

退火对冷冻干燥固态果蔬食品模拟体系冰晶结构和质构的影响

马有川^{1,2}, 毕金峰^{2,3}, 易建勇^{2,3}, 冯舒涵^{2,3}, 吴中华^{1,4*}

(1. 天津科技大学机械工程学院, 天津 300222; 2. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193; 3. 农业农村部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193; 4. 天津市轻工与食品工程机械装备集成设计与在线监控重点实验室, 天津 300222)

摘要: 为探究冷冻过程中退火条件对真空冷冻干燥固态果蔬食品模拟体系冰晶结构、干燥特性、微观结构和质构的影响, 该试验通过建立真空冷冻干燥果胶-蔗糖凝胶体系模拟果蔬天然网络结构, 考察了不同退火条件对冷冻模拟体系的冰晶结构、冷冻干燥模拟体系的微观结构和质构等品质的影响。结果表明, 退火温度范围和退火次数是影响冰晶结构、干燥过程和产品质构的重要因素。研究发现, 冷冻模拟体系冰晶的直径均值、冰晶比例随退火温度范围增加和退火次数增加而降低; 模拟体系的冷冻干燥速率随退火温度范围和退火次数增加而加快; 冻干模拟体系的硬度和脆度随退火温度范围和退火次数增加而降低。采用 0℃退火 3 次条件下, 干燥时间最短约为 14.0 h, 此时模拟体系冰晶分形维数为 1.616, 冰晶直径极差为 0.98 mm, 直径切尾均值为 0.16 mm, 冰晶比例为 75.00%, 在脆度阈值为 0.784 N 时脆度保留效果最好, 峰个数为 4.33。相关性分析结果表明, 模拟体系的干燥时间与冰晶直径分布的离散程度、直径均值呈正相关, 与分形维数呈负相关, 与冰晶的直径均值和退火到达温度呈正相关。该研究明确了退火条件对模拟体系冰晶形态和冻干后多孔结构的影响, 可为真空冷冻干燥食品预冻过程中控制冰晶形成提供理论依据。

关键词: 冷冻干燥; 质构; 冰晶结构; 微观结构; 退火

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202210191

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2023)-04-0229-10

马有川, 毕金峰, 易建勇, 等. 退火对冷冻干燥固态果蔬食品模拟体系冰晶结构和质构的影响[J]. 农业工程学报, 2023, 39(4): 229-238. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202210191 http://www.tcsae.org

MA Youchuan, BI Jinpeng, YI Jianyong, et al. Effects of annealing on the ice crystal structure and texture of the solid food simulated system for freeze-dried fruit and vegetable[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2023, 39(4): 229-238. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202210191 http://www.tcsae.org

0 引言

干燥是延长果蔬贮藏期的重要加工方法。干燥过程是物料受热脱水的过程, 在脱水过程中物料的物理化学性质发生改变, 包括微观结构、化学性质和感官品质等^[1]。所有干燥方式中, 真空冷冻干燥是对物料组织结构保留最完整的干燥方式, 极大保留了物料的营养物质和微观结构, 赋予了产品低密度、多孔、酥脆性好的特性^[2-3]。然而, 冷冻干燥过程需要保持低压低温的干燥环境, 生产周期长, 能耗高^[4]。因此, 强化冷冻干燥过程的传热传质同时保证良好的产品品质成为急需解决的问题。

预冻是冷冻干燥第一步, 冷冻条件对物料干燥特性和产品品质有重要影响。前期研究表明, 与快速冷冻(0.25℃/min)苹果片相比, 慢速冷冻(0.05℃/min)和冻融处理后的苹果片的干燥时间分别缩短 5%和 15%^[5-6]。有研究表明, 冷冻干燥时间与冷冻过程形成的冰晶结构有关, 当物料的冰晶直

径由 30 μm 增加到 60 μm 时, 物料升华干燥时间缩短约 32%^[7]。在升华干燥阶段, 由于物料内部冰晶尺寸的增大, 传质阻力减小, 而在解吸干燥阶段, 由于物料比表面积的减小, 水分解吸减弱^[8]。总干燥时间取决于食品物质成分与水分之间的结合强度。果蔬食品中的吸湿物质主要是小分子糖类, 含量在 2%~14%左右, 解吸干燥时间较短, 升华干燥时间较长。例如苹果的可溶性固形物含量在 12%左右, 其升华干燥时间约为 15 h (以干基含水率为 0.30 g/g 为升华干燥终点), 而解吸干燥时间约为 7 h (以干基含水率为 0.04 g/g 为解吸干燥终点)^[9]。

退火是预冻过程中对冰晶结构控制调节的有效手段, 适宜的退火程序可以缩短冷冻干燥时间^[10-12]。ROBLES 等^[13]对冷冻浓缩咖啡采用退火处理, 使冰晶的直径和圆度增加, 缩短升华干燥时间。FOERST 等^[14]发现, 麦芽糊精溶液冷冻后再经退火处理可以大幅增大孔隙直径, 升华干燥时间是未经退火处理的 1/4。笔者调研了大型食品冷冻干燥企业的实际生产过程, 即在桃、芒果等冻品的冻干过程中, 需要将原料自冻库(-20℃)中取出, 置于缓冻库中(-4℃)迅速升温软化, 此时原料硬度降低, 但未完全融化, 适合进行切分等处理。这一过程是短时间(约 30 min)的退火, 可以防止原料过度融化发生滴落损失、氧化褐变等品质改变。这种固体原料与以往研究中的液体原料相比, 固体原料内部存在细

收稿日期: 2022-10-25 修订日期: 2023-02-07

基金项目: 中国农业科学院农产品加工研究所创新工程项目(CAAS-ASTIP-2022-IFST); 天津市研究生科研创新项目(2021YJSB201); 广东省农业科学院学科团队建设项目(202109TD)

作者简介: 马有川, 博士生, 研究方向为农产品干燥装备和技术。

Email: myc3007@163.com

*通信作者: 吴中华, 教授, 博士生导师, 研究方向为农产品干燥技术。

Email: wuzhonghua@tust.edu.cn

胞壁等网络支撑结构, 而退火处理对固体原料冰晶结构和干燥特性的影响未见相关研究报道, 退火对固体原料的冻干产品的质构性质的影响也有待进一步研究。

因此, 本研究提出了面向果蔬固体食品的冷冻过程快速退火方法, 以调控冰晶大小, 提高物料冷冻干燥效率, 调控产品质构品质。为更直观探究退火对固体食品冰晶形态和品质的影响规律, 研究构建了与果蔬原料具有相似冷冻性质的果胶-蔗糖凝胶固体果蔬食品模拟体系, 通过改变退火处理的退火到达温度和退火次数, 探讨退火条件对模拟体系的冰晶结构、干燥动力学、干燥体系的微观结构和力学性质的影响, 以为冷冻干燥固体食品的节能提质提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

APA200 苹果低脂果胶(半乳糖酸含量 65%, 酯化度 27%, 酰胺化度 22%, 分子量 (110 ± 20) kDa), 烟台安德利果胶股份有限公司; 蔗糖、柠檬酸、磷酸氢二钠和无水氯化钙为分析级, 购于国药集团。

1.2 试验设备

可控温冰箱, BCD-252KSF, 海尔股份有限公司; 超低温冰箱, MDF-U548D-C, 大连三羊冷链有限公司; 真空冷冻干燥试验机, 10BJ, 北京八方中大科技发展有限公司; 质构仪, TA-XTC-18, 上海保圣实业发展有限公司; K 型热电偶, TTK-30, Omega Engineering 公司; 冷冻切片机, JT-12S, 武汉骏捷电子有限公司; 数字切片扫描仪, KF-PRO-120, 康丰生物科技国际有限公司; 差示量热扫描仪, DSC 8000, 美国 PE 公司; 电子扫描显微镜, SU8010, 日本日立公司; 旋转混匀仪, YC-80, 杭州米欧仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 食品固体模拟体系制备方法

