

DOI: 10. 13652/j. issn. 1003-5788. 2015. 06. 003

# 普鲁兰基多糖成膜溶液干燥动力学研究

Drying kinetics of pullulan-based film forming solutions

周雨佳<sup>1,2</sup> 肖 茜<sup>1,2</sup> 卢星池<sup>1,2</sup> 邓放明<sup>1,2</sup>

ZHOU Yu-jia<sup>1,2</sup> XIAO Qian<sup>1,2</sup> LU Xing-chi<sup>1,2</sup> DENG Fang-ming<sup>1,2</sup>

- (1. 湖南农业大学食品科学技术学院,湖南 长沙 410128; 2. 食品科学与生物技术湖南省重点实验室,湖南 长沙 410128) (1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China;
  - 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Food Science and Biotechnology, Changsha, Hunan 410128, China)

摘要:研究普鲁兰及普鲁兰—聚乙二醇可食用成膜溶液的干燥动力学。结果表明:所有样品在干燥过程中分为加速、降速和平衡 3 个阶段。纯普鲁兰样品干燥过程符合 Wang and singh 模型,普鲁兰—聚乙二醇 复合 膜液则 符合 Modified Henderson and pabis 模型。当干燥温度由 40 °C 升高到70 °C,普鲁兰膜液的有效水分扩散系数从 0.019  $6 \times 10^{-11}$  m/s² 增至 0.255  $7 \times 10^{-11}$  m/s²,而普鲁兰—聚乙二醇 复合样品从  $2.400 \times 10^{-11}$  m/s² 增至  $11.388 \times 10^{-11}$  m/s²。可见随着干燥温度的升高,膜液的有效水分扩散系数值也随之变大;并且在相同干燥温度下,普鲁兰膜液的有效水分扩散系数值比普鲁兰—聚乙二醇复合样品要低。通过 Arrhenius 类型方程计算得到普鲁兰膜液的干燥活化能为 9.114.8 kJ/mol,而普鲁兰—聚乙二醇复合膜液干燥活化能为 9.114.8 kJ/mol,而普鲁兰—聚乙二醇复合膜液干燥活化能为 9.114.8 kJ/mol。

### 关键词:普鲁兰多糖;聚乙二醇;可食性膜;干燥动力学

**Abstract**: The drying kinetics of pullulan and pullulan-PEG film forming solutions were investigated. The results were as followed: the drying curves of pullulan-based films were divided into three stages: the rising rate, the falling rate, and the constant rate period; four mathematical models were fitted to the experimental data; among the drying models considered, the Wang and singh model was found to satisfactorily describe the drying kinetics of pullulan solutions. However, Modified Page equation-II model was found to satisfactorily describe the drying kinetics of pullulan-PEG solutions. As the drying temperature increased from 40 °C to 70 °C, the effective moisture diffusion coefficient ( $D_{eff}$ ) of pullulan and pullulan-PEG samples increased from 0.019  $6 \times 10^{-11}$  m/s² to 0.255  $7 \times 10^{-11}$  m/s², and from 2.400×10<sup>-11</sup> m/s² to 11.388×10<sup>-11</sup> m/s², respectively.

As the drying temperature increased,  $D_{eff}$  of pullulan based film forming solutions increased, whereas the  $D_{eff}$  of pure pullulan samples was lower than that of pullulan-PEG. Moreover, drying activation energy of pullulan and pullulan-PEG blend samples was 9 114.8 kJ/mol, and 2 475.2 kJ/mol, respectively.

**Keywords:** pullulan; polyethylene glycol (PEG); edible films; drying kinetics

普鲁兰多糖是由出芽短梗霉发酵产生的一种水溶性胞外多糖,易溶于冷水或热水,可食用。由其制备的可食性膜机械强度高(可与化学合成材料媲美)、可热封、可食用、可生物降解、氧气几乎不能透过,极易溶于水<sup>[1-2]</sup>。普鲁兰多糖膜具有极好的机械适应性,具有在收卷机上收卷的能力,以及良好的油墨印刷性等,因此是目前公认的最具有大规模工业化生产潜力的可食用膜材料。

