

DOI: 10.13733/j.jcam.issn.2095-5553.2024.03.014

薛韩玲, 廖帮海, 万学宁, 等. 不同温湿度大红袍花椒对流辐射干燥试验研究[J]. 中国农机化学报, 2024, 45(3): 96-103

Xue Hanling, Liao Banghai, Wan Xuening, et al. Experiment study on convective and radiation drying of Dahongpao *Zanthoxylum bungeanum Maxim* under different temperature and humidity [J]. Journal of Chinese Agricultural Mechanization, 2024, 45(3): 96-103

不同温湿度大红袍花椒对流辐射干燥试验研究*

薛韩玲¹, 廖帮海², 万学宁¹, 拓雯¹, 闫钰亭¹

(1. 西安科技大学能源学院, 西安市, 710000; 2. 西安科技大学建筑与土木工程学院, 西安市, 710000)

摘要:为对比大红袍花椒热风干燥、热风—红外与热风—微波联合干燥的特性和品质,揭示对流辐射联合干燥大红袍花椒的干燥过程,指导大红袍花椒生产实践。通过薄层干燥试验,研究三种干燥方式在不同温度(50℃、60℃、70℃)和相对湿度(10%、30%、50%)条件下的干燥曲线和有效水分扩散系数,结合 Weibull 函数的尺度参数 α 、形状参数 β 及估算有效水分扩散系数进行干燥动力学分析,采用扫描电子显微镜(SEM)观察干制花椒油苞结构,提取挥发油进行气相色谱质谱(GC-MS)分析。结果表明:热风干燥时间最长,升温降湿有利于提高热风干燥速率、缩短干燥时间,但对热风—红外和热风—微波干燥影响较小;Weibull 函数能很好地模拟三种干燥方式, α 随干燥条件变化明显, $\beta>1$,水分迁移是由物料表面和内部共同控制,估算水分扩散系数变化范围分别为 $1.303 \times 10^{-7} \sim 2.815 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{min}$ 、 $7.646 \times 10^{-7} \sim 9.628 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{min}$ 、 $2.200 \times 10^{-6} \sim 2.778 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$,且与温湿度变化相关;热风干燥和热风—红外干燥能较好地保留花椒油苞,热风—微波干燥花椒油苞更为饱满;热风—微波干燥后花椒挥发油提取量最高(7.5%),烯烴类物质相对含量最大,热风干燥花椒提取挥发油含量最低,但挥发油中化合物种类最多。热风—红外联合干燥在缩短干燥时间和保持品质方面是较好的选择。

关键词:大红袍花椒;干燥动力学;Weibull 函数;微观结构;挥发油

中图分类号:TS222+.1 **文献标识码:**A **文章编号:**2095-5553(2024)03-0096-08

Experiment study on convective and radiation drying of Dahongpao *Zanthoxylum bungeanum Maxim* under different temperature and humidity

Xue Hanling¹, Liao Banghai², Wan Xuening¹, Tuo Wen¹, Yan Yuting¹

(1. College of Energy and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, 710000, China;
2. School of Architecture and Civil Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, 710000, China)

Abstract: In order to compare the drying characteristics and quality of Dahongpao *Zanthoxylum bungeanum Maxim* (ZBM) under hot air drying, hot air-infrared drying and hot air-microwave drying methods, and reveal the thin layer drying process of convection-radiation combined drying to guide the production practice, the effects of hot air drying, hot air-infrared drying and hot air-microwave drying under the condition of different hot air temperatures (50℃, 60℃, 70℃) and different air relative humidity(10%, 30%, 50%) were analyzed by contrast with drying curve and effective moisture diffusivity. The drying kinetics was analyzed by combining the scale parameter (α), shape parameters (β) of Weibull function and the calculated moisture diffusion coefficient, the oil bud structure and volatile oil components of dried ZBM were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) respectively. The results show that the drying time of hot air drying was longest. Increasing the temperature or decreasing the humidity was helpful to improve the drying rate and shorten the drying time, but it had little effect on hot air-infrared and hot air-microwave drying. Weibull function could well simulate the drying curves of three drying methods. The scale parameter (α) was related to the drying time and changed obviously with drying conditions. The shape parameter $\beta>1$, it showed that water migration was jointly controlled by the surface and interior of the material. The calculated moisture diffusion coefficient variation ranges of the three drying methods were $1.303 \times 10^{-7} - 2.815 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{min}$, $7.646 \times 10^{-7} - 9.628 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{min}$, $2.200 \times 10^{-6} - 2.778 \times$

收稿日期:2022年8月14日 修回日期:2022年9月29日

* 基金项目:陕西省重点研发项目(2019NY-166)

第一作者:薛韩玲,女,1971年生,陕西韩城人,博士,副教授;研究方向为农产品传热传质与节能技术。E-mail: szt2001718@xust.edu.cn

$10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$ respectively, and were related to the change of hot air temperature and humidity. Through SEM observation on the dried peel of ZBM, it was found that the structure of oil bud dried by hot air and hot air-infrared were well preserved, while oil bud was more full after hot air-microwave drying; and the content of volatile oil extracted from ZBM after hot air-microwave drying was the most (7.5%) by using GC-MS analysis, the relative content of olefins was the largest. The volatile oil extracted from ZBM by hot air drying was the lowest, but the volatile oil had the most kinds of compounds. Considering the quality and drying characteristics of dried Dahongpao ZBM, the hot air-infrared combined drying method was the better method.