将果胶(2.00 g)、蔗糖(8.00 g)溶于 50 mL pH 值 3.4 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液中, 置于 100 mL 烧杯中, 磁力搅拌至果胶溶液呈均匀稳定状态; 制备磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液的 CaCl_2 溶液(50 mL), 使 Ca^{2+} 浓度为 40 mg/g (以果胶计), 将果胶溶液和 CaCl_2 溶液加热至 80 °C 后混合, 缓慢搅拌均匀后迅速倒入圆柱形模具中(高 10 mm, 直径 25 mm), 4 °C 静置 12 h^[15]。

1.3.2 差示扫描量热法测量冻结参数

采用差示扫描量热法测量样品的共晶点(T_e)、熔化起始点(T_o)、共熔点(T_p)。取 15~20 mg 样品称量后密封于小坩埚中, 放置于差示扫描量热仪样品池中, 以一个空坩埚作为参比。温度程序为: 以 5 °C/min 的速度从 25 °C 冷却到 -40 °C, 平衡 5 min; 然后以 5 °C/min 的速度升高到 25 °C, 记录热流曲线。以放热峰的顶点为共晶点; 以融化曲线外推斜率的线与基准线的延续所交叉的温度值为熔化起始点; 以吸热峰的峰值点为共熔点^[16]。

1.3.3 退火处理方法

退火条件: 根据曲线得知共晶点为 -16.17 °C, 融化峰值温度为 6.21 °C (图 1), 为保证物料退火时冰晶重结晶, 且物料外层不发生融化, 退火温度设定范围应在 -16.17~6.21 °C, 因此试验选取 -18、-4、0 和 4 °C 作为

退火到达温度, 设置保持时间为 30 min。

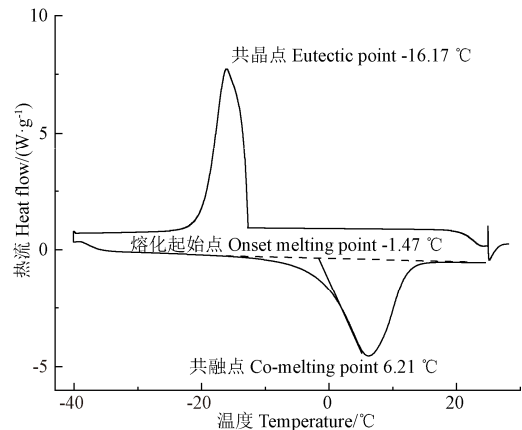


图 1 模拟体系的热流曲线

Fig.1 Heat flow curve of simulated system

退火方法: 所有样品置于 -40 °C 冰箱冷冻 3 h (样品所处冰箱位置的实际温度为 -30 °C), 随后分别用冰盒迅速转移至 -15、-4、0 和 4 °C 温度环境的冰箱内保持 0.5 h, 再用预冷的冰盒迅速转移至 -40 °C 冰箱内保持 1 h, 计为一个循环, 分别进行 1、2、3 次循环。样品标记为退火到达温度-循环次数, 对照组为在 -40 °C 冰箱冷冻 3 h 组, 标记为 -40 °C。

温度测定方法: 将热电偶温度探头置于凝胶模拟体系中心位置测量温度变化, 每隔 1 min 记录一次温度。

1.3.4 冰晶形态表征方法

冷冻切片: 参考 CAO 等^[17]的方法对冷冻模拟体系进行冷冻切片, 将冷冻切片机温度设置为 -20 °C, 取相同位置的冷冻样品, 切割成 8 μm 厚的薄片, 固定在载玻片上, 用水冲洗 5 min, 苏木精染色 2 min, 用数字切片扫描仪对制备的切片进行数字扫描, 观察固体模拟体系中冰晶的形态。

图形表征: 使用 ImageJ 软件分析计算冰晶的比例(ice crystal distribution, ICD)^[18]和分形维数(D)^[19]。冰晶直径由式(1)计算

$$d = 2\sqrt{\frac{S_c}{\pi}} \quad (1)$$

式中 S_c 为单冰晶面积, μm^2 ; d 为单冰晶直径, μm 。

用式(2)计算冰晶比例(I_{CD})

$$I_{CD}(\%) = \frac{S_i}{S_0} \times 100 \quad (2)$$

式中 I_{CD} 为冰晶比例, %; S_i 为观察区间内冰晶总面积, μm^2 ; S_0 为观察区间总面积, μm^2 。

采用盒计数法计算图像的分形维数, 由式(3)计算分形维数^[19]

$$D = 1 - \lg N(r) / \lg(r) \quad (3)$$

式中 D 是分形维数; $N(r)$ 是盒子的数量; r 是盒子在图像上的大小, pixels。用于计算分形维数的盒子尺寸分别为 2、3、4、6、8、12、16、32 和 64 pixels。

1.3.5 冷冻干燥

冷冻干燥方法: 试验采用实验型真空冷冻干燥机。真空度为 10 Pa, 冷凝器温度为 -65 °C, 加热温度 25 °C, 干燥时间为 28 h。

冷冻干燥特性: 间隔 3 h 取样称量, 取样品干基含水率 $\leq 4\%$ 时为干燥终点, 记录干燥时间^[9]。

用式 (4) 计算 t 时刻干基含水率

$$w_t = \frac{m_t - m_d}{m_d} \quad (4)$$

式中 w_t 为物料干燥过程中 t 时刻的干基含水率, g/g; m_t 为 t 时刻样品质量, g; m_d 为样品干物质质量, g。

用式 (5) 计算物料水分比 (moisture ratio, M_r)

$$M_r = \frac{w_t}{w_0} \quad (5)$$

式中 w_0 为物料初始干基含水率, g/g。

用式 (6) 计算物料干燥速率 (drying rate, D_r)

$$D_r = \frac{w_{t1} - w_{t2}}{t_2 - t_1} \quad (6)$$

式中 w_{t1} 、 w_{t2} 分别为物料干燥过程中 t_1 、 t_2 时刻物料的干基含水率, g/g。

1.3.6 扫描电子显微镜

取样品相同位置的纵面进行切片, 使用离子溅射装置将样品喷金, 在 10 kV 下捕捉扫描电镜图像^[9]。

1.3.7 质构特性

采用穿刺试验测量样品的质构特性, 使用 TA/2 探头 (直径为 2 mm 柱形探头), 测试前速度 1 mm/s, 测试速度 1 mm/s, 探头下压至样品高度的 60% 时返回, 测试后上行速度 1 mm/s, 每组样品测定 8 次, 结果取平均值。根据获得的质构特性曲线进一步分析可以获得峰个数、最大力、正力面积等指标, 将测定过程的最大力定义为硬度, $N^{[20]}$; 将正力面积定义为破碎功, $N \cdot s$; 将测定质构特性曲线的峰个数定义为脆度, 为全面表征样品在破碎过程峰数的分布, 进一步统计峰波动区间超过不同阈值 (0.098、0.196、0.392 和 0.784 N) 时的峰个数来表征脆度 (crispness-10g, crispness-20g, crispness-40g, crispness-80g)。

1.3.8 数据分析

除质构外, 所有试验均采用 3 次重复试验, 结果使用 SPSS 24.0 对数据间差异进行方差分析与相关性分析; 采用 Origin 2022 软件绘制曲线图; 冰晶直径分布频数统计和作图均通过 R 语言 (版本号 4.0.2) ggplot2 软件包进行。

