

CO₂ 浸渍处理对生姜热风间歇微波联合干燥动力学及品质的影响

魏来^{1,2}, 唐道邦¹, 傅曼琴¹, 邹波¹, 吴继军¹, 安可婧¹

(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610) (2. 吉林农业大学食品科学与工程学院, 吉林长春 130118)

摘要: 本文将 CO₂ 浸渍 (carbonic maceration, CM) 作为一种干燥前处理方法, 以生姜为原料, 进行热风间歇微波联合干燥 (AD&MW), 探究不同压力、温度、处理时间的 CO₂ 浸渍条件对生姜热风间歇微波联合干燥的动力学及品质的影响, 并进行薄层干燥数学模型拟合。实验表明: 当生姜 CO₂ 浸渍的条件为 0.2 MPa、40 °C、10 h 时, 干燥速率相对较快, 相比直接热风间歇微波联合干燥的时间最多可缩短 45%, 5 种薄层干燥模型对生姜热风间歇微波联合干燥动力学的拟合结果显示, Modified Page 模型的 R² 最大, χ^2 、RMSE 相对较小, 拟合效果良好。而当生姜 CO₂ 浸渍的条件为 0.2 MPa、30 °C、10 h 时, 处理后样品中姜酚的含量相对较高, 其中 6、8、10-姜酚、6-姜烯酚含量分别是直接干燥样品的 2.49 倍、1.45 倍、1.45 倍、1.36 倍。此外, CM 处理能够较好地保留生姜的颜色, SEM 结果显示 CM 增加了细胞的孔隙结构, 提高了细胞膜通透性。

关键词: CO₂ 浸渍 (CM); 热风间歇微波联合干燥 (AD&MW); 生姜; 干燥速率; 模型

文章编号: 1673-9078(2018)09-198-207

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.9.028

Effects of CO₂ Maceration on the Kinetics and Quality of Hot Air Coupled with Intermittent Microwave Drying of Ginger

WEI Lai^{1,2}, TANG Dao-bang¹, FU Man-qin¹, ZOU Bo¹, WU Ji-jun¹, AN Ke-ying¹

(1. Sericulture and Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture/Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)(2. College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: In this paper, carbonic maceration was used as a pretreatment coupled with hot air-intermittent microwave drying (AD&MW) for ginger. The effect of pressure, temperature, and treatment time were explored on the drying kinetics and quality attributes of ginger. The mathematical model of thin layer drying was also studied. The results indicated that when the ginger was treated under 0.2 MPa, 40 °C, and 10 h, the drying rate of ginger was the fastest, and the drying time was shortened by up to 45% compared with the direct drying samples. The fitting results of five thin layer drying models showed that the R² of Modified Page model was the largest, the χ^2 and the RMSE were relatively small. So the Modified Page model was proved to be in the best agreement with the experimental results. When the ginger was treated under the CO₂ maceration condition of 0.2 MPa, 30 °C, 10 h, the contents of 6,8,10-gingerol and 6-shogaol were 2.49, 1.45, 1.45, and 1.36 times compared with the directly dried sample, respectively. Furthermore, carbonic maceration can retain the color of ginger preferably. The SEM showed that carbonic maceration can also increase the porous structure of ginger and enhance the permeability of cell membrane.

Key words: carbonic maceration (CM); hot air coupled with intermittent microwave drying (AD&MW); ginger; drying rate; model

生姜是一种姜科姜属的植物根茎, 主要分布于我

收稿日期: 2018-04-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31501500); 国家重点研发计划项目 (2017YFD0400900; 2017YFD0400904); 广东省自然科学基金项目 (2015A030312001); 广东省省级科技计划项目 (2017B020207005)

作者简介: 魏来 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬加工

通讯作者: 安可婧 (1985-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品加工及贮藏

国中部、东南部至西南部各省。生姜中除富含蛋白质、维生素等营养成分外, 其特征性辛辣成分-姜辣素, 是重要的功能性成分。姜辣素主要包括 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚、6-姜烯酚和姜酮等, 贮藏加工过程对姜辣素的影响较大。新鲜生姜的含水量高于 90%, 易腐败变质, 常用干燥处理延长生姜的储藏期。传统的生姜干燥方法有自然晾晒和蒸汽锅炉烘烤, 存在干燥时间长、品质差、易被霉菌污染等问题^[1,2]。为节能减排, 增强

我国生姜干制品在国际市场的竞争力, 开发新型的生姜干燥技术具有重要的现实意义。

热风间歇微波联合干燥(AD&MW)是在热风和微波干燥基础上发展起来的新型干燥技术, 它可实现内外同时加热, 显著提高干燥速率。与传统干燥方式相比, AD&MW 克服了干燥周期长、品质损耗大等缺点^[3]。但该技术仍面临一些问题: 随着 AD&MW 的进行, 物料内部形成致密的孔隙结构, 导热性变差, 加热不均匀; 热风干燥环境富含的高温氧气使物料发生酶促褐变, 降低品质。因此, 希望通过一种前处理方式改善物料的微观孔隙结构及传质传热性能, 增强通透性和导热性, 提高干燥过程中果蔬颜色和营养品质的保留率。

二氧化碳因其特殊的理化性质及独特的经济型, 广泛应用于食品领域。1935 年法国人 Flanzy 提出了二氧化碳浸渍(carbonic maceration, CM), 将其用于葡萄酒的酿造, 并通过研究发现: 一方面, CM 处理会改变果实的内部结构, 增加孔隙率, 提高细胞通透性; 另一方面, 无氧环境使胞内营养成分发生变化, 如酚类物质含量增加, 抗氧化性增强等^[4,5]。基于 CM 处理对植物细胞结构的改变及营养成分的影响, 我们设想能否将 CM 用于干燥前处理。陶红燕^[6]用 CM 处理红提, 发现经 CM 处理后红提热风 and 红外干燥的时间分别缩短 65.15% 和 71.95%。Liu 等^[7]将红辣椒经 CM 处理后进行微波干燥, 发现 CM 处理使辣椒干燥速率提高了 1.5~1.85 倍, 且干燥后辣椒的总酚和 Vc 含量分别提高 40%~60% 和 121%~582%。An 等^[8]将三华李经 CM 处理后发现, CM 处理能破坏三华李表面蜡质层, 提高细胞膜渗透率, 干燥时间可缩短近 40%, 总花青素、总酚、总黄酮以及 ABTS 抗氧化性分别提高了 14.91%、3.95%、11.10% 和 2.10%。目前还没有关于 CM 处理对生姜干燥动力学及品质影响的研究。

