

冻融预处理对山楂热风干燥特性的影响

Effects of freeze-thaw pretreatment on the characteristics of hot-air drying in *Malus domeri* (Bois) chev.

郭 婷^{1,2} 吴 燕¹ 陈益能³ 段振华^{1,2}

GUO Ting^{1,2} WU Yan¹ CHEN Yi-neng³ DUAN Zhen-hua^{1,2}

陈振林^{1,2} 蔡 文^{1,2} 邓春丽^{1,2}

CHEN Zhen-lin^{1,2} CAI Wen^{1,2} DENG Chun-li^{1,2}

(1. 贺州学院食品与生物工程学院, 广西 贺州 542899; 2. 贺州学院食品科学与工程技术研究院, 广西 贺州 542899;
3. 湖南农业大学信息科学技术学院, 湖南 长沙 410128)

(1. College of Food and Biological Engineer, Hezhou University, Hezhou, Guangxi 542899, China; 2. Institute of Food Science and Engineering Technology, Hezhou University, Hezhou, Guangxi 542899, China; 3. College of Information Science and Technology, Hunan Agriculture University, Changsha, Hunan 410128, China)

摘要:研究了不同冻融次数和温度条件下大果山楂的热风干燥特性和水分有效扩散系数。结果表明:冻融预处理对大果山楂的干燥特性有显著影响,随着冻融次数的增加,干燥时间缩短,干燥速率有所提高;冻融大果山楂在不同干燥温度下的干燥过程可采用 Logarithmic 模型进行描述;冻融大果山楂在不同干燥条件下的有效水分扩散系数(D_{eff})随着冻融次数的增加而变大。

关键词:山楂;冻融;干燥特性;预处理;热风干燥

Abstract: The effects of freeze-thaw processing on the characteristics of hot-air drying and the coefficients of moisture diffusion in *Malus domeri* (Bois) chev were investigated. The results showed that the freeze-thaw pre-treatments had significant effects on drying characteristics. It was found that freeze-thaw pre-treatments could significantly shorten the drying period and increasing the drying rate. Logarithmic model provided better simulation of drying curves for freeze-thaw *M. domeri* (Bois) chev. at different drying conditions. The results indicated that D_{eff} increased with the increasing of times of freeze-thaw.

Keywords: hawthorn; freeze-thaw; drying characteristics; pre-treatment; hot air drying

大果山楂属南果山楂,在广西种植面积广,是优良的地方特色品种^[1]。大果山楂富含黄酮类化合物、熊果酸和单体有机酸类等活性成分,具有促进血液循环和新陈代谢、降低胆固醇、降低血脂、降低血压和清除自由基的作用^[2]。大部分大果山楂需要脱水干燥,常用热风干燥,但未经预处理的大果山楂经热风干燥所得山楂片卷缩较严重,品质欠佳,且干燥时间长,加工效率低。研究^[3-8]发现,烫漂、渗透、超高压、超声波和冻融等预处理对干燥特性和品质有影响。冻融包括冻结和解冻 2 个过程,现作为一种新型的物理预处理方式应用于果蔬干燥加工前处理,可改善干燥产品品质,提高干燥效率。何新益等^[9]对不同冻融预处理甘薯膨化干燥的脱水行为进行了监测,获得了甘薯变温压差膨化干燥动力学模型;Ramirez 等^[10]研究对比了不同预处理方式对苹果热风干燥特性的影响,发现冻融预处理的苹果片干燥所需时间较短,干燥速率最快。冻融预处理在果蔬干燥中的应用与研究越来越广泛,但关于冻融预处理对大果山楂热风干燥特性的影响尚未见诸于报道。

通过研究物料干燥特性,建立干燥动力学模型,可用于描述和预测干燥过程,便于对干燥过程的控制及干燥终点的判断。刘艳等^[11]发现大果山楂片厚度、装料量对大果山楂片热风干燥特性影响较大,在 3 种动力学模型中 Page 模型的拟合程度最高;任茹娜等^[12]运用 16 种果蔬薄片干燥模型拟合试验数据,筛选出了 Approximation of diffusion 模型和 Hii and others 模型用于描述山楂联合干燥的热风、微波干燥过程。目前,中国关于预处理对