2 结果与分析

2.1 模拟体系的共晶点和共熔点

差示扫描量热法是获取原料冷冻干燥关键温度的重要方法, 可以获得物料的完全结晶点 (共晶点), 开始融化点, 最大融化点等^[20]。未处理模拟体系的热流曲线如图 1 所示。根据曲线最大放热峰确定模拟体系的共晶点为 -16.17°C , 根据最大吸热峰确定模拟体系的共熔点为 6.21°C , 融化起始点为 -1.47°C 。表明物料在 $-16.17 \sim 6.21^\circ\text{C}$ 范围内存在少量未冻结的自由流动水。

2.2 模拟体系的冷冻特性

间隔 1 min 记录一次模拟体系温度, 得到模拟体系冷冻特性曲线如图 2 所示。由图 2 可知, 样品在冷冻过程中未发生过冷现象, 这是由于成核过程在异相界面进行,

极大降低了过冷度。 -18 、 -4 、 0 、 4°C 退火处理样品的温度最高分别达到 -16.1 、 -9.5 、 -8.6 、 -3.6°C , 随着退火温度范围增大, 样品升温速率越快。

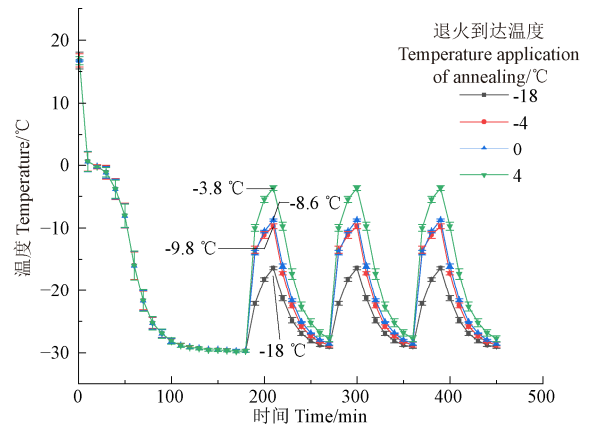
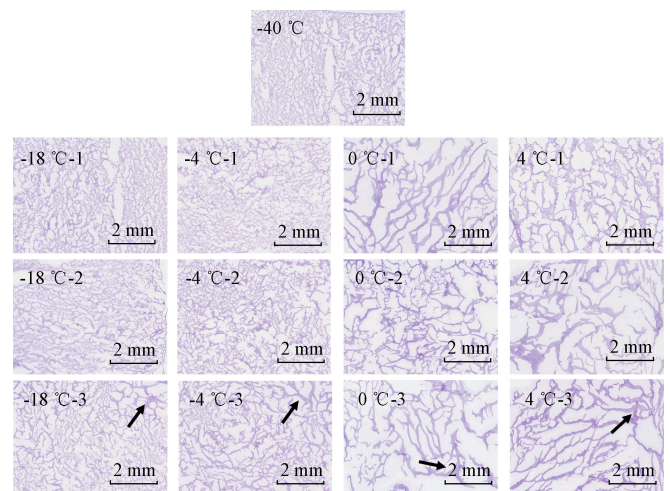


图2 模拟体系的冷冻特性曲线

Fig.2 Freezing characteristic curve of simulated system

2.3 退火处理对样品冰晶形态的影响

图 3 为采用冷冻切片-染色法得到的冷冻后模拟体系的冰晶形态, 白色为冷冻样品中冰晶的结构和分布。可以看出, -4 、 0 、 4°C 下退火次数越多, 冰晶越大, 这是因为当样品由 -40°C 环境条件转移至 -4 、 0 、 4°C 后物料的温度迅速升高, 物料中部分冰晶发生融化, 但由于在高温下停留时间较短, 物料中的冰晶未完全融化, 再次冻结时水分结合在未融化的冰晶上, 增大了冰晶体积^[21-22]; 在 -18°C 下进行温度波动的冰晶增大趋势不明显, 可能是由于物料到达共晶点后不存在自由移动的水分, 重结晶程度低。此外, 随着退火处理次数增加, 冰晶在融化和冻结过程中使果胶网络结构不断经受挤压和拉伸, 冰晶体积呈现增大趋势。果胶网络形成的壁的厚度增加, 说明退火条件是影响物料物质分布的重要因素。但是样品的冰晶形态观察存在主观性, 需要进一步分析直径分布的数据特征以表征冰晶形态。



注: 箭头指向表示果胶网络经冰晶挤压后形成的壁。1、2、3 表示退火次数, 下同。

Note: Arrowheads point to the wall formed by the pectin network after extrusion by ice crystals. 1, 2, 3 indicates the number of annealing. Same below.

图3 冷冻模拟体系的冰晶形态

Fig.3 Ice crystal structure of frozen simulated system

2.4 退火处理对冰晶直径频数分布的影响

研究表明, 采用统计学方法可以有效表征多孔类图片的孔结构^[23]。采用 ImageJ 软件对样品的冰晶图像进行处理, 并分析样品中冰晶的直径频数分布。如图 4 所示, 随着退火次数增加, 直径分布范围增大, 冰晶数量减少; -18 ℃退火样品的冰晶直径主要分布在 0~0.30 mm, -4 ℃退火样品的冰晶直径主要分布在 0~0.60 mm, 0 ℃

退火样品的冰晶直径主要分布在 0~1.00 mm, 4 ℃退火样品的冰晶直径分布范围在退火 2 次后最大, 可能是由于 4 ℃退火时物料表面因温度过高而融化, 少量蔗糖从模拟体系中随融化的水分流出, 导致体系共晶点升高, 易于成核, 冰晶直径减小。此外, 随着退火次数增加, 样品冰晶直径分布越分散, 说明退火处理强化了样品的重结晶过程。