Keywords: Dahongpao *Zanthoxylum bungeanum* Maxim; drying kinetics; Weibull function; microstructure; volatile oil

0 引言

花椒是我国重要的经济品种和传统香料^[1],具有食用、药用和观赏价值^[2]。作为一种中药,花椒有炼气、驱寒、止痛、杀虫的功效^[3],还可清除身体中的自由基,有效抑制多种癌细胞,预防与治疗老年痴呆、白内障、糖尿病、肝病等^[4]。挥发油是花椒所含化学物质中的主要组成成分,具有香气浓郁、麻味纯正、使用方便等特点^[5]。有研究表明,花椒精油还具有较强的体外抗肿瘤活性^[6]。作为大红袍花椒生产基地,韩城市拥有花椒面积 36.7 km^2 ,年产量超 $3 \times 10^7 \text{ kg}$,占全国 $1/6$,是当地脱贫致富的优势产业^[7]。

大红袍花椒于每年7月下旬至9月下旬采摘,通过干燥将大红袍花椒水分控制在安全含水率是储藏大红袍花椒的唯一方式。传统日晒难以满足短时间内大规模花椒干燥,且受天气、场地的影响。周秀梅^[8]对花椒热风干燥进行试验研究,发现影响花椒品质、能耗和耗时的主要因子是温度、铺层厚度和风速。景娜娜^[9]对不同干燥方式下干制大红袍花椒的麻味物质、挥发油、花青素等成分分析,远红外干燥要好于热风干燥。Sriwichai等^[10]对不同干燥方式下泰国青花椒挥发油香味分析,主要化学成分为香桉烯、1-柠檬烯、 α -蒎烯和 β -水芹烯,微波干燥时间最短,柑橘气味最强烈,是花椒干燥的理想方式。热风干燥是农产品加工最广泛的干燥方式,具有设备成本低、操作简单等优势,但干燥时间长、效率低。红外干燥与微波干燥都是以辐射的形式对物料直接加热,加热速度快、干燥时间短,但某些农产品干燥后品质不佳,特别是花椒表面的油苞极易破裂。联合干燥不仅可以有效避免单一干燥的不足,同时还能吸收各干燥技术的优点^[11]。陈凯^[12]发现中短波红外—热风干燥、热风联合微波干燥对枸杞的干燥速率,多糖含量,复水性,色泽都能产生良好的改善作用。

干燥介质的相对湿度关系到物料内外的浓度差,从而影响干燥时间^[13]。已有研究表明相对湿度对热风干燥香菇^[14]、胡萝卜^[15]、苹果片^[16]、洋葱片^[17]等农产品在干燥动力学和品质上都有较大影响。在对流辐射联合干燥方式下,相对湿度的改变也会对干燥过程

和物料品质造成一定影响^[18, 19]。Weibull分布函数简单、灵活,对干燥过程中的水分变化有较好的拟合精度,近年被用来描述多种物料的干燥过程^[20-22]。花椒作为一种我国重要的经济作物,在热风对流干燥以及对流辐射联合干燥方面的研究较少。本文基于Weibull函数对不同温湿度大红袍花椒热风干燥、热风—红外干燥、热风—微波干燥三种干燥动力学进行研究,并对干制后的大红袍花椒微观结构、挥发油含量和成分进行分析,为进一步研究花椒干燥技术提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

新鲜大红袍花椒从韩城市当地农户获取,根据所用量分批采摘,及时送至实验室,在 4°C 的温度下冷藏,冷藏时间不超过3天。

1.2 仪器与设备

自制对流辐射干燥系统装置(图1),电子天平(PWN423ZH/E,精度 $\pm 0.002 \text{ g}$),扫描电子显微镜 SEM(JSM-6460LV),挥发油蒸馏提取装置,多功能粉碎机(BJ-150),气相色谱质谱联用仪(GC-MS 2010Plus)。

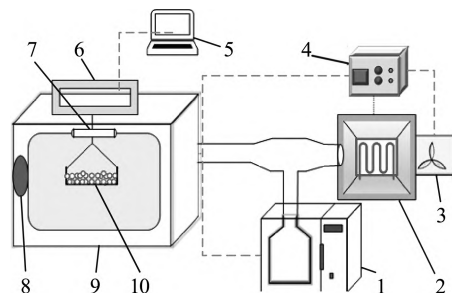


图1 对流辐射干燥装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of convective and radiation drying device

1.加湿器 2.加热器 3.轴流风机 4.控制器 5.电脑
6.电子天平 7.红外装置 8.微波装置 9.干燥室 10.托盘

1.3 干燥参数

1.3.1 水分比

花椒干燥过程中的水分含量^[23]通常用水分比 MR 来表示,如式(1)所示。

$$MR = \frac{M_t}{M_0} \quad (1)$$

$$M_t = \frac{m_t - m_{dm}}{m_{dm}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_0 ——花椒初始干基含水率, g/g;

M_t —— t 时刻花椒干基含水率^[21, 24], g/g;

m_t ——花椒 t 时刻的物料质量, g;

m_{dm} ——花椒绝干质量, g。

1.3.2 干燥速率

干燥速率 DR 的计算公式^[21, 25]如式(3)所示。

$$DR = \frac{M_{t2} - M_{t1}}{t_2 - t_1} \quad (3)$$

式中: M_{t1} —— t_1 时刻花椒干基含水率, g/g;