因此, 本文采用 CM 处理联合 AD&MW 对生姜的干燥特性及品质进行研究: (1) 研究干燥前后阶段间歇比和转换点含水率对 AD&MW 工艺的影响; (2) 研究不同条件下 CM 对生姜干燥动力学的影响, 并进行薄层干燥数学模型拟合; (3) 研究 CM 对生姜的品质及微观结构的影响。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

生姜购于广州市果蔬市场, 于 4 °C 冷库保存。

甲醇, 天津市富宇精细化工有限公司。

Folin-Ciocalteu 试剂, 上海源叶生物科技有限公司。

其它试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

JJ1000 型电子天平, 常熟市双杰测试仪器厂; RX-10ZK 型微波真空干燥机, 广州荣兴工业微波设备有限公司; UV-1800 型分光光度计, 日本岛津公司; FS100S 型粉碎机, 广州雷迈机械设备有限公司; UltraScan VIS 自动色差仪, 美国 Hunter Lab 公司; CO₂ 浸渍设备, 实验室自制。

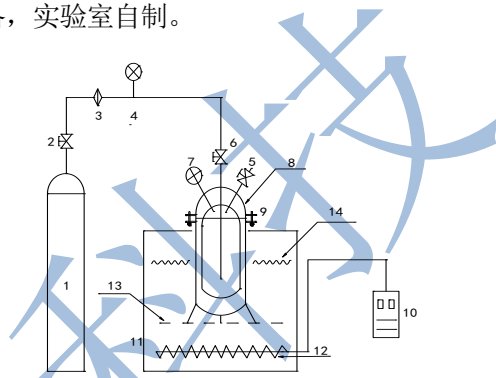


图 1 CO₂ 浸渍装置

Fig.1 Laboratory CO₂ maceration system

注: 1-CO₂ 浸渍罐; 2-阀; 3-CO₂ 过滤器; 4-压力表; 5-出气阀; 6-进气阀; 7-压力表; 8-CO₂ 发酵罐; 9-密封凸缘; 10-温度调节器; 11-恒温槽; 12-电阻加热装置; 13-支撑板; 14-水。

1.3 试验方法

1.3.1 原料预处理

挑选根茎粗壮的新鲜生姜清洗后去皮, 统一切成直径为 3.4 cm、厚度为 5 mm (± 0.5 mm) 的圆形姜片。

1.3.2 样品制备

将经过预处理的姜片, 放置到二氧化碳浸渍罐中, 先将浸渍罐外的加热装置打开, 并设置一定温度, 然后向浸渍罐中注入二氧化碳。开始时将排气阀打开, 目的是排除罐中的空气; 约 30 s 后, 关闭排气阀, 继续注入二氧化碳, 直至压力达到设定值后, 停止注入气体, 开始浸渍。

处理完毕后将原料进行热风间歇微波联合干燥。经前期预实验确定, 热风干燥的温度为 60 °C, 风速 1.5 m/s, 微波干燥的功率为 700 W, 微波干燥初期间歇比为 PR1, 在干燥至指定含水率时, 将间歇比调整为 PR2, 整个干燥过程辅以 60 °C 热风。当姜片的干基含水率达到 0.13 g H₂O/g d.w. (± 0.02 g H₂O/g d.w.) 时为干燥终点, 取出待用。

1.3.3 水分比的测定

水分比用于表示一定干燥条件下物料还有多少

水分未被除去^[9], 通常用 MR 表示, 其公式如下:

$$MR = \frac{M - M_e}{M_0 - M_e}$$

式中: M-某时刻物料的干基含水率, %; Me-物料的平衡干基含水率, %; M₀-物料的初始干基含水率, %; Me 相对于初始干基含水率 M₀ 来说比较小, 可以忽略不计。

1.3.4 干燥速率的测定

干燥速率表示每克干基单位时间内失掉的水分含量, 其公式如下^[10]:

$$DR = \frac{dMt}{dt} = \frac{M_{d,i+1} - M_{d,i}}{t_{i+1} - t_i}$$

式中: M_{d,i+1} 为 t_{i+1} 时刻干基含水量, g; M_{d,i} 为 t_i 时刻干基含水量, g。

1.3.5 干燥数学模型的建立

1.3.5.1 模型的选择

物质干燥过程是一个复杂的传质传热的过程, 同时又与物料的物理特性有着密切的关系^[11]。众多学者通过不同物料的干燥实验研究, 总结了多个理论、半理论和经验模型用于描述干燥过程中水分的变化规律^[12]。本文选用了 5 种常用的薄层干燥模型对于生姜 AD&MW 的过程进行研究, 5 种薄层干燥模型如表 1 所示。

表 1 常用薄层干燥模型

Table 1 The thin layer drying curves models commonly used

序号	模型名称	公式表达式
1	Lewis	MR=exp(-kt) ^[13]
2	Page	MR=exp(-kt ⁿ) ^[14]
3	Henderson and Pabis	MR=aexp(-kt) ^[15]
4	Logarithmic	MR=aexp(-kt)+c ^[16]
5	Modified Page	MR=exp(-(kt) ⁿ) ^[17]

1.3.5.2 模型评价指标

干燥模型拟合的优劣程度通常由决定系数 (R²)、均方根误差 (RMSE)、卡方 (χ²) 决定^[18,19]。决定系数 (R²) 反映了拟合值与预测值之间的相关程度。当 R² 越接近于 1 时, 表示该拟合方程的可参考价值越高, 相反, 越接近于 0 时, 可参考价值越低。R² 的计算方法如下:

$$R^2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^N M_{pre,i} M_{exp,i}\right)^2}{\sum_{i=1}^N M_{exp,i}^2 \sum_{i=1}^N M_{pre,i}^2}$$

均方根差 (RMSE) 又称为拟合标准误差或回归标准误差, 均方根差的值接近于零表示拟合效果很好。均方根差 (RMSE) 的计算公式如下:

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

卡方 (χ²) 的计算公式如下:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2}{N - n}$$

式中: MR_{pre,i}-水分比的预测值; MR_{exp,i}-水分比的试验值; N-观测次数; n-回归模型中常数项的个数。

R² 越大, RMSE 和 χ² 越小, 说明模型拟合程度越好。

1.3.6 复水性的测定

复水性是指样品干制后吸水恢复新鲜的能力, 是考察干燥过程对细胞损伤程度的一种方法^[20]。精确称取一定质量的干姜片置于 25 °C 蒸馏水中复水 24 h 以上, 当姜片质量不再变化 (或两次称量的质量差小于 0.1 g) 时, 取出并吸干表面多余的水分, 称重。复水比的计算公式如下:

$$\text{复水比} = \frac{m}{m_0}$$

式中: m-复水后姜片的质量, g; m₀-复水前干燥姜片的质量, g。

1.3.7 色差的测定

将经过 CM 处理的姜片干燥到特定水分含量后, 进行粉碎, 用色差仪测定姜粉的色泽。

色差测定采用“HunterLab”表色系统, 利用“L*、a*、b*”值表色。L* 值表示明亮度; a* 值表示由红色 (正) 向绿色 (负) 渐变; b* 值由黄色 (正) 向蓝色 (负) 渐变。总色差用 ΔE 表示, ΔE 越小, 则与新鲜生姜的色泽越接近^[21,22]。其计算公式如下:

$$\Delta E = [(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2]^{1/2}$$

式中: L₀、a₀、b₀-新鲜生姜的测定值; L*、a*、b*-CM 处理后或干燥后生姜的颜色值。

1.3.8 姜酚含量的测定

1.3.8.1 生姜中酚类物质的提取

准确称取鲜姜 7.50 g 或不同 CM 方式处理干燥后得到的生姜粉 2.50 g 分别于烧杯中, 加入 1% HCl-80% 的甲醇 15 mL, 超声溶解 3 次, 每次超声处理 30 min, 过滤, 滤液移至 50 mL 容量瓶中, 残渣再次浸泡超声, 过滤, 合并滤液至同一容量瓶中, 最后定容至 50 mL, 然后将溶液过 0.45 μm 的微孔有机滤膜, 待用。

1.3.8.2 生姜中总酚的测定

采用 Folin-Ciocalteu 比色法^[23]。准确取各提取液 0.40 mL, 分别加入稀释 10 倍的 Folin-Ciocalteu 试剂 2.00 mL, 混匀, 加入质量分数为 10% 的 Na₂CO₃ 溶液 3.00 mL, 混合均匀。常温下避光反应 2 h 后, 以甲醇做空白对照, 于 765 nm 波长处测定其吸光值。总酚含量以相当没食子酸毫克数表示 (mg GAE/d.w.)。

没食子酸标准曲线^[24]: 配置浓度为 20、40、60、

80、100 和 120 $\mu\text{g/mL}$ 的没食子酸溶液,分别取 0.40 mL 上述溶液与 2.00 mL 稀释 10 倍的 Folin-Ciocalteu 试剂混合后,加入 3.00 mL 10% 的 Na_2CO_3 溶液后,在相同条件下反应,计算样品中的总酚含量。

1.3.8.3 生姜中各姜酚的测定

标准溶液的配制:配制 6-姜酚的浓度分别为 0.4、0.8、1.2、2.0、2.4 mg/mL ; 8-姜酚的浓度分别为 0.20、0.60、1.00、1.80、2.20 mg/mL ; 10-姜酚的浓度分别为 0.40、0.80、1.20、2.00、2.40 mg/mL ; 6-姜烯酚的浓度分别为 0.002、0.004、0.008、0.01、0.012 mg/mL 。

HPLC 测定条件^[25]: ASB-C18 (4.6 \times 250 mm, 5 μm) 色谱柱,二元梯度洗脱,流动相 A 为色谱纯乙腈, B 为水。梯度洗脱程序: 0 min, 20% A; 0~45 min, 20%~90% A; 45~50 min, 90%~100% A。进样量 20 μL , 流速 1.00 mL/min , 检测波长 280 nm。

1.3.9 生姜微观结构的测定

将干燥后的姜片固定在样品台上,在 7 kV 下真空喷金,利用扫描电镜进行观察、取像。对于常规的扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)而言,用于观察的样品必须是经过彻底干燥处理的,含水量高的样品在扫描电镜真空的镜筒中将造成诸多不良后果^[26],如样品在高真空中形态损伤;水蒸气引起束流波动,图像模糊或无法成象;灯丝碰到水蒸气氧化变

质甚至熔断等影响。

1.3.10 数据统计分析

实验所得数据采用 Origin 85 软件作图及进行生姜干燥动力学模型拟合分析,采用 SPSS 软件进行方差分析,以 $p<0.05$ 为差异显著。

2 结果分析与讨论

2.1 热风间歇微波联合干燥工艺的正交试验分析

为了更好地进行生姜的 CM 处理与 AD&MW,我们首先应对 AD&MW 工艺参数和影响因素有一个更为全面的了解。因此我们采用三因素三水平 $L_9(3^3)$ 正交实验,选取两段式加热方式,选取第一阶段间歇比 (PR1)、转换点干基含水率以及第二阶段间歇比 (PR2) 作为考察因素,AD&MW 实验因素水平表见表 2。

间歇比 (Pulse ratio, PR) 对于 AD&MW 是指微波启动和停止的频率,其表达式为:

$$PR = \frac{t_{on} + t_{off}}{t_{on}}$$

式中: t_{on} -微波开启时间, t_{off} -微波停止时间。

表 2 热风间歇微波联合干燥正交试验因素水平表

Table 2 Factors and levels in hot air with intermittent microwave orthogonal experiment

因素	水平		
	-1	0	1
间歇比 PR1	2 (5s/5s, t_{on}/t_{off})	3 (5s/10s, t_{on}/t_{off})	3.4 (5s/12s, t_{on}/t_{off})
转换点干基含水率	1	2.50	4
间歇比 PR2	4 (5s/15s, t_{on}/t_{off})	5 (5s/20s, t_{on}/t_{off})	6 (5s/25s, t_{on}/t_{off})