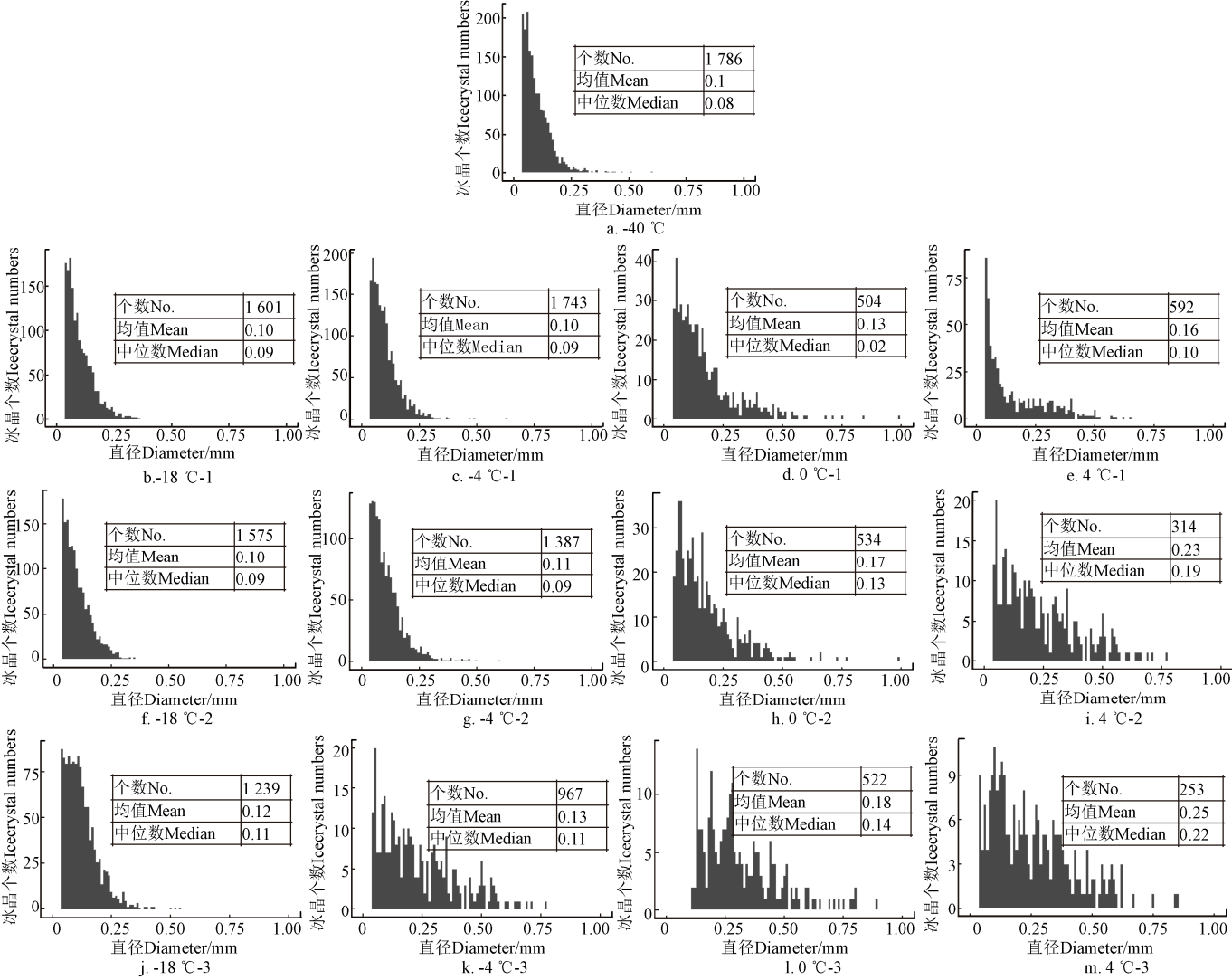


图 4 冰晶直径频数分布
Fig.4 Frequency distribution of ice crystal diameter

2.5 不同退火处理组冰晶直径分布的数据统计特征

进一步通过统计学方法分析了冰晶直径的分布, 包括切尾均值、极差、偏度、峰度、四分位差、众数等, 如表 1 所示。可以发现, 随着退火温度范围的增大, 冰晶数量减少, 冰晶直径的极差、方差、标准差增大, 即冰晶直径分布的离散程度增大, 这是由于退火促进了小冰晶的合并和迁移, 一方面相邻的冰晶发生融合, 另一方面小冰晶融化产生的液体聚集在一起并在大冰晶上重新结晶^[24]。

在-18 和-4 ℃退火样品中, 随着退火次数增加, 冰晶个数减少; 在 0 ℃退火样品中冰晶个数变化较小; 而 4 ℃退火样品在第二次退火后, 冰晶个数显著降低, 可能

是模拟体系在升温后析出液体多, 大量小冰晶熔化, 再次冻结时, 在化学势的作用下小冰晶熔化的水分结合到了大冰晶上, 导致样品冰晶个数减少, 而第三次退火处理样品的冰晶个数与第二次相比少量增加, 可能是冰晶重结晶过程已经完成, 再次退火导致果胶网络结构更加松散, 在图像处理时易产生更大误差。

直径方差、标准差、极差、四分位差、变异系数反映了直径分布的离散程度。由表 1 可知, 与未处理组 -40 ℃相比, 0 和 4 ℃退火样品的离散程度较高, 而-18 ℃退火样品的离散程度最低。退火 3 次样品的偏度和峰度在所用处理组中最高, 表明其冰晶直径分布最集中。总体来说, 采用统计学方法分析冰晶直径分布有利于更好

地分析冰晶形态。

2.6 不同退火处理组冰晶形态的数据统计特征

研究发现，模拟体系的果胶网络结构被冰晶破坏后无尺度结构，不能用常规方法表征其形态。分形维数可以表征复杂形体占空间的有效性，可以恰当表征食品中冰晶形态的规则量度，分形维数越低表明由冰晶引起的冷冻食品的组织结构越不规则^[25]。对图像进行黑白二值化处理、填充、分割后，计算分形维数，结果如表 2 所示。总体来说，分形维数随退火温度范围和次数的增加呈下降趋势，且在-18 和-4 ℃下分形维数随退火次数增

加而呈现较缓的下降趋势。-18 ℃退火处理组的分形维数最高（1.696~1.747），而 0 ℃退火处理组的分形维数最小（1.616~1.688），说明 0 ℃退火后冰晶的形貌最不规则，冰晶对果胶网络结构破坏程度最大。此外，相同温度下，随着退火次数增加，分形维数呈现降低趋势。规则程度可能与冰晶的重结晶有关，更强烈的重结晶过程对果胶凝胶网络结构破坏更强烈，在重结晶过程中果胶网络受到挤压和拉伸等作用，使得冻结后的冰晶结构不规则，网络结构被破坏的程度增加，从而导致分形维数降低^[26]、干燥速率加快和其他相关品质参数的变化^[27]。

表 1 冰晶直径的数据统计特征
Table 1 The data statistic characteristics of ice crystal diameters

处理 Treatments	众数 Mode/mm	切尾均值 Trimmed mean/mm	峰度 Skewness	偏度 Kurtosis	方差 Variance	标准差 Std Deviation/mm	极差 Range/mm	四分位差 Interquartile range/mm	变异系数 Coeff variation/%
-40 ℃	0.04	0.09	2.12	8.02	0	0.06	0.56	0.07	0.60
-18 ℃-1	0.04	0.10	1.38	2.02	0	0.06	0.32	0.07	0.60
-18 ℃-2	0.04	0.10	1.15	1.14	0	0.06	0.31	0.07	0.60
-18 ℃-3	0.04	0.12	1.52	3.53	0.01	0.07	0.51	0.09	0.58
-4 ℃-1	0.04	0.10	1.89	6.84	0	0.06	0.59	0.07	0.60
-4 ℃-2	0.04	0.10	1.94	5.93	0	0.07	0.57	0.08	0.64
-4 ℃-3	0.04	0.13	1.44	2.60	0.01	0.08	0.57	0.10	0.62
0 ℃-1	0.01	0.11	1.74	3.54	0.03	0.17	1.12	0.21	1.31
0 ℃-2	0.05	0.16	2.14	7.57	0.02	0.13	0.95	0.14	0.76
0 ℃-3	0.04	0.16	2.14	8.12	0.02	0.13	0.98	0.15	0.72
4 ℃-1	0.04	0.15	1.14	0.47	0.02	0.13	0.62	0.19	0.81
4 ℃-2	0.09	0.24	0.92	0.50	0.03	0.17	0.82	0.24	0.68
4 ℃-3	0.05	0.22	1.41	3.79	0.03	0.17	1.21	0.23	0.74

冰晶所占比例如表 2 所示，0 ℃退火组冰晶比例最大（68.55%~75.00%），其次是 4、-4 和-18 ℃退火组。冰晶比例越大说明果胶网络受冰晶挤压程度大，表明滞留在果胶网络中的水分含量低，样品在退火过程的重结晶程度高^[28]。

表 2 冰晶的分形维数和冰晶比例
Table 2 Fractal dimension and proportion of ice crystals

样品 Samples	分形维数 Fractal dimension	冰晶比例 ICD/%
-18 ℃-1	1.747	59.09
-18 ℃-2	1.743	60.19
-18 ℃-3	1.696	61.69
-4 ℃-1	1.733	61.22
-4 ℃-2	1.736	62.30
-4 ℃-3	1.712	64.80
0 ℃-1	1.688	68.55
0 ℃-2	1.649	70.44
0 ℃-3	1.616	75.00
4 ℃-1	1.672	65.59
4 ℃-2	1.658	70.54
4 ℃-3	1.646	69.51