M_{t2} —— t_2 时刻花椒干基含水率, g/g。

1.3.3 有效水分扩散系数

有效水分扩散系数 D_{eff} 通常由 Fick 第二定律推导得出, 揭示了干燥过程中物料内部水分扩散难易程度, 花椒有效水分扩散计算公式^[23]可简化为式(4)。

$$\ln MR = \ln \frac{6}{\pi^2} - \left(\pi^2 \frac{D_{eff} \cdot t}{r^2} \right) \quad (4)$$

式中: D_{eff} ——有效水分扩散系数, $m^2/\min$;

t ——干燥时间, min;

r ——半径, 取 0.005 m。

通过对水分比随时间变化曲线线性拟合即可得出 D_{eff} 值。

1.4 Weibull 分布函数

Weibull 分布函数^[21, 24, 25]表达式如式(5)所示。

$$MR = \exp \left[- \left(\frac{t}{\alpha} \right)^\beta \right] \quad (5)$$

式中: α ——尺度参数, min, 与干燥速率有关;

β ——形状参数, 无量纲, 与干燥速率和水分迁移有关。

选用决定系数 R^2 、残差平方和 RSS 、离差平方和 χ^2 作为 Weibull 模型拟合效果的评价标准。 R^2 值越大、 RSS 和 χ^2 值越小, 则拟合效果越好^[25, 26]。

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

$$RSS = \sum_{i=1}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2 \quad (7)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2}{N - n} \quad (8)$$

式中: $MR_{exp,i}$ ——第 i 个水分比试验值;

$MR_{pre,i}$ ——第 i 个水分比预测值;

N ——试验值个数;

n ——预测值个数。

Weibull 分布函数可用于估算干燥过程中水分扩散系数 D_{cal} , 估算水分扩散系数 D_{cal} 的计算如式(9)

所示^[24]。

$$D_{cal} = \frac{r^2}{\alpha} \quad (9)$$

式中: D_{cal} ——有效水分扩散系数估算值, $m^2/\min$ 。

D_{cal} 与 D_{eff} 的关系用几何参数 R_g 表示, $D_{eff} = D_{cal}/R_g$ 。

1.5 试验方法

试验前测得该批次大红袍花椒初始含水率为 48.274% (45 °C, 恒温烘 10 h), 与郑严^[27]测得数据 (50.46%) 相近。选取颜色鲜艳、颗粒饱满的大红袍花椒 (4~6 mm), 剪去枝干, 去除表面杂质, 称量后平铺放入筛网托盘 (20 cm×15 cm)。待干燥热风温湿度稳定后, 将装有物料的筛网放入干燥箱并与电子天平相连, 计数间隔时间为 5 s。当物料含水率降至安全含水率 10% 时, 则认为干燥结束, 待干燥后的花椒冷却至室温再将其储存。试验中, 热风风速恒为 1.5 m/s, 花椒装载量为 150 g, 远红外发热管功率 400 W, 微波功率 462 W。大红袍花椒热风干燥、热风—红外干燥、热风—微波干燥试验设计参数相同, 具体如表 1 所示。

表 1 试验设计与试验参数

Tab. 1 Experimental design and experimental parameters

干燥方式	试验序号	热风温度/°C	热风湿度/%
	1	50	10
热风/热风—	2	60	10
红外/热风—	3	70	10
微波	4	60	30
	5	60	50

表观形貌测定: 选取干制后的花椒果皮, 经喷金处理后, 在 15 kV 加速电压下对其外表面组织微观结构用扫描电镜 (SEM) 进行观察。

挥发油测定: 将干制花椒果皮粉碎, 过 40 目筛, 称取 20 g 放入圆底烧瓶, 加入 300 mL 去离子水和若干沸石, 加热沸腾 2 h 后, 读数提取 (挥发油提取率 $X = V/M \times 100\%$, V 为挥发油体积, mL; M 为花椒果皮质量, g)。用玻璃瓶容器收集挥发油置于 4 °C 冷藏, 参考景娜娜^[9]的 GC-MS 检测条件对其进行化学成分分析。

2 结果与分析

2.1 大红袍花椒干燥动力学研究

依据各不同干燥方式下的干燥曲线, 可应用 Weibull 分布函数求解干燥动力学模型参数。图 2、图 3 为在不同温湿度下, 大红袍花椒热风干燥、热风—红外联合干燥、热风—微波联合干燥过程中水分比随时间变化曲线以及干燥速率随水分比变化曲线。