干燥是普鲁兰膜制备过程中必不可少的工序,一定浓度的普鲁兰水溶液通过干燥,可以获得机械性能较为优良的水溶性可食用包装膜。干燥温度是影响干燥速率的一个重要因素,对干燥过程进行数学模型拟合能有效减少干燥过程中过度能耗等问题,并且可获得最适的干燥条件[3-4]。

目前已有很多关于不同可食用膜制备过程中干燥特性的动力学研究。Michael等[5]通过对比酪蛋白酸钙膜在低湿度和高湿度干燥条件下的干燥曲线,发现干燥初期干燥速率稳定,在干燥后期出现降速;Alcantara等[6]研究发现,干燥速率影响乳清蛋白膜的性能,较高干燥温度下形成的膜较硬且延展性不佳;Donhowe等[7]对不同干燥温度下的甲基纤维素膜的性能进行了研究。但有关多糖膜干燥特性的研究报道不多,而有关普鲁兰基膜制备的干燥动力学研究未见报道。

本研究拟通过比较普鲁兰(Pul)、普鲁兰一聚乙二醇(Pul-PEG)成膜溶液在干燥成膜过程中的干燥特性,探究干燥温度对干燥速率的影响规律,研究4种数学模型对普鲁兰基膜液在不同干燥温度中干燥成膜的适用性,并计算不同干

E-mail: zhouyujia92613@163.com

通讯作者:肖茜

**收稿日期:**2015-09-21

基金项目:国家自然科学基金青年项目(编号:31401658);湖南省教学厅优秀青年项目(编号:13B048)

作者简介:周雨佳(1992一),女,湖南农业大学在读硕士研究生。

燥温度下普鲁兰基膜液的有效水分扩散系数(Deff)和干燥 活化能(Ea),研究普鲁兰基膜液干燥过程中干燥数学模型及 水分传递机理,为普鲁兰基膜干燥条件等变量的控制提供技 术依据。

# 材料与方法

## 1.1 材料与仪器

普鲁兰: PI120 (MW 2.0×105 Da), 日本林原生化实 验室;

去离子水:湖南大学化学实验室;

乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

电子天平: AB104-N型, 上海第二天平仪器厂;

恒温恒湿箱:HWS-250(L)型,上海精宏试验设备有限 公司;

电热恒温水浴锅:DZKW型,北京市光明医疗仪器厂; 超声波清洗器(数控): KQ-250DE型,昆山市超声仪器 公司。

#### 1.2 试验方法

1.2.1 膜液制备 称取两份 4 g 的普鲁兰粉末分别溶于 100 mL 去离子水中,其中一份加入 0.4 g 聚乙二醇,在 65 ℃ 水浴锅中高速搅拌直至完全溶解,将普鲁兰多糖溶液在超声 功率 250 W 的条件下超声 30 min 以除去气泡。称取普鲁兰 膜液 6~7g平铺于79mm×79mm的干燥模具中,并提前 称量好干燥模具的质量。

1.2.2 干燥温度的确定 为了确定干燥温度对普鲁兰多糖 膜液干燥速率的影响,在干燥湿度55%的干燥条件下,选择 40,50,60,70 ℃ 4 个温度梯度,在试验开始前,将恒温恒湿 箱运行 1 h 以达到稳定的干燥条件,并且称量模具及膜液的 质量。开始干燥后,每间隔 20 min 对膜液进行一次称量,直 至膜液恒重。

1.2.3 干燥速率和水分比的测定 干燥速率可以通过样品 水分含量(MC)的计算得出。它包括初始速率(initial),中期 干燥速率(medium)和最终干燥速率(final),分别由式(1)~ (3)[8] 计算得出。

$$\left(\frac{\mathrm{d}MC}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{initial}} = \frac{-3MC_0 + 4MC_1 - MC_2}{2\Delta t} \tag{1}$$

$$\left(\frac{dMC}{dt}\right)_{\text{initial}} = \frac{-3MC_0 + 4MC_1 - MC_2}{2\Delta t}$$

$$\left(\frac{dMC}{dt}\right)_{\text{medium}} = \frac{1}{2\Delta t} \left[MC_{i+1} - MC_{i-1}\right]$$
(2)

$$\left(\frac{\mathrm{d}MC}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{final}} = \frac{MC_{n-2} - 4MC_{n-1} + 3MC_n}{2\Delta t} \tag{3}$$

