

冻干物料内部孔隙率 ●●●●●● ●●●●●● 影响因素的实验研究

肖鑫, 陶乐仁, 陈隽

(上海理工大学低温与食品冷冻研究所, 上海 200093)

摘要:以草莓为研究对象, 针对不同的物料形状、不同的干燥温度, 分别进行了冻干实验。采用微 CT 扫描成像、图像重构及软件分析计算, 得到了各种情况下冻干物料的孔隙率值。同时测量了冻干过程失水率、冻干后复水比, 用二甲苯-二氯靛酚比色法测定了冻干前后抗坏血酸的值。结果表明, 圆形物料的孔隙率相对最大, 外表面积最大的正三角形物料的孔隙率最小。干燥温度越高, 冻干之后孔隙率越大, 其复水比也越大。在同样干燥条件下, 8mm 切片抗坏血酸保持得最好; 在同样厚度下, 一次干燥-10℃, 二次干燥 20℃, 抗坏血酸保持得最好。

关键词:冷冻干燥, 草莓, 形状, 干燥温度, 孔隙率

Abstract: In this study, strawberry slices with different shapes and thicknesses were freeze-dried at different drying temperatures. The dried strawberries were scanned with micro-CT scanner. By calculation of the reconstructed cross-sections with software, the porosity in all kinds of situations was obtained. Simultaneously the dehydration ratio during freeze-drying and rehydration ratio after freeze-drying were measured. The content of ascorbic acid (AA) was determined before and after freeze-drying using dimethylbenzene-two, six-dichloroindophenol's. It is concluded that the porosity of circular sample is maximum, and the porosity of triangular sample with the maximum surface area is minimum. The higher the drying temperature, the higher porosity after freeze-drying, and the higher rehydration ratio. Under the same drying condition, 8mm slice could get the best AA keeping. Under the same thickness, when the first drying temperature was -10℃, the second drying temperature was 20℃, AA could be kept best.

Key words: freeze-drying; strawberry; shape; drying temperature; porosity

中图分类号: TS205.7 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2007)03-0078-04

近年来, 冻干以它特有的优越特性在我国得到越来越广泛的应用^[1]。果蔬冷冻干燥技术也得到了迅

速的发展, 市场上出现了越来越多的冻干食品^[2]。冷冻干燥法保存草莓, 微生物的生长和酶的作用受到抑制, 能最大限度地保持产品原有的形态、色、香、味^[3]。可是不同冻干工艺对冻干食品的最终品质影响很大^[4,5], 如何在保证冻干质量的前提下缩短干燥时间, 节省成本成为了研究热点。孔隙的大小及其分布规律是冻干多孔物料的重要特征, 它直接影响了多孔物料中物质的传递过程, 从而影响了干燥速率^[6]。X 光技术由于其能够无损的对物料内部进行探测, 受到众多研究者关注^[7,8]。通过微 CT 研究多孔物料孔隙大小及分布规律, 对于冷冻干燥理论的发展意义重大。

本文以微 CT 为分析工具, 首先通过对不同形状的冻干草莓物料进行孔隙率的计算, 初步认识形状对冻干过程热质传递的影响以及由之导致的孔隙率差异; 其次通过单因素对比实验, 得到干燥温度的高低、孔隙率大小和抗坏血酸保持好坏三者的关系, 以期对实际生产提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

草莓 市售新鲜, 10g 左右/个; 草酸 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 二甲苯 分析纯, 上海试剂四厂昆山分厂; 乙酸钠 分析纯, 上海化学试剂有限公司; 冰乙酸 分析纯, 苏州市振亚化工厂; 2, 6-二氯靛酚 分析纯, Biochemika Fluka India.