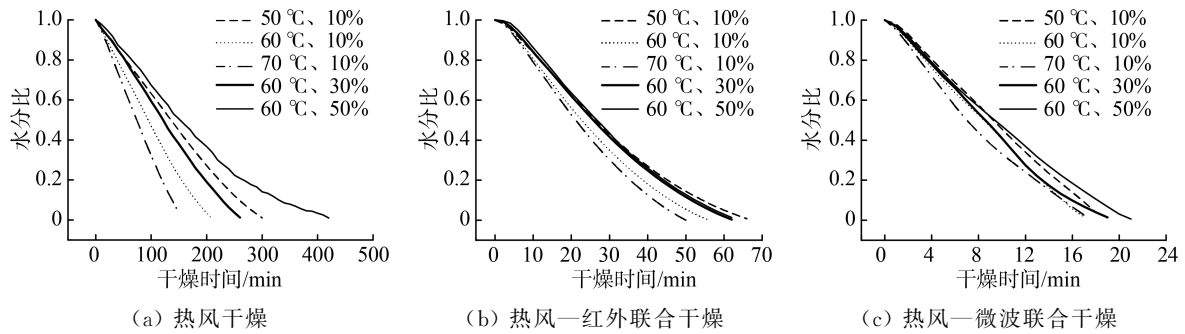


图2 不同干燥方式下大红袍花椒水分比曲线

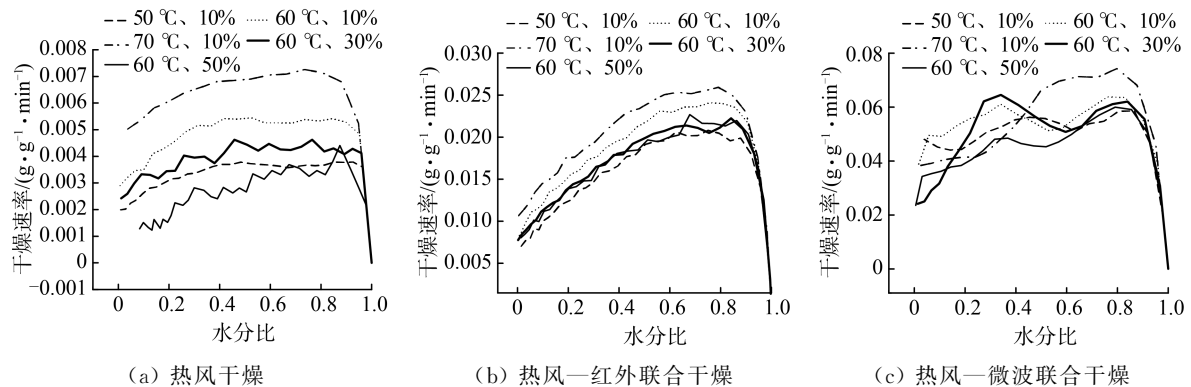
Fig. 2 Moisture ratio curves of Dahongpao *Zanthoxylum bungeanum Maxim* under different drying methods

图3 不同干燥方式大红袍花椒干燥速率曲线

Fig. 3 Drying rate curves of Dahongpao *Zanthoxylum bungeanum Maxim* under different drying methods

2.1.1 大红袍花椒热风干燥曲线

由图2(a)可知,干燥时间与温度呈负相关,与相对湿度呈正相关。温度越高、湿度越低,大红袍花椒失水越快,同一时间的水分比值越低。当相对湿度为10%,热风温度分别为50℃、60℃、70℃时,干燥结束所需时间分别为305 min、212 min、158 min,热风温度从50℃升高至70℃,干燥时间缩短了48%;当温度恒为60℃,相对湿度分别为10%、30%、50%时,所需干燥时间分别为212 min、265 min和427 min,可见,相对湿度为10%时所需干燥时间相比于相对湿度为50%时缩短了一半。这是因为水分浓度梯度是花椒湿分迁移的主要“驱动力”,高温热风与花椒颗粒发生对流,促进花椒表面水分不断蒸发,降低其表面水分浓度。同时,低湿热风与花椒内部水分形成更大的浓度差,驱使花椒内部水分更快向其表面迁移,并被热风及时带走。热风高温低湿的共同作用促使大红袍花椒始终存在内高外低的水分浓度差,从而连续传质。

由图3(a)可知,大红袍花椒热风干燥过程存在三个明显的阶段,分别是前期预热升速阶段、中期恒速阶段、后期降速干燥阶段。热风干燥过程中温湿度的变化对干燥速率影响显著,温度越高、相对湿度越低,干燥速率也就越快。在初期升速阶段,50%相对湿度干燥条件下,花椒干燥速率存在短暂升高现象,这是因为高相对湿度对应更高焓值,促进热量传递,此时物料内

外温差增大。

2.1.2 大红袍花椒热风—红外干燥曲线

由图2(b)可知,干燥时间与温度呈负相关,与相对湿度呈正相关。相较于热风干燥,干燥介质温湿度对花椒水分变化的影响并不大。当相对湿度为10%,热风温度分别为50℃、60℃、70℃时,干燥所需时间分别为67 min、56 min、50 min,70℃工况干燥所需时间相比50℃工况缩短17 min;当温度恒为60℃,相对湿度分别为10%、30%、50%时,所需干燥时间分别为56 min、62.4 min、63.8 min,差别较小。这是因为红外辐射具有一定穿透性和热效应,对物料的加热程度大于热风干燥,加快物料内部升温,使干燥中热湿传递方向一致,促进水分扩散。

由图3(b)可知,热风—红外联合干燥时,升温、降温都能提高干燥速率,但其效果不如热风干燥明显,且恒速期相较热风干燥持续并不长。这是因为热风—红外干燥的恒速期干燥速率远大于热风干燥恒速期,物料内部的自由水很快被去除,从而进入降速期。

2.1.3 大红袍花椒热风—微波干燥曲线

由图2(c)可知,热风—微波联合干燥速度极快,在热风温湿度为70℃和10%时,干燥速率最快。当相对湿度为10%,热风温度分别为50℃、60℃、70℃时,干燥所需时间分别为18.7 min、17.5 min、17.4 min。当温度恒为60℃,相对湿度分别为10%、

30%、50%时,所需干燥时间分别为 17.5 min、19 min、21min。由此可知,相比于热风干燥和热风—红外联合干燥,热风—微波联合干燥所需时间大大缩短。这是因为微波辐射穿透性和热效应极强,可瞬间升高物料内部温度,热湿传递方向始终一致,物料排湿剧烈。同时,输送至物料表面的水分在热风的作用下被加速带走,避免了物料被“蒸煮”。