基金项目:广西自然科学基金青年基金项目(编号:2017GXNSFB A198174);贺州市科学研究与技术开发计划项目(编号:贺科攻 1908016)

作者简介:郭婷,女,贺州学院讲师,硕士。

通信作者:陈益能(1986—),男,湖南农业大学讲师,博士。

E-mail: guot2012@126.com

收稿日期:2020-03-20

大果山楂干燥动力学的影响研究较少,冻融大果山楂的热风干燥动力学研究还未见报道。

研究拟考察不同冻融预处理对大果山楂热风干燥过程的影响;在分析冻融大果山楂热风干燥过程中干燥速度和干燥速率曲线的基础上,比较冻融大果山楂在4种经典薄层干燥动力学模型中的拟合优度,研究不同冻融次数和温度条件对干燥大果山楂水分有效扩散系数的影响,以期为提高山楂热风干燥效率提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜大果山楂:市售;

水分分析仪:PMB53型,广州亿兴科学仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9140A型,上海齐欣科学仪器有限公司;

冰箱:BCD-249WP3CX型,合肥美菱有限公司;

扫描电子显微镜:JSM-6380L型,日本电子株式会社。

1.2 试验方法

1.2.1 冻融预处理 呈7 mm厚度的山楂鲜果片经料液比为1:2(g/mL)沸水烫漂2 min捞起冷却至25℃;将其置于-16℃的条件下冷冻14 h,再置于8℃的条件下解冻24 h,整个完整的过程即称为冻融1次,反复循环冻融0,1,2,3次即为冻融0次(FT0)、冻融1次(FT1)、冻融2次(FT2)、冻融3次(FT3)预处理。

1.2.2 冻融预处理对大果山楂热风干燥的影响 将冻融0,1,2,3次的大果山楂样品置于70℃的电热恒温鼓风干燥箱中进行热风干燥;将冻融2次预处理后的大果山楂分别置于55,60,65,70℃的电热恒温鼓风干燥箱中进行热风干燥;每隔10~20 min进行样品质量监测,直至水分含量≤7%(干基计)时结束干燥。

1.3 水分测定

在一定干燥条件下,水分比可用来表示物料还有多少水分未被干燥去除,还可以反映物料干燥速率的快慢,计算公式见式(1)。

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

式中:

MR ——水分比;

M_t ——大果山楂片干燥到 t 时刻的水分含量,g/g;

M_e ——平衡水分含量,g/g;

M_0 ——冻融预处理山楂片开始干燥时的初始水分含量,g/g。

冻融大果山楂片热风干燥速率计算公式见式(2)。

$$DR = \frac{M_{t+dt} - M_t}{dt}, \quad (2)$$

式中:

DR ——从 t 时刻到 $t+dt$ 时刻大果山楂片的干燥速率,g/(g·min);

M_{t+dt} —— $t+dt$ 时刻的水分含量,g/g;

M_t —— t 时刻的水分含量,g/g;

t ——干燥时间,min。

1.4 干燥动力学模型筛选

运用表1中的动力学模型^[9]对大果山楂热风干燥试验数据进行拟合。模型拟合度的优劣常通过P值、决定系数(R^2)和均方误差的根(RMSE)3个参数来评价,其中 R^2 越接近于1,RMSE越小,说明模型拟合度越高,P值越小模型越可靠。计算公式见式(3)~(5)。

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_i - MR_{pre,i})(MR_i - MR_{exp,i})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (MR_i - MR_{pre,i})^2 \sum_{i=1}^N (MR_i - MR_{exp,i})^2}}, \quad (3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{N}}, \quad (4)$$

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|MR_{exp,i} - MR_{pre,i}|}{MR_{exp,i}}, \quad (5)$$

式中:

$MR_{exp,i}$ ——试验 MR 值;

$MR_{pre,i}$ ——预测 MR 值;