式中:

MC---膜液中的水分含量;

-干燥时间,min;

i——干燥期间根据初始时刻开始的试验数据测量 次数;

n——总试验数据次数。

同时,干燥速率还可以通过文献[9]计算。

1.2.4 数学模型拟合及数据分析 根据干燥过程中得到的 干燥曲线,在相关文献[10-12]的基础上,采用4个经验或半经 验的数学模型用 Matlab 软件将普鲁兰基可食用膜干燥时间

与干燥速率的关系进行非线性模拟。拟合模型及其公式见 表 1。其中水分比按式(4)计算:

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \tag{4}$$

式中:

MR---水分比;

 $M_t$ ——膜液在 t 时刻的含水率,g/g;

 $M_0$  ——膜液在初始时刻的含水率,g/g;

 $M_e$ ——膜液在 t 时刻的平衡含水率,g/g。

## 表 1 相关干燥曲线拟合模型

Table 1 Mathematical model for the drying curves from various authors

| 模型名称                         | 模型公式  | 参考文献    |
|------------------------------|---|---------|
| Page                         | $M_R = \exp(-kt^n)$                             | [13-14] |
| Modified Henderson and pabis | $M_R = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) + c \exp(-ht)$ | [15]    |
| Wang and singh               | $M_R = 1 + at + bt^2$                           | [13]    |
| Verma et al                  | $M_R = a \exp(-kt) + (1-a)$ $\exp(-gt)$         | [16]    |

相关文献[17-18] 表明,有许多统计检验系数可用来评估 数学模型的拟合程度,本试验的干燥曲线拟合程度分析采用 拟合优度(R2)、均方根误差(RMSE)以及残差平方和(SSE) 3个指标来比较试验和理想的结果。 $R^2$ 的值愈大,SSE和 RMSE 值愈小,干燥曲线与模型的拟合度越高,由此而选出 最合适的干燥模型。其中 R2、SSE 和 RMSE 的表达式见

$$R^{2} = 1 - \frac{\sum_{1}^{N} (M_{R_{\exp,i}} - M_{R_{\text{pred},i}})^{2}}{\sum_{1}^{N} (\overline{M_{R_{\exp}}} - M_{R_{\text{pred},i}})^{2}}$$
 (5)

$$SSE = \sum_{i=1}^{N} (M_{R_{pred,i}} - M_{R_{exp,i}})^{2}$$
 (6)

$$SSE = \sum_{i=1}^{N} (M_{R_{\text{pred},i}} - M_{R_{\text{exp},i}})^{2}$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} (M_{R_{\text{pred},i}} - M_{R_{\text{exp},i}})^{2}}$$

$$N$$
(6)

式中:

SSE----残差平方和;

RMSE——均方根误差;

N——数据个数;

 $M_{Rpred,i}$  — 预测水分比;

 $M_{Rexp,i}$ ——实测水分比。

1.2.5 水分扩散系数 有效水分扩散系数是食品或其它物 质干燥过程中重要的传输性能指标[19]。在干燥的降速阶 段,食品的干燥特征能够凭借菲克扩散方程来描述,该方程 的解法是 Crank 提出的,而且适合矩形、球形或圆柱形等形 状的干燥材料[20]。假设所有的液体样品都有相同的初始水 分散布,那么式(8)适合本试验中所用的膜液样品。

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{4L_0^2} \right] \right\}$$
(8)

式中:

 $D_{eff}$ ——有效水分扩散系数, $m^2/s$ ;

 $L_0$  一干燥样品厚度的一半,m。

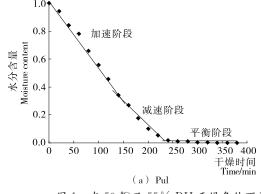
但普鲁兰膜液干燥过程是一个较长时间的干燥试验,式(8)中假设  $D_{eff}$ 是一个常数,且样品的收缩可忽略不计,对于较长时间的干燥过程,无穷级求和项收敛迅速,可简化为式 $(9)^{[21]}$ :

$$\ln MR = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4 L_0^2} \tag{9}$$