由图 3(c)可知,热风—微波联合干燥过程中,干燥速率极快,结束时最低干燥速率高于 0.02 g/(g·min),比热风全程最高干燥速率(0.007 3 g/(g·min))还大,且不存在恒速期。这是因为在微波辐射作用下,物料表

面干燥速率始终大于物料内部干燥速率,所以总干燥速率由内部水分干燥速率决定,干燥处于降速阶段。而在干燥中出现短暂二次升速,这可能是大部分花椒果皮在此刻开口,果皮干燥面积瞬间增加,花椒干燥阻力减小,郑严^[27]的研究中也出现了此类情况。

2.2 基于 Weibull 分布函数分析

利用 Weibull 分布函数对不同干燥方式不同条件的大红袍花椒干燥曲线进行模拟,结果如表 2 所示。 R^2 在 0.988~0.998 之间, RSS 在 0.007~0.029 之间, χ^2 在 $1.972\times 10^{-4}\sim 1.300\times 10^{-3}$ 之间,因此,Weibull 分布函数能够很好地模拟大红袍花椒干燥过程。

表 2 不同干燥条件下 Weibull 模拟结果
Tab. 2 Weibull model simulation result at different drying conditions

干燥方式	序号	尺度参数 α	形状参数 β	决定系数 R^2	残差平方和 RSS	离差平方和 χ^2	估算水分扩散系数 $D_{\text{call}}/(10^{-7}\text{ m}^2\cdot\text{min}^{-1})$	有效水分扩散系数 $D_{\text{eff}}/(10^{-8}\text{ m}^2\cdot\text{min}^{-1})$	几何参数 R_g
热风干燥	1	163.28	1.568	0.990	0.029	9.917×10^{-4}	1.531	2.062	7.426
	2	113.68	1.596	0.991	0.020	9.789×10^{-4}	2.199	2.614	8.413
	3	88.81	1.604	0.992	0.012	8.238×10^{-4}	2.815	3.032	9.285
	4	146.07	1.638	0.992	0.021	8.489×10^{-4}	1.712	2.237	7.652
	5	191.88	1.471	0.998	0.008	1.972×10^{-4}	1.303	1.902	6.849
热风—红外干燥	1	32.70	1.562	0.997	0.009	2.814×10^{-4}	7.646	11.178	6.842
	2	28.14	1.603	0.997	0.010	3.834×10^{-4}	8.884	12.782	6.950
	3	25.97	1.643	0.996	0.010	4.360×10^{-4}	9.628	14.250	6.756
	4	31.76	1.641	0.997	0.010	3.278×10^{-4}	7.871	12.171	6.467
	5	32.74	1.686	0.998	0.007	2.285×10^{-4}	7.637	11.652	6.554
热风—微波干燥	1	11.08	1.685	0.994	0.011	6.500×10^{-4}	22.570	29.520	7.646
	2	9.95	1.637	0.988	0.021	1.300×10^{-3}	25.132	30.635	8.204
	3	9.00	1.439	0.996	0.007	4.376×10^{-4}	27.778	35.647	7.792
	4	10.15	1.686	0.994	0.012	6.407×10^{-4}	24.623	28.304	8.699
	5	11.36	1.571	0.992	0.018	9.061×10^{-4}	22.003	27.430	8.021

尺度参数 α 表示干燥过程的速率常数,其值约等于干燥过程完成 63%所需要的时间^[24, 25]。由表 2 可知,尺度参数 α 与干燥介质的温湿度有关。在热风干燥中,温度从 50℃升至 70℃, α 从 163.28 min 下降到 88.81 min,湿度从 10%升至 50%, α 从 113.68 min 上升到 191.88 min。 α 与热风温度成反比,与热风湿度成正比。在热风—红外干燥和热风—微波干燥中,尺度参数 α 随温湿度的变化规律与热风干燥一致,但变化范围较小。热风—红外干燥与热风—微波干燥中,热风温度从 50℃升至 70℃, α 变化范围分别为 32.70~25.97 min、11.08~9.00 min;湿度从 10%升至 50%, α 变化范围分别为 28.14~32.74 min、9.95~11.36 min。由此可知,干燥方式对 α 值影响显著,微波辐射明显缩短干燥时间,升温、降温也可使 α 值减小。

形状参数 β 与干燥初始阶段的水分迁移机理有关,当 $\beta>1$,干燥速率表现为先升速后降速的形式,干燥速率由物料表面和内部水分迁移共同控制^[21, 25, 28]。由表 2 可知,大红袍花椒三种干燥方式的 β 均大于 1,

干燥前期出现干燥速率先升高而后降低的形态。在相同湿度热风干燥中,热风温度为 50℃~70℃, β 值在 1.568~1.604 之间,与温度成正相关;在相同温度,湿度为 10%~50%变化下 β 值先升后降,相对湿度为 30%最大(1.638)。热风—红外干燥和热风—微波干燥中的 β 值变化范围为 1.562~1.686、1.439~1.686,在热风—红外干燥中,热风高温高湿条件下 β 值较高,而在热风—微波干燥中,高温高湿热风条件下 β 值较低。综上, β 值在三种干燥方式中无明显变化规律,对于同一物料形状参数 β 与干燥方式有一定关系,不同干燥条件对其影响并无显著区别^[29]。