N —— MR 个数。

表1 4种经典薄层干燥模型

Table 1 Four classic models of thin layer drying

模型名称	模型方程
Newton	$MR = \exp(-kt)$
Henderson and Pabis	$MR = A \exp(-kt)$
Page	$MR = \exp(-kt^n)$
Logarithmic	$MR = A \exp(-kt) + B$

1.5 有效扩散系数(D_{eff})

有效扩散系数可通过Fick扩散第二定律求得^[9],在一定干燥条件下,其值越大说明水分质量传递越快,脱水能力越强。计算公式如式(6)所示。

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 n^2 D_{eff} t}{4L^2}\right], \quad (6)$$

式中:

D_{eff} ——大果山楂水分有效扩散系数,m²/s;

L ——大果山楂片厚度的1/2,m;

t ——干燥时间,s。

1.6 微观结构

大果山楂干制品经离子溅射喷金后,置于200倍扫描电镜(SEM)下观察其超微结构。

1.7 数据处理

应用 SPSS.V 18.0 软件进行模型拟合和回归分析,用 SigmaPlot 10.0 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 不同冻融预处理大果山楂的干燥特性

在同等干燥温度(70 °C)下,冻融 0,1,2,3 次的大果山楂热风干燥曲线见图 1(a)、干燥速率曲线见图 2(a);经过冻融 2 次预处理的大果山楂在 55,60,65,70 °C 干燥温度下的热风干燥曲线见图 1(b)、干燥速率曲线见图 2(b)。

从图 1 可以看出,冻融大果山楂的水分含量随干燥时间增加呈直线下降,当物料水分含量降至临界含水量时,水分含量下降减慢且曲线变得平缓,结果显示冻融大果山楂的临界含水量在 0.65~0.50 g/g(干基计)左右;冻融 0,1,2,3 次的大果山楂片在 70 °C 热风温度下,干至含水率低于 7% 所需时间分别为 570,370,330,340 min,冻融预处理后的大果山楂干燥所需时间较未冻融试验组明显缩短;随着热风干燥温度的增加,冻融 2 次大果山楂干燥至含水率低于 7% 时所需时间逐渐缩短,55 °C 时所需时间最长,为 520 min。图 1(b)表明,干燥前期,各试验组间水分含量下降差别不大,干燥 120 min 后,水分含量变

化受温度影响较大,随着温度升高下降的越快,但 70 °C 较 65 °C 水分含量下降较缓慢,可能是由于温度较高易使大果山楂外表层较先脱水固化,受导热湿温性影响较大,故内部水分向表层迁移受阻,此时高温对提高山楂片干燥速度效果不明显。

由图 2 可知,经过冻融预处理的大果山楂热风干燥过程出现了 3 个阶段,分别为:加速干燥、恒速干燥和降速干燥阶段。干燥开始时,冻融大果山楂片进入预热阶段,干燥速率达到较大值;而后随着干燥时间的增加,进入一个较长的恒速干燥阶段,此阶段干燥速率稳定在 0.025~0.055 g/(g·min);随着干燥的进行,大量非结合水被脱去,大果山楂片水分含量继续降低,当降至结合水与非结合水的临界水分点后出现了一个较短的降速阶段。此结果与文献[12]报道的山楂热风干燥过程为加速和降速两个阶段不一样,可能由于南北山楂原料品种差异较大导致干燥过程不同,而且大果山楂经过冻融预处理,内部组织结构发生改变,从而导致干燥行为的不同。

2.2 冻融大果山楂热风干燥动力学模型筛选

运用表 1 中的干燥模型对监测的冻融大果山楂在热风干燥温度为 55,60,65,70 °C 干燥试验数据进行拟合优度比较,各干燥模型具体的拟合优度统计量值见表 2。