2.7 不同退火处理对模拟体系干燥特性的影响

水分比反映了物料在干燥过程中水分的变化规律。图 5a 为不同处理模拟体系的冷冻干燥特性曲线。相同退火到达温度下，退火次数越多，干燥时间越短；相同退火次数下，随着退火温度差增加，初期干燥速率呈现增

大趋势，干燥时间缩短，其中 0 ℃冲击 3 次处理组的干燥时间（14.0 h）与退火 1 次（14.6 h）相比缩短 4%，与-18 ℃冲击 3 次处理组（16.0 h）相比缩短 12%，与未处理组（16.6 h）相比干燥时间缩短约 16%。

干燥速率反映物料干燥的快慢。图 5b 为不同处理模拟体系的干燥速率曲线。-4、0 和 4 ℃退火处理组在初期水分升华阶段干燥速率更高，这是因为大冰晶升华时留下孔隙更大，使内部水蒸气升华时阻力更小^[28]，使物料升华界面与物料表面压力差更低，而物料表面与冷阱压力差更高，在压力差作用下水分传递更快，因此干燥时间更短^[29]。其中-4 ℃退火 2 次处理组初期干燥速率近似于未处理组，可能是由于模具尺寸差异，样品初始重量较小导致的。0 和-4 ℃退火 3 次处理组前期干燥速率最高，但 4 ℃退火组干燥速率较低，可能是由于退火温度差过大，样品在冷冻和退火期间干耗程度较高，水分在前期处理过程中发生损失导致^[30]。因此对于果蔬食品的冷冻干燥，采用在冰点以下的较高温度的多次退火处理可以提高冷冻干燥效率，缩短升华干燥时间，降低冷冻干燥能耗。

2.8 不同退火处理对模拟体系质构的影响

大量研究表明，物料的冰晶形态影响了质构性质^[27]。硬度、破碎功、不同阈值时的脆度数据见表 3。随着退火次数和退火温度范围的增加，样品破碎时的硬度和破碎功减小，表明破碎时做功降低。其中 0 ℃退火 3 次处理

组与未处理组相比硬度降低 1.44 N。这是由于小冰晶升华后留下的多孔结构的破裂力要大于大冰晶升华留下的多孔结构^[31]。退火处理的冻干模拟体系硬度减小,有利于形成酥脆口感,改善质构。

脆性是干燥制品重要的感官特性^[32],样品破裂过程中的力学特性曲线的峰个数可以反映脆度。由表 3 可知,阈值为 0.098 N 时退火处理样品脆度均高于未处理样品,表明退火处理改善了冻干产品的脆度,这得益于样品的重结晶过程使果胶-糖基质网络受到挤压,形成了更厚的孔隙壁和更大的孔隙结构,与小孔隙结构相比刚性更大^[33]。-18 ℃退火处理后样品的的低阈值脆度(阈值为 0.098、0.196 和 0.392 N)呈现出随退火次数增加而降低的趋势;-4 ℃退火处理后的样品的低阈值脆度呈现出随退火次数增加而增加的趋势,而高阈值脆度(0.784 N)呈现出随退火次数增加而降低的趋势;0 ℃退火处理后的样品的脆度在所有阈值均呈现出随退火次数增加而降低的趋势,其中在 0.098 N 阈值时,0 ℃退火 3 次处理组与未处理组相比脆度提高了 7.8%。4 ℃退火处理中,2 次退火样品的脆度在 0.196 N 阈值时最低,3 次退火样品在 0.392 N 阈值时最高,原因可能与冰晶结构改变有关,4 ℃退火 2 次后,冰晶个数减少,直径均值和中位数更大(分别为 0.25 和 0.22 mm),直径分布的峰度小于 1 次和 3 次处理,在较小阈值(0.196 N)的脆度更小;而 4 ℃退火 3 次后,在较大阈值(0.392 N)的脆度更大,表明第三次退火过程仍会对冰晶结构和质构造成影响,可能是由于物质分布不均匀,使冻干后得样品内具有更多的大空腔结构,在样品破碎时检测到更少峰个数导致的^[34]。

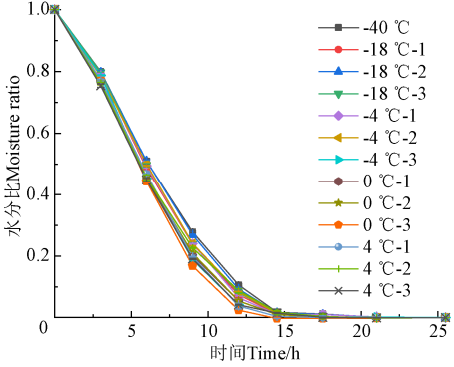
表 3 冷冻干燥模拟体系的质构性质
Table 3 Texture properties of freeze-dried simulated system

样品 Sample	硬度 Hardness/N	破碎功 Fracture work/(N·s)	脆度(0.098N) Crispness-10g	脆度(0.196N) Crispness-20g	脆度(0.392N) Crispness-40g	脆度(0.784N) Crispness-80g
-40 ℃	5.03±0.85 ^a	20.00±0.97 ^a	15.00±1.79 ^c	14.50±1.38 ^b	9.17±1.17 ^{ab}	4.67±1.63 ^a
-18 ℃-1	4.64±0.35 ^{ab}	15.75±1.90 ^c	19.83±1.83 ^a	14.83±1.60 ^{ab}	10.17±1.47 ^a	3.50±0.55 ^{bc}
-18 ℃-2	4.39±0.36 ^{bc}	15.60±1.73 ^{cd}	18.83±1.33 ^{abc}	12.83±0.98 ^{bcd}	8.83±1.33 ^{ab}	3.50±1.05 ^{bc}
-18 ℃-3	4.68±0.39 ^{ab}	14.58±1.14 ^{cd}	16.83±1.33 ^{bcde}	13.00±1.67 ^c	7.83±0.75 ^b	3.67±0.82 ^{abc}
-4 ℃-1	4.03±0.25 ^{cd}	15.24±0.45 ^{cd}	17.17±0.41 ^{cd}	13.50±1.76 ^{bc}	8.83±1.33 ^{ab}	4.33±0.82 ^{abc}
-4 ℃-2	3.58±0.35 ^d	14.89±1.36 ^{cd}	17.33±1.75 ^{cd}	13.33±2.16 ^{bc}	8.33±0.82 ^{ab}	4.67±1.03 ^{ab}
-4 ℃-3	3.64±0.22 ^d	12.88±0.56 ^e	20.33±0.82 ^a	16.50±1.87 ^a	9.17±1.47 ^{ab}	3.00±0.89 ^c
0 ℃-1	4.28±0.64 ^{bc}	14.07±0.88 ^{de}	18.00±1.41 ^{bcd}	14.17±1.72 ^b	8.67±1.37 ^{ab}	5.00±0.63 ^a
0 ℃-2	4.30±0.55 ^{bc}	12.77±1.40 ^e	16.17±1.33 ^{de}	12.00±1.10 ^{cd}	7.50±0.84 ^b	4.67±1.03 ^{ab}
0 ℃-3	3.59±0.40 ^d	14.02±1.65 ^{de}	16.17±1.47 ^{de}	11.00±0.89 ^d	7.33±1.37 ^b	4.33±1.03 ^{abc}
4 ℃-1	4.22±0.21 ^{bc}	18.43±1.18 ^b	17.17±0.98 ^{cd}	14.83±1.33 ^{ab}	9.17±1.60 ^{ab}	3.50±0.84 ^{bc}
4 ℃-2	4.44±0.5 ^{bc}	15.10±0.84 ^{cd}	18.00±2.37 ^{bcd}	13.00±1.55 ^c	8.00±1.10 ^b	3.67±1.21 ^{abc}
4 ℃-3	3.86±0.31 ^{cd}	16.13±1.11 ^c	16.50±2.07 ^{cde}	14.33±1.51 ^b	10.17±2.32 ^a	3.17±1.17 ^c