2.3 有效水分扩散系数与估算水分扩散系数

干燥过程中水分在多孔介质内部的迁移涉及液态扩散、毛细作用、蒸发冷凝等现象,是一个十分复杂的过程。基于 Fick 第二定律推导出的有效水分扩散系数主要用于描述干燥全过程降速阶段物料水分迁移规律,而基于 Weibull 分布函数得出的估算水分扩散系数不受干燥过程限制,弥补了有效水分扩散系数仅限

降速干燥过程的不足^[28]。

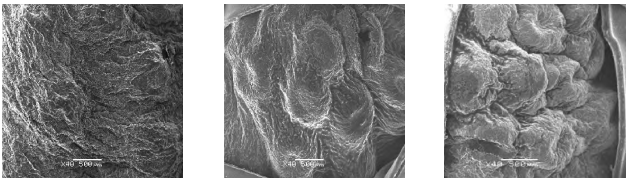
由表 2 可知,三种干燥方式中,干燥介质的温度和相对湿度对大红袍花椒干燥过程的有效水分扩散系数影响非常显著。温度升高或湿度降低,水分迁移驱动力增强,有效水分扩散系数增大。热风干燥、热风—红外干燥、热风—微波干燥的有效扩散系数范围分别为 $1.902\times10^{-8}\sim3.032\times10^{-8}\text{ m}^2/\text{min}$ 、 $1.118\times10^{-7}\sim1.425\times10^{-7}\text{ m}^2/\text{min}$ 、 $2.743\times10^{-7}\sim3.565\times10^{-7}\text{ m}^2/\text{min}$,热风—微波干燥时有效水分扩散系数最大,是热风干燥的十倍多。估算水分扩散系数变化规律与尺度参数 α 成反比,与有效水分扩散系数变化一致,三种干燥方式的估算水分扩散系数变化范围为 $1.303\times10^{-7}\sim2.815\times10^{-7}\text{ m}^2/\text{min}$ 、 $7.646\times10^{-7}\sim9.628\times10^{-7}\text{ m}^2/\text{min}$ 、 $2.200\times10^{-6}\sim2.778\times10^{-6}\text{ m}^2/\text{min}$ 。几何参数 R_g 被认为是与物料几何尺寸相关的参数^[25, 28],热风温湿度变化对其影响不大。相较于其他两种干燥方式,大红袍花椒热风—红外干燥 R_g 值最稳定,范围为 6.467~6.950。

2.4 SEM 分析

选取在温度 60 ℃、相对湿度 10% 条件,三种不同干燥方式下干燥后的大红袍花椒果皮进行微观结构分析。

由图 4 可知,大红袍花椒表皮呈皱褶,油苞轮廓为圆形,向上凸起,底部直径约 0.5 mm。在热风干燥下,花椒表皮纹层分明,油苞较完整,但凸起不明显;热风—红外干燥后的花椒表皮油苞较为饱满、轮廓清晰,

呈山丘状;热风—微波干燥后的花椒表皮油苞非常明显,凸出体积较大,但中心向内凹陷,仅个别出现了破损,油苞间沟壑有些许碎屑。这可能是热风—微波干燥时间较短,挥发油保留较多;同时微波辐射过于剧烈致使油苞膨胀,干燥结束后收缩形成凹陷,说明其外膜韧性较强。



(a) 热风干燥 (b) 热风—红外干燥 (c) 热风—微波干燥

图 4 不同干燥方式干制大红袍花椒表皮微观图(40 倍)

Fig. 4 Micro structure of surface dried at different drying method of Dahongpao *Zanthoxylum bungeanum Maxim* (×40 times)

2.5 挥发油分析

从热风干燥、热风—红外干燥、热风—微波干燥(温度 60 ℃、湿度 10%)后的大红袍花椒中提取挥发油量分别为 5.7%、7.3%、7.5%,热风干燥时间长,持续的热风烘吹导致挥发油在干燥过程损失量大。将提取后的挥发油进行 GC-MS 分析,经热风干燥、热风—红外干燥和热风—微波干燥后的大红袍花椒中分别鉴定出 67、57、38 种化学成分,分别占总出峰面积的 96.02%、98.46%、98.40%。匹配度为 90% 以上,相对含量前 15 的化学物质见表 3。

表 3 从不同干燥方式的干制花椒提取的挥发油化学成分

序号	CAS	分子式	化合物名称	含量/%		
				热风	热风—红外	热风—微波
1	5989-27-5	C ₁₀ H ₁₆	D-柠檬烯	13.84	29.02	29.25
2	20126-76-5	C ₁₀ H ₁₈ O	(-)-4-萜品醇	8.70	7.28	5.28
3	3779-61-1	C ₁₀ H ₁₆	(E)-B-罗勒烯	8.33	9.04	7.81
4	123-35-3	C ₁₀ H ₁₆	月桂烯	7.00	10.43	19.56
5	555-10-2	C ₁₀ H ₁₆	3-亚甲基-6-(1-甲基乙基)环己烯	5.62	7.30	7.62
6	80-26-2	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	乙酸松油酯	5.62	2.18	1.68
7	98-55-5	C ₁₀ H ₁₈ O	α-松油醇	4.72	1.40	1.34
8	13877-91-3	C ₁₀ H ₁₆	罗勒烯	4.13	4.91	3.70
9	99-85-4	C ₁₀ H ₁₆	γ-松油烯(γ-萜品烯)	3.70	3.03	2.06
10	7785-70-8	C ₁₀ H ₁₆	蒾烯	3.13	3.15	2.82
11	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	芳樟醇	2.19	1.09	0.85
12	99-83-2	C ₁₀ H ₁₆	α-水芹烯	2.06	2.31	1.74
13	29050-33-7	C ₁₀ H ₁₆	4-萜烯	2.02	1.67	1.11
14	150-84-5	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	乙酸香茅酯	1.98	0.55	0.47
15	87-44-5	C ₁₅ H ₂₄	1-石竹烯	1.89	0.67	0.43

