

组合浸渍和超低温冻融预处理对真空冷冻干燥蓝莓品质的影响

李 洋^{*}, 李国庆, 袁 迪, 郑梓仪

(东北林业大学土木与交通学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要: 为探究组合浸渍冻干保护剂(海藻糖-CaCl₂)和超低温冻融预处理对蓝莓活性物质和品质的影响, 该研究以直接干燥为对照组, 以普通冻融(-20±0.5℃)、超低温快速冻融(-80±0.5℃)、超声波辅助冻干保护剂浸渍冻融(-20±0.5℃、-80±0.5℃)预处理后进行真空冷冻干燥为试验组, 比较分析蓝莓活性物质(多酚氧化酶和过氧化物酶活性)、营养物质(维生素 C、花青素、总酚、类黄酮)、质构特性(硬度、咀嚼性)等指标的变化情况, 并在此基础上进行 Box-Behnken 三因素三水平试验设计。结果表明: 单一的冻干保护剂浸渍处理或者超低温处理均不如两者组合效果理想, 两者相组合的浸渍后-80℃冻融处理可以有效维持蓝莓硬度, 提高蓝莓营养物质的保留度并减少真空冷冻干燥时间。冻融次数为 2 次, 浸渍时间为 3.7 h, 单次冷冻时间为 4.2 d 时蓝莓综合指标最高, 营养物质保留度最高。本文阐述了冻干保护剂浸渍预处理与超低温冻融两者联合处理对真空冷冻干燥蓝莓品质提升的机理, 探究了冻融次数、冷冻时间、浸渍时间对品质的影响, 得出了真空冷冻干燥预处理的最佳参数, 为蓝莓真空冷冻干燥技术的发展提供了新思路。

关键词: 蓝莓; 冻融; 超低温; 冻干保护剂; 超声波浸渍

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202307083

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-02-0082-11

李洋, 李国庆, 袁迪, 等. 组合浸渍和超低温冻融预处理对真空冷冻干燥蓝莓品质的影响[J]. 农业工程学报, 2024, 40(2):

82-92. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202307083 <http://www.tcsae.org>

LI Yang, LI Guoqing, YUAN Di, et al. Effects of mixed immersion and ultra-low temperature freeze-thaw pretreatment on the quality of vacuum freeze-drying blueberry[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(2): 82-92. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202307083 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

蓝莓是杜鹃花科越橘属多年生低灌木, 果实富含 VC、多酚、花青素、抗坏血酸等生物活性物质。夏季高温多雨, 蓝莓受微生物和温度等因素的影响具有贮藏周期短、耐热性差的特点。研究表明, 蓝莓在低温贮藏室的可食用期不到 14 d。因此, 大多数蓝莓均需经浸渍、冷冻、干燥、制粉等过程加工后进行销售^[1]。近年来, 真空冷冻干燥技术(vacuum freeze drying technology, FD)被广泛用于蓝莓、芒果、香蕉等各种热带水果的初加工, 产品也深受消费者认可^[2]。

冻融和冻干保护剂浸渍作为真空冷冻干燥前处理方法的研究逐渐开展, 在干燥过程中, 将冻融处理结合不同的处理环境, 可以维持果蔬的干燥品质。李洋等^[3]研究了不同冻融次数和冻结温度对蓝莓的冷冻效果, 结果表明, -10℃不适宜作为蓝莓的冻结温度, -80℃速冻蓝莓品质更优。ALFARO 等^[4]将液氮应用于蓝莓冻融, 该研究表明, 液氮的快速低温处理有助于浸渍脱水过程中蓝莓内部水和糖的扩散, 同时有助于保持营养品质。JIANG 等^[5]将低聚果糖、乳糖和菊粉用作脂质体冻干保

护剂, 提高了姜黄素的纳米脂质体稳定性。DENG 等^[6]发现酶活性与冻干保护剂的添加、冷冻温度、酶浓度和储存时间密切相关。此外, 国内外学者研究发现低温冷冻会导致蓝莓细胞骨架坍塌和细胞结构的严重破坏, 而单一的冻干保护剂浸渍时间较长, 两者结合再辅以超声波、微波等手段可以显著提高蓝莓品质^[7-9]。目前冻干领域中低温和冻干保护剂联合处理已有初步成果, 但关于冻干保护剂和超低温冻融的组合预处理对蓝莓品质影响的研究较少, 且相关研究大部分停留在指标测定阶段, 内部机理的阐述也鲜有报道。

为探究冻干保护剂和超低温组合预处理对蓝莓品质的影响, 本研究分别设计蓝莓冻融试验和响应面试验, 构建冻干蓝莓品质指标与冻融循环次数等指标的回归方程, 为冻干蓝莓品质变化提供理论依据。在已有研究基础上, 本研究将深入探讨超低温冻融和浸渍冻干保护剂联合使用对蓝莓品质的影响, 阐述两者结合对真空冷冻干燥蓝莓品质提升的机理并进一步探究冻融次数、冷冻时间、浸渍时间对其品质的影响, 通过响应面试验探究真空冷冻干燥前处理对蓝莓品质影响的最佳参数。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

