

冷冻干燥法生产优质大蒜粉的研究

高福成 杨方琪 刘志胜

(无锡轻工业学院) (河北农业大学)

摘要 研究了冷冻干燥技术用于优质大蒜粉的生产工艺。确定了先低温破碎再冷冻干燥的最佳工艺流程。探讨了工艺条件对冷冻干燥速率的影响,建立了不对称型冷冻干燥动态数学模型。冷冻干燥最佳工艺条件为:慢速预冻;干燥室压力66.65Pa(500 μ mHg)左右;加热介质温度约53 $^{\circ}$ C;冷阱温度-60 $^{\circ}$ C左右;料层厚度1cm左右。

关键词 大蒜粉;冷冻干燥;干燥速率;大蒜素

0 前言

大蒜脱水的传统方法是采用热风干燥,其产品存在色泽较黄、复水性较差,正品得率较低,成分损失较严重等缺点。因此,作者探讨了冷冻干燥生产优质大蒜粉的新工艺。

1 材料及方法

1.1 材料

山东仓山大蒜。

1.2 方法

1.2.1 收缩率测定方法^[1] 干燥前后蒜片的厚度差与干燥前蒜片的厚度比即为收缩率。

1.2.2 复水系数测定方法^[1] 将10g左右的干蒜片浸于30 $^{\circ}$ C,200ml的蒸馏水中,3min后取出,放在金属网上滤干、称重,蒜片所吸收水的质量与干蒜片质量之比,即为蒜片复水系数。

1.2.3 蒜粉堆积密度测定方法^[1] 将干蒜片研磨,通过60目筛,将蒜粉缓缓倾入25ml量筒中,称取25ml大蒜粉的质量,即可求得大蒜粉的堆积密度。

1.2.4 大蒜素测定方法 按参考文献[2]进行。

收稿日期:1994-03-14

2 结果与讨论

2.1 脱水对大蒜品质的影响

2.1.1 不同的干燥方式对大蒜干制品品质的影响 结果见表 1.

表 1 不同干燥方法对蒜泥和蒜片干制品品质的影响

项 目	热风干燥		真空干燥		冷冻干燥	
	蒜泥	蒜片	蒜泥	蒜片	蒜泥	蒜片
色泽(黄度)	50.38	32.43	48.29	31.72	22.87	21.58
密度(g/cm ³)	0.51	0.57	0.45	0.49	0.35	0.38
收缩率	—	0.46	—	0.33	—	0.14
复水系数	—	0.64	—	0.88	—	1.53
大蒜素(%)	0.23	1.04	0.54	1.18	1.06	1.28

从表 1 可知:在不同干燥方法下,蒜泥干制品的黄度值都比蒜片干制品大;冷冻干燥产品的堆积密度,收缩率较热风干燥和真空干燥小,而复水系数较热风干燥和真空干燥大;热风干燥和真空干燥的蒜泥干制品,其大蒜素含量明显低于蒜片干制品,而冷冻干燥的蒜泥、蒜片干制品的大蒜素含量相差不大。

完整的大蒜不含大蒜素而含有蒜氨酸。当大蒜破碎时,蒜氨酸在蒜氨酸酶的作用下,水解生成大蒜素,大蒜素对热不稳定^[3,4],所以冷冻干燥的大蒜产品,其大蒜素含量较热风干燥和真空干燥的要高。而蒜氨酸及其酶对热相对稳定^[5],因此表现为蒜片的大蒜素含量较蒜泥干制品高。图 1 为新鲜大蒜色谱图(大蒜素保留时间为 7.78),图 2 为蒜泥真空干制品色谱

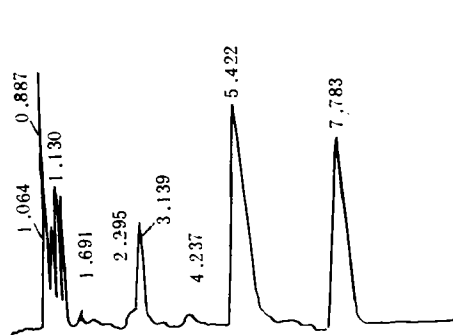


图 1 新鲜大蒜高效液相色谱图

流动相:甲醇/水/甲酸(30/70/0.1)

