

## 真空脉冲对温度

## 和地质

## 微观结构影响

邓云<sup>1</sup>, 张庆钢<sup>2</sup>, 杨宏顺<sup>3</sup>

(1.上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240; 2.哈尔滨商业大学土木与制冷学院, 黑龙江 哈尔滨 150076;  
3.河南工业大学粮油食品学院, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 本实验研究了温度对脉冲真空渗透处理苹果的硬度降解动力学和微观结构的变化。浸没在 55% (W/W) 蔗糖中的苹果样品在 25、40 和 50 °C 下脉冲真空渗透脱水 8h。结果表明, 硬度随着渗透时间的增加而减小, 在初始阶段硬度衰减速率较快, 而后逐渐减小, 且温度升高加快了硬度损失和降解速率(1/k<sub>i</sub>)。Peleg 模型准确地模拟了硬度的变化, 降解反应活化能为 31182 J/mol。50 °C 的渗透温度导致最大的硬度损失以及最严重的细胞变形和组织结构塌陷。

**关键词:** 苹果; 硬度; 脉冲真空渗透; Peleg 模型; 微观结构

## Effects of Temperature on Firmness and Microstructure of Pulsed Vacuum Osmodehydrated Apples

DENG Yun<sup>1</sup>, ZHANG Qing-gang<sup>2</sup>, YANG Hong-shun<sup>3</sup>

(1.School of Agriculture and Biology, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China ;  
2. College of Civil and Refrigeration Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China ;  
3. School of Cereals, Oils and Foods, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract :** The effect of temperature on firmness degradation kinetics and microstructure of apples was investigated during pulsed vacuum osmodehydration. The samples submerged in 55% (W/W) sucrose solution were dehydrated for 8 h at 25 °C, 40 °C and 50 °C under pulsed vacuum condition, respectively. The results indicated that the rate of firmness loss is high in the initial stage and relatively slow in the later stage with the increase of time, and the firmness loss and 1/k<sub>i</sub> values increase with the increase of the osmosis temperature. Peleg's model could reasonably describe firmness degradation kinetics of the apples under examined conditions, and the value of activation energy is 31182 J/mol. The osmotic temperature of 50 °C leads to the largest amount of firmness loss, the severest cell modification and structure collapse of osmodehydrated apples.

**Key words:** apple; firmness; pulsed vacuum osmodehydration; Peleg's model; microstructure

中图分类号: S635

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)07-0075-04

硬度是果蔬最主要的质地特性, 取决于细胞结构的完整性和细胞膨压的大小, 加工果蔬的硬度是自身特性和加工条件的函数<sup>[1-3]</sup>。果蔬细胞膜具有半渗透性, 在渗透脱水过程中, 浓度梯度引起组织细胞的失水和对糖分的吸收。在真空状态下, 果蔬细胞间隙中的气体被渗透溶质替换引起了不同于常压下的细胞结构的变化<sup>[4-5]</sup>: 细胞塌陷、细胞壁的变形以及细胞的分离等。同时, 渗透压的存在也将引起细胞膜渗透性的变化<sup>[4]</sup>, 最终使整个组织结构发生不同程度的改变。膨压对果蔬的强度和宏观硬度也有很重要的影响。笔者曾研究了在室温下

渗透与脉冲真空或超声波相结合过程中的物质交换规律, 以及真空或超声波对微观结构及其他品质的影响, 发现 Peleg 模型能够准确地描述短时渗透过程中水果硬度的变化<sup>[5]</sup>, 但是没有研究温度对渗透果蔬质地和微观结构变化的作用。果蔬渗透脱水过程中物质的扩散系数随温度升高而增大, 果蔬的失水量也随之增加, 当温度达到一定时, 果蔬可能发生酶褐变, 风味物质受到影响, 使果蔬的感官品质下降<sup>[6]</sup>。Salvatori 等<sup>[7]</sup>还指出高温影响果实组织结构, 破坏细胞膜的半透性, 结果导致溶质的大量进入到果实内部和组织显著的水分损失。

收稿日期: 2008-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(30600420)