大红袍花椒的挥发油中主要成分为:D-柠檬烯、(-)-4-萜品醇、(E)-B-罗勒烯、月桂烯、3-亚甲基-6-(1-甲基乙基)环己烯、桉叶油醇、乙酸松油酯、α-松油醇、罗勒烯、γ-松油烯(γ-萜品烯)、蒾烯、

芳樟醇、 α -水芹烯、4-萜烯等,这与其他学者研究类似^[5, 9, 10]。热风干燥的大红袍花椒中烯烴类物质占比较低,但酯类和醇类化合物相对含量更高。这可能是热风干燥时间过长不利于烯烴类物质保留,也可能是在干燥过程中某些化合物通过酯化、氧化、糖苷水解等形式被生成或去除^[30-32]。

综上,热风干燥后的大红袍花椒挥发油提取率相对其他两种干燥方式较低,但能保留更多种类化学成分。热风—红外干燥和热风—微波干燥后的大红袍花椒能提取更多的挥发油,且烯烴类物质要明显高于热风干燥。

3 结论

本文通过热风、热风—红外和热风—微波并联干燥方式对大红袍花椒进行干燥,分析各干燥方式不同温、湿度条件下的干燥特性和品质,应用 Weibull 分布函数计算有效水分扩散系数,揭示各干燥方式的失水特性与动力学规律,主要结论如下。

1) 热风干燥存在明显恒速干燥阶段,提高热风温度或降低相对湿度能够很大程度地提高干燥速率,缩短干燥时间。热风—红外干燥恒速期较短,热风—微波干燥不存在恒速期,干燥速率极快。在温度 60℃、湿度 10% 条件下,两种对流辐射耦合干燥方式所需时间分别为 56 min、17.5 min,与热风干燥(212 min)相比,对流辐射联合干燥能大大缩短干燥时间。

2) Weibull 分布函数能很好地描述三种干燥方式的干燥过程。干燥方式对尺度参数 α 值影响显著,热风—微波干燥 α 值最小,升温、降温也可使 α 值减小。形状参数 β 主要与物料尺寸相关,所有干燥条件下均 $\beta > 1$,大红袍花椒水分迁移是由物料表面和内部共同控制。不同温湿度下 β 值相差不大,说明温湿度对 β 值影响较小。三种干燥方式的估算水分扩散系数变化范围分别为 $1.303 \times 10^{-7} \sim 2.815 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{min}$ 、 $7.646 \times 10^{-7} \sim 9.628 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{min}$ 、 $2.200 \times 10^{-6} \sim 2.778 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$ 。

3) 热风干燥和热风—红外干燥联合能够较好地保留花椒油苞结构,但热风—微波干燥联合的花椒油苞更为饱满。热风—微波干燥后的花椒挥发油提取量最高(7.5%),烯烴类物质相对含量最大,热风干燥的花椒提取的挥发油含量最低,但挥发油中化合物种类最多。

参 考 文 献

[1] 刘安成,尉倩,崔新爱,等. 花椒采收现状及研究进展[J]. 中国农机化学报, 2019, 40(3): 84—87.
Liu Ancheng, Wei Qian, Cui Xin'ai, et al. Current

situation and research progress on fruit picking of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim [J]. Journal of Chinese Agricultural Mechanization, 2019, 40(3): 84—87.

[2] Tian J, Ma Y, Tian L, et al. Comparative physiology and transcriptome response patterns in cold-tolerant and cold-sensitive varieties of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim [J]. Industrial Crops and Products, 2021, 167 (17): 113562.

[3] 李玄. 花椒果皮黄酮多酚类物质提取及抗氧化抑菌活性研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2018.

[4] 李雪磊. 热性中药附子、干姜、花椒保肝作用的研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江中医药大学, 2016.

[5] 王娟, 杜静怡, 贾雪颖, 等. 花椒精油及其水提物的香气活性成分分析[J]. 食品工业科技, 2021(20): 229—241.
Wang Juan, Du Jingyi, Jia Xueying, et al. Characterization of the aroma-active compounds in essential oil and water extract of *Zanthoxylum bungeanum* [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021(20): 229—241.

[6] 韩胜男, 李妍, 张晓杭, 等. 花椒挥发油的提取工艺优化及抗肿瘤活性分析[J]. 食品科学, 2014, 35(18): 13—16.
Han Shengnan, Li Yan, Zhang Xiaohang, et al. Extraction and antitumor activity of essential oil from *Zanthoxylum bungeanum* seeds [J]. Food Science, 2014, 35 (18): 13—16.

[7] 范韩杰, 陈一阳, 刘峰. “互联网+”背景下韩城花椒的数字营销策略研究[J]. 山西农经, 2022(7): 125—127.

[8] 周秀梅. 花椒间歇式热风干燥试验研究[D]. 重庆: 西南大学, 2008.