扩散系数能通过干燥试验绘制曲线后得到,绘制方程 (9)中  $\ln MR$  相对于干燥时间 t 的曲线,对所得曲线进行线性拟合后是一条直线,该直线的斜率 k 可以用式(10)表示:

$$k = \frac{\pi^2 D_{eff}}{4L_0} \tag{10}$$

1.2.6 干燥活化能 依靠温度的有效水分扩散系数能够采



用 Arrhenius 类型的方程式来表达,表达公式[22] 见式(11):

$$D_{eff} = D_0 \exp(-\frac{E_a}{RT}) \tag{11}$$

十中.

 $D_0$ ——阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程的指数前因子, $m^2/s$ ;

 $E_a$ ——活化能,kJ/mol;

*R*──通用气体常数,kJ/(mol·K);

T——绝对温度,K。

对  $\ln D_{eff}$  和 1/T 的曲线进行线性拟合,得到直线斜率后,就可以计算出干燥活化能  $E_a$ 。

#### 1.3 数据处理方法

运用 origin 软件和 Excel 软件对普鲁兰基膜作干燥曲线图, Matlab 7.0 软件进行干燥模型的非线性拟合。

## 2 结果与分析

#### 2.1 普鲁兰基膜液干燥过程中的干燥阶段及其特点

Pul 膜液及 Pul-PEG 复合膜液在 50 ℃、相对湿度为 55%条件下,其干燥过程中的干燥曲线见图 1。

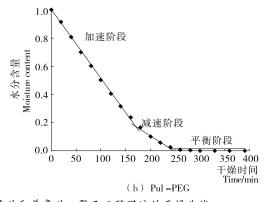


图 1 在  $50~^{\circ}$  C 及 55% RH 干燥条件下普鲁兰和普鲁兰—聚乙二醇膜液的干燥曲线

Figure 1 Drying curves of pullulan-based film forming solutions at 50 °C and 55 % RH

由图 1 可知,在干燥过程中,随着干燥时间的延长,膜液中的水分含量迅速下降,干燥速率随着膜液中水分的降低而逐渐下降,这是因为随着膜液中的含水率越来越少,水分从内部迁移到表面的速率和从表面蒸发到周围空气中的速率都随之降低,导致干燥变缓慢,最后趋于平衡。所以,无论是Pul 膜或 Pul-PEG 膜,干燥过程均可分为 3 个阶段,加速阶段、减速阶段和平衡阶段。在干燥的初始阶段,膜液中的自由水首先被蒸发,干燥速率迅速上升,同时膜液中的水分含量迅速减少;在干燥过程的第二个阶段,随着干燥的持续,膜液中的自由水越来越少,结合水是膜液中水分的主要组成部分,此时水分含量较低,水分较难从膜液中蒸发出来,所以干燥速率降低;当膜液中的自由水与结合水几乎蒸发完毕后,普鲁兰基膜的干燥进入最后的平衡阶段,此时蒸发速率趋近于零,说明膜液已成膜[23]。

对比图 1(a)、(b)可知,Pul 膜液在蒸发过程中比 Pul-PEG 复合膜液的蒸发更快进入降速阶段,这可能是由于聚乙二醇的存在影响膜液中自由水和结合水的含量及比例,使Pul-PEG 复合膜干燥过程中自由水蒸发为主的加速阶段要

长于第二阶段——降速阶段,但是二者的平衡阶段以及总体干燥时间是一致的。

## 2.2 干燥温度对普鲁兰基膜液干燥过程的影响

在相对湿度为 55% RH 的条件下,干燥温度从 40 °C上升至 70 °C时,Pul 膜液及 Pul-PEG 复合膜液的干燥曲线见图 2。

由图 2 可知,在相同干燥时间内膜液的水分含量随着干燥温度的升高而降低,而水分干燥速率随着温度的升高而增加,干燥所需时间随着温度的升高而减少。这是因为温度影响膜液中水分子从膜液中向外扩散的速度以及环境中的水分和膜液中水分的动力学平衡[24]。此外,干燥温度为 40,50 ℃时,第二阶段的干燥过程——降速阶段比 60,70 ℃时更明显,这可能是由于干燥温度升高,传热驱动力一温度差也增大;温度越高空气相对湿度则愈低,空气与膜液之间的传质驱动力一湿度差增大,干燥速率也随之增大,而膜液达到一定含水率所消耗的时间就减少,所以膜液干燥温度愈高,干燥过程的第二阶段——降速阶段时间就越短,在 70 ℃干燥时,直接由加速干燥阶段进入平衡阶段,几乎无降速阶段[25]。