注: PR1 为第一阶段间歇比; PR2 为第二阶段间歇比。

选取干燥时间 (DT), 干燥效率 (DE), 总色差值 (ΔE) 以及总酚 (TPC) 含量作为考察指标,对 AD & MW 进行正交试验分析, AD & MW 工艺正交实验结果见表 3。

由极差 R 分析表明, PR1、转换点含水率、PR2 三个因素对于干燥时间 (DT) 和干燥效率 (DE) 影响的主次顺序均为 PR1>转换点含水率>PR2, 其中较优的组合为 PR1: 5s/5s (t_{on}/t_{off}), 转换点干基含水率 MC=1, PR2: 5s/25s (t_{on}/t_{off})。PR1、转换点含水率、

PR2 三个因素对于总色差值 (ΔE) 和总酚含量 (TPC) 影响的主次顺序均为转换点含水率>PR1>PR2, 其中对于 ΔE 较优的组合为 PR1: 5s/5s (t_{on}/t_{off}), 转换点干基含水率 MC=1, PR2: 5s/25s (t_{on}/t_{off}), 对于 TPC 较优的组合为 PR1: 5s/5s (t_{on}/t_{off}), 转换点干基含水率 MC=1, PR2: 5s/20s (t_{on}/t_{off})。

对于四种考察指标进行综合分析,认为最优的组合为 PR1: 5s/5s (t_{on}/t_{off}), 转换点干基含水率 MC=1, PR2: 5s/25s (t_{on}/t_{off})。

表 3 热风间歇微波联合干燥工艺优化正交试验表

Table 3 Orthogonal test of optimization of hot air with intermittent microwave drying process

Index	Run	A	B	C	DT	DE	ΔE	TPC
	1	1(2)	1(1.0)	1(4)	91	3.57	14.47	15.06

转下页

接上页

	2	1(2)	2(2.5)	2(5)	127	5.25	18.86	13.97
	3	1(2)	3(4.0)	3(6)	153	6.02	18.49	12.93
	4	2(3)	1(1.0)	2(5)	142	5.70	16.21	14.37
	5	2(3)	2(2.5)	3(6)	121	4.64	16.18	12.54
	6	2(3)	3(4.0)	1(4)	149	5.80	20.40	11.48
	7	3(3.4)	1(1.0)	3(6)	143	5.47	17.98	13.47
	8	3(3.4)	2(2.5)	1(4)	188	6.96	21.70	10.35
	9	3(3.4)	3(4.0)	2(5)	151	6.11	19.41	12.48
DT/min	K1	371	376	428				
	K2	412	436	420				
	K3	482	453	417	A>B>C	A ₁ B ₁ C ₃		
	R	111	77	11				
DE/[(kJ/kg) H ₂ O]	K1	14.84	14.74	16.33				
	K2	16.14	16.85	17.06				
	K3	18.54	17.93	16.13	A>B>C	A ₁ B ₁ C ₃		
	R	3.70	3.19	0.93				
ΔE	K1	51.83	48.66	56.57				
	K2	52.79	56.75	54.48				
	K3	59.08	58.30	52.66	B>A>C	A ₁ B ₁ C ₃		
	R	7.25	9.64	3.91				
TPC/(mg/g)	K1	41.96	42.90	36.89				
	K2	38.39	36.86	40.82				
	K3	36.30	36.89	38.94	B>A>C	A ₁ B ₁ C ₂		
	R	5.66	6.04	3.93				

注: DT 为干燥时间, min; DE 为干燥效率, kJ/kg H₂O; ΔE*为总色差值; TPC 为总酚含量, mg/g。

2.2 CO₂ 浸渍处理对生姜热风间歇微波联合干燥水分比的影响

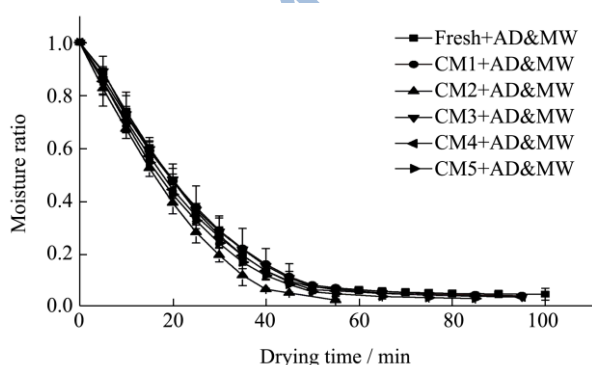


图 2 CO₂ 浸渍处理生姜热风间歇微波联合干燥过程中水分比的变化

Fig.2 The moisture ratio of different CM treated samples changes over time during AD & MW

本文选取了 5 种具有代表性的 CM 处理条件, 考察不同温度、压力及浸渍时间对生姜 AD & MW 动力

学的影响, 5 种 CM 处理的工艺参数见表 4。

如图 2 所示, CM 处理后的样品和直接干燥样品的水分比均随着干燥时间逐渐下降, 而在 CM 处理后的生姜中, 经 CM2 (40 °C、0.2 MPa、10 h) 处理的样品水分比下降最快, 干燥时间比直接干燥缩短了 45%。其次是经 CM5 (40 °C、0.2 MPa、30 h) 处理的样品。经 CM1 (40 °C、0.1 MPa、10 h) 处理的样品水分比下降最慢, 但均比直接干燥的样品水分比下降的快, 干燥时间短, 这说明 CM 处理可以加速生姜 AD & MW 过程中水分比的下降, 显著缩短干燥时间。

表 4 不同 CO₂ 浸渍预处理方式的工艺参数

Table 4 The process parameters for the different carbonica

	maceration pretreatments		
	温度/°C	压力/MPa	时间/h
CM1	40	0.1	10
CM2	40	0.2	10
CM3	40	0.3	10
CM4	30	0.2	10
CM5	40	0.2	30

