

食品冷冻干燥

冷冻干燥迄今仅三十多年的历史。最初投入工业生产的是血浆及血粉，接着逐步扩大到抗菌素及其它生化制品的生产，同时也在制药及食品工业中推广应用。冷冻干燥的历史虽短，但其发展是迅速的，尤其是近十余年来，冷冻干燥已为许多新型食品的配制、生产与销售打开了门路。

1965年美国生产的冷冻干燥肉禽类约1百万磅，而在1970年，由于军需，生产了约3~4百万磅。1967年，在1.6百万磅的脱水鱼中，用冷冻干燥法生产的即达1百万磅。在咖啡粉生产中过去长期占主导的是以咖啡萃取液为原料，用喷雾法生产的可溶性咖啡。但自1965年起即逐步被冷冻干燥法所生产的速溶咖啡替代了。近年来还解决了咖啡中挥发性芳香物质的回收并重新加到冷冻干燥的速溶咖啡中去，使其风味接近于新鲜焙炒的咖啡。据粗略估计，在1967~1971年间，美国年产冷冻干燥速溶咖啡达5千万磅，占脱水咖啡总产量的30~40%。日本的冷冻干燥生产能力是以干燥架面积为基准的，现在日本冷冻干燥架的总面积约5500米²，大部分是在1970年以后建造起来的，冷冻干燥产品销售额每年约400亿日元。

冷冻干燥食品具有其它任何方法干燥的食品所无与伦比的优越性，其原因端赖于干燥过程是在远低于水的三相点（4.58毫米汞柱，0°C）的情况下进行的。只要物料在干燥过程中的温度保持得足够低，则物料中其它组分的流动、再分配或组织的破裂、脉路系统的崩塌即可以完全防止；加之包装及贮藏适宜则可以无限期地保持原始物料的理、化、生化及感官特征。产品在复水时可以最大限度地恢复原来物料的结构与外观。有的产品，如冷冻干燥的

高蛋白质类食品或水果片类产品，以其具有特殊的组织结构与风味，也可以直接作为点心而毋需进一步复水加工。

冷冻干燥的脱水成本昂贵，每脱水一磅所需的费用（包括设备的折旧费）对分批冷冻干燥为13.7美分，连续冷冻干燥为8.3美分，而喷雾干燥仅3美分；再则，整个干燥过程一般包括：冷冻、升华、升华蒸汽的凝固，冷阱表面的凝固蒸汽的熔融等四个环节，设备复杂，热效率低，这些都是它的致命弱点。另一方面：冷冻干燥后的食品空隙呈脉路状，气固界面大，易于促进某些化学及生化反应，吸水性也较强，为此，冷冻干燥食品尚有其特殊的包装要求。此外，由于成品的容重小，包装容积与贮藏空间均较大。产品的疏松易碎造成搬运过程中的损耗大。然而，随着对冷冻干燥过程基本理论的深入研究、低温技术的发展、冷冻脱水工厂技术装备的不断革新，今后定将有它的广阔前景。例如针对冷冻干燥食品容重小的缺点，近年来研究了压缩冷冻干燥食品。通常的方法是在压缩前重新吸水，按产品的不同吸水至5~10%，以赋予食品以足够的弹性。Seid-Hosseini Enami等人的实验认为在冷冻干燥的过程中水与干燥层的交界处存在着厚度为数毫米的扩散区，其含水量为10~20%（不包括界面上的冰），因此具有足够的可加以压缩的弹性。为此，提出了在冷冻干燥的过程中同时加以压缩的新工艺。实验还证实了压缩过程对产品的含水量没有影响。压缩的程度与产品的复水率也几乎无关。AbdulR, Rahmah提出了用微波冷冻干燥来生产压缩食品。采用的是2450MHz微波，使部分冷冻干燥的食品塑化，并在压缩后进行最终干燥。这样，能量

的消耗可以降低50%，冷冻干燥所需要的时间可以从12~15小时减少到5小时。

对于食品的冷冻干燥，下列诸方面问题正在深入研究，并在一定程度上作为工艺控制及设备改革的依据。

(一) 食品中水的活力与一系列化学、生化变化之间的关系。

食品中的水分与纯水的性质不同，常用水的活力 A_w 来反映差异的程度。 A_w 表示物料中的水分所产生的蒸气压与同温度的纯水所产生的蒸气压之比。这一比值亦相当于与物料呈平衡状态时的完全气体的相对湿度，即 $\frac{\%RH}{100}$ 。从上述概念出发，设计了很多简单易行的测定食品中 A_w 值的方法。

根据修正后的拉乌尔定律：

$$P = P' \cdot x \cdot a$$

式中 P ——系统中的溶剂蒸气压，
 P' ——纯溶剂在同温度时的蒸气压，
 x ——系统中溶剂的分子分数，
 a ——系统中溶剂的活度系数。

通常，食品是一种复杂的体系。溶剂——水的分子分数是无法求知的，但是 x 与 a 的乘积 ($=P/P'$) 即水的活力 A_w 则可根据上述定义用许多简单易行的方法测定。用以表达系统中水分含量与 A_w 之间的关系曲线，称为吸附等温线。