中试型实验用冻干机 上海东富龙科技有限公司; Skyscan 1074HR Vluchtenburgstraat 3, 2630 Aartseleer Belgium; 紫外分光光度计 UV-1700, 日本岛津; 电子分析天平 Sartorius BP211D; 搅拌机 方成 SG2260-A; 容量瓶, 量筒, 具塞试管, 移液管等。

1.2 实验方法

1.2.1 真空冷冻干燥 冻干过程共分四次进行, 第一次对正方形、矩形、圆形、正三角形四种形状厚度为

收稿日期: 2006-08-14

作者简介: 肖鑫(1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事冷冻干燥机理研究。

基金项目: 上海市教育基金会曙光计划(2003); 上海市重点学科项目(T0503)。

表 1 各种形状草莓样品的物理参数

所选物料	厚度(cm)	形状	尺寸(cm)	底面积(cm ²)	侧面积(cm ²)	表面积(cm ²)	体积(cm ³)
草莓	0.4	正方形	1.5×1.5	2.25	2.4	4.65	0.9
		矩形	2×1	2	2.4	4.4	0.8
		圆形	1.8	2.54	2.26	4.81	1.02
		正三角形	2.5×2.5×2.5	2.71	3	5.71	1.08

表 2 三次实验的冻干工艺

实验号	预冷温度()	一次干燥温度()	一次干燥时间(h)	二次干燥温度()	二次干燥时间(h)
A	-25	0	11	30	6
B	-25	-10	15	30	6
C	-25	0	11	20	8

4mm 的样品进行冻干, 先将草莓预冷到 -25 ℃, 然后进行升华干燥和解析干燥。升华干燥时搁板的温度设为 -5 ℃, 干燥时间为 7.5h; 解析干燥时搁板的温度设为 15 ℃, 干燥时间为 10h。四种形状的物理参数如表 1 所示。

后三次均对 6、8、10、12mm 四种厚度, 直径为 18mm 的圆柱形样品进行冻干, 温度和干燥时间设置如表 2 所示。

后三次实验中, 为了防止水分的过度流失造成的营养成分的损失, 对于测定抗坏血酸的部分只作了切片, 未定形成圆柱形。冻干前所有的切片均作了质量记录。

1.2.2 失水率和复水比 实验时对于预先记录好质量的草莓切片, 在干燥过程中每隔 2h 取出称重, 并放入烘箱直至恒重, 从而得到失水率, 可以确定升华速率。

失水率 (%) = (冻干前草莓的质量 - 取出时草莓的质量) / (冻干前草莓的质量 - 烘干后草莓的恒重) × 100%, 残留水分含量 (%) = 1 - 失水率。

将一定量的冻干草莓 G 浸入蒸馏水, 固定时间后沥干, 称重得 G_复, 复水比为 G_复/G。

1.2.3 抗坏血酸的测定 由于草莓为深色样品, 故采用二甲苯-二氯靛酚比色法。在绘制了标准曲线和得到滴定度之后, 进行样品的测定。测定过程中, 吸取 5mL 和 10mL 稀释样液进行平行实验对比。

每 100g 样品含抗坏血酸的量 (mg) = $V \times T \times A \times 100/W$

式中, V- 抗坏血酸消耗 2, 6- 二氯靛酚量 (mL); T- 每毫升 2, 6- 二氯靛酚溶液相当于抗坏血酸的毫克数 (滴定度); A- 稀释倍数; W- 样品的质量。

1.2.4 微 CT 扫描成像、图像重构和孔隙率计算 冻干后草莓放入 CT 机扫描, 对得到的扫描图像进行重构。选取重构的系列截面中的中间截面, 选择区域, 计算孔隙率。在用软件计算时, 取灰度阈值 240, 即低于此值被认为骨架区, 高于此值被认为孔隙区。图 1 为不同形状物料冻干时计算孔隙率分布所划分的四个区域示意, 图 2 为实验 A、B、C 进行孔隙率计算时



图 1 计算孔隙率时选取的四个区域的示意图

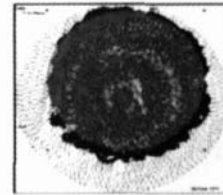


图 2 不同冻干工艺时计算孔隙率选取区域示意图

所选的区域。

2 结果与讨论

2.1 CT 扫描图像

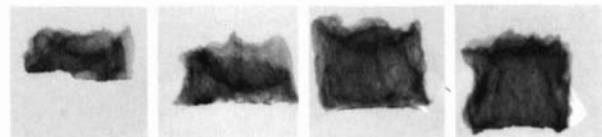


图 3 不同厚度草莓冻干后扫描图像和剖面图像示意 (a)6mm (b)8mm (c)10mm (d)12mm

从图 3 图像可以看出, 微 CT 可以直观地反映出物料的内部结构, 通过微 CT 得到的扫描图像, 可以非侵入地绘制二维横截面。从这些二维的截面能够获得可靠的微形态学信息。用微 CT 自带的软件进行图像处理, 可以测定内部孔隙率等参数。