2.3 CO₂ 浸渍处理对生姜热风间歇微波联合干燥速率的影响

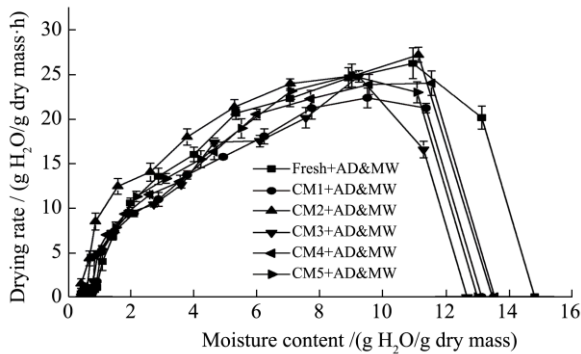


图3 CO₂浸渍处理后生姜热风间歇微波联合干燥过程中的干燥速率

Fig.3 The drying rate of different CM treated samples during AD&MW

如图3所示,鲜样和经过不同CM处理的样品的干燥速率曲线趋势相似,均呈现先上升后下降的趋势,开始时物料受热升温,干燥速率迅速增加,该阶段为微波的加速阶段。从图3可以看出,经CM处理后样品在升速阶段的干燥速率显著高于直接干燥的样品,其中CM2(40℃、0.2MPa、10h)的优势最为明显,而CM3(40℃、0.3MPa、10h)与直接干燥的样品相比优势并不明显,说明在一定的压力范围内(<0.3MPa),干燥初期的干燥速率随着CM处理压力的增大而加快,这与刘沫茵等人^[27]对葡萄干制的研究报道相

一致。

随着干燥的进行,若物料内部水分能及时补充到表面,物料内部的水分扩散速率等于表面的蒸发速率,干燥速率不变,该阶段称为恒速干燥阶段^[28]。但在本研究中,物料并没有恒速干燥阶段,而是直接进行降速干燥过程,原因是物料表面由于热风作用,内部水分不能及时补充到表面,物料内部的水分扩散速率小于表面的蒸发速率,这与张凡^[29]的姜片微波与热风联合干燥动力学研究中,所得结果相一致。在降速阶段,多数CM处理样品的干燥速率比直接干燥的速率下降得快,且经CM3(40℃、0.3MPa、10h)处理的样品干燥速率下降得最快,这说明CM处理改善了物料的微观孔隙结构,增强物料的通透性和导热性,提高物料传质传热性能,尤其改善了干燥后期致密的孔隙结构,干燥速率显著提高。下文的电镜结果证实了CM对物料细胞结构有所改变这一结论。

2.4 干燥动力学模型拟合

本文使用Origin软件,将所选择的5种薄层干燥模型对生姜AD&MW动力学进行拟合。如表5所示,不同模型的统计结果显示,Page和Modified Page模型的R²最大,均大于0.98,χ²均小于1.31×10⁻⁴,RMSE均小于0.011,表明这两个模型与实验数据拟合良好。两个模型的R²相等,其中,Modified Page模型的χ²更小,说明Modified Page模型更符合生姜AD&MW动力学,拟合效果最好。

表5 不同薄层干燥模型的拟合

Table 5 Curve fitting criteria for various models and parameters

条件	模型编号	方程系数				R ²	χ ²	RMSE
		a	k	n	c			
CM1	1		0.04313			0.9847	1.53×10 ⁻³	0.039
	2		0.01656	1.29133		0.9989	1.03×10 ⁻⁴	0.010
	3	1.06101	0.04564			0.98794	1.13×10 ⁻³	0.034
	4	1.09096	0.04105		-0.0432	0.99053	8.75×10 ⁻⁴	0.029
	5		0.04176	1.29223		0.9989	1.14×10 ⁻⁴	0.011
CM2	1		0.04992			0.98502	1.54×10 ⁻³	0.039
	2		0.01975	1.29545		0.99861	1.31×10 ⁻⁴	0.011
	3	1.05346	0.05246			0.98719	1.22×10 ⁻³	0.035
	4	1.08639	0.04696		-0.0457	0.99027	9.14×10 ⁻⁴	0.029
	5		0.04833	1.29651		0.99861	1.31×10 ⁻⁴	0.011
CM3	1		0.04285			0.98073	1.99×10 ⁻³	0.045
	2		0.01391	1.34259		0.99911	8.63×10 ⁻⁵	0.009
	3	1.07421	0.04586			0.9856	1.39×10 ⁻³	0.037

转下页

接上页

	4	1.10661	0.04102	-0.0463	0.98846	1.10×10^{-3}	0.032
	5		0.0414	1.34284	0.99911	8.56×10^{-5}	0.009
CM4	1		0.04576		0.98561	1.77×10^{-3}	0.042
	2		0.0183	1.28304	0.99873	1.18×10^{-4}	0.011
	3	1.05769	0.04825		0.98838	1.07×10^{-3}	0.033
	4	1.08276	0.04403	-0.03645	0.99038	8.79×10^{-4}	0.029
	5		0.04422	1.28404	0.99873	1.18×10^{-4}	0.011
CM5	1		0.0481		0.98464	1.55×10^{-3}	0.039
	2		0.01858	1.29733	0.99937	6.07×10^{-5}	0.008
	3	1.06053	0.05081		0.98773	1.15×10^{-3}	0.034
	4	1.09574	0.04487	-0.05033	0.9914	7.99×10^{-4}	0.027
	5		0.04632	1.29791	0.99937	6.00×10^{-5}	0.008

2.5 CO₂ 浸渍处理对生姜干燥时间、复水性、颜色的影响

由表 6 可知, CM 处理后样品的干燥时间显著低于未经处理的样品, 且不同的 CM 处理条件(时间、温度以及压力)对干燥时间有不同程度的影响。经过 10 h 的 CM 处理后, 生姜干燥时间为 65 min, 而经过 30 h 的 CM 处理后, 干燥时间增加到 83 min, 说明 CM 处理时间对样品干燥时间影响显著, 且并非处理时间越长越好。CM 处理温度对干燥时间影响的结果显示, 30 °C 的 CM 处理样品的干燥时间为 85 min, 而 40 °C 的 CM 处理样品的干燥时间为 65 min, 相比于 30 °C 的 CM 处理有明显地缩短, 分析原因可能是在较高的温度下, CM 对细胞结构的改变更加显著, 郭蕴涵等人^[30]也发现了相似的现象。CM 处理压力结果显示, 0.1 MPa CM 处理后样品的干燥时间为 95 min, 0.3 MPa CM 处理后样品的干燥时间为 90 min, 0.2 MPa CM 处理样品的干燥时间为 65 min, 由此可知适当地增大 CM 处理压力可以加快干燥速率, 然而当压力过