造成食品中水活力降低的因素有：

(1) 毛细作用，按照凯尔文公式：

$$A_w = \exp \left[-\frac{2\gamma \cos \theta v}{rRT} \right]$$

式中 γ ——毛细管中液体的表面张力，
 θ ——接触角
 v ——液体的分子体积，
 r ——毛细管半径，
 R ——气体常数，
 T ——绝对温度。

按纯水计算，只有在毛细管半径小于1000 Å 时，毛细作用对 A_w 值的降低才有显著影响。Lsbuzs (1972) 认为食品中的毛细管

半径 $>10\mu$ ，但当水分除去后则残留水量的大多数是存在于 $<100\text{Å}$ 的毛细管中的，因此对 A_w 值的降低有一定影响。

(2) 溶质的渗透压降低蒸气压，这在水果类干制品中是主要的。

(3) 滞后现象：纤维素或蛋白质一类物质呈现出明显的滞后现象，即干物料暴露在一定相对湿度的空气中所达到的平衡水分远低于带水的物料在同样相对湿度的空气中所达到的平衡水分。如图1所示。

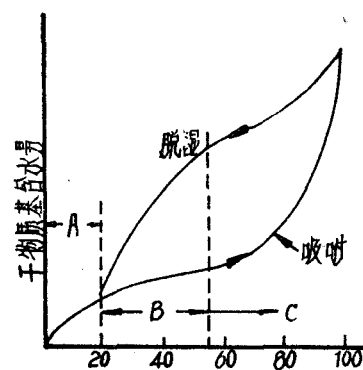


图1 一般吸附等温线，平衡相对湿度
A区—单分子层；B区—多分子层；C区—毛细管水

(4) 水分子与固体表面及大分子量胶体系统的作用。水分子通常与这些基团结合得极为牢固。去除这一部分水分所耗的能量也特别大，例如，每公斤自由水的汽化热为 $2.3 \sim 2.5 \times 10^3$ 千焦耳，但当 $A_w = 0.1$ 时，汽化热即提高到 $4 \sim 5 \times 10^3$ 千焦耳。

倘从绝干状态出发标绘吸附等温线，可以看出大多数食品在 $A_w = 0.2 \sim 0.3$ 时，吸附等温线发生明显的转折（见图2）

此时的含水量相当于单层水。这种单层水与纯水的性质四异。Duchworth (1972) 宣称大分子本身能够阻止水的结冰（甚至在低到 -20°C 时）。

图3反映了类脂物的氧化、非酶褐变的反应速度，酶活性、霉菌、酵母、细菌的生长速率与 A_w 之间的关系。实际上图中各线是具有—定宽度的带，例如某些耐渗透压的酵母与霉菌能够生长的低限为 $A_w = 0.6$ 。

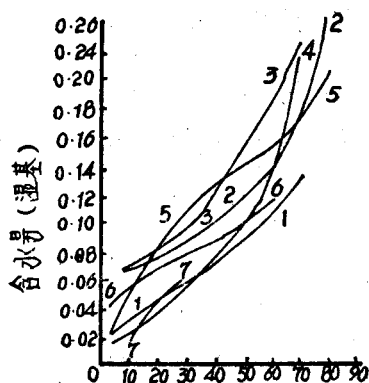


图2 各种食品的吸附等温线

1. 蛋固体(10°C) 2. 牛肉(10°C) 3. 鳕鱼(13°C)
4. 咖啡(10°C) 5. 淀粉冻胶(25°C) 6. 山芋(28°C)
7. 柑桔汁固体(20°C)

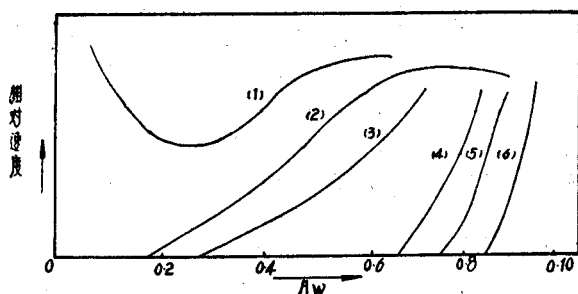


图3 A_w 与相对速度之间的关系

1. 类脂物的氧化 2. 非酶褐变 3. 酶活性 4. 霉菌的生长
5. 酵母的生长 6. 细菌的生长

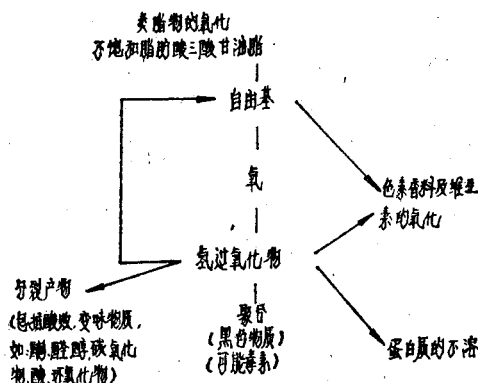
含水量20~50%的食物,其 A_w 值为0.9~0.7常具有柔软与塑性的组织;同时,在非冷冻的条件下,甚至在40°F左右贮藏时仍具有抑制细菌繁殖的能力。

类脂物氧化在 $A_w=0.2$ 时具有最低的反应速度,当 $A_w<0.2$ 时反而大大加速,而在 $A_w=0$ 时,速度为最大,可能是由于例如铜等催化剂自水相转移入类脂物相所致;另一种可能是与脂肪分子失去水分子的保护有关。类脂物的氧化在食品的生产与保藏过程中应尽量避免。因为在它的历程中会对食品的色香味诸方面产生一系列的不良后果:

类脂物的氧化

不饱和脂肪酸三酸甘油酯

脂肪的自催化水解反应与 A_w 密切相关,速度系数几乎与 A_w 呈正比关系。需要在水溶液中的化学反应很少能够在仅含单层水的



食品中发生。在 $A_w<0.7$ 时,叶绿素转化为脱镁叶绿素就极为缓慢。对蔗糖水解、花青式的破坏、抗坏血酸破坏等重要反应进行研究的结果证明,某些食品虽然 A_w 很低,但只要超过单层含水量,反应即能进行。

更复杂的是通过美拉氏反应造成的非酶褐变,即:还原糖在自由氨基酸或蛋白质侧链的影响下造成的褐变、变味及蛋白质溶解度的降低。这种变化意味着食品的生化价值下降,赖氨酸——一种必需氨基酸在反应中与色素结合。

以232nm的吸收光谱测定冷冻干燥的蛋黄与全蛋的0.2%异辛烷溶液,发现前者在20个月后仍保持新鲜,而后者则不然。用发酵法去除全蛋中的葡萄糖后则保存期间的稳定性提高了。对柑桔类产品的非酶褐变动力学研究表明:

$$B=B_0 \exp(+h_L t)$$

式中 B ——褐色度

B_0 ——原始褐色度

h_L ——常数[分⁻¹]

t ——保藏时间。

温度对反应速度的影响服从阿累尼乌斯公式。水是非酶褐变的生成物之一,对非酶褐变有抑制作用。在水的含量适度时($A_w=0.6\sim0.7$)反应速度达到一个极大值。超过此极限,速度又减慢了,这是因为水起了降低反应物浓度的作用。

此外,影响果疏类食品的组织结构的原果胶水解及果胶的分裂与脱烷基化反应也与 A_w

的大小密切联系着。

在冷冻干燥中，如何控制食品的干燥终点，不仅有利于降低成本，提高设备的利用率，同时对提高产品的稳定性也具有非常重要的意义。用测量干燥过程中物料电阻或电容变化的办法来控制干燥的终点是简单而可靠的。对那些随着干燥的进行，电阻很快上升的物料可以用直流电测量电阻的变化。此时，倘物料的结构由完全冻结状态变为液状时则电阻骤然下降。假如所选测的物料参数是其介电常数，则可用交流电测量它的电容变化。在干燥过程中监测电容的变化就可掌握干燥的终点，还可以及时地控制热源，而不使物料产生局部熔融，以期达到最佳控制的目的。还有用更直接的措施，即直接测量干燥过程中的重量变化，并使工艺严格按照预定的重量递减程序进行，同时辅以干燥过程中的真空度与物料温度的监测。所有这些控制干燥过程与终点的方法都具有毋需停机采样的特点。

（二）提高冷冻干燥中传热效率与热效率的研究

在冷冻干燥过程中，同时进行着传热及传质过程。大致有下列三种类型：

1. 传热及传质均通过物料层（干燥层），但方向相反。
2. 通过冻结层传热，通过干燥层传质。
3. 热量从冻结层内部发生（微波加热），通过干燥层传质。

传热促使传质，二者必须建立起量的平衡。

干燥层是多孔性结构，导热系数极低。在

60°F时，苹果的导热系数为0.24[BTU/小时·英尺·°F]，瘦牛肉为0.29[BTU/小时·英尺·°F]，但干燥层食品的导热系数则低得多(见表一)。有人对苹果的导热系数与含水量之间的关系进行研究，得出如下关系式：

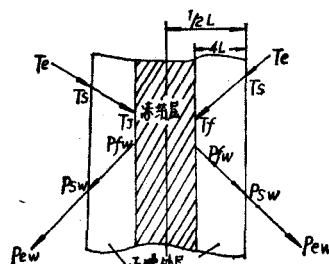
$$K=0.283-0.259\exp(0.29x)$$

式中 K ——导热系数[BTU/小时英尺·°F]

x ——水分含量[克水/克干物质]

根据传热方程式，为保证热流量，在通过干燥层传热时必须加大干燥层两侧的温差。但为了防止变色、变性等不良反应，高温端的温度不得超过60°C。低温端的温度虽然一般都较低，例如对肉类不超过-5°C，对于果汁约在-20°C~-35°C之间。这对加大温差是有利的，可是却又使传质的推动力降低了。

前述的三种情况，都是通过干燥层传质的。传质阻力的大小不仅与温度、压力有关，同时还与干燥层的结构例如在干燥过程中曾否造成崩塌以致脉路系统发生部分堵塞甚至完全



周边干燥的平流式
冻结的URIF模型

图 5

冷冻干燥食品的导热系数

表 一

干燥物料中的气体		温 度 (°F)	导热系数[BTU/小时英尺·°F] 绝 对 压 [mmHg]					
			0.01	0.1	1	10	100	760
牛 肉	空 气	0~110	0.022	0.024	0.028	0.035	0.037	0.037
	二氧化碳	80~110		0.023	0.026	0.030	0.032	0.032
	氮	80~110	0.022	0.024	0.036	0.066	0.094	0.098
	氮	80~110	0.022	0.025	0.028	0.035	0.038	0.038
苹 果	空 气	0~110	0.009	0.010	0.015	0.022	0.024	0.024
梨	空 气	0~110	0.009	0.010	0.015	0.023	0.025	0.025