检测波长:254nm MF1.0

流量:1ml/min 柱温:室温(21℃)

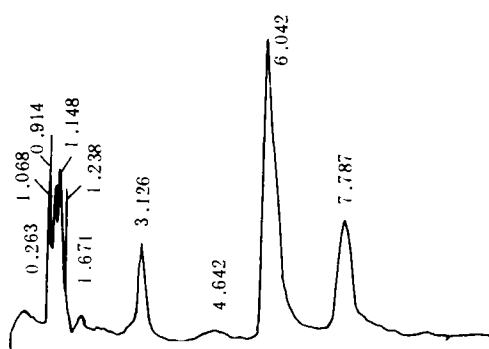


图 2 蒜泥真空干制品色谱图

图,图 3 为大蒜素水提液在 70℃保留 20min 后所测的色谱图。实验证实,冷冻干燥可以获得优质脱水大蒜产品。

2.1.2 冷冻干燥工艺对大蒜粉品质的影响

1) 低温破碎对大蒜粉品质的影响

蒜泥在冻干后,其品质与大蒜片相差不大,但在贮存一段时间后,由于大蒜素的不稳定性,蒜泥中大蒜素含量急剧下降。蒜片中大蒜素含量则相当稳定(图4)。

虽然蒜泥干制品的耐贮藏性不及蒜片,但干燥速率比蒜片高,故干燥成本较低。如能提高蒜泥干制品的耐贮藏性,以蒜泥进行干燥是十分理想的。

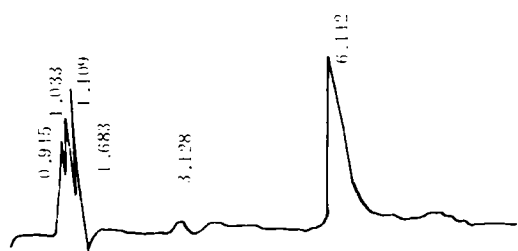


图3 热处理后新鲜大蒜色谱图

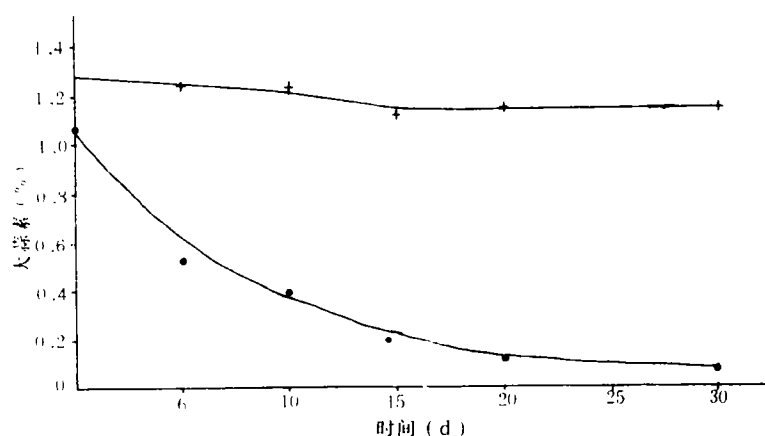


图4 大蒜冻干品大蒜素含量变化曲线

—+— 蒜片 —•— 蒜泥

在低于0℃下,蒜氨酸即使与蒜氨酸酶相遇也是十分稳定的^[6]。因此可以设想,在低温下将大蒜破碎成蒜泥,然后进行冷冻干燥,获得的产品只含有(或含有更多的是)大蒜素的前体——蒜氨酸,而蒜氨酸及其酶在干燥状态下是极其稳定的。在使用产品时,蒜氨酸在有水的环境中受蒜氨酸酶的作用再水解为大蒜素(大蒜的主要疗效成分)。结果表明,所测出的大蒜素含量随贮存时间无明显变化。