2015年第6期

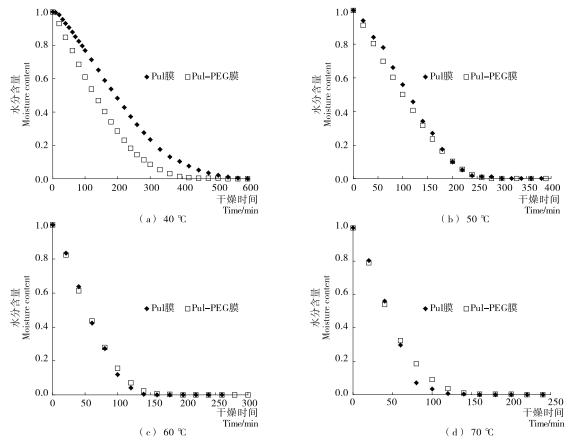


图 2 55% RH 干燥湿度下干燥温度对普鲁兰和普鲁兰—聚乙二醇膜液干燥过程的影响

Figure 2  $\,$  Effects of different drying temperature on the drying curves of pullulan-based film forming solutions at  $55\,\%$  RH

降速阶段干燥速率受干燥温度的影响较为显著,并且降速阶段的增幅随着干燥温度的增大而逐渐减小。这是因为随着干燥温度的升高,膜液中水分子之间的迁移距离增加而水分子之间的吸引力减小,水分蒸发的界面不断向膜液内部迁移,使得膜液中的水分子变得越来越不稳定,最后水分从吸附位点中蒸发出来<sup>[26]</sup>。由图 2 可知,干燥温度从 40 ℃上升至 70 ℃的干燥过程中,与 Pul-PEG 复合膜的干燥曲线对比,Pul 膜干燥进入平衡阶段所需的干燥时间更长,由于温度逐渐升高,干燥时时间越短,干燥速率加快,此规律越不明显。这可能是因为干燥时间的延长和干燥温度的升高,Pul-PEG 复合膜液中的聚乙二醇的一OH 比普鲁兰的更容易暴露出来,所以在相同的干燥温度下,Pul-PEG 复合膜干燥时间比 Pul 膜短<sup>[27]</sup>。

总而言之, Pul 及 Pul-PEG 复合膜液的干燥曲线分为 3 个阶段——加速阶段、降速阶段和平衡阶段。随着温度的增加,膜液中水分子的迁移、Pul 膜液中的亲水基团如一OH 与水分子之间的吸引力以及水分子与水分子本身的吸引力都发生改变。由于 Pul 膜液和 Pul-PEG 复合膜液中亲水基团在干燥过程中暴露以及水分子的转移都有很大差异, 所以导致两类膜液的干燥曲线有所不同。

# 2.3 普鲁兰及普鲁兰—聚乙二醇复合膜液干燥数学模型 拟合

根据图 1 干燥曲线的形状特点,采用 Matlab 将 Pul 膜及 Pul-PEG 复合膜干燥过程中干燥时间与水分比的函数分别

与 Page、Modified Henderson and pabis、Wang and singh、Verma et al 4 种数学模型进行拟合,拟合结果及其数据分析见表 2。由表 2 可知,膜的干燥过程与 4 种数学模型的拟合度都很高,根据  $R^2$  越高,RMSE、SSE 越低,曲线与模型符合度就越高的原理。其中,pul 膜和 Pul-PEG 复合膜的干燥过程均更符合 Page 模型,其相关拟合优度均在 0.99 以上。故Pul 膜和 Pul-PEG 复合膜的干燥动力学方程可以选择 Page模型。通过 Page 模型对普鲁兰膜液和 Pul-PEG 复合膜液的干燥曲线进行拟合,计算得到的参数 k 和 n 见表 3。