堵塞有关。

为研究冷冻干燥中热量传递速率而提出的 URIF (冰界面均匀消退) 模型是比较成功的。(见图 5) 已被很多学者用来分析研究冷冻干燥速率。以二边干燥的平板状食品的冷冻干燥为例:

$$h_i = \frac{k}{\Delta L}$$

$$k g_i = \frac{D'}{RT \Delta L}$$

式中 h_i ——干燥层的传热系数
[BTU/小时英尺²·°F]

k ——干燥层的导热系数
[BTU/小时英尺·°F]

ΔL ——干燥层的厚度[英尺]

$k g_i$ ——干燥层的传质系数
[磅摩尔/小时英尺²-毫米汞柱]

D' ——水蒸气在干燥层中的有效扩散系数
[英尺²/小时]

R ——气体常数=555 [mmHg 英尺³/磅摩尔·°R]

T ——绝对温度[°R]

上式忽略了一系列次要因素, 对禽肉的研究结果证实其影响仅4%或更少。

由图 4 假定冰界面消退时没有残留的水分则 ΔL 可用 x ——相当于初含水量的分数及 L ——样品的厚度来表示:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1-x}{2}$$

于是冷冻干燥速率为:

$$-\frac{dx}{d\theta} = \frac{2N_w M_w V_w}{L}$$

式中 N_w ——水蒸汽流[磅摩尔/小时英尺²]

M_w ——水的分子量 (=18)

V_w ——原始物料中每单位重量水所占的体积[英尺³/磅]

θ ——自开始干燥起算的时间[小时]

又由于: $q = h_e(T_e - T_s)$

$$= h_i(T_s - T_f)$$

$$= \left[\frac{1}{\frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_i}} \right] (T_e - T_f)$$

式中 q ——热流[BTU/小时-英尺²]

T_e ——热源温度[°F]

T_s ——物料外表面温度[°F]

T_f ——冰界面温度[°F]

h_e ——由外界至物料外表面的传热系数
[BTU/小时英尺²·°F]

h_i ——干燥层内部的传热系数[BTU/小时-英尺²·°F]

同时: $N_w = K_{g_i}(P_{f_w} - P_{s_w})$

$$= K_{g_e}(P_{s_w} - P_{e_w})$$

$$= \left[\frac{1}{\frac{1}{K_{g_e}} + \frac{1}{K_{g_i}}} \right] (P_{f_w} - P_{e_w})$$

式中 N_w ——水蒸汽流[磅摩尔/小时英尺²]

P_{e_w} ——与冷凝温度呈平衡的水蒸汽分压[mmHg]

P_{s_w} ——干燥层表面水蒸汽分压[mm-Hg]

P_{f_w} ——平衡时冰界面蒸汽分压[mm-Hg]

K_{g_e} ——干燥层表面至冷凝表面的传质系数[磅-摩尔/小时英尺²-mmHg]

K_{g_i} ——干燥层传质系数[磅摩尔/小时英尺²-mmHg]

且 $q = (\Delta H_s) N_w$

式中 ΔH_s ——冰的升华热[BTU/磅-摩尔]

于是可得:

$$-\frac{dx}{d\theta} = \frac{4KM_w V_w}{\Delta H_s L^2} \cdot \frac{(T_s - T_f)}{1-x} \quad (A)$$

$$-\frac{dx}{d\theta} = \frac{4KM_w V_w}{\Delta H_s L^2} \left[\frac{T_e - T_f}{1-x + \frac{2K}{Lh_e}} \right] \quad (B)$$

$$-\frac{dx}{d\theta} = \frac{4D' M_w V_w}{RTL^2} \left[\frac{P_{f_w} - P_{e_w}}{1-x + \frac{2D' RT}{Lk g_e}} \right] \quad (C)$$

倘 $T_s - T_f$ 为常数则 (A) 式积分可得:

$$\theta = \frac{\Delta H_s L^2}{8KM_w V_w (T_s - T_f)} \quad (D)$$

同样, 倘 $P_{fw}-P_{ew}$ 为常数则 (c) 式积分可得:

$$\theta = \frac{RTL^2}{8D' M_w V_w (P_{fw}-P_{ew})} \left(1 + \frac{4D' RT}{LK_{ge}} \right) \quad (E)$$

在上列各式的推导过程中, 由于假设的条件与实际接近, 故 (D) (E) 式与许多块状食品的有控制冻干进行实测对照, 至少对于去除最初的65~90%水分时均能相当吻合。