2) 优质大蒜粉冷冻干燥工艺流程

鲜大蒜→去蒂、分瓣→浸泡→剥皮、去膜衣→漂洗→滤干→低温破碎→冷冻干燥→碾磨→过筛→真空包装

优质大蒜粉质量指标:白度 33.2,细度 250 μm ,水分含量 4%,大蒜素含量 1.1%。

3) 冷冻干燥工艺参数对大蒜粉品质的影响 采用 $L_9(3^4)$ 正交表安排实验,结果计算(略)和方差分析(表2)表明,预冻速率、干燥室压力、加热介质温度对大蒜粉中大蒜素含量无显著影响。需要指出的是,实验中干燥室压力、加热介质温度都应处于能保证物料进行冷

冻干燥的范围,当加热介质温度过高时,物料温度超过其冻结点,物料便会融化,此时加热介质温度对产品质量就会有显著影响。

表 2 方差分析

方差来源	偏差平方和	自由度	平均偏差平方和	F 值	显著性
压力	0.0748	2	0.0374	2.28	不显著
预冻速度	0.0369	2	0.0185	1.13	极不显著
介质温度	0.091	2	0.0455	2.77	不显著
误差	0.0328	2	0.0164		
总和	0.2355	8			

$F_{0.25}(2,2)=3.0$

2.2 冷冻干燥工艺参数的确定

2.2.1 大蒜冷冻干燥动态数学模型^[7-9] 实验表明,大蒜的冷冻干燥属于不对称型冷冻干燥,如图 5 所示。

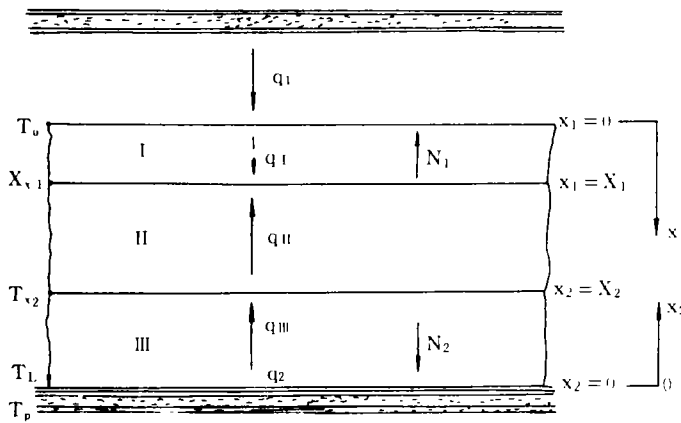


图 5 不对称型冷冻干燥示意图

1) 原始方程的列写^[10]

热量平衡方程

I 层

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x_1^2} + \frac{N_1 C_{pR}}{C_{pI}} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial x_1} \quad (0 \leq x_1 \leq X_1) \quad (1)$$

II 层

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x_1^2} \quad (X_1 \leq x_1 \leq L - X_2) \quad (2)$$

III 层

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x_2^2} + \frac{N_2 C_{pR}}{\rho_2 C_{p2}} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial x_2} \quad (0 \leq x_2 \leq X_2) \quad (3)$$

升华面

$$q_1 + q_1 + V_1 \rho_1 C_{p1} T_1 = V_1 \rho_1 C_{p1} T_1 + N_1 C_{pR} T_1 + \Delta H N_1 \quad (x_1 = X_1, t > 0) \quad (4)$$

$$q_2 - q_1 + V_2 \rho_2 C_{p2} T_2 = V_2 \rho_2 C_{p2} T_2 + N_2 C_{pR} T_2 + \Delta H N_2 \quad (x_2 = X_2, t > 0) \quad (5)$$

初始、边界条件

$$T_1 = T_1 = T_1 = T_{x_1} = T_{x_2}; X_1 = X_2 = X^0 \quad (t = 0)$$

$$q_U = \sigma F(T_p^4 - T_U^4)$$

$$q_1 = -k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x_1} \quad (t > 0, 0 \leq x_1 \leq X_1) \quad (6)$$