# 2.4 普鲁兰和普鲁兰一聚乙二醇复合膜液干燥过程中水分 扩散系数的变化

采用  $\ln MR$  值作纵坐标,干燥时间 t 作横坐标绘制曲线,对曲线进行线性拟合,利用该直线斜率(式(10))可计算出不同干燥条件下普鲁兰基膜的有效水分扩散系数。图 3 为 Pul 膜及 Pul-PEG 复合膜在不同干燥温度下的水分扩散系数。由图 3 可知,干燥温度由  $40^{\circ}$  C 增大到  $70^{\circ}$  C,Pul 膜的有效水分扩散系数。由图 3 可知,干燥温度由  $40^{\circ}$  C 增大到  $70^{\circ}$  C,Pul 膜的有效水分扩散系数  $D_{eff}$  从  $0.019^{\circ}$  6 ×  $10^{-11}$  m/s² 增至  $0.255^{\circ}$  7× $10^{-11}$  m/s²,而 Pul—PEG 复合膜的有效水分扩散系数  $D_{eff}$  从  $2.400 \times 10^{-11}$  m/s² 增至  $11.388 \times 10^{-11}$  m/s²。所以,干燥温度越高,普鲁兰基膜干燥过程中的有效水分扩散系数也越大。而在相同干燥温度下,对比 Pul 膜和 Pul-PEG 复合膜在干燥过程中的有效水分扩散系数可知,Pul-PEG 复合膜的有效水分扩散系数大于纯 Pul 膜的。

#### 表 2 不同干燥温度下 Pul 及 Pul-PEG 复合样品干燥模型拟合数据分析

Table 2 Results of statistical analyses on the modeling of pure pullulan and Pul-PEG blend samples drying at different temperatures

| 膜种类   | 温度/                    | Page    |         |         | Modified Henderson and pabis |         | Wang and singh |         |         | Verma et al |         |         |         |
|-------|------------------------|---------|---------|---------|------------------------------|---------|----------------|---------|---------|-------------|---------|---------|---------|
|       | $^{\circ}\!\mathbb{C}$ | $R^2$   | SSE     | RMSE    | $R^2$                        | SSE     | RMSE           | $R^2$   | SSE     | RMSE        | $R^2$   | SSE     | RMSE    |
| Pul 膜 | 40                     | 0.9991  | 0.0039  | 0.0001  | 0.929 9                      | 0.172 2 | 0.009 1        | 0.960 1 | 0.062 7 | 0.0048      | 0.952 0 | 0.070 2 | 0.005 9 |
|       | 50                     | 0.9966  | 0.0080  | 0.0004  | 0.9303                       | 0.126 1 | 0.0090         | 0.9468  | 0.0515  | 0.0064      | 0.9012  | 0.1023  | 0.123 6 |
|       | 60                     | 0.9978  | 0.003 2 | 0.000 3 | 0.9809                       | 0.044 5 | 0.0025         | 0.9827  | 0.025 1 | 0.0021      | 0.9603  | 0.048 4 | 0.004 8 |
|       | 70                     | 0.9969  | 0.004 1 | 0.0004  | 0.965 2                      | 0.076 6 | 0.004 5        | 0.973 2 | 0.035 6 | 0.003 2     | 0.953 1 | 0.062 9 | 0.005 7 |
|       | 40                     | 0.9984  | 0.006 1 | 0.000 2 | 0.965 7                      | 0.137 4 | 0.004 4        | 0.9784  | 0.064 6 | 0.0021      | 0.9739  | 0.054 1 | 0.0018  |
| Pul-  | 50                     | 0.997 2 | 0.0108  | 0.0004  | 0.978 2                      | 0.0817  | 0.0028         | 0.9899  | 0.025 4 | 0.0010      | 0.9928  | 0.016 3 | 0.000 6 |
| PEG 膜 | 60                     | 0.9991  | 0.0026  | 0.0001  | 0.9638                       | 0.1404  | 0.004 7        | 0.6518  | 1.006 4 | 0.033 6     | 0.4613  | 1.406 3 | 0.046 9 |
|       | 70                     | 0.9998  | 0.000 5 | 0.000 1 | 0.977 7                      | 0.075 1 | 0.0029         | 0.985 7 | 0.039 9 | 0.0014      | 0.980 3 | 0.049 7 | 0.0017  |