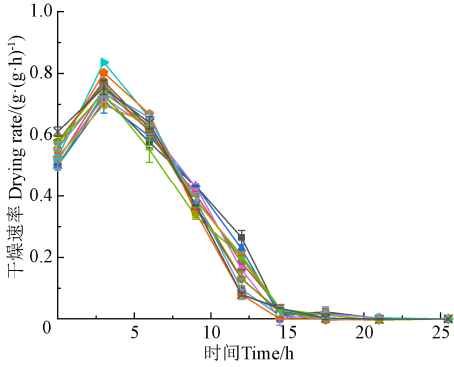
注:同一指标同一列不同字母代表不同冻结处理方式之间在 $P<0.05$ 水平上差异显著。
Note: Different letters in the same index and column represent significant differences at 0.05 level between different freezing treatment.

2.9 不同处理对冻干模拟体系微观结构的影响

冷冻干燥后的微观孔隙结构是冰晶升华后留下的结构,可以间接表征冰晶的形态特征^[27]。扫描电镜结果如图 6 所示。样品冻干后为不规则多孔结构,这种结构与冻干天然果蔬物料的微观结构相似,可较好地模拟果蔬的细胞壁结构^[20]。图像表明,随着退火次数增加



a. 不同退火冷冻模拟体系水分比曲线
a. Moisture ratio curve of frozen simulated system under different annealing



b. 不同退火冷冻模拟体系冷冻干燥速率曲线
b. Freeze drying rate curve of frozen simulated system under different annealing process

图 5 不同退火冷冻模拟体系干燥特性
Fig.5 Drying characteristics of simulated system with different annealing process

和温度差增大,孔隙增大,而-18 ℃退火对孔隙结构影响最小,说明-18 ℃退火不会影响冰晶形态,而高温(-4、0 和 4 ℃)退火处理组孔隙与对照组相比较大,说明退火处理使冰晶增大,形成了大孔隙结构;其中 0 ℃退火处理组孔隙最大,退火效果最好。这种大的多孔结构降低了冰晶的升华阻力,有利于水分的扩散,提

高了干燥效率。

2.10 相关性分析

皮尔逊相关系数被用于确定两个变量之间的线性依赖程度^[35]，对退火到达温度、退火循环次数、冰晶形态分布的数据特征、干燥时间、质构性质进行了相关性分析，结果如表 4 所示。结果表明，退火到达温度与冰晶直径个数、分形维数呈显著负相关，与直径均值、方差等呈显著正相关，表明退火到达温度直接影响冰晶直径的分布和受冰晶挤压后的组织结构形态；干燥时间与退火次数、冰晶比例、直径极差等呈显著呈负相关，这是因为退火温度范围越大，重结晶时间越多，冰晶直径越大，大冰晶结构使升华时孔隙增大，降低传质阻力，缩短了干燥时间；硬度与冰晶直径分布的峰度和偏度呈正相关，阈值为 0.098 N 和 0.784 N 时的脆度与直径均值呈显著正相关，而阈值为 0.196 和 0.392 N 时的脆度与冰晶直径呈正相关但不显

著，表明冰晶直径是影响模拟体系脆度的关键因素。

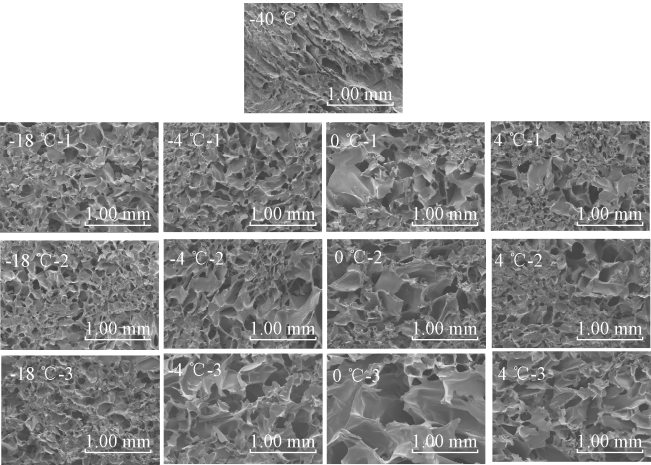


图 6 冷冻干燥模拟体系的微观结构
Fig.6 Microstructure of freeze-dried simulated system

表 4 模拟体系的退火参数、冰晶形态与冻干时间和质构特征的相关系数
Table 4 Correlation coefficient between annealing parameters, ice crystal morphology, freeze drying time, and texture characteristics of freeze-dried simulated system

指标 Index	退火条件		冰晶直径分布														分形 维数 Fractal dimension	冰晶 比例 Ice crystal proportion
	Annealing parameters		Ice crystal distribution															
	退火到达 温度 Temperature application of annealing	退火 次数 Number of annealing	冰晶 个数 Number of ice crystals	直径 均值 Mean diameter	直径中 位数 Median diameter	直径 众数 Mode diameter	直径切尾 均值 Trimmed mean diameter	偏度 Skewness	峰度 Kurtosis	方差 Variance	标准差 Std Deviation	直径 极差 Diameter range	直径四 分位差 Diameter interquartile range	变异 系数 Coeff Variation				
退火到达温度 Temperature application of annealing	1.000	0.000	-0.781**	0.711**	0.380	0.248	0.652*	0.102	0.140	0.732**	0.787**	0.766**	0.777**	0.442	-0.683*	0.756**		
退火次数 Number of annealing	0.000	1.000	0.273	0.356	0.516	0.240	0.379	0.101	0.204	0.172	0.069	0.222	0.048	0.352	0.331	0.254		
干燥时间 Drying time	-0.471	-0.649*	0.528	-0.365	-0.191	0.161	-0.316	-0.473	-0.469	-0.448	-0.415	-0.685*	-0.308	-0.249	0.509	-0.589*		
硬度 Hardenss	0.488	0.379	0.145	0.107	0.079	0.126	0.061	0.497	0.552	0.011	0.065	0.319	0.018	0.023	0.080	0.202		
破碎功 Fracture work	0.052	0.412	0.063	0.069	0.058	0.080	0.087	0.526	0.462	0.021	0.035	0.216	0.188	0.066	0.167	0.344		
脆度 Crispness-10g	0.115	0.207	0.425	0.589*	0.547	0.501	0.578*	0.307	0.260	0.413	0.469	0.290	0.482	0.049	0.274	0.287		
脆度 Crispness-20g	0.017	0.133	0.287	0.275	0.232	0.118	0.257	0.032	0.036	0.233	0.227	0.154	0.166	0.002	0.466	0.385		
脆度 Crispness-40g	0.309	0.035	0.270	0.321	0.194	0.087	0.328	0.277	0.195	0.320	0.350	0.333	0.407	0.157	0.107	0.055		
脆度 Crispness-80g	0.429	0.568	0.429	0.670*	0.772**	0.675*	0.686*	0.118	0.056	0.314	0.347	0.329	0.355	0.291	0.473	0.482		

注：*在 0.05 级别（双尾），相关性显著，**在 0.01 级别（双尾），相关性显著。
Note: * indicated significant correlation (P<0.05), ** indicated significant correlation (P<0.01).