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x_1} = \sigma F(T_p^4 - T_U^4) \quad (t > 0, x_1 = 0) \quad (7)$$

$$q_1 = k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x_1} \approx k_1 \left(\frac{T_{x_2} - T_{x_1}}{L - X_2 - X_1} \right) \quad (X_1 \leq x_1 \leq L - X_2, t > 0) \quad (8)$$

$$q_L = \frac{T_p - T_L}{R}$$

$$q_2 = -k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x_2} \quad (t > 0, 0 \leq x_2 \leq X_2) \quad (9)$$

$$-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x_2} = \frac{T_p - T_L}{R} \quad (t > 0, x_2 = 0) \quad (10)$$

$$T_1 = T_{x_1} = T_1 \quad (t > 0, x_1 = X_1)$$

$$T_2 = T_{x_2} = T_2 \quad (t > 0, x_2 = X_2)$$

质量传递方程

$$N_1 = \frac{C_2 D_1 K_1 M}{(C_2 D_1 + K_1 P_0) R T_1 X_1} (P_{wx} - P_{w0}) \quad (11)$$

$$N_2 = \frac{C_2 D_2 K_2 M}{(C_2 D_2 + K_2 P_0) R T_2 X_2} (P_{wx} - P_{w0}) \quad (12)$$

其中: $D = 8.729 \times 10^{-7} (T_U + T_X)^{2.334}$

$$K = 1.4298 \times 10^{-4} (T_U + T_X)^{0.5}$$

$$P_{wx} = 133.32 \text{EXP} \left(23.9936 - \frac{6112.728}{T_x} \right)$$

$$P_{w0} = 133.32 \text{EXP} \left(23.9936 - \frac{6112.728}{T_c} \right)$$

$$T_1 = (T_U + T_{x_1})/2$$

$$T_2 = (T_L + T_{x_2})/2$$

升华面移动速率方程

$$V_1 = \frac{dX_1}{dt} = \frac{N_1}{\rho_1 - \rho_1} \quad (13)$$

$$V_2 = \frac{dX_2}{dt} = \frac{N_2}{\rho_1 - \rho_2} \quad (14)$$

2) 方程整理

由于方程(1)、(2)、(3)、(6)、(8)、(9)中 x_1, x_2 的定义域随时间而变化, 为了固定定义

域, 引进空间变量 $\xi, \xi_1 = \frac{x_1}{X_1}; \xi_2 = \frac{x_2}{X_2} \quad (0 \leq x_1 \leq X_1, 0 \leq x_2 \leq X_2)$

关于 ξ_1, ξ_2 分别应用正交配置法, 得到由 18 个常微分方程组成的离散化数学模型。

$$\frac{dT_{1i}}{dt} = \frac{\alpha_1}{X_1^2} \sum_{j=1}^8 B_{ij} T_{1j} + \frac{d_1}{X_1} N_1 \sum_{j=1}^8 A_{ij} T_{1j} \quad (t > 0, 0 \leq \xi_{1i} \leq 1.0) \quad (i = 1, 2 \dots 8)$$

$$\frac{dT_{\text{II}}}{dt} = \frac{\alpha_1}{X_2^2} \sum_{j=1}^8 B_{ij} T_{\text{II},j} + \frac{d_2}{X_2} N_2 \sum_{j=1}^8 A_{ij} T_{\text{II},j} \quad (t > 0, 0 \leq \xi_2 \leq 1.0)$$

$$\frac{dX_1}{dt} = \frac{N_1}{\rho_1 - \rho_{\text{I}}}$$

$$\frac{dX_2}{dt} = \frac{N_1}{\rho_1 - \rho_{\text{I}}}$$

初始、边界条件:

$$T_1 = T_{\text{I}} = T_{\text{II}} = T_{X_1} = T_{X_2} = T^{\circ}; X_2 = X^{\circ} = X_1 \quad (t = 0)$$

$$T_1 = T_{X_1} \quad (\xi_1 = 1.0)$$

$$T_1 = T_{X_2} \quad (\xi_2 = 1.0)$$

$$\sum_{j=1}^8 A_{1j} T_{\text{I},j} = -\frac{X_1 \sigma F}{k_1} (T_{\text{P}}^4 - T_{\text{U}}^4) \quad (t > 0, \xi_1 = 0)$$

