16):278-285
BAI Jun-wen, WANG Ji-liang, XIAO Hong-wei, et al. Weibull distribution for modeling drying of grapes and its application [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29 (16): 278-285

[22] 何军.油页岩干燥过程数值模拟及干燥动力学分析[D].大连:大连理工大学,2016
HE Jun. Numerical simulation of drying oil shale and drying kinetic analysis [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016

[23] LiuYH, Wu J Y, Miao S A, et al. Effect of a Modified atmosphere on drying and quality characteristics of carrots [J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(9): 2549-2559

[24] Mortaza A, Mohammad H K, Hadi S A. Influence of drying conditions on the effective moisture diffusivity, energy of activation and energy consumption during the thin-layer drying of berberis fruit (*Berberidaceae*) [J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(10): 2865-2871

[25] 白竣文.无核白葡萄干燥动力学及防褐变机理研究[D].北京:中国农业大学,2014
BAI Jun-wen. Drying kinetics and anti-browning mechanism of Thompson seedless grapes [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014

[26] Inci T T. Modelling of heat and moisture transport during drying black grapes [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 45(6): 1146-1152