2.2 不同形状的冻干物料内部孔隙率的分布

图 4 为孔隙率的大致情况, 图中的数值为各种形状物料各个区域孔隙率平均值。圆形的孔隙率相对较大, 正三角形的孔隙率相对较小。切片时圆形水分流失的相对较少, 故而在冻干后计算得到的孔隙率相对较大, 而正三角形由于总的外表面积大, 而冻干室在真空度不是很高的情况下, 侧面传热不可忽略, 故在预冻结时有利于内部中心的快速降温, 形成

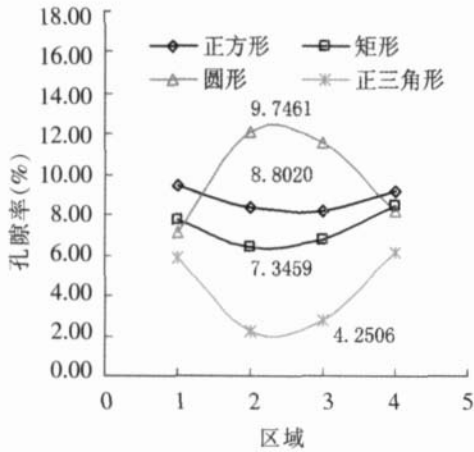


图4 不同形状的冻干草莓内部孔隙率的分布情况

细小的冰晶,故而冻干后孔隙率相对较小。

2.3 升华过程失水率

在图5中,曲线下降的趋势代表了升华速率的

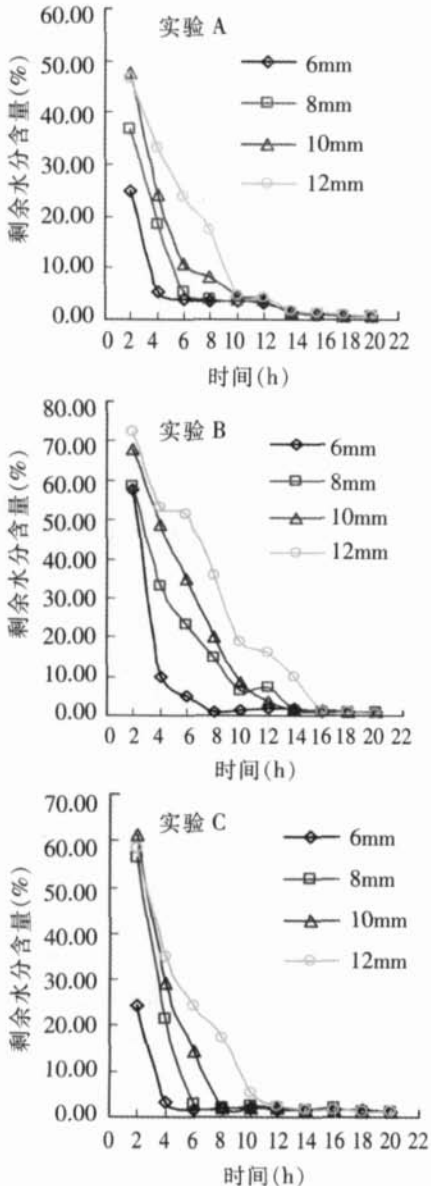


图5 三个实验不同厚度草莓升华过程失水情况

快慢,三个实验总体看来,薄切片比厚切片的升华速率要快,实验A和C比实验B的升华速率来的快。由图可见,干燥12h后,B中的剩余水分含量相对还较高,而且切片越厚,越明显。这是因为,B的一次干燥温度为-10,而A和C的一次干燥温度为0。厚物料在升华过程中,除了受到传热阻力外,还有多孔干燥层的传质阻力,故比薄物料升华的要慢。