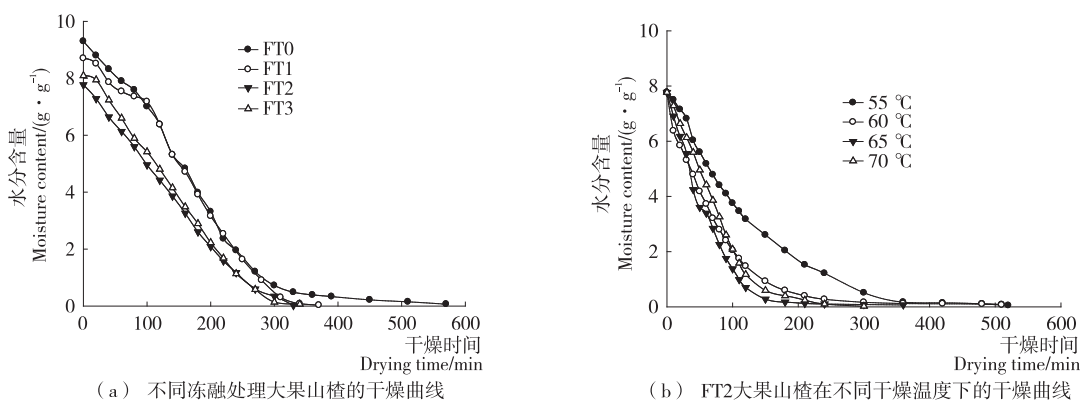


图 1 冻融大果山楂热风干燥曲线

Figure 1 Hot-air drying curves of freeze-thaw *malus domeri* (Bois) chev.

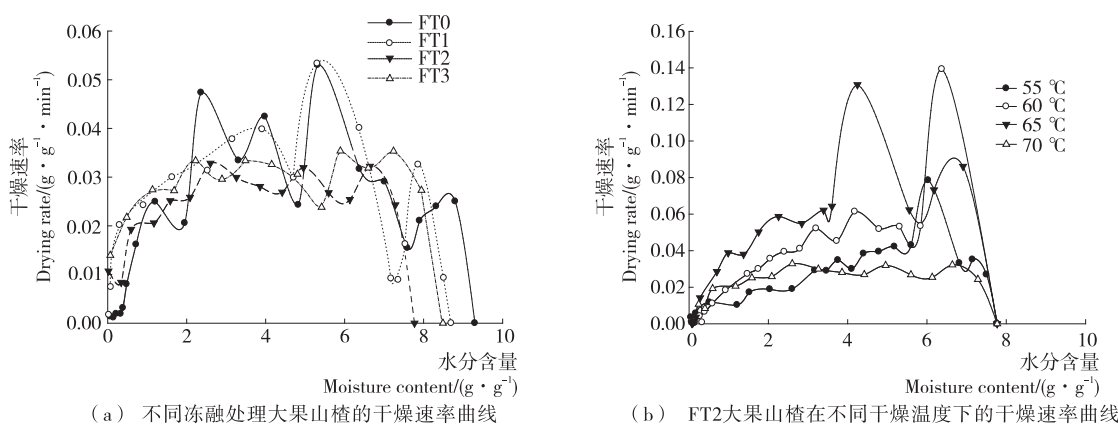


图 2 冻融大果山楂热风干燥速率曲线

Figure 2 Hot-air drying rate curves of freeze-thaw *malus domeri* (Bois) chev.

表 2 4 种干燥模型拟合优度统计量值比较
Table 2 Fitting parameters of four drying models

冻融次数	温度/℃	Newton			Henderson and Pabis			Page			Logarithmic		
		R^2	P	RMSE	R^2	P	RMSE	R^2	P	RMSE	R^2	P	RMSE
0	70	0.923	133.702	0.099	0.944	90.781	0.083	0.996	19.337	0.023	0.965	107.493	0.068
1	70	0.866	417.507	0.129	0.902	337.050	0.111	0.994	51.171	0.028	0.977	93.639	0.053
2	55	0.992	54.972	0.031	0.996	28.402	0.021	0.998	22.005	0.026	0.997	26.864	0.020
2	60	0.996	19.601	0.018	0.996	19.555	0.018	0.996	19.553	0.018	0.996	22.303	0.018
2	65	0.984	39.757	0.040	0.988	33.873	0.036	0.996	22.849	0.019	0.991	60.891	0.033
2	70	0.935	340.992	0.082	0.951	268.483	0.072	0.993	2 554.814	0.620	0.995	119.850	0.059
3	70	0.932	166.817	0.081	0.947	133.901	0.073	0.989	1 103.323	0.597	0.998	224.276	0.137