作者简介: 邓云(1973-), 讲师, 博士, 研究方向为食品物性及微观结构。E-mail: davidydeng@gmail.com

所以进一步研究温度和超声波对渗透果蔬质地和结构的变化是非常必要的。因此,本实验进一步研究 Peleg 模型在拟合长时间渗透过程中果蔬硬度衰减规律的可行性以及果蔬质地和微观结构对渗透处理温度的敏感度,并寻找它们之间的相互关系。

## 1 材料与方

### 1.1 材料与试剂

苹果(Fuji), 从当地超市购买。用穿孔器和小刀沿着苹果主轴方向将其切为高和直径均为 15mm 的圆柱样品(去皮)。在渗透处理前,将切好后的样品浸入 1% 的抗坏血酸和 0.2% 的柠檬酸混合溶液中 5min,以防酶褐变<sup>[5, 8]</sup>。

### 1.2 仪器与设备

质构分析仪(TA.XTPlus 型) 英国 Stable Micro System 公司; 扫描电子显微镜(AmRAY 3300FE) 美国 AmRay 公司; 脉冲真空系统 自制。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 渗透实验

脉冲真空渗透在自制设备中进行。实验样品浸没在 55%(W/W)的蔗糖溶液中,样品与溶液的比为 1:3<sup>[5, 8]</sup>,渗透时间为 8h,实验温度分别为 25、40 和 50℃。脉冲真空条件为:先在 10kPa 真空压下处理 5min,接着压力恢复到大气压下保持 5min,然后再在相同真空度下处理 5min,最后在大气压下放置 8h。

在渗透过程中,将样品从渗透液中取出,用蒸馏水迅速冲洗 30s,再用薄纸轻轻地擦去表面多余的水分用于硬度的测试。

#### 1.3.2 苹果样品硬度测试

用质构分析仪对渗透过程中的苹果样品进行穿孔力测试。选用直径为 6mm 的圆柱形探针。探针以 10mm/s 的速度沿轴向插入苹果圆柱中 5mm。测试过程中需要的最大穿刺力为样品的硬度值。每次测试 8 个样品,取其平均值作为该样品的硬度。

#### 1.3.3 硬度降解的数学模型

经典 Peleg 方程是一个两参数的非指数方程,被广泛用于描述各种食品加工中的物理过程如水分的吸附或解析、面团的特性及果蔬渗透中的质量交换等<sup>[9-10]</sup>。在本实验中用其拟合脉冲真空渗透过程中的苹果硬度变化:

$$X = X_0 \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (1)$$

式中:  $X$  为  $t$  时刻的硬度值(N);  $X_0$  为初始硬度值(N);  $t$  为渗透脱水时间(h);  $k_1$  和  $k_2$  为 Peleg 模型常数;且  $k_1$  是温度的函数,  $k_2$  对特定食品材料而言是一个特征常数。

常数  $k_1$  的倒数可看作一个扩散系数,因此可以用 Arrhenius 方程来描述 Peleg 模型常数  $k_1$  与温度的关系:

$$\frac{1}{k_1} = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

式中:  $k_0$  为在参考温度下的速率常数;  $E_a$  为活化能(J/mol);  $R$  为气体常数(8.314 J/mol · K);  $T$  为绝对温度(K)。

将方程(2)线性化处理可得:

$$\ln\left(\frac{1}{k_1}\right) = \ln(k_0) - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

用  $\ln\left(\frac{1}{k_1}\right)$  对  $\left(\frac{1}{T}\right)$  作图,可获得直线的斜率  $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ ,因此可以求得活化能和评估常数  $k_1$  对温度的敏感性。

根据方程(1),  $k_2$  的倒数表示  $t \rightarrow \infty$  时的平衡状态的硬度值:

$$X_e = X_0 \pm \frac{1}{k_2} \quad (4)$$

#### 1.3.4 结构观察

将苹果样品固定在含有 2.5% 戊二醛和 2% 多聚甲醛的 0.1mol/L 的磷酸缓冲液(pH7.0)中。在 4℃ 下固定 24h 后,样品用 0.1mol/L 的磷酸缓冲液冲洗 3 次,每次 10min,接着用 50%、70% 和 90% 的乙醇溶液进行梯度脱水,每个梯度 10min。然后用 100% 的乙醇冲洗 3 次,每次 10min。最后将样品浸于 100% 的乙醇中,置于冰箱中直到用二氧化碳进行临界点干燥。干燥后的样品粘贴在试样台上,放入真空镀膜机中进行表面镀金/钼处理,最后放扫描电子显微镜中进行观察检测,加速电压为 10kV。