2.4 冻干后物料复水比和孔隙率

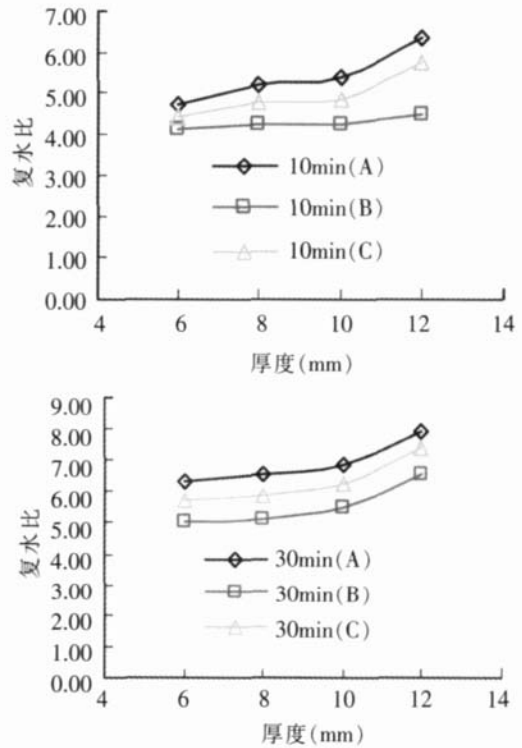


图6 三个实验不同厚度冻干草莓复水比

从图6看出,相同厚度、相同时间复水比大小关系为A>C>B,并且物料越厚,复水比相对越大。从图7看出,实验A的孔隙率比B和C大很多,并且物料越厚,孔隙率相对越大。

总之,孔隙率的变化情况与复水比变化规律一致,高的孔隙率意味着内部结构更加多孔和疏松,因

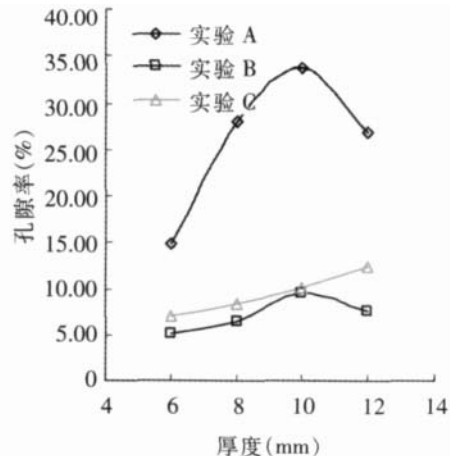


图7 不同厚度冻干草莓孔隙率分布

此在复水时可以吸取更多的水分。当一次干燥和二次干燥温度高时, 可能在干燥时会引起反玻璃化现象, 导致冰晶再结晶形成更大的冰晶, 从而最终的孔隙率较大。物料厚度大时, 不利于物料的快速降温, 从而形成大的冰晶。冰晶升华后留下相对较大的孔, 因此冻干后孔隙率也会较高。

2.5 各种情况的抗坏血酸保持情况

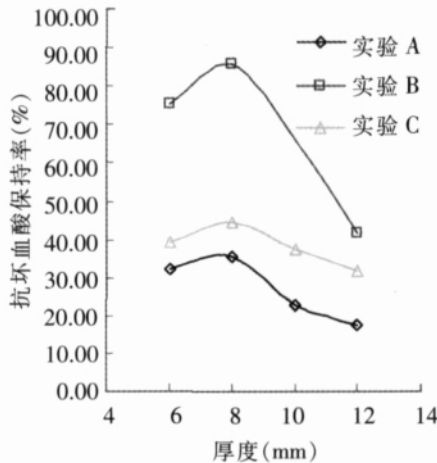


图8 不同冻干工艺和不同厚度抗坏血酸保持情况

在三个实验中, 8mm 物料抗坏血酸保持率均是最高, 6mm 略小之, 实验 B 的抗坏血酸保持得最好。这是因为, 切片过程会导致抗坏血酸的流失, 对于 6mm 这么薄的切片, 损失自然就会大一些。而 10mm 和 12mm 相对较厚, 冻干后孔隙率就高, 高的孔隙率导致冻干后更多的氧气进入物料内部, 物料与氧气接触的表面增大, 抗坏血酸更容易被氧化。另一方面, 厚物料内部中心降温慢, 细胞受冰晶的挤压变形后破裂, 破坏了食品的组织结构, 也是最终的抗坏血酸量低的原因。由于冻干过程中, 冻干室真空度不是很高, 而抗坏血酸在温度较高时, 比较容易氧化^[10], 所以一次干燥温度低的实验 B 冻干后抗坏血酸保持的较好。