$$\sum_{j=1}^8 A_{2j} T_{\text{II},j} = -\frac{X_2}{k_{\text{II}} R} (T_{\text{P}} - T_{\text{L}}) \quad (t > 0, \xi_2 = 0)$$

$$\sum_{j=1}^8 A_{8j} T_{\text{I},j} = \left[(bT_{X_1} - \Delta H) N_1 + k_1 \left(\frac{T_{X_2} - T_{X_1}}{L - X_2 - X_1} \right) \right] \frac{X_1}{k_1} \quad (t > 0, \xi_1 = 1)$$

$$\sum_{j=1}^8 A_{8j} T_{\text{II},j} = \left[(bT_{X_2} - \Delta H) N_2 - k_1 \left(\frac{T_{X_2} - T_{X_1}}{L - X_2 - X_1} \right) \right] \frac{X_2}{k_{\text{II}}} \quad (t > 0, \xi_2 = 1)$$

其中: A, B 为离散矩阵

$$d_1 = \frac{\xi_1}{\rho_1 - \rho_{\text{I}}} + \frac{C_{\text{pg}}}{\rho_{\text{I}} C_{\text{pI}}} = d_2 = \frac{\xi_2}{\rho_1 - \rho_{\text{I}}} + \frac{C_{\text{pg}}}{\rho_{\text{II}} C_{\text{pII}}}$$

T —— 温度(K) T_0 —— 物料预冻温度
 T_{U} —— 物料表面温度 T_{L} —— 物料底面温度
 T_{P} —— 加热介质温度 T_{X_1} —— 上部升华面温度
 T_{X_2} —— 下部升华面温度 T_{C} —— 冷阱表面温度

$T_{\text{I}}, T_{\text{II}}, T_{\text{III}}$ 第 I、II、III 层内任一点的温度

q —— 热量($\text{J}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)

q_1 —— 上层加热板向物料表面辐射的热通量

q_2 —— 下层加热板向物料表面传导的热通量

$q_{\text{I}}, q_{\text{II}}, q_{\text{III}}$ —— 第 I、II、III 层内任意一点的热通量

N —— 升华速率($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)

N_1 —— 上部升华面的升华速率 N_2 —— 下部升华面的升华速率

ρ —— 密度(kg/m^3) $\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}, \rho_{\text{III}}$ —— I、II、III 层的密度

C_{p} —— 比热($\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$) $C_{\text{pg}}, C_{\text{pI}}, C_{\text{pII}}, C_{\text{pIII}}$ —— 气体 I、II、III 层的比热

V —— 升华面的移动速率

V_1 —— 上升华面移动速率 V_2 —— 下升华面的移动速率

P —— 压力(N/m^2) P_{wx} —— 升华面水蒸汽压

P_{I} —— 干燥室压力 P_{wO} —— 冷阱表面水蒸汽压

L —— 料层总厚度(m) t —— 干燥时间(s)

C_2 ——常数,取决于干燥层的结构,为气体在干燥层内扩散系数与自由扩散系数之比

D ——水蒸汽自由扩散系数 R ——气体常数

K ——纽特孙扩散系数 α ——导温系数

M ——水的分子量 a ——斯蒂芬-波尔茨曼常数

3) 模型的数值求解^[11-12] 应用吉尔(Gear)方法对18个非线性刚性常微分方程进行行域数值联解(详细步骤略),采用Fortran语言编写求解程序(略)。计算结果与实验结果具有较好的吻合性(见后),表明该数学模型可用于大蒜冷冻干燥时间的预测及工艺条件的优化。改变程序中的有关参数值,即可用于其它所有不对称型冷冻干燥。