## 1.4 数据处理和模型拟合度分析

所有数据用 SAS 8.0 软件进行统计处理。模型的拟合度通过相关系数( $R^2$ )、卡方( $\chi^2$ )、根均方误差(RMSE)和平均相对百分比误差(MRPE)值来确定<sup>[5, 8]</sup>,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(V_e - V_p)^2}{V_p} \quad (5)$$

$$RMSE = \frac{1}{N} \left[ \sum_{i=1}^N (V_e - V_p)^2 \right]^{0.5} \quad (6)$$

$$MRPE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{V_e - V_p}{V_e} \times 100 \quad (7)$$

式中:  $V_e$  和  $V_p$  为实验值和预测值;  $N$  为实验次数。如果 MRPE 值小于 10%,则认为该模型的拟合度是可以接受的,且  $R^2$  越大  $\chi^2$  和 RMSE 越小,模型的精度越高<sup>[5]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 渗透处理的苹果样品硬度在不同温度下的变化

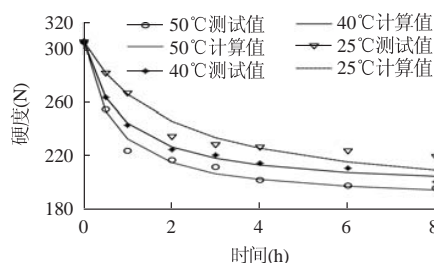


图1 温度对脉冲渗透苹果硬度变化的影响

Fig.1 Effects of temperature on firmness of pulsed vacuum osmodehydrated apples

图1显示,硬度随着渗透时间的增加而减小,且在渗透的初始阶段硬度的衰减速率较快,而后逐渐减慢。这同Krokida等<sup>[11]</sup>发现真空注入可影响苹果在渗透过程中硬度衰减速率的结果相似。Paes等<sup>[12]</sup>发现当渗透液的浓度高于40° Brix时,渗透样品的最大应力和松弛时间均减小,在高渗透中应力的降低可能归因于细胞膨压的损失引起细胞分离和果蔬弹性模量的减小。在25、40和50℃下经过8h的渗透处理苹果的硬度分别损失了27.8%、34.1%和35.7%。这表明温度的升高加速了硬度损失。硬度的变化一方面取决于苹果组织在渗透过程中的物理化学变化,比如原果胶向可溶性果胶的转化以及糖吸收,这些变化引起膨压损失和离子从细胞迁移到溶液中以及细胞结构的变化<sup>[4]</sup>;另一方面温度的升高加速了底物的降解,进而导致水果质地的软化。笔者以前的研究还显示与正常大气压下的渗透相比,脉冲真空对硬度的损失有保护作用,这归因于脉冲真空的脱气效应使大量渗透液进入组织的孔隙中,获得更为“致密”的结构,导致了较高的硬度<sup>[4]</sup>。在55° Brix和65° Brix的蔗糖溶液中渗透的番木瓜的硬度在真空状态下是大气压下的2.5倍和3.4倍<sup>[4]</sup>。

### 2.2 苹果样品硬度变化的数学模拟

表1 Peleg模型的回归系数和统计参数

Table 1 Regression coefficients and statistical parameters of Peleg's model

温度(℃)	回归系数		统计参数			
	$k_1$	$k_2$	$R^2$	$\chi^2$	RMSE	MRPE(%)
25	0.0170	0.0083	0.970	0.432	1.246	2.096
40	0.0074	0.0090	0.966	0.189	0.793	4.905
50	0.0054	0.0083	0.979	0.499	1.327	1.296

从表1可以看出,相关系数 $R^2 \geq 0.966$ ,  $RMSE \leq 1.327$ ,  $\chi^2 \leq 0.49$ 且 $MRPE \leq 4.905\%$ (小于5%),这表