由表 2 可知, Page、Logarithmic 干燥模型在不同冻融次数和干燥温度条件下的决定系数分别在 0.989~0.998,0.965~0.998,整体较其他两个模型的 R^2 大,但 Logarithmic 干燥模型下冻融大果山楂的 RMSE 和 P 值均较 Page 干燥模型的小。由此可见,Logarithmic 模型拟合度较高、较可靠,能够较好地描述冻融大果山楂热风干燥过程。此结果与刘艳等^[1]报道的大果山楂热风干燥过程符合 Page 模型不一样,可能是由于试验的大果山楂干燥前进行了冻融预处理,影响了大果山楂干燥过程中的传热传质,导致匹配的模式不同。

2.3 冻融甘薯变温压差膨化干燥的有效扩散系数

通过式(6)可以计算出冻融大果山楂在不同干燥条件下的有效扩散系数,见图 3。

由图 3 可知,干燥前冻融预处理及热风干燥温度对大果山楂有效扩散系数有影响。冻融大果山楂在 55,60,65,70℃ 的温度下进行热风干燥的有效水分扩散系数为 $1.08 \times 10^{-9} \sim 2.54 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。冻融大果山楂有效扩散

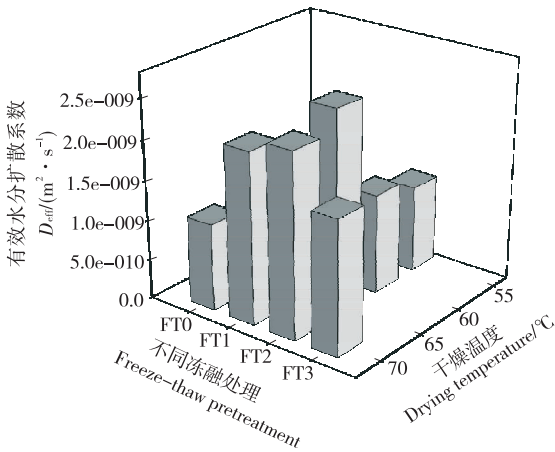


图 3 不同干燥条件下冻融大果山楂的有效水分扩散系数
Figure 3 Variation of effective moisture diffusivity of freeze-thaw *malus domeri* (Bois) chev. under different drying temperature

系数随着冻融次数增加呈先增大而后减小的趋势,说明大果山楂内部水分质量传递速度随着冻融次数的增加而加快,可能与反复冻融后大果山楂内部组织结构改变有关,在反复冷冻过程中组织内部会形成大量冰晶,再经解冻后,内部组织结构较之前松散,细胞膜受到机械损伤后通透性改变,使大果山楂内部水分更易脱去。

由图 4 可知,经冻融预处理的大果山楂干制品组织呈现出较松散的结构,而未经冻融预处理大果山楂热风干制品结构较紧密,冻融 1 次山楂干制品组织空隙较冻融 2 次小,松散度不如冻融 2 次山楂干制品,图 4(d)呈不均匀的大孔洞结构,可能是由于在经过多次冻结和解冻后,物料部分组织结构受损严重,而出现坍塌,故冻融 3 次山楂干制品部分结构出现粘连堆积,影响内部水分的迁移,冻融 2 次山楂干制品内部空隙均匀、结构松散,更利于内部水分迁移至表层,故有效扩散系数较大,水分更易脱去。冻融次数相同的大果山楂随着热风干燥温度的升高,有效扩散系数呈先增大而后减小的趋势,从 $1.08 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 增至 $2.54 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 后降至 $2.30 \times$