## 表 3 不同温度下普鲁兰膜液、普鲁兰一聚乙二醇膜液干燥曲线 Page 干燥模型参数表

Table 3 Parameters of pullulan film forming solution and pullulan-PEG film forming solution fitted by Page model at different drying temperatures

| 温度/℃ | 普鲁主                 | 兰膜液               | 普鲁兰一聚乙二醇膜液           |                   |  |  |
|------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------|--|--|
|      | $k(\times 10^{-4})$ | n                 | $k (\times 10^{-4})$ | n                 |  |  |
| 40   | $1.734 \pm 0.214$   | $1.584 \pm 0.023$ | $9.003 \pm 1.109$    | 1.345±0.024       |  |  |
| 50   | $1.560 \pm 0.550$   | $1.796 \pm 0.072$ | $6.905 \pm 1.345$    | $1.515 \pm 0.041$ |  |  |
| 60   | $11.400 \pm 3.049$  | $1.625 \pm 0.064$ | $22.300 \pm 2.247$   | $1.457 \pm 0.024$ |  |  |
| 70   | $7.492 \pm 2.966$   | $1.822 \pm 0.100$ | $28.900 \pm 1.226$   | $1.458 \pm 0.010$ |  |  |

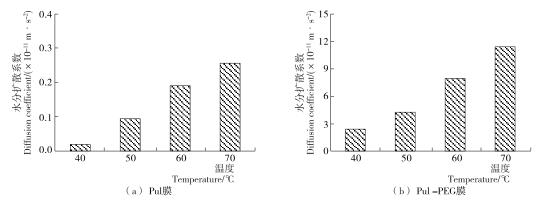


图 3 不同干燥温度下普鲁兰基膜干燥过程中水分扩散系数

Figuer 3  $D_{eff}$  of pullulan-based film forming solutions at different drying temperatures

# 2.5 普鲁兰和普鲁兰一聚乙二醇复合膜液干燥过程中干燥 活化能的比较

膜液干燥过程中失去 1 mol 的水分所需的能量称为物料的干燥活化能,膜液干燥的难易程度取决于干燥活化能的大小,其值越大则膜液越难干燥[25]。根据式(11),将 ln  $D_{eff}$ 与 1/T的曲线进行线性拟合,根据拟合直线的斜率,计算出Pul 膜液干燥的活化能  $E_a$ 为 9 114. 8 kJ/mol  $(R^2 = 0.910\ 3)$ ,Pul-PEG 复合膜液干燥的活化能  $E_a$ 为 2 475. 2 kJ/mol  $(R^2 = 0.992\ 7)$ 。可以看出 Pul 膜液的干燥活化能显著高于 Pul-PEG 复合膜液,这说明 Pul 膜液中的水分子受热蒸发难于 Pul-PEG 膜液。

## 3 结论

本试验研究纯 Pul 及 Pul-PEG 复合膜液在干燥过程中水分含量的变化,探究了普鲁兰基可食用膜干燥过程中的干燥特性。结果表明:在  $50 \, ^{\circ} \, ^{\circ$ 

基础研究

随着干燥温度的升高,所有样品的  $D_{eff}$  值也随之变大;并且在相同干燥温度下,Pul 膜液的有效水分扩散系数比 Pul-PEG 复合膜液低。且 Pul 膜液干燥的活化能高于 Pul-PEG 复合膜液的,分别为 9 114.8 kJ/mol 和 2 475.2 kJ/mol。综上所述,能够较准确地预测不同温度下普鲁兰基膜干燥过程中的含水率及失水率的变化,解决普鲁兰基膜在干燥生产过程中含水率在线检测难的难题,为普鲁兰基膜干燥过程的优化和控制,以及探索干燥过程中可食性膜的干燥性能提供理论依据。