因此, 在食品冻干过程中, 适当的切片可以形成细小的冰晶, 得到较低的孔隙率, 使得冻干后营养成分保持的更好。但是, 薄的切片势必增大冻干成本, 如何在更好保持食品营养成分的前提下缩短冻干成本是需要探讨的。

3 结论

3.1 采用微 CT 扫描成像及图像重构技术, 可以清晰

地反映出物料的内部结构, 经过相应的图像处理, 能得到各个情况的孔隙率值, 分析这些值可以更深入地了解冻干过程。

3.2 物料越厚, 升华速率越慢; 同样厚度下, 一次干燥温度越低, 升华速率越慢。

3.3 一次、二次干燥温度越高, 可能会引起反玻璃化现象, 导致再结晶, 冻干之后孔隙率就越大, 其复水比也越大。比较而言, 二次干燥对物料孔隙率影响更大。

3.4 无论一次、二次干燥温度如何, 每种工艺下均是 8mm 物料抗坏血酸保持的最好。一次干燥温度越低, 抗坏血酸保持的越好。

3.5 在食品冻干过程中, 干燥温度越高, 所耗时间越短, 但其营养成分保持得相对较差, 因此确定合理的冻干工艺十分关键。

参考文献:

- [1] 徐成海, 彭润玲, 赵雨霞, 等. 真空冷冻干燥技术的国内外动态[J]. 干燥技术, 2005(8): 52-54.
- [2] 李远志, 罗树灿, 薛子光, 等. 真空冷冻干燥荔枝果肉工艺研究[J]. 食品与机械, 2003(2): 17-18.
- [3] 李共国, 马子骏. 草莓真空冷冻干燥研究[J]. 食品与机械, 2003: 18-19.
- [4] 汪喜波. 不同操作条件对食品真空冷冻干燥过程的影响[D]. 中国农业大学硕士论文, 2000.
- [5] 刘占杰, 华泽钊, 陶乐仁, 等. 影响食品冷冻干燥过程的因素分析[J]. 青岛大学学报, 2000, 15(1): 42-45.
- [6] 葛仕福, 施明恒. 对干燥多孔物料中孔隙大小及分布的探讨[J]. 应用科学学报, 2005, 23(1): 94-98.
- [7] Kathy Steppe, Veerle Cnudde, Catherine Girard, et al. Use of X-ray computed microtomography for non-invasive determination of wood anatomical characteristics[J]. Journal of Structural Biology, 2004, 148: 11-21.
- [8] 马渊, 吴海玲, 彭晓峰. 生物组织冻融特性的初步实验研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2004, 12(1): 55-60.
- [9] 华泽钊. 冷冻干燥新技术[M]. 北京: 科学出版社, 2006, 1.383-384.
- [10] 华瑞, 孙素琴, 周群, 等. 抗坏血酸升温氧化过程的二维相关红外光谱分析[J]. 分析化学研究报告, 2003(2): 134-138.

(上接第 77 页)

- [5] Hevia P, et al. Flavor of enzyme-solubilized fish protein concentration fractions[J]. J Agr Food Chem, 1977, 25(4): 772.
- [6] 钱方. 预处理对大豆蛋白酶解的影响[J]. 饮料工业, 1999, 2(6): 33-35.

- [7] 李书国, 陈辉, 等. 复合酶法制备活性大豆寡肽研究[J]. 粮食与油脂, 2000(3): 5-7.
- [8] 马永强, 赵毅, 石彦国. 大豆蛋白水解物中肽分子分布的研究[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(3): 15-17.