大时, CM 处理对细胞结构破坏较严重会阻碍水分的扩散, 干燥速率反而下降^[31]。

由颜色结果可知(表 6), 与直接干燥样品相比, CM 处理后样品的 L* 值增大, a* 值降低, b* 值无显著差异, 说明 CM 处理可以有效降低生姜干燥过程中的酶促/非酶褐变反应。CM 处理后样品的总色差值 ΔE 普遍低于直接干燥样品的 ΔE, 与新鲜生姜颜色更接近。因此, CM 对样品颜色具有良好的保护作用。

复水比结果显示(表 6), 经 CM 处理后样品的复水性均显著低于直接干燥样品的复水性, 这是因为 CM 处理改变了物料的微观结构, 增加了细胞的孔隙结构, 提高了细胞膜的通透性, 使物料的复水性能下降。在经 CM 处理样品中, 其中 CM2 (40 °C、0.2 MPa、10 h) 的复水性较好, 而 CM5 (40 °C、0.2 MPa、30 h) 的复水性最差。可知在适当的处理压力和时间下, CM 能够使物料形成规则的孔隙结构, 保留了细胞完整的骨架结构, 减少对细胞结构的破坏, 复水性能较好, 而处理时间过长压力过大, 会对细胞结构造成较严重的损伤, 细胞结构塌陷, 骨架结构丧失, 下文中扫描电镜的结果为这一结论提供了依据。

表 6 CO₂ 浸渍处理对热风间歇微波联合干燥生姜的复水性、颜色以及干燥时间的影响

Table 6 The changes of rehydration ratio, color change and drying time of dried ginger treated by CM

	Drying time/min	L*	a*	b*	ΔE	复水比
Fresh	-	49.03±0.92 ^d	-1.99±0.37 ^e	17.62±0.64 ^f	-	-
Fresh+AD&MW	100±10 ^a	59.65±5.34 ^c	2.34±0.25 ^b	23.67±2.65 ^c	13.45±5.11 ^b	3.80±0.40 ^a
CM1-0.1MPa+AD&MW	95±5 ^b	59.76±2.81 ^c	1.86±0.21 ^e	22.88±2.00 ^e	11.27±3.26 ^d	3.18±0.16 ^c
CM3-0.3MPa+AD&MW	90±5 ^c	60.64±1.26 ^b	1.94±0.08 ^d	23.58±0.80 ^d	12.73±1.43 ^c	3.04±0.21 ^d
CM2-40°C+AD&MW	65±5 ^e	60.50±1.42 ^b	1.96±0.039 ^c	23.96±0.89 ^b	12.78±1.60 ^c	3.27±0.30 ^b
CM4-30°C+AD&MW	85±6 ^d	61.69±1.72 ^a	1.63±0.21 ^f	24.23±0.84 ^a	13.86±1.77 ^a	3.02±0.25 ^d
CM2-10h+AD&MW	65±5 ^e	60.50±1.42 ^b	1.96±0.039 ^c	23.96±0.89 ^b	12.78±1.60 ^c	3.27±0.30 ^b
CM5-30h+AD&MW	83±5 ^d	59.94±1.24 ^b	2.57±0.20 ^a	22.80±0.68 ^e	12.02±1.24 ^d	2.63±0.23 ^e

注: a,b,c,d 相同字母标示无显著性差异, 不同字母则表示存在显著差异 $p < 0.05$ 。

2.6 CO₂ 浸渍处理对热风间歇微波联合干燥

生姜中各姜酚含量的影响

姜辣素结果显示(表7),经CM处理后干燥生姜的6、8、10-姜酚和6-姜烯酚的含量均有不同程度的增加。据Young等^[32]研究发现,在酸性环境中,姜酮和醛会向姜酚和姜烯酚转化,而在加热或碱性环境中,姜酚和姜烯酚会发生逆羟醛反应,生成姜酮和相应的醛。因此,酸性环境有助于姜酚、姜烯酚的形成。其中,CM4(30℃、0.2MPa、10h)条件下各姜酚、

姜烯酚的含量最高,其6、8、10-姜酚和6-姜烯酚的含量分别是直接干燥样品的2.49倍、1.45倍、1.45倍、1.36倍,这是由于在酸性环境下,适宜的温度有助于姜酮和醛会向姜酚和姜烯酚转化。CM2(40℃、0.2MPa、10h)与CM4(30℃、0.2MPa、10h)结果可知,CM处理温度过高(40℃)会使6、8、10-姜酚和6-姜烯酚的含量减少,促进了姜酚向姜酮的转化,这与Young等人的结论相一致。CM5(40℃、0.2MPa、30h)结果显示6、8-姜酚含量降低,6-姜烯酚含量升高,这可能是由于生姜经过长时间浸渍(30h),导致了姜酚向姜烯酚转化^[33]。

表7 生姜中6、8、10-姜酚、6-姜烯酚和姜酮在不同CO₂浸渍处理下含量的变化

Table 7 The changes of gingerols, 6-shogaol and Zingerone contents in dried ginger through CM pretreatments

	6-姜酚(mg/g d.w.)	8-姜酚(mg/g d.w.)	10-姜酚(mg/g d.w.)	6-姜烯酚(mg/g d.w.)	姜酮(mg/g d.w.)
Fresh	5.91±0.16 ^c	2.52±0.02 ^c	0.48±0.02 ^c	0.09±0.005 ^f	0.041±0.009 ^b
Fresh+AD&MW	3.98±0.07 ^d	2.50±0.04 ^c	2.52±0.07 ^c	0.24±0.010 ^c	0.043±0.010 ^b
CM1-0.1MPa+AD&MW	6.05±0.08 ^c	1.87±0.09 ^d	1.12±0.09 ^d	0.15±0.004 ^c	0.027±0.002 ^c
CM3-0.3MPa+AD&MW	7.58±0.72 ^b	3.21±0.15 ^b	2.72±0.14 ^b	0.18±0.001 ^d	0.036±0.0024 ^b
CM2-40°C+AD&MW	7.84±0.36 ^b	3.61±0.21 ^a	2.43±0.17 ^c	0.18±0.001 ^d	0.051±0.0031 ^a
CM4-30°C+AD&MW	9.90±0.80 ^a	3.63±0.18 ^a	3.66±0.69 ^a	0.33±0.007 ^b	0.026±0.009 ^c
CM2-10h+AD&MW	7.84±0.36 ^b	3.61±0.21 ^a	2.43±0.17 ^c	0.18±0.001 ^d	0.051±0.0031 ^a
CM5-30h+AD&MW	7.68±0.28 ^b	3.15±0.06 ^b	3.72±0.13 ^a	0.60±0.010 ^a	0.051±0.001 ^a