表二是以 URIF 模型为基础进行预测的冷冻干燥相对速率, 干燥自平板两侧进行。传热系数及有效扩散系数是以平行于肌纤维的火鸡胸脯肉为依据的。忽略了外部传质阻力 ($K_{ge} \rightarrow \infty$)。其他参数为:

$$\Delta H_s = 1200 [\text{BTU}/\text{磅}]$$

$$= 21600 [\text{BTU}/\text{磅摩尔}]$$

$$Y_w = 0.023 [\text{英尺}^3/\text{磅}] \quad (\text{冷冻前水的体积分数为} 0.7)$$

$$L = 0.50 [\text{in}] \quad (\text{两侧进行干燥})$$

$$= 0.25 [\text{in}] \quad (\text{一侧进行干燥, 另一侧绝缘})$$

冷冻干燥相对速率 表二

干燥室 压 力 [mmHg]	温 度 (°C)			干燥时间 小时	控 制
	冷凝器	外层 T_f	冻结层 T_J		
I 无惰性气体 $T_f \leq -5^{\circ}\text{C}$ $T_s \leq 0^{\circ}\text{C}$					
0.1	-40	60	-18	2.28	传热
0.29	-30	60	-17	2.26	传热
0.78	-20	60	-14	2.06	传热
1.95	-10	60	-7	2.12	传热
II 无惰性气体 $T_f \leq -25^{\circ}\text{C}$ $T_s \leq 60^{\circ}\text{C}$					
0.008	-60	28	-25	4.93	传热
0.030	-50	26	-25	4.10	传热
0.10	-40	18	-25	4.86	传热
0.29	-30	-5	-25	9.63	传热

对上述数据进行分析:

在第 I 种情况下, $T_s = 60^\circ\text{C}$ 及 $T_f = -5^\circ\text{C}$ 都是肉类干燥的上限。传热速率与 D' , K 相比要低得多, 故外表层的极限温度首先达到。干燥速率是由传热控制的, 冻结层的温度低至

-18°C 。当冷凝温度升高时, P_{ew} 提高, 于是 T_f 必须相应提高 P_{fw} 并保持足够的传质推动力。虽然由于 T_f 逐渐提高, 以致 $(T_s - T_f)$ 降低, 但由于压力提高了, 干燥层中的水蒸汽压提高, 使 K 值提高, 于是干燥的时间略有缩减。

在第 II 种情况下, T_f 降低到 -25°C , 这相当于咖啡、果汁等的干燥条件。由于 T_f 的降低 ($P_{fw} - P_{ew}$) 降低很多, 于是干燥速率即受传质限制。即使冷凝温度降低至 -60°C , 干燥外层的温度也无法达到 60°C 而不引起 T_f 超过 -25°C 。结果是干燥过程始终是传质控制。由于 $(P_{fw} - P_{ew})$ 大大降低, 干燥时间比第 I 种情况长了。实践证明, 当 P_{ew} 仅为 P_{fw} 的 10% 时, 由于冷凝温度的继续降低而提高的传质速率尚不足以弥补由于采用低温冷剂而造成的成本提高。

最后的 10~35% 水分的除去时间, 在实际上要比 URIF 模型预测的长。有的人认为可能是冰界面消退后, 结合水的除去比较缓慢, 也有认为尚与物料表面各种性质不一, K_{ge} 值也各异有关。为弥补 URIF 模型的不足, 发展了 ARIF (冰界面不均匀消退) 模型。根据 ARIF 模型可以预测冷冻干燥过程中温度、水分含量、总的干燥时间及冰核的不均匀程度。预测的结果与实验相当一致。这种理论在实用上可以指导食品的限制性冷冻干燥 (Limited freezedrying), 即冷冻干燥至一个预定的均匀的含水量要求, 例如适宜于制造压缩食品的含水量要求。其方法是在普通的冷冻干燥装置中, 将加热板的温度加以程序控制, 开始时温度较高, 以后随着干燥的进行逐步降低。这样的方法可使 1 厘米见方的煮过的牛肉丁在 7 小时内冷冻干燥至均匀的含水量 10% (适宜于压缩)。得的温度变化历程与干燥所需的时间与按 ARIF 模型预测的一致。^[17]

为降低冷冻脱水成本, 对于那些含水量高的食品, 在不严重影响质量的前提下, 首先采用其他方法脱水。“液状食品”, 如咖啡浸提液可先用冷冻浓缩法而不用热法除水至含固形

物25~50%，这样可以减少挥发物的损失。此外，尚有采用超过滤技术及反渗透技术使液状食品予浓缩或提纯。超过滤膜允许较小分子量的物质（分子量在500以下）通过，故可以用于乳清或脱脂乳等含蛋白质液体的浓缩。这比过去用热法或酸法浓缩蛋白质液要强得多。因为无论是热法还是酸法均会促使蛋白质变性而不溶于水。特别是近年来市场上提供了多种超过滤薄膜，为蛋白质的分离及浓缩提供了廉价的手段。^[18]对于象水果片一类物料，也可以采用渗透法脱水。对一种苹果片用40%浓度的溶质，例如15%蔗糖及25%乳糖或麦芽糊精作渗透液，渗透液中加入0.52%抗坏血酸及0.14%苹果酸以防苹果片在加工过程中变褐。渗透脱水后，产品的味道及组织均正常。对不同物料可以选用不同的渗透液。

鉴于干燥层的导热系数低，并且随着冰界面的消退而逐渐增厚，传热效率将逐步降低。因此冷冻干燥一般历时6~24小时，即使是小块状的食品也需4~6小时。因而有采用辐射传热并用吸入远低于32°F的冷空气作为保持物料低温与带走升华的水蒸汽的介质。同时用低粘度的有机硅化物如四（2-乙基丁基）硅酸酯或四（2-乙基己基）硅酸酯作为冷空气的冷却吸收剂。吸收剂中混合的水汽（以小的冰结晶形式存在）经震动筛分离。而冷却、去水后的空气再循环使用。