明Peleg模型能够合理地预测不同温度下脉冲真空渗透处理苹果的硬度变化规律,如图1所示。参数 $k_1$ 与硬度的初始软化速率有关, $k_1$ 越小,初始软化速率越快。表1也显示了Peleg硬度模型中 $k_1$ 常数随着渗透脱水温度的增加而减小,这意味着温度对硬度的衰减动力学有非常明显的影响。 $1/k_1$ 与温度的关系满足Arrhenius关系,图2显示了硬度的衰减速率随着温度的升高而增加,其活化能为31182 J/mol。硬度衰减速率是温度的函数,且与食品本身的特性以及其他加工条件等紧密相关。与反应速率相比较,果蔬的活化能受环境因素的影响较小。通常,植物组织的活化能位于一定的范围内,这个范围与细胞壁的水解、因空气膨胀引起的组织溶胀以及因热引起的组织持水力变化等有关。并且 $\Delta T$ 越小, $\Delta E_a$ 亦越小,即Arrhenius活化能变化很小,实验不易测出,在不太大的温度范围内,对于其特定的化学反应,活化能 $E_a$ 可视为定值<sup>[13]</sup>。温度对Peleg硬度模型中 $k_2$ 常数没有明显的影响(表1),这是因为该常数与平衡状态的硬度值有关,且在渗透过程中苹果材料特性发生显著变化不是实验所期望的。

### 2.3 渗透处理苹果微观结构在不同温度下的变化

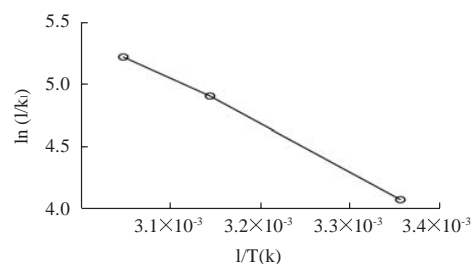
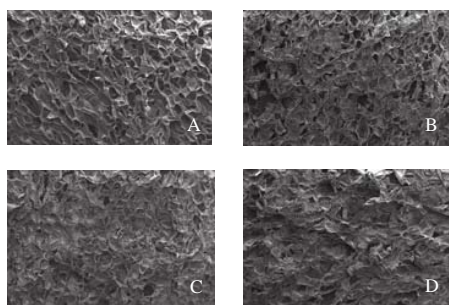


图2 温度对带有活化能的速率常数的影响

Fig. 2 Effects of temperature on rate constant

为更好地理解温度在细胞水平对样品质构的影响,用电子扫描显微镜观察其微观结构的变化(图3)。图3A显示新鲜的未经处理的苹果的微观结构:细胞和细胞间隙清晰可见,呈非均匀性和各向异性,并以网状格式疏松排列。苹果组织中细胞间隙的容积占整个苹果容积的20%~25%<sup>[5]</sup>,这一较高的空气容积使组织具有较高的内部集流和物质扩散运动,也使苹果呈现更软更粉质的特性。与新鲜水果的结构相比,脉冲真空渗透的苹果表现出细胞明显变形、细胞间隙缩小且不规则、组织不同程度塌陷以及大量的溶质附着于细胞壁和细胞间隙内(图3B~D)等现象。在真空环境中,组织中的气体被排除后改变了组织孔道中的压力,渗透溶液容易进入组织毛细管中,因此增加了面间表面积。这种交换与低真空引起的轻度的细胞网络变形的松弛度有关。渗透苹果组织结构塌陷归因于水分损失和糖吸收,且水分损

失和固形物增量越多,组织结构塌陷越严重<sup>[5,14]</sup>。因此,硬度的降低也源于细胞壁完整性的破坏和细胞膨压的损失。同时,渗透温度的不断升高加剧了细胞膜的破裂和细胞壁的损坏,导致细胞壁的折叠和组织结构的坍塌,在50℃下组织结构的破坏最严重,结构塌陷最明显(图3D)。这一结构变化趋势与在不同温度下的苹果质地的变化规律相一致(图1)。物质(水分和溶质)通过原生质膜、胞间连丝和细胞壁通道进出细胞<sup>[15]</sup>,温度升高降低细胞膜的阻力且引起细胞壁的持续断裂,这将改变细胞壁对进出细胞物质的阻力,因此,50℃渗透处理导致了苹果大量的失水和溶质的吸收。总之,高温下超声波渗透导致苹果样品的最大硬度损失(图1),主要归因于苹果组织的最大膨压损失和最显著的组织结构损坏(图3D)。