[9] 景娜娜. 干燥和贮藏方式对花椒品质的影响[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2021.

[10] Sriwichai T, Sookwong P, Siddiqui M W, et al. Aromatic profiling of *Zanthoxylum myriacanthum* (makwaen) essential oils from dried fruits using different initial drying techniques [J]. Industrial Crops and Products, 2019, 133: 284—291.

[11] 王教领, 宋卫东, 任彩红, 等. 我国香菇干燥技术研究进展[J]. 中国农机化学报, 2021, 42(7): 76—83.
Wang Jiaoling, Song Weidong, Ren Caihong, et al. Research on the drying progress of *lentinus edodes* in China [J]. Journal of Chinese Agricultural Mechanization, 2021, 42(7): 76—83.

[12] 陈凯. 枸杞红外干燥工艺研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016.
Chen Kai. Study on infrared drying of *Lycium Barbarum* L [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2016.

[13] Murugesan K, Thomas H R, Cleall P J. An investigation of the influence of two-stage drying conditions on convective drying of porous materials [J]. International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow, 2002, 12(1): 29—46.

[14] 李星仪, 张悦, 谢永康, 等. 热风干燥过程相对湿度对香菇

- 品质的影响[J]. 农业工程学报, 2020, 36(24): 281—291.
- Li Xingyi, Zhang Yue, Xie Yongkang, et al. Effects of relative humidity on the exterior quality of shiitake mushrooms (*Lentinus edodes*) during hot air drying [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(24): 281—291.
- [15] Yu X L, Zielinska M, Ju H Y, et al. Multistage relative humidity control strategy enhances energy and exergy efficiency of convective drying of carrot cubes [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 149: 119231.
- [16] Ramírez C, Astorga V, Nuñez H, et al. Anomalous diffusion based on fractional calculus approach applied to drying analysis of apple slices: The effects of relative humidity and temperature [J]. Journal of Food Process Engineering, 2017, 40(5): e12549.
- [17] Sasongko S B, Hadiyanto H, Djaeni M, et al. Effects of drying temperature and relative humidity on the quality of dried onion slice [J]. Heliyon, 2020, 6(7).
- [18] Xu W, Islam M N, Cao X, et al. Effect of relative humidity on drying characteristics of microwave assisted hot air drying and qualities of dried finger citron slices [J]. LWT-Food Science & Technology, 2021, 137: 110413.
- [19] 吴敏, 段豪, 王振文, 等. 基于温湿度控制的红外热风联合干燥机设计与试验[J]. 农业机械学报, 2020, 51(S1): 483—492.
- Wu Min, Duan Hao, Wang Zhenwen, et al. Design and experiment of infrared-hot air combined dryer based on temperature and humidity control [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(S1): 483—492.
- [20] 姜春慧, 张倩, 杨娜, 等. 桔梗切片远红外干燥特性及动力学研究[J]. 中国农机化学报, 2021, 42(2): 92—100.
- Jiang Chunhui, Zhang Qian, Yang Na, et al. Study on far infrared drying characteristics and kinetics of *Platycodon grandiflorum* slices [J]. Journal of Chinese Agricultural Mechanization, 2021, 42(2): 92—100.
- [21] 尹慧敏, 聂宇燕, 沈瑾, 等. 基于 Weibull 分布函数的马铃薯丁薄片热风干燥特性[J]. 农业工程学报, 2016, 32(17): 252—258.
- Yin Huimin, Nie Yuyan, 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.
- [22] Akar G, Barutcu Mazi I. Color change, ascorbic acid degradation kinetics, and rehydration behavior of kiwifruit as affected by different drying methods [J]. Journal of Food Process Engineering, 2019, 42(3): e13011.
- [23] 吴业豪. 花椒多孔堆积填充床对流干燥传热传质特性[D]. 西安: 西安科技大学, 2021.
- Wu Yehao. Heat and mass transfer characteristics of convective drying in porous packed bed about *Zanthoxylum bungeanum* Maxim [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2021.
- [24] 张雪峰. 黄芪热风干燥机理及能效评价分析[D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- [25] 白峻文, 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 Junwen, Wang Jiliang, Xiao Hongwei, 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.
- [26] Onwude D I, Hashim N, Janius R B, 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.
- [27] 郑严. 花椒微波干燥与热风干燥的对比试验研究[D]. 重庆: 西南大学, 2006.
- Zheng Yan. Comparative experimental study on microwave drying and hot air drying of pepper [D]. Chongqing: Southwest University, 2006.
- [28] 巨浩羽. 基于温湿度控制的热风干燥装置设计与试验[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.
- Ju Haoyu. Hot air drying technology based on being controlled temperature and humidity and experiment study [D]. Beijing: China Agriculture University, 2016.
- [29] 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.
- [30] Farahmandfar R, Tirgarian B, Dehghan B, et al. Changes in chemical composition and biological activity of essential oil from Thomson navel orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) peel under freezing, convective, vacuum, and microwave drying methods [J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(1): 124—138.
- [31] Rahimmalek M, Goli S A H. Evaluation of six drying treatments with respect to essential oil yield, composition and color characteristics of *Thymus daenensis* subsp. *daenensis*. Celak leaves [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 42: 613—619.
- [32] Samadi L, Larijani K, Naghdi Badi H, et al. Qualitative and quantitative variations of the essential oils of *Dracocephalum kotschy* Boiss. as affected by different drying methods [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2018, 42(11): e13816.