#### 参考文献

- 1 Leathers T D. Biotechnological production and applications of pullulan[J]. Applied Microbiology Biotechnology, 2003, 62(5/ 6): 468~473.
- 2 S Yuen. Pullulan and its applications[J]. Process Biochemistry, 1974(9): 7~9.
- 3 Dincer I. Moisture transfer analysis during drying of slab woods
  [J]. Heat Mass Transfer, 1998, 34(3); 17~20.
- 4 Hawlader M N A, Chou S K, Chua K J. Development of design charts for tunnel dryers[J]. Int. J. Energy Res, 1997, 21(10): 23~37.
- 5 Michael K, Andrew J M, Peggy M T. Drying kinetics of calcium caseinate[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(3): 773~776.
- 6 Alcantara C R, Rumsey T R, Krochta J M. Drying rate effect on the properties of whey protein films[J]. Journal of Food Processing Engineering, 1998, 21(5): 387~405.
- 7 Donhowe G, Fennema O. The effect of solution composition and drying temperature on crystallinity, permeability and mechanical properties of methylcellulose films[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1993, 17(4): 231~246.
- 8 Page G E. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers[D]. West Lafayette: Purdue University, 1949.
- 9 Guine R P F, Fernandes R M C. Analysis of the drying kinetics of chestnuts [J]. Journal of Food Engineering 2006, 76(3): 460~467.
- 10 王喜娜, 王相友. 苹果切片红外辐射干燥模型建立与评价[J]. 农业机械学报, 2010, 41(6): 128~132.
- 11 李汴生,刘伟涛,李丹丹,等. 糖渍加应子的热风干燥特性及其 表达模型[J]. 农业工程学报,2009,25(11):330~335.
- 12 Sharma G P, Verma R C, Pathare P. Mathematical modeling of infared radiation thin layer drying of onion slices[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 71(3): 282~286.
- 13 Oktay H, Ahmet C, Kamil K. Mathematical modelling of drying of thin layer rough rice[J]. Food and Bioproducts Processing, 2008, 86(4): 268~275.
- 14 Zhang Q, Litchfield J B. An optimization of intermittent corn drying in a laboratory scale thin layer dryer[J]. Drying Technology, 1991, 9(2): 383~395.
- Diamente L M, Munro P A. Mathematical modelling of hot air drying of sweet potato slices[J]. In. J. Food Sci. Technol.,

- $1991(26): 99 \sim 109.$
- 16 Verma L R, Bucklin R A, Endan J B, et al. Effects of driving air parameters on rice driving models[J]. Trans ASAE, 1985 (28): 296~301.
- 17 Sutar P P, Prasad S. Modeling microwave vacuum drying kinetics and moisture diffusivity of carrot slices [J]. Drying Technology, 2007, 25(10): 1 695~1 702.
- 18 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,2012,43(2):151~158.
- 19 Doymaz. Air-drying characteristics of tomatoes [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(4): 1 291∼1 297.
- Wang Zheng-fu, Sun Jun-hong, Liao Xiao-jun, et al. Mathematical modeling on hot air drying of thin layer apple pomace [J]. Food Research International, 2007, 40(1): 39~46.
- 21 Ade-Omowaye B I O, Rastogi N K, Angersbach A, et al. Combined effects of pulsed electric field pre-treatment and partial osmotic dehydration on air drying behaviour of red bell pepper[J]. Journal of Food Engineering, 2003(60): 89~98.
- 22 Xiao Hong-wei, Gao Zhen-jiang, Lin Hai, et al. Air impingement drying characteristics and quality of carrot cubes[J]. Journal of Food Process Engineering, 2010, 33(4): 646~665.
- 23 Gunhan T, Demir V, Hancioglu E, et al. Mathematical modelling of drying of bay leaves[J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46(11/12): 1 667~1 679.
- 24 Rhim J W, Lee J H. Thermodynamic analysis of water vapor sorption isotherms and mechanical properties of selected paper-based food packaging materials [J]. Journal of Food Science, 2009, 74(9): E502~E511.
- 25 Quirijns E J, Van Boxtel A J B, Van Loon, et al. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2005, 85(11): 1805~1814.
- 26 McMinn W A M, Magee T R A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 60(2): 157~165.
- 27 Karathanos V T. Determination of water content of dried fruits by drying kinetics[J]. J. Food Eng., 1999(39): 337~344.