试验所采用蓝莓果实均购于哈尔滨市红旗乡蓝莓采摘基地, 品种为“蓝丰”, 购买时选取果粒饱满、表面

收稿日期: 2023-07-08 修订日期: 2023-12-06

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(LH2021C016)

作者简介: 李洋, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为冷链物流技术。

Email: 378918917@qq.com

无病虫害及裂纹的蓝莓果实，分别置于规格为 10 cm×10 cm×5 cm 且透气性良好的 PP 塑料包装盒中暂存。

氢氧化钠颗粒、无水乙醇、1% 盐酸、碘化钾、碘酸钾、1% HCl-甲醇溶液、酚酞试剂、淀粉溶液、海藻糖-CaCl₂ 溶液，购于天津光富精细化工研究所，上述均为分析纯。

1.2 仪器与设备

XY-FD-100 F 型真空冷冻干燥机，上海欣渝仪器有限公司；DW-HL680-80 ℃ 超低温冰箱，中科美菱低温科技股份有限公司；CT3-10K 质构仪，Book field 公司；TGL-20B 离心机，上海安亭科学仪器厂；FA2004B 电子分析天平，上海舜宇恒平科学仪器有限公司；Master RI 手持式折光仪，上海仪电分析仪器有限公司；T6 型新世纪紫外可见分光光度计，广州沪瑞明仪器有限公司；MB23 水分分析仪，奥豪斯仪器（上海）有限公司；JK-500DVB 三频数控超声波清洗器，合肥金尼克机械制造有限公司；Color meter CR-10 色差仪，杭州彩谱科技有限公司；JSM-7500F 扫描电镜，日本电子株式会社。

1.3 试验方法

1.3.1 蓝莓处理方法

选择外观大小一致、表面无物理损伤的蓝莓果实，用蒸馏水反复冲洗并沥干。以新鲜样品直接冷冻干燥做为对照组并设置 4 个试验组：-20 ℃ 冻融（low temperature freeze-thaw, LFD）、-80 ℃ 冻融（ultra low temperature freeze-thaw, UFD）、浸渍后-20 ℃ 冻融（low temperature immersion freeze-thaw, LID）、浸渍后-80 ℃ 冻融（ultra low temperature immersion freeze-thaw, UID）。将以上 4 组处理后的蓝莓取出后置入冷冻干燥机，干燥过程中设置冷阱温度为-60 ℃ 并保持真空度<10 Pa，干燥时间设置为 20 h。

-20 ℃（LFD）：将蓝莓用注射器针头均匀扎 36 孔，并用 10 cm×10 cm×5 cm 且透气良好的 PP 塑料盒包装，置于-20 ℃ 冰箱冷冻至完全冻结后取出，室温下解冻。每盒 40 颗蓝莓，共 4 盒，下同。

-80 ℃（UFD）：将蓝莓扎孔包装后置于-80 ℃ 冰箱冷冻后取出解冻。

浸渍后-20 ℃ 冷冻（LID）：将蓝莓扎孔后置于盛有冻干保护剂（海藻糖-CaCl₂）的烧杯中，并用 60 w 超声波辅助浸渍至溶电导率不变。浸渍后将水沥干，包装好并置于-20 ℃ 冰箱冷冻后取出解冻。

浸渍后-80 ℃ 冷冻（UID）：将蓝莓扎孔、浸渍、包装后置于-80 ℃ 冰箱冷冻后取出解冻。

1.3.2 海藻糖-CaCl₂ 配比说明

海藻糖和 CaCl₂ 的冻干保护作用国内外学者均有研究，但两者协同作用的研究较少。张菊等^[10]发现 10% 的海藻糖作为植物乳杆菌的冻干保护剂有着显著效果。丁真真等^[11]同样发现 10% 的海藻糖对脱水胡萝卜的品质有着显著提升。LYU 等^[12]发现 1% 的 CaCl₂ 提高了总类胡萝卜素含量的保留率（36.38%），在保留了 C=C 的高拉曼强度的同时诱导着色类胡萝卜素衍生物的形成。

在食品领域中有关海藻糖浓度的研究基本分布在 5%~30%，CaCl₂ 的研究基本分布在 1%~5%。经过前期试验发现，由于蓝莓外表皮的疏水结构，高浓度的海藻糖对冻干蓝莓的水分传递有着阻滞作用，会严重影响其品质。经正交试验结果（见表 1）发现，10% 的海藻糖和 3% 浓度的 CaCl₂ 复配效果最好，较两者单一的保护效果有显著提升，可将其确定为本试验冻干保护剂的配比方案。

表 1 海藻糖和 CaCl₂ 配比正交试验
Table 1 Orthogonal Experiment on the Ratio of Trehalose and CaCl₂