A. 新鲜苹果(对照); B. 25℃; C. 40℃; D. 50℃。

图3 新鲜和不同温度下脉冲真空渗透苹果的微观结构(×1mm)

Fig.3 Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of fresh apple and pulsed vacuum osmodehydrated apples under different temperatures (×1 mm)

### 3 结 论

苹果在脉冲真空渗透过程中其硬度损失随温度的升高和时间的延长而增加,反应速率随温度的升高而增加,且Peleg模型能合理可靠的描述苹果在渗透过程的硬度变化规律。经过渗透处理后,SEM显示苹果的细胞壁发生了破坏、细胞间的接触减少以及细胞结构出现塌陷,细胞不能被清晰的辨认。随着渗透温度的升高,细胞破坏越明显,结构坍塌越严重,硬度损失越大。

### 参考文献:

- [1] 邓云, 吴颖, 李云飞. 果蔬在贮运过程中的生物力学特性及质地检测[J]. 农业工程学报, 2005, 21(4): 1-6.
- [2] DENG Y, WU Y, LI Y F. Changes in firmness, cell wall composition and cell wall hydrolases of grapes stored in high oxygen atmospheres[J]. Food Research International, 2005, 38: 769-776.
- [3] DENG Y, WU Y, LI Y F. Effects of high O<sub>2</sub> levels on post-harvest quality and shelf life of table grapes during long-term storage[J]. European Food Research and Technology, 2005, 221: 392-397.
- [4] MORENO J, BUGUEÑO G, VELASCO V, et al. Osmotic dehydration and vacuum impregnation on physicochemical properties of chilean papaya (*Carica candamarcensis*) [J]. Journal of Food Science, 2004, 69(3): 102-106.
- [5] DENG Y, ZHAO Y. Effects of pulsed-vacuum and ultrasound on the osmodehydration kinetics and microstructure of apples (Fuji)[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 85: 84-93.
- [6] 董全, 陈宗道. 国内外果蔬渗透脱水的研究进展[J]. 广州食品工业科, 2004, 20(2): 129-132.
- [7] SALVATORI D, ALZAMORA S M. Structural changes and mass transfer during glucose infusion on apples as affected by blanching and process variables[J]. Drying Technology, 2000, 18(12): 361-382.
- [8] DENG Y, ZHAO Y. Effect of pulsed vacuum and ultrasound osmopretreatments on glass transition temperature, texture, microstructure and calcium infiltration of dehydrated apples (Fuji)[J]. LWT - Food Science and Technology, 2008, 41: 1575-1585.
- [9] PELEG M. An empirical model for description of moisture sorption curves [J]. Journal of Food Science, 1998, 53: 1216-1218.
- [10] YADAV N, ROOPA B S, BHATTACHARYA S. Viscoelasticity of a simulated polymer and comparison with chickpea flour doughs[J]. Journal of Food Process Engineering, 2006, 29: 234-252.
- [11] KROKIDA M K, KARATHANOS V T, MAROULIS Z B. Compression analysis of dehydrated agricultural products[J]. Drying Technology, 2000, 18: 395-408.
- [12] PAES S S, STRINGARI G B, LAURINDO J B. Effect of vacuum impregnation-dehydration on the mechanical properties of apples[J]. Drying Technology, 2006, 24: 1649-1656.
- [13] 邓云, 吴颖, 李云飞. 黄花菜烫漂过程中VC降解动力学研究[J]. 食品工业科技, 2006, (12): 53-54, 57.
- [14] KHIN M M, ZHOU W, PERERA C O. Impact of process conditions and coatings on the dehydration efficiency and cellular structure of apple tissue during osmotic dehydration[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79: 817-827.
- [15] GONZÁLEZ-FÉSLE M, SALVATORI D, GÓMEZ P, et al. Convective air drying of apples as affected by blanching and calcium impregnation [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 87: 323-332.