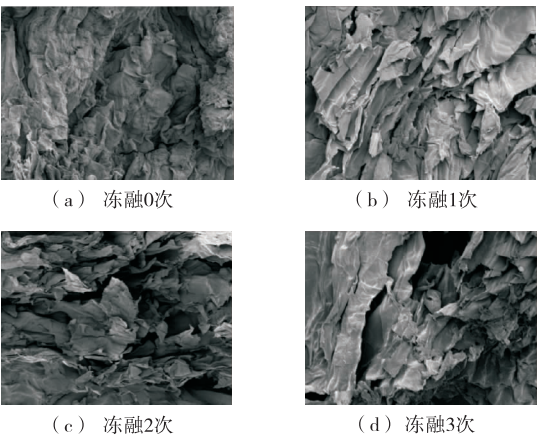


图 4 大果山楂干制品的电镜扫描
Figure 4 Scanning electron micrographs of the dried *malus domeri* (Bois) chev. ($\times 200$)

(下转第 82 页)

- 其降胆固醇机理探讨[J]. 食品科学, 2018(6): 88-94.
- [2] 李俊, 卢阳, 刘永翔, 等. 乳酸菌发酵对苦荞芽苗饮料品质和营养成分的影响[J]. 食品与机械, 2018, 34(12): 201-205.
- [3] 吕丹丹, 何佳, 宋文华, 等. 8 种乳酸菌发酵对凤丹花瓣中酚类物质及其抗氧化活性的影响[J]. 食品与机械, 2018, 34(11): 146-151.
- [4] 韩墨, 王燕, 杨志鹏, 等. 内蒙古传统酸奶乳酸菌的筛选及体外益生效果评价[J]. 食品研究与开发, 2018(1): 152-156.
- [5] 刘绒梅, 田圆圆, 耿琦, 等. 四川稻城传统干酪中乳酸菌的分离鉴定及功能研究[J]. 中国测试, 2017(12): 58-62.
- [6] 苏爱美, 魏绍春. 胆道疾病患者胆汁菌群分布及耐药分析[J]. 中华实验和临床感染病杂志: 电子版, 2017, 11(6): 92-97.
- [7] 范颖, 陈思涵, 党芳芳, 等. 一株降胆固醇乳酸菌的筛选及其在模拟消化环境活性的研究[J]. 中国乳品工业, 2018, 46(9): 6-9.
- [8] 杨晓艳. 降胆固醇乳酸菌的筛选及其在低脂沙拉酱中的应用[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2016: 45-61.
- [9] 陈珂可, 朱建国, 姜甜, 等. 具有降解胆固醇能力的益生菌菌株筛选[J]. 食品科技, 2018, 43(11): 12-16.
- [10] 李天艺, 李华, 焦文君, 等. 二甲双胍对老年 2 型糖尿病炎症和肠道菌群失衡的临床疗效研究[J]. 中华老年医学杂志, 2018, 37(8): 879-882.
- [11] 赵佳锐, 范晓兵, 杭晓敏, 等. 人体肠道益生菌体外降胆固醇活性研究[J]. 微生物学报, 2005, 45(6): 920-924.
- [12] 刘颖, 张洁, 高祀龙, 等. 酒精性肝病患者肠道中 6 种重要菌群的定量分析[J]. 营养学报, 2018(1): 36-41.
- [13] 章文明, 汪海峰, 刘建新. 乳酸杆菌益生作用机制的研究进展[J]. 动物营养学报, 2012, 24(3): 389-396.
- [14] 王越男, 孙天松. 代谢组学在乳酸菌发酵食品和功能食品中的应用[J]. 中国乳品工业, 2017(5): 27-31.
- [15] 李瑛. 浅析乳酸菌在食品工程中的应用[J]. 中国新技术新产品, 2017(11): 40-41.
- [16] 王瑶, 韦云路, 李平兰. 乳酸菌食品级质粒及应用的研究进展[J]. 食品科学, 2017(13): 275-282.
- [17] 凌空, 翟磊, 姚粟, 等. 新疆传统发酵食品中乳酸菌的分离鉴定及其生长代谢特性[J]. 食品与发酵工业, 2017(3): 127-133.
- [18] 刘芸, 刘波, 邓元源, 等. 食品稳定剂在植物蛋白乳酸菌饮料生产中的应用研究进展[J]. 福建农业学报, 2017(9): 127-133.
- [19] 马国涵, 马欢欢, 吕欣然, 等. 大菱鲆肠道中广谱拮抗活性乳酸菌的筛选及其细菌素鉴定[J]. 食品科学, 2019(6): 159-165.
- [20] 孙思睿, 万峰, 贺菁, 等. 乳酸菌细菌素的抑菌活性测定及效价表示方法[J]. 食品工业科技, 2018, 39(16): 346-351.
- [21] 徐颖, 李洁, 贺丹丹, 等. 两株乳酸菌对铅的吸附作用[J]. 食品与机械, 2018, 34(3): 54-58.