序号 Order	因素 Factors		花青素 Anthocyanin (mg·100·g ⁻¹)	维生素 C Vitamin C (mg·100·g ⁻¹)	可溶性 固形物 Total soluble solids % ⁻¹	类黄酮 Flavonoid (mg·100·g ⁻¹)	总指标 Overall indicators
	A	B					
1	5%	1%	14.5	6.3	7.1	89.4	0.381
2	5%	3%	13.1	5.4	8.3	91.2	0.374
3	5%	5%	15.8	5.3	7.2	94.5	0.379
4	10%	1%	20.1	7.2	9.4	122.2	0.495
5	10%	3%	23.7	8.7	11.5	143.2	0.591
6	10%	5%	20.6	7.6	9.7	124.1	0.510
7	15%	1%	19.3	7.1	8.6	114.6	0.470
8	15%	3%	17.1	6.2	8.4	110.5	0.434
9	15%	5%	15.4	5.7	7.5	73.4	0.365

1.4 冷冻预处理条件响应面优化

采用 Design-Expert 8.0.6 软件，利用 Box-Behnken 中心设计原理，以冻干蓝莓中的综合品质总指标作为响应值，在预处理试验优化的基础上选择对冻干蓝莓品质影响较大的 3 个因素 A(冻融次数)、B(浸渍时间)、C(冻融单次冷冻时间)进行三因素三水平的 Box-Behnken 中心组合响应面设计，如表 2 所示。

表 2 蓝莓预处理 Box-Behnken 试验因素与水平
Table 2 Factors and levels of Box-Behnken test for pretreatment of blueberry

水平 Level	-1	0	1
冻融次数 Number of freeze-thaw cycles /times	1	2	3
浸渍时间 Immersion time /h	3	4	5
冷冻时间 Freezing time /days	4	6	8

1.5 各指标的测定

1.5.1 含水率测定

每隔 0.5 h 从隔板层取出样品进行水分含量测定，设定水分分析仪测定温度为 105 ℃，参照刘德成等^[2]的方法完成。每次取 10 个样品，每个样品测定 3 次，结果取其平均值。

1.5.2 色泽测定

参考邢晓凡等^[13]的方法，以白板为对照进行色泽校对，将蓝莓紧密贴合透光孔，测定蓝莓明亮程度 L、红绿指数 a 和黄蓝指数 b。产品评价以 L 值越大，产品颜色越白，褐变程度越低；L 值越小，颜色越暗，褐变程度越高。总色差 ΔE 计算公式如下：

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

式中 ΔE 为总色差；L₀、a₀、b₀ 为新鲜蓝莓的测定值；L*、a*、b* 为干燥后蓝莓的测定值。

1.5.3 营养物质测定

可溶性固形物含量测定：取一定量（5.0 g）蓝莓样

品放入研钵中磨碎后离心 (4 000 rpm, 10 min), 汁液滴加在折光仪检测镜上并合上盖板, 刻度尺读数即为样品液中可溶性固形物的含量, 以百分含量表示, 重复测定 3 次并计算平均值。

维生素 C (Vitamin C, VC) 含量测定采用 KIO_3 滴定法^[14]。制得 1 mol/L KIO_3 溶液备用, 用电子天平称取 10.0 g 蓝莓样品, 去除多余部分后于研钵中研磨成浆转入容量瓶, 用 5 mL 体积分数 2% 的盐酸溶液冲洗研钵, 将冲洗液与原溶液混合并用体积分数 2% 的盐酸溶液定容至 100 mL, 抽滤后分别取 2.5 mL 蒸馏水、0.5 mL 10 g/L KI 溶液、5 mL 提取液和 2.0 mL 5 g/L 淀粉溶液至三角瓶中混匀, 用制备的 KIO_3 溶液进行滴定。滴定时, 晃动三角瓶直至混合液呈现微蓝色且半分钟内不褪色为止。记录所用碘酸钾溶液的体积, 试验重复 3 次取平均值。对照组以 5.0 mL 盐酸溶液进行滴定, VC 含量 (T) 计算公式如下:

$$T = (V \times \Delta v \times 0.088) / (V_s \times m) \times 100 \text{ (mg/100g)} \quad (2)$$

式中 T 为蓝莓 VC 含量, mg / 100 g; V 为蓝莓的提取液总体积, mL; V_s 为滴定时所取样品溶液体积, mL; Δv 为试验组与对照组消耗 KIO_3 的溶液体积差, mL; 0.088 为 1 mL 1 mmol/L KIO_3 溶液相当的 VC 的质量; m 为样品质量, 10 g。

花青素测定: 用电子天平称取 2.0 g 蓝莓样品, 加入少许 1% HCl-甲醇溶液, 经研磨、离心 (8 000 r/min, 3 min)、定容至 20 mL、4 °C 避光提取 20 min 后取滤液分别于波长 530 nm, 600 nm 处测定溶液吸光度值, 试验重复三次取平均值^[15]。两者吸光度差值表示花青素含量 (U), 即 $U = (\text{OD}_{530} - \text{OD}_{600}) / g$, 用不同浓度