近年来尚有以微波作为热源用于冷冻干燥的。

二次世界大战期间在对雷达进行大量的研究中，发展了微波在加热、干燥方面的工业应用。微波的波长介于红外及无线电波之间，波长为0.25~7.5[亿mm]，即在0.025~0.75[米]之间，其频率约为20,000~400MHz。由于它对电磁波通讯有干扰，故联邦通讯委员会制定了法规在食品工业中被批准应用的频率为2.450Mz及915MHz两种。

微波类似光波，系直线进行，遇金属即反射，能通过空气及一些（但不是全部）型式的玻璃、纸及塑料。反射时，反射表面并不发

热。食物及水能吸收微波。用“损失因素”及“损失正切”来表示微波在经过物料时的能量“损失”。（见表三）

两种波长的微波在不同物料中的损失正切（ $\times 10^4$ ） 表三

	900MHz	2.450MHz
水(15°C)	700	1700
水(55°C)	300	750
水(95°C)	200	450
0.1M NaCl Sol'n	6700	3400
肉排	7000	4000
板油	1100	700
聚乙烯	2	2
聚四氟乙烯	2	2
纸	660	660
石蜡	2	2

当需要透入深度较大时可选用低损失因素的频率，例如对水在损失1/2时的深度，就900MHz及2450MHz两种频率而言，分别为76毫米及13毫米。

水系极性分子，负电中心靠近氧原子，正电荷靠近氢原子，食物分子的作用亦似极性分子，故用微波对他们加热与介电加热极为相似。虽然食物内部各处的“损失因素”并不完全相同，因而发热量也是不均匀的，然而通过传导可以使温度均化。

微波加热由于没有表面过热现象，因此不会发生表面褐化或起壳，这对焙烤食品来说往往是一个缺陷，但用于干燥则正是它的优点。

表二中第I组的情况下，倘改用微波加热则所需时间仅0.34小时，较之通过干燥层的导热干燥快6倍以上。对一英寸厚的汉堡饼进行冷冻干燥，所需的时间仅及原来的1/9。由于效率的提高，设备的一次投资费可以大为降低。但微波加热用于冷冻干燥还存在不少问题：

（1）冰的损失因素小，所以微波主要消散在冰周围的未被冻结的水中。（2）密集微波会引起干燥层内的放电，造成变色或变味。所以干燥末期必须调低微波的输入量。此点如果疏忽了，则有可能发生辉光放电或在真空容器

的空间出现显明的绿红。故有装以辉光放电敏感器。一旦发生辉光放电,光电池即发出信号并自动降低微波输入量。此信号并可以进一步用于自动增加排除蒸气组分的泵的能力。

(3)微波加热时由于受热不均造成部分“热点”或熔化,为克服火花放电,干燥室内需维持较高的真空度。(4)微波产生于电源,虽然它的热效率较高,但其成本仍较水蒸汽或其他热源昂贵。

此外,尚有在辐射加热的冷冻干燥中采取措施及时将干燥外层刮去,这样既可以使已干燥的物料不必承受高温,又可以提高升华效率。也有改变冻块的形状,使之成为疏松的或多孔性的,或者设计特制的容器利于冻块内部冰的升华。还有使物料在冷冻干燥过程中处于震动状态或使呈流态化状态以提高干燥效率的。

对于如何提高冷冻干燥中热能的利用率问题,有很多其他设想。例如:利用低分子量的惰性气体(如He)作为除去升华出来的水蒸汽的载体。惰性气体则用分子筛吸附除水。吸附过程中放出的热量使惰性气体温度升高,升温脱水后的惰性气体又进入第二层被冷冻干燥的物料。如此反复进行毋需外加的热源,也省去了大部分的机械冷冻。这种系统是在中等真空度(10~100,最好是25~75[mmHg])下工作的。进入系统的惰性气体温度通常为50~60°C。干燥剂的装载量约为10磅/磅食品。可以反复再生及使用。食品盘可以在干燥室装卸,而干燥剂则可以用热蒸汽就地再生。在大多数情况下分子筛颗粒可以反复再生使用达3,000次以上。

为克服一般冷冻干燥法需要高真空,消耗能量大,设备及技术复杂,操作时间长,高真空下传热系数低,易挥发物质损失大等缺陷,提出了用空气流使径粒为100 μ ~1mm的吸附剂流态化,与此同时空气被脱水。倘使用的吸附剂为4A分子筛,则能够有选择性地吸附水分,而对易挥发组分则吸附甚少。以此空气送经冷冻干燥的物料,虽然空气温度高也不致造成已冻结物料融化。例如在9°C时活铝土的蒸

汽分压仅0.1mmHg。气体的速度为最低流化速度的1.3~1.7倍,倘活性铝土的径粒为250~500 μ ,最低流化速度为11.8厘米/秒,实际使用的气速17.7厘米/秒气温为0°C时,每平方米物料表面积的干燥速率可达0.08克/小时。