注: a, b, c, d 相同字母标示无显著性差异, 不同字母则表示存在显著差异 $p < 0.05$ 。

2.7 CO₂ 浸渍处理对生姜微观结构的影响

如图4所示,图(a)为直接干燥样品的电镜图,可见生姜内部细胞相互粘连,结构模糊,淀粉颗粒隐藏在细胞内部。而经CM处理后,生姜内部细胞骨架结构清晰,形成孔隙结构且排列规则(图b、c、d、e)。由前面的干燥动力学可知,规则的孔隙结构有利于干燥过程中毛细管水分的扩散与蒸发。

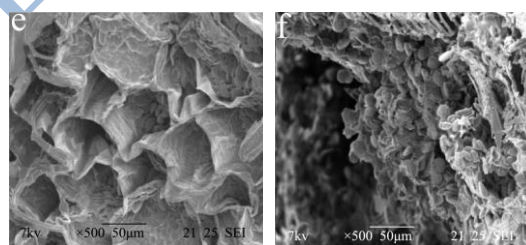


图4 CO₂浸渍处理后干燥生姜扫描电镜图

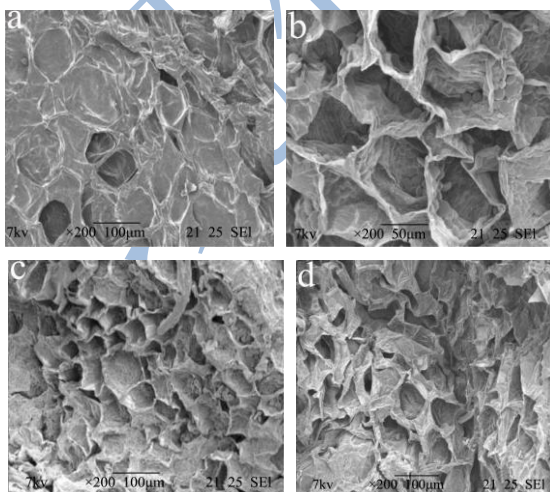
Fig.4 Electron micrographs of dried ginger through different carbonic maceration

注: Fresh+AD & MW (200×)(a); CM1+AD & MW (500)(b); CM2+AD & MW (300×)(c); CM3+AD & MW (200×)(d); CM4+AD & MW (500×)(e); CM5+AD & MW (500×)(f)。

但当CM压力过大或时间过长时,会对细胞造成严重的损坏,如图(f)所示,生姜细胞结构塌陷,孔隙结构被破坏,淀粉颗粒暴露,这对干燥后期水分的扩散和物料的复水性造成显著的影响。

3 结论

CM处理是一种新型干燥前处理技术,它可以显著提高干燥速率,缩短干燥时间,同时提高颜色及营



养品质的保留率。经 CM 处理后, 生姜 AD & MW 的干燥时间最多可缩短 45%。对生姜 AD & MW 干燥过程进行数学模型拟合, 5 个薄层干燥数学模型中 Modified Page 模型的 R^2 大于 0.99, χ^2 小于 1.31×10^{-4} , 拟合效果最好。此外, CM 可以有效地保护生姜的颜色, 提高姜酚、姜烯酚的含量。电镜结果显示, CM 处理能显著改善生姜的微观结构, 细胞骨架结构完整清晰, 孔隙结构增大, 从而提高物料的传质传热性能。综上所述, CM 处理对生姜热风间歇微波联合干燥动力学及品质均具有积极的影响。

参考文献

- [1] 赵文竹, 李思慧, 宋宝雯, 等. 生姜多糖类物质的提取及抗氧化活性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1357-1362
ZHAO Wen-zhu, LI Si-hui, SONG Bao-wen, et al. Extraction and antioxidant activity of polysaccharides from ginger [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(4): 1357-1362
- [2] Hawlader M N A, Perera C O, Tian M. Comparison of the retention of 6-Gingerol in drying of ginger under modified atmosphere heat pump drying and other drying methods [J]. Drying Technology, 2006, 24(1): 51-56
- [3] 李维新, 魏巍, 何志刚, 等. 糖姜间歇微波真空干燥特性及其动力学模型[J]. 农业工程学报, 2012, 28(1): 262-266
LI Wei-xin, WEI Wei, HE Zhi-gang, et al. Intermittent microwave vacuum drying characteristics and dynamics model of sugar ginger [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(1): 262-266
- [4] 刘晶, 王华, 李华, 等. CO_2 浸渍发酵法研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(3): 369-372
LIU Jing, WANG Hua, LI Hua, et al. Research progress in carbonic maceration method [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(3): 369-372
- [5] 王西锐. 葡萄酒 CO_2 浸渍发酵的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2002
WANG Xi-rui. Study on the maceration carbonique in wine [D]. Yangling: College of Enology, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forest, 2002
- [6] 陶红燕. 不同预处理对红提干燥特性及产品品质的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2013
TAO Hong-yan. Effect of different pretreatments on drying characteristics and product quality of red grapes [D]. Beijing: China Agricultural University, 2013
- [7] Liu L, Wang Y, Zhao D, et al. Effect of carbonic maceration pre-treatment on drying kinetics of chilli (*capsicum annum*, L.) flesh and quality of dried product [J]. Food & Bioprocess Technology, 2014, 7(9): 2516-2527
- [8] An K J, Wu J J, D Tang, et al. effect of carbonic maceration (CM) on mass transfer characteristics and quality attributes of Sanhuaplum (*Prunus Salicina Lindl.*) [J]. Food Science and Technology, 2017, 87: 537-545
- [9] 邓彩玲. 龙眼热泵干燥特性研究及高水分龙眼干的研发[D]. 南昌: 江西农业大学, 2013
DENG Cai-ling. Study on heat pump drying characteristics of longan and development of high-moisture Dried Longan [D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2013
- [10] 李婧怡, 段振华, 刘怡彤. 黄秋葵真空微波干燥特性及其动力学研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(22): 285-289
LI Jing-yi, DUAN Zhen-hua, LIU Yi-tong. Study on the vacuum microwave drying characteristics and dynamics of Okra [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(22): 285-289
- [11] 闫沙沙. 白蘑菇微波冷冻干燥质热传递过程研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2015
YAN Sha-sha. Study on heat transfer of white mushrooms in microwave freeze-drying process [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2015
- [12] 鲁洁, 孙剑锋, 王颀, 等. 热风干燥对阜平红枣品质的影响及其数学模型的构建[J]. 食品工业科技, 2013, 34(1): 97-102
LU Jie, SUN Jian-feng, WANG Xie, et al. Effect of hot-air drying process on characteristic of Fuping Jujube (*Zizyphus jujube miller*) and foundation of its mathematical model [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(1): 97-102
- [13] ÇAkmak H, Kumcuoğlu S, Tavman S. Mathematical modeling and thin layer drying of chicken meat enriched baguette bread slices [J]. GIDA - Journal of Food, 2014
- [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
- [15] Chhinnman M. Evaluation of selected mathematical models for describing thin layer drying of in-shell pecans [J]. Transactions of the ASAE, 1984, 27(2): 610-615
- [16] Togrul I T, Pehlivan D. Mathematical modelling of solar drying of apricots in thin layers [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 55(3): 209-216
- [17] Overhults D G, White G M, Hamilton H E, et al. Drying soybeans with heated air [J]. Transactions of the ASAE, 1973, 16(1): 0112-0113