(上接第 71 页)

$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 冻融 2 次大果山楂在 65°C 下进行热风干燥时的有效扩散系数最大。此结果虽与冻融大果山楂热风干燥曲线的变化相一致, 但 65°C 是否为最优值, 还需进行优化研究才能确定。

3 结论

冻融预处理对大果山楂热风干燥特性影响明显。冻融预处理可缩短组织结构致密类物料干燥加工时间。

(1) 冻融大果山楂热风干燥过程存在 3 个阶段: 加速、恒速和降速干燥阶段, 随着冻融次数增加, 大果山楂热风干燥所需时间缩短。

(2) 不同干燥条件下的冻融大果山楂热风干燥过程符合 Logarithmic 方程。工业生产中可通过 Logarithmic 模型描述和预测冻融大果山楂热风干燥过程中水分含量随干燥时间的变化。

(3) 冻融次数和干燥温度影响大果山楂热风干燥时间和有效扩散系数, 大果山楂的有效扩散系数为 $1.08 \times 10^{-9} \sim 2.54 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 范围内。

参考文献

- [1] 郭婷, 白向丽, 陈益能, 等. 干燥方式对大果山楂粉干燥速率及品质的影响[J]. 食品与机械, 2019, 35(10): 122-125.
- [2] 黄欣欣. 大果山楂黄酮类物质的提取及其抗氧化性和降血脂功能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2015: 1-3.
- [3] ANDO Y, MAEDA Y, MIZUTANI K, et al. Impact of blanching and freeze-thaw pretreatment on drying rate of carrot roots in relation to changes in cell membrane function and cell wall structure[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 71: 40-46.
- [4] AN Ke-jing, LI Hui, ZHAO Dan-dan, et al. Effect of osmotic dehydration with pulsed vacuum on hot-air drying kinetics and quality attributes of Cherry Tomatoes[J]. Drying Technology, 2013, 31(6): 698-706.
- [5] 郭婷, 邓宏挺, 陈益能, 等. 冻融预处理对大果山楂热风干燥产品品质影响[J]. 食品工业, 2019, 40(11): 53-57.
- [6] 毕金峰, 芳芳, 丁媛媛, 等. 预处理对哈密瓜变温压差膨化干燥产品品质的影响[J]. 食品与机械, 2010, 26(2): 15-18.
- [7] 巨浩羽, 杨劲松, 赵海燕, 等. 真空-蒸汽脉动烫漂预处理对百合干燥特性的影响[J]. 食品与机械, 2019, 35(11): 207-210.
- [8] 张平, 郑志安, 江庆伍. 茯苓采后不同预处理方式对其品质及干燥特性的影响[J]. 食品工业, 2018, 34(20): 294-304.
- [9] 何新益, 郭婷, 邓放明, 等. 冻融处理对甘薯变温压差膨化干燥动力学的影响[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(5): 32-37.
- [10] RAMÍREZ C, TRONCOSO E, MUÑOZ J, et al. Microstructure analysis on pre-treated apple slices and its effect on water release during air drying[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106(3): 253-261.
- [11] 刘艳, 段振华, 唐小闲, 等. 大果山楂片热风干燥特性及其动力学模型[J]. 食品工业, 2017, 38(3): 82-87.
- [12] 任茹娜, 巩桂芬. 山楂热风-微波联合干燥工艺优化及动力学模型[J]. 食品工业, 2018, 39(3): 8-13.