3 结 论

基于果蔬食品冷冻特性和物质组成，研究构建了果胶-蔗糖固体模拟体系，研究了退火到达温度和退火次数对真空冷冻干燥固体模拟体系的冰晶形态、干燥特性、质构和微观结构的影响规律，并进一步分析冰晶、孔隙结构和质构之间的关系，为解析冻干产品质构品质形成提供参考。结论如下：

1) 退火处理增大了冰晶直径和果胶-蔗糖网络不规则程度，随着退火温度范围增大，冰晶直径增大，分形维数减小；随着退火循环次数增加，冰晶直径增大。经 0 °C 退火处理 3 次的模拟体系的冰晶个数少，分形维数大。

2) 退火处理对固体模拟体系干燥过程影响显著，提高退火到达温度和退火次数使模拟体系干燥速率加快，干燥时间缩短。经 0 °C 退火处理 3 次的模拟体系的干燥时间与未处理组相比缩短 16%。

3) 与未处理组相比，退火处理使冷冻干燥模拟体系硬度减小，0.098 N 阈值时的脆度增加。采用 0 °C 退火处理 3 次的条件下，固体模拟体系的硬度与未处理组相比降低 1.44 N，0.098 N 阈值时的脆度与未处理组相比提高了 7.8%。

综合来看，退火处理是对固体食品冰晶调控的有效手段，在实际生产实践中适当增加退火次数，提高退火温度，可有效缩短干燥时间，减少干燥能耗，提高产品

品质。该固体模拟体系的退火工艺能够为具有相似冷冻特性的果蔬固体食品的退火工艺参数设计提供借鉴。

[参 考 文 献]

- [1] BELWAL T, CRAVOTTO C, PRIETO M A, et al. Effects of different drying techniques on the quality and bioactive compounds of plant-based products: A critical review on current trends[J]. *Drying Technology*, 2022, 40(8): 1539-1561.
- [2] 谢焕雄, 胡志超, 王海鸥, 等. 真空冷冻干燥对柠檬挥发性风味化合物保留的影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(22): 282-290.
XIE Huanxiong, HU Zhichao, WANG Haiou, et al. Effect of vacuum freeze-drying methods on retention of volatile flavor compounds of lemon[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(22): 282-290. (in Chinese with English abstract)
- [3] 于佳慧, 王维, 唐宇佳, 等. 吸波材料辅助发泡蓝莓果浆微波冷冻干燥的试验研究[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(18): 284-292.
YU Jiahui, WANG Wei, TANG Yujia, et al. Experimental study on the microwave freeze-drying of foamed blueberry puree assisted by wave-absorbing material[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(18): 284-292. (in Chinese with English abstract)
- [4] 刘业凤, 周国梁, 李续. 真空冷冻干燥蒜丁实际生产的能耗研究[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(10): 242-247.
LIU Yefeng, ZHOU Guoliang, LI Xu. Research on energy consumption in actual production of vacuum freeze-dried garlic slice[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(10): 242-247. (in Chinese with English abstract)
- [5] 马有川, 毕金峰, 易建勇, 等. 预冻对苹果片真空冷冻干燥特性及品质的影响[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(18): 241-250.
MA Youchuan, BI Jinfeng, YI Jianyong, et al. Effects of pre-freezing on the drying characteristics and quality parameters of freeze drying apple slices[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2020, 36(18): 241-250. (in Chinese with English abstract)
- [6] FENG Y B, PING T C, ZHOU C S, et al. Effect of freeze-thaw cycles pretreatment on the vacuum freeze-drying process and physicochemical properties of the dried garlic slices[J]. *Food Chemistry*, 2020, 324(15): 126883.
- [7] LUO C, LIU Z Q, MI S, et al. Quantitative investigation on the effects of ice crystal size on freeze-drying: The primary drying step[J]. *Drying Technology*, 2022, 40(2): 446-458.
- [8] WANG W, WANG S H, PAN Y Q, et al. Porous frozen material approach to freeze-drying of instant coffee[J]. *Drying Technology*, 2019, 37(16): 2126-2136.
- [9] MA Y C, YI J Y, BI J F, et al. Understanding of osmotic dehydration on mass transfer and physical properties of freeze-dried apple slices: A comparative study of five saccharides osmotic agents[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2022, 46(3): e16328.
- [10] 张朔, 王维, 李一喆, 等. 冷冻干燥过程强化中冷冻阶段优化的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(8): 2937-2946.
ZHANG Shuo, WANG Weo, LI Yizhe, et al. Research progress on optimization of freezing stage in enhancement of freeze-drying[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(8): 2937-2946. (in Chinese with English abstract)
- [11] 李恒乐, 王维, 李强强, 等. 具有预制孔隙多孔物料的冷冻干燥[J]. *化工学报*, 2016, 67(7): 2857-2863.
LI Hengle, WANG Wei, LI Qiangqiang, et al. Freeze-drying of porous frozen material with prefabricated porosity[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 67(7): 2857-2863. (in Chinese with English abstract)
- [12] THOMIK M, GRUBER S, KAESTNER A, et al. Experimental study of the impact of pore structure on drying kinetics and sublimation front patterns[J]. *Pharmaceutics*, 2022, 14(8): 1538.
- [13] ROBLES C M, QUINTANILLA-CARVAJAL M X, MORENO F L, et al. Ice morphology modification and solute recovery improvement by heating and annealing during block freeze-concentration of coffee extracts[J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 189: 72-81.
- [14] FOERST P, MELO DE CARVALHO T, LECHNER M, et al. Estimation of mass transfer rate and primary drying times during freeze-drying of frozen maltodextrin solutions based on x-ray μ -computed tomography measurements of pore size distributions[J]. *Journal of Food Engineering*, 2019, 260: 50-57.
- [15] HAN W, MENG Y, HU C, et al. Mathematical model of Ca^{2+} concentration, pH, pectin concentration and soluble solids (sucrose) on the gelation of low methoxyl pectin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 66: 37-48.
- [16] JIANG Q, ZHANG M, MUJUMDAR A S, et al. Comparative freezing study of broccoli and cauliflower: Effects of electrostatic field and static magnetic field[J]. *Food Chemistry*, 2022, 397(15): 133751.
- [17] CAO Y, ZHAO L, HUANG Q, et al. Water migration, ice crystal formation, and freeze-thaw stability of silver carp surimi as affected by inulin under different additive amounts