2.2.2 预冻对冻干速率的影响 在干燥前将预冻与低温破碎相结合,低温破碎后的大蒜即可直接干燥。图6为三种不同的预冻速率对干燥时间的影响。

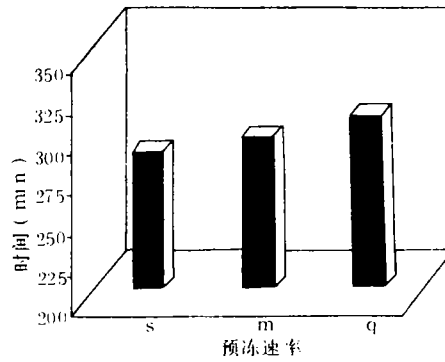


图6 预冻速率与冻干时间关系曲线

s:慢冻 0.8°C/min m:流化床预冻 q:液氮预冻

可见,在其它条件相同的情况下,预冻速率愈低,干燥速率愈高。因此,要提高大蒜的冷冻干燥速率,应采用低速预冻。

2.2.3 干燥室压力对冻干速率的影响 图7为实验所测和理论计算所得到的干燥室压力与大蒜冷冻干燥时间关系曲线,二者都表明压力在66.65Pa(500μmHg)左右干燥时间最短。

2.2.4 加热介质温度对冻干速率影响 传质速率(即干燥速率)决定于升华面与物料表面的蒸汽压差,而升华面的蒸汽压又决定于升华面的温度,所以升华面的温度直接关系到干燥速率的高低。因此冻干时,应提高加热介质温度以使升华面的温度升高。但由于升华面是整个物料中温度最低点,因此加热介质温度应以冻结层内各点温度不超越冻结点温度为限度。

由于压力对传热有重要影响。因此干燥室压力不同,加热介质的极限温度也不同。图8

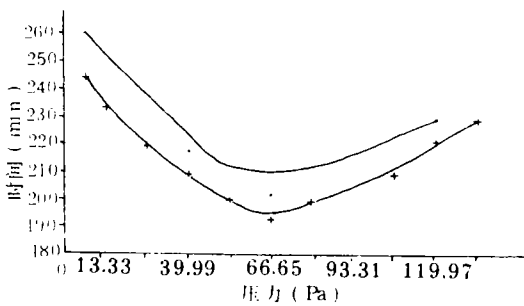


图7 干燥室压力与冻干时间的关系曲线

—•— 实验
—+— 模型计算

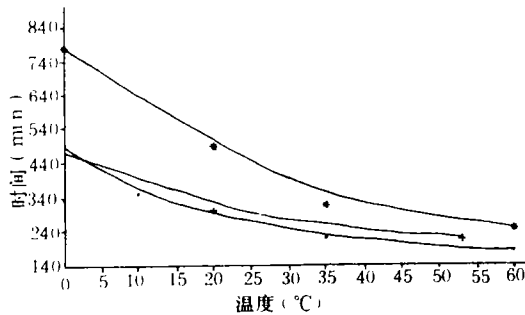


图8 加热介质温度与冻干时间关系曲线

—•— 模型计算 ($P_0 = 66.65\text{Pa}(500\mu\text{mHg})$)
—+— 实验 ($P_0 = 66.65\text{Pa}(500\mu\text{mHg})$)
—*— 实验 ($P_0 = 1.333\text{Pa}(10\mu\text{mHg})$)

为加热介质温度与大蒜冻干时间的关系曲线。

2.2.5 冷阱温度对冻干速率的影响 图9为冷阱温度与大蒜升华干燥时间的关系曲线。冷阱的温度越低,冷阱内的蒸汽压越低,升华速率越高。从理论计算曲线可见冷阱温度越低,对干燥速率的提高越不明显,当冷阱温度降低到 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,对干燥速率的影响变得不太明显。因此,大蒜冻干时的冷阱温度以 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右为宜。

2.2.6 料层厚度对干燥速率的影响 大蒜冷冻干燥时,热量通过干燥层向内传导,蒸汽通过干燥层向外逸出,因而料层厚度越小,干燥的时间就愈短。但料层厚度小,单位面积干燥物质量少,冻干机的生产能力降低,所以最佳料层厚度的确定应以整个生产周期内单位时间干燥的大蒜量为指标。