- [18] Silva E M, Silva J S D, Pena R S, et al. A Combined approach to optimize the drying process of flavonoid-rich leaves (*ingaedulis*) using experimental design and mathematical modelling [J]. *Food & Bioproducts Processing*, 2011, 89(1): 39-46
- [19] 刘伟.天然色素低温真空干燥及其数学模型[D].北京:中国林业科学研究院,2011
LIU Wei. Low-temperature vacuum drying of natural pigment and its mathematical model [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2011
- [20] 黄略略,乔方,叶晓梦,等.不同干燥方式对铁棍山药品质的影响[J].食品与生物技术学报,2014,33(11):1210-1215
HUANG Lue-lue, QIAO Fang, YE Xiao-meng, et al. Effect of different drying method on quality of iron yam [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2014, 33(11): 1210-1215
- [21] 马正强,崔灵绸,张贝贝,等.热烫处理对香椿叶绿素及颜色的影响[J].中国食品学报,2017,17(1):179-185
MA Zheng-qiang, CUI Ling-chou, ZHANG Bei-bei, et al. The effects of blanching on chlorophyll and color of *toonasinensis* [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2017, 17(1): 179-185
- [22] 杨丽.枸杞子颜色变化与物质基础相关性研究[D].成都:成都中医药大学,2015
YANG Li. Study on the correlation between color change and material basis about lycii fructus [D]. Chengdu: Chengdu University of TCM, 2015
- [23] 李杰,赵声兰,陈朝银.Folin-Ciocalteu 比色法测定核桃青皮果蔬醇素总多酚含量[J].中国酿造,2015,34(9):130-134
LI Jie, ZHAO Sheng-lan, CHEN Chao-yin. Determination of total polyphenol in walnut green husk fruit and vegetable compound ferment by folin-ciocalteu colorimetry [J]. *China Brewing*, 2015, 34(9): 130-134
- [24] 贤景春,吴燕红.橄榄根多酚提取及其抗氧化性研究[J].上海农业学报,2014,30(6):112-115
XIAN Jing-chun, WU Yan-hong. Study on the extraction of polyphenols from canarium album roots and the extract's antioxidation activity [J]. *Acta Agricultural Shanghai*, 2014, 30(6): 112-115
- [25] Cheng X L, Liu Q, Peng Y B, et al. Steamed ginger (*zingiber officinale*): changed chemical profile and increased anticancer potential [J]. *Food Chemistry*, 2011, 129(4): 1785-1792
- [26] 郭素枝.扫描电镜技术及其应用[M].厦门:厦门大学出版社,2006
GUO Su-zhi. The application of scanning electron microscope technology [M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2006
- [27] 刘沫茵,郭蕴涵,赵翠萍,等.二氧化碳辅助发酵葡萄的干制和发酵工艺优化[J].农业工程学报,2012,28(12):269-272
LIU Mo-yin, GUO Yun-han, ZHAO Cui-ping, et al. Optimization of drying and fermentation process for carbon dioxide assisted fermentation [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(12): 269-272
- [28] 肖波.基于细胞结构的植物物料干燥过程模拟及实验研究[D].北京:中国农业大学,2016
XIAO Bo. Simulation and experimental research on drying process of plant materials based on cell structure [D]. Beijing: China Agricultural University, 2016
- [29] 张凡.姜片的微波与热风联合干燥工艺及动力学研究[D].长春:吉林大学,2015
ZHANG Fan. Research on combination drying process and kinetics of ginger slices using microwave-hot air dehydration [D]. Changchun: Jilin University, 2015
- [30] 郭蕴涵,汪政富,赵翠萍,等.高压二氧化碳浸渍速冻胡萝卜片工艺及产品品质的研究[J].食品工业科技,2012,33(16):240-245
GUO Yun-han, WANG Zheng-fu, ZHAO Cui-ping, et al. Study on high pressure carbonic maceration (HPCM) freezing process and quality of carrot slices [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(16): 240-245
- [31] Wang Y, Tao H, Yang J, et al. Effect of carbonic maceration on infrared drying kinetics and raisin qualities of red globe (*Vitisvinifera*, L.): A new pre-treatment technology before drying [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2014, 26: 462-468
- [32] Young H Y, Chiang C T, Huang Y L, et al. Analytical and stability studies of ginger preparations [J]. *Journal of Food & Drug Analysis*, 2002, 10(3): 149-153
- [33] 王强伟,史先振,Ramim,等.不同干燥工艺对生姜中5种姜辣素含量的影响[J].食品与发酵工业,2015,41(8):97-100
WANG Qiang-wei, SHI Xian-zhen, Ramim, et al. Effect of different drying processes on the content of five kinds of Gingerol in ginger [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2015, 41(8): 97-100