- and polymerization degrees[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107267.
- [18] JIA R, JIANG Q, KANDA M, et al. Effects of heating processes on changes in ice crystal formation, water holding capacity, and physical properties of surimi gels during frozen storage[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 90: 254-265.
- [19] REIS F R, LENZI M K, de MUÑOZ G I B, et al. Vacuum drying kinetics of yacon (*smallanthus sonchifolius*) and the effect of process conditions on fractal dimension and rehydration capacity[J]. Drying Technology, 2012, 30(1): 13-19.
- [20] 杜茜茜, 易建勇, 毕金峰, 等. 果胶对真空冷冻干燥重组苹果块质构和吸湿特性的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(24): 54-60.
- DU Qianqian, YI Jianyong, BI Jinfeng, et al. Effect of pectin on the texture and hygroscopic properties of freeze-dried reconstituted apple cubes[J]. Food Science, 2021, 42(24): 54-60. (in Chinese with English abstract)
- [21] 潘治利, 骆洋翔, 艾志录, 等. 不同冻藏温度条件下速冻汤圆品质变化及其机制[J]. 农业工程学报, 2018, 34(21): 304-310.
- PAN Zhili, LUO Yangxiang, AI Zhilu, et al. Quality change and its mechanism of quick-frozen rice dumplings under condition of different frozen temperatures[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(21): 304-310. (in Chinese with English abstract)
- [22] 李文采, 田寒友, 白京, 等. 采用压汞法研究不同冷冻羊肉冰晶结构特征[J]. 农业工程学报, 2019, 35(20): 280-287.
- LI Wencai, TIAN Hanyou, BAI Jing, et al. Investigation of ice crystal structure characteristics of different frozen lamb by using mercury intrusion[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(20): 280-287. (in Chinese with English abstract)
- [23] WANG Y, JIAO A, QIU C, et al. A combined enzymatic and ionic cross-linking strategy for pea protein/sodium alginate double-network hydrogel with excellent mechanical properties and freeze-thaw stability[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 131: 107737.
- [24] XU C, LIU D, ZHANG L, et al. Influence of temperature fluctuations on the state/phase, ice crystal morphology, cell structure, and quality of celery during frozen storage[J]. LWT, 2020, 125: 109219.
- [25] LUAN L, SUN Y, YUAN C, et al. Quality evaluation based on fractal dimension and biochemical changes for hairtail (*Trichiurus haumela*) samples subjected to multiple freeze-thaw cycles[J]. International Journal of Food Properties, 2018, 21(1): 2328-2338.
- [26] LUAN L, SUN Y, CHEN S, et al. A study of fractal dimension as a quality indicator of hairtail (*Trichiurus haumela*) samples during frozen storage[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 16468.
- [27] FENG S H, BI J F, YI J Y, et al. Modulation of ice crystal formation behavior in pectin cryogel by xyloglucan: effect on microstructural and mechanical properties[J]. Food Research International, 2022, 159: 111555.
- [28] LEVIN P, MEUNIER V, KESSLER U, et al. Influence of freezing parameters on the formation of internal porous structure and its impact on freeze-drying kinetics[J]. Processes, 2021, 9(8): 1273.
- [29] LUO C, LIU Z, MI S, et al. Quantitative investigation on the effects of ice crystal size on freeze-drying: The primary drying step[J]. Drying Technology, 2022, 40(2): 446-458.
- [30] BASSEY E J, SUN D, ESUA O J, et al. Effects of freeze-thaw pretreatments on the drying characteristics, physicochemical and phytochemical composition of red dragon fruit during mid- and near-infrared drying[J]. Drying Technology, 2023, 41(4): 561-576.
- [31] MONTEIRO R L, LINK J V, TRIBUZI G, et al. Effect of multi-flash drying and microwave vacuum drying on the microstructure and texture of pumpkin slices[J]. LWT, 2018, 96: 612-619.
- [32] 武旭瑶, 马有川, 黄文英, 等. 热风干燥过程中果蔬片脆性变化规律[J]. 食品与机械, 2022, 38(9): 22-28.
- WU Xuyao, MA Youchuan, HUANG Wenying, et al. Variation of food brittleness of the fruit and vegetable slices during hot air drying process[J]. Food & Machinery, 2022, 38(9): 22-28. (in Chinese with English abstract)
- [33] LIU C J, XUE Y L, GUO J, et al. Citric acid and sucrose pretreatment improves the crispness of puffed peach chips by regulating cell structure and mechanical properties[J]. LWT, 2021, 142: 111036.
- [34] XU X, ZHANG L, FENG Y B, et al. Ultrasound freeze-thawing style pretreatment to improve the efficiency of the vacuum freeze-drying of okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) and the quality characteristics of the dried product[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 70: 105300.
- [35] 付仁豪, 汪春玲, 陈政, 等. 基于罗非鱼肌肉微结构分形维数表征的冻融过程品质变化分析[J]. 食品科学, 2021, 42(15): 19-26.
- FU Renhao, WANG Chunling, CHEN Zhen, et al. Quality change of tilapia fillets during freeze-thaw cycles characterized based on fractal dimension of microstructure[J]. Food Science, 2021, 42(15): 19-26. (in Chinese with English abstract)

Effects of annealing on the ice crystal structure and texture of the solid food simulated system for freeze-dried fruit and vegetable

MA Youchuan^{1,2}, BI Jinfeng^{2,3}, YI Jianyong^{2,3}, FENG Shuhan^{2,3}, WU Zhonghua^{1,4*}

(1. College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China; 2. Institute of Food Science and Technology, CAAS, Beijing 100193, China; 3. Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193, China; 4. Tianjin Key Laboratory of Integrated Design and On-line Monitoring for Light Industry and Food Machinery and Equipment, Tianjin 300222, China)

Abstract: Vacuum freeze-drying (FD) can be performed using sublimation, in order to produce a high-quality product with a long shelf-life and crispness texture. But the ice crystals are formed in the process of freezing, due to the long drying time and high energy consumption during vacuum FD. It is a high demand to control the ice crystal formation for energy-saving food products with the desired sensory properties. This study aimed to examine the effect of annealing temperature (-18, -4, 0, and 4°C) and cycles times (1-3) on the ice crystal structure and distribution, drying kinetics, microstructure, and texture of the pectin-sucrose simulated system. The pectin-sucrose solid system with the porous scaffolds was established to simulate the skeleton structure of natural fruits and vegetables. Simultaneously, some properties were also similar to those of fruits and vegetables, such as the thermal physical and mechanical properties. An investigation was made to determine the ice crystal distribution and morphology of the frozen simulated system, while the microstructure and texture of the freeze-dried simulated system. The results show that the ice crystal structure, drying characteristics, and product texture depended mainly on the annealing temperature and cycles. Observations of ice crystals showed that the size of ice crystals increased with the annealing temperature and cycles. The ice crystal images were evaluated to analyze the fractal dimension and ice crystal diameter distribution. The fractal dimension, mean diameter, and proportion of ice crystals decreased with the increase of annealing temperature and cycles. The large ice crystals of the simulated system accelerated the drying process in the sublimation drying. Moreover, the drying rate of the food simulated system increased with the decrease of fractal dimension. In addition, the hardness and crushing work of freeze-dried samples decreased with the increase in annealing temperature and cycles. The 0.784 N threshold crispness values showed no significant difference between the annealing (-18, -4, and 0°C) and untreated samples. The increasing annealing time and cycles resulted in a faster initial drying rate and shorter FD time. Especially, the 0°C-3 annealing treatment took the shortest drying time (14.0 h), which was 4% shorter than that of the 0°C-1 sample (14.6 h), 12% shorter than that of the 18°C-3 sample (16.0 h), and about 16% shorter than that of the untreated group (16.6 h). The ice crystal morphology of the 0°C-3 annealing treatment food simulated system showed that the fractal dimension was 1.616, the maximum range was 0.98 mm, the trimmed mean diameter is 0.16 mm, and the proportion of ice crystal was 75.00%. This treatment led to a higher retention of crispness (4.33) than the samples treated with 4°C. The pore structure of the 0°C-3 annealing treatment freeze-dried sample showed a larger pore area than that in the lower annealing temperature samples. Correlation analysis showed that the drying time was significantly positively correlated with the fractal dimension and ice crystal numbers, while negatively correlated with the diameter range and proportion of the ice crystal, and annealing temperature. In conclusion, annealing can be expected to improve the drying rate and texture properties of the fruit and vegetable simulated system. The fractal dimension and diameter distribution of ice crystals can also be evaluated for the drying characteristics and texture change during freezing. The finding can provide a strong reference to control the ice crystal formation in the process of vacuum FD fruits and vegetables.

Keywords: freeze drying; texture; ice crystal; microstructure; annealing