图10为实验所得料层厚度与单位时间干燥量的关系曲线。由图10可知,料层厚度以

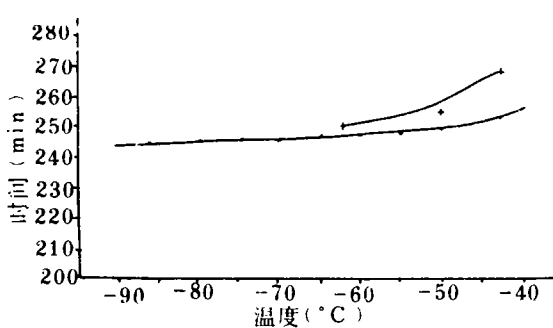


图9 冷阱温度与冻干时间关系曲线

—+— 实验 - - - 模型计算

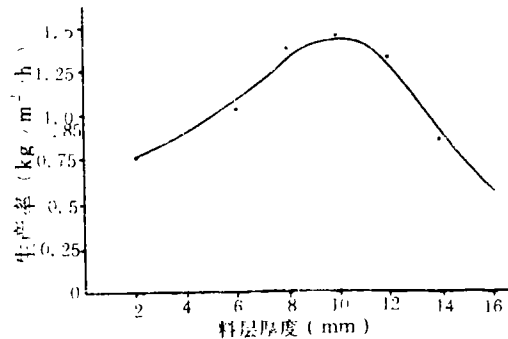


图10 冻干机生产率与料层厚度关系曲线

1cm左右为最佳。

3 结 论

- 1) 采用冷冻干燥可以获得优质大蒜粉,冻干前将大蒜低温破碎既可以提高干燥速率,又可以显著提高产品的耐贮藏性。
- 2) 根据升华干燥机理所建立的干燥数学模型及其求解程序可以预测大蒜冷冻干燥时间,有助于最佳工艺参数的选择确定。
- 3) 在正常的冷冻干燥工艺条件范围内,预冻速率、加热介质温度、干燥室真空度对大蒜粉品质无显著影响。
- 4) 大蒜冷冻干燥最佳工艺条件为:慢速预冻;干燥室压力 66.65 Pa ($500\mu\text{mHg}$)左右;料层厚度1cm左右,加热介质温度约 $53\text{ }^{\circ}\text{C}$;冷阱温度 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

致 谢

在本文的研究中得到基础课部蔡日增副教授的大力帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Farkas B E, Singh R P. J Food Science, 1991, 56(3): 61
- 2 Lawson L D et al. Planta Med, 1991, 57: 263
- 3 Michael H B et al. J Agr Food Chem, 1971, 19(2): 273
- 4 叶安义, 王伯玲. 食品科学(台). 1992, 19(1): 108
- 5 Lawson L D et al. Planta Med, 1991, 57: 363
- 6 Jansen H et al. Planta Med, 1987, 53: 559
- 7 Aleksonis Z J et al. J Food Sci, 1978, 43: 992
- 8 Liapis A I et al. Chemical Engineering Science, 1981, 34: 975
- 9 Millman M J. Journal of Food Technology 1984, 19: 725
- 10 天津大学等. 化工传递过程. 化学工业出版社, 1986
- 11 Holland C D et al. Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems. New York: Mc Graw Hill Book Co.
- 12 徐士良. Fortran 常用算法程序集. 清华大学出版社, 1990

Studies on the Freeze-Drying Process Conditions for Producing High Quality Garlity Garlic Powder

Gao Fucheng Yang Fangqi Lui Zhisheng
(Wuxi Insti. of Light Ind.) (Hebei Agr. Univ.)

Abstract Freeze-drying technique adopted for producing high quality garlic powder was studied. The optimum procedure was established in which garlic cloves were first chopped at low temperature, then freeze-dried. The influence of process conditions conditions on sublimational drying rate was studied. A dynamic mathematical model for asymmetric freeze-drying was presented. The optimum conditions for freeze-drying of garlic were set as the following: slow prefreezing, a pressure of 66. 65Pa (500 μ mHg) \pm in dry-chamber, a heat source temperature of 53 C \pm , a condenser temperature of -60 C \pm , and sample layer thickness of 1cm \pm .

Key-words Garlic powder; Freeze-dring; Drying raté; Allicin