另一种方法是利用热泵来取消外界补充的热源。该装置具有一个特殊的干燥室,干燥室内装有换热器,液状物料经雾化剂进入干燥室的顶部,由于干燥室内的真空条件,料液旋即冻结,同时冻结的物料在悬浮状态下被干燥,并于沉降后经锥形底排出。随蒸汽带出的细物料由分离器(例如旋风分离器)分离。为分离也提供一定的热量(由第三热泵通过第三冷冻剂提供)。逸出的蒸汽一部分可供干燥室或分离器再循环,其余部分进入真空系统。

真空系统首先是一套吸收装置。吸收装置中喷淋的是吸收剂(例如溴化锂)的水溶液。吸收剂溶液借蒸发器及冷却器保持一定的浓度与温度。控制吸收剂的温度及浓度即可以达到控制干燥室内需要的真空度的目的。冷却器系列管式,管壳中借第二冷冻剂的蒸发使吸收剂溶液冷却。

吸收剂蒸发器是降膜式的。由第一热泵送蒸发器管壳的冷冻剂冷凝来提供蒸发器的需要的热量,同时,离开蒸发器的水蒸汽进入列管换热器冷凝。第一冷冻剂在冷凝器的管壳内蒸发。

吸收剂冷却器使吸收剂冷却到0°C(为使吸收系统维持在约0.5[mmHg])。液态第二冷冻剂在冷却器管壳中蒸发,经主压缩机进入冷凝器的管壳部分(作为第三热泵系统的热源)使第三冷冻剂蒸发。蒸发后的第三冷冻剂进入第三热泵系统。第三热泵系统的冷凝器在例如100°~150°C进行冷凝,并为冷冻干燥室提供热量。

这种装置基本上不再需要外加的热源,同时机械能及冷却水的消耗也降至最低的限度。此外,还减少了向外界排放的热量。

用热泵系统来完成热量由低温向高温转移的方法是在五十年代初期就已经应用于食品行

业的。但在冷冻干燥中的应用还是近年来才提出。它要求严密的热力学计算及热平衡控制。第二热泵系统是中间级,是为提高热利用率考虑的。各级冷冻剂的选择必须适合于各个设备的温度要求。上述装置的概要是:第一热泵系统是为了吸收剂蒸发器提供热量,自蒸发器的冷凝器取出热量,第二热泵系统是从吸收剂冷却器取出热量移交给热交换器,第三热泵系统则是从热交换器取出热量移交给冷冻干燥室。

(三)干燥过程中冻结的液状物料脉絡系统的崩塌现象是在冷冻干燥技术应用于工业生产的初期就引起人们的注意的。

崩塌与共熔是不同的,前者没有显著的相变,而是在一定的临界温度时由于溶液的粘度降低,因表面张力与重力作用而发生的一种滞流现象。它发生在冰界面,并且与冰界面行进的方向一致,而共熔则是在达到一定温度后整个冻块中出现大量液体,此时冷冻干燥即让位于蒸发。不同物料具有不同的崩塌温度,例如柠檬汁为 -36.5°C ,咖啡浸提液为 -20°C 。崩塌造成传质阻力的增加。若热量是通过崩塌层传递,则问题更为严重:干燥外层形成硬壳,传质系数骤降,冰界面温度迅速上升。崩塌往往伴随着玻璃化(glass transition)。

冷冻干燥速率应是受“传热限制”(干燥层外表面温度升高,物料的脉絡状态被保存)而不是受“传质限制”(为保持热、质传递的平衡,必须加强外部冷却,否则造成冰界面温度的升高)。冰结晶的大小不适宜、冷凝温度高、真空度差、原物料的崩塌温度低等常导致“传热限制”向“传质限制”转变。

崩塌现象造成冰结晶升华过程所形成的脉絡系统的部分或完全堵塞,产品的持香能力差、复水率低、干燥不均匀。

在温度低于崩塌温度的情况下,随着温度的提高,冷冻干燥速率稳步上升。一旦达到一个临界值——崩塌温度时,冷冻干燥速率的提高即中断,同时常伴随着产品的飞溅现象。因此在对液态食品进行冷冻干燥时尤应掌握其崩塌温度,以便控制工艺条件使之接近于最大的

干燥速率。

为探索崩塌的机理及其影响因素,Richand J Bellows等人曾对果汁进行了研究。果汁基本上是糖类的水溶液,同时含有极少量的其他水溶性物质,包括少量($<50\text{ppm}$)构成香与味的有机化合物。因此果汁的性质可以用适量的果糖、葡萄糖及蔗糖加以模式化(这三种糖占果汁中可溶性固体的95%以上),或以单、双、叁糖配成类似天然果汁的混合糖液。冻结时,水溶液分成冰结晶与无定形浓缩液(CAS)两相。参见图4,冰的界面温度 T_f 是由通过干燥外层建立传热与传质干燥时确定的。这与湿球温度计的道理相仿佛。低崩塌温度的液状食品,往往是因为蒸汽在干燥外层的扩散限制了干燥速度。 T_f 每提高 1°C (倘 $P_{f,w} \gg P_{s,w}$)则干燥速率可以提高11%。然而物料的崩塌温度限制了 T_f 的提高。

早期曾盛行过造成崩塌的共熔理论,即认为崩塌是由于冰界面温度超过共熔温度时,溶液的表面张力及重力作用造成的。这对于易形成共晶态的溶液如氯化钠及其他盐类溶液是真实的。然而,对于类似果汁、咖啡浸提液或其他由糖或多种糖类所组成的液状食品来说则不是这样:溶质晶核的形成受到动力学上的阻滞,温度虽低于共晶点,但固态的共晶混合物仍无法形成。这是因为在低温及高浓度情况下,CAS中分子间的内力很大,水在CAS脉絡系统中的扩散极为缓慢,实际上的冷冻速率无法提供CAS内部的水分子转入冰结晶表面所必须的时间。这样就形成了CAS的“浓度极化”——CAS内部的浓度低于CAS冰界面上的浓度。针对这一情况提出了造成崩塌的“无定形态粘度理论”。这一理论:(1)视CAS为无定形水溶液,但低于崩塌温度时CAS具有足够的粘性,其作用犹如具有刚性的固体。同时CAS脉絡系统由于水在冷冻干燥过程中汽化刚度继续提高。当消退着的冰界面温度升高时,冰界面以上的脉絡系统流动性增加(同时还伴随着CAS的稀释)。在超过崩塌温度时,冰界面以上的脉絡系统具有足够的流动性以致

在尚未来得及提高其刚度（由于水的汽化）时即行崩塌。（2）认为作用于针形冰结晶升华后所留下的敞口毛细管内表面张力是造成崩塌的主要因素。它的影响超过重力作用。为了进行定量的预测，提出了如下公式：

$$\tau_c = \frac{\mu R}{2r}$$

式中 τ_c ——冰界面消退后为发生崩塌所需要的时间[秒]

μ ——CAS的粘度[泊]

R ——毛细管半径[厘米]

r ——CAS的表面张力[达因/厘米]

这公式是由液体崩塌时粘性流动的能耗速率与毛细管内表面积减小的能量损失速率平衡推导而得的。倘以 τ_a 表示毛细管内壁干燥至足够刚度所需的时间，则 $\tau_c > \tau_a$ 是防止崩塌的条件。从这一概念出发，结合上述公式可以求得临界粘度，进而求得临界温度。在一般的操作情况下，冻结层温度均匀地与冰界面温度一致，故实际上测量这一数据还是可能的。也可以采用以下方法：暂时关闭由干燥室引向冷凝器的通路2~10秒；在关闭的最后瞬间，测量干燥室内的压力，并以此压力求得当时冰界面的温度。

溶液的粘度与其他组成有关，高分子量的溶质粘度较高，例如棉子糖>蔗糖>葡萄糖。即使同属单糖的果糖、葡萄糖，环己六醇、山梨醇的崩塌温度也不一致。从加热的方法考察，辐射加热系统通过干燥层传热，使CAS有继续干燥的余地，而通过冻结层传热则干燥层基本上不存在温差，因而需要较高的粘度防止崩塌。

Moreira, T 等人对果汁的冷冻干燥进行研究，认为崩塌与冷冻干燥界面上的冰的液化有关；同时发现果汁中所含的果胶的质与量均与冷冻干燥特性有关。还有的研究结果反映了加入果胶可以显著缩短冷冻干燥的时间。这一现象可能与提高CAS的粘度有联系。加入某些物质如甘氨酸、乳糖、甘露醇等，使之在冷冻或冷冻干燥过程中形成结晶，并与CAS共同

形成无定形—结晶体系，可以有效地防止崩塌。

在食品的冷冻干燥发展的道路上必然要遇到食品的其他干燥方法的挑战。据报导用微波真空干燥方法生产速溶桔子粉的装置，采用2450MHz，功率为48千瓦的单元。干燥室内装有微波调节器克服辉光放电。将63%的桔子汁加到玻璃纤维增强聚四氟乙烯环带上，带宽1.2米，全程约40分钟，排出端为80~100毫米厚的干泡沫。越智宏伦对于连续真空干燥也有相同的见解，认为该法具有热效率高，装置小，处理量大，设备投资少；宜于高吸湿性及热敏性物料的干燥，且挥发成分可以回收利用；洗净容易，噪音粉尘少，作业环境卫生，而产品的质量则可与冷冻干燥相当，在连续真空干燥中引入微波作为传热，更有发展前途。

虽然，微波已开始应用于食品的冷冻干燥，而且还与辐射加热冷冻干燥速率作了对比试验，证实了它的长处；不少人还对各种食品在不同微波频率（500~3000MHz）下的介电常数及损失因素作了测定，但总的看来，目前尚处于试验性阶段。究其原因，不外乎装备的价格昂贵与缺乏系统的理论研究。

液氮在冷冻干燥中的应用也是为人们所殷切关注的问题。钢铁工业的发展需要大量顶吹用纯氧。空气中所获得的氧气就相应过剩。将液氧用于冷冻干燥中食品的冻结及为冷阱提供冷量是很经济的——不但由于省去了冷冻机而使设备投资费降低，同时还可以使操作成本下降。在批量为二吨的装置中，对牛肉丁、小虾及小葱的冷冻干燥进行成本核算，液氧法可较冷冻机法分别降低成本4.4%、6.5%及18.2%〔35〕。

综上所述，近年来比较多的是着眼于继续降低成本与提高设备的效率，提高计算与计测技术加强工艺控制，使生产操作尽量符合最佳化的要求；根据加工对象的特点，探索工艺条件，保证产品质量优异于其它干燥方法；在上述的基础上逐步引进科学技术上的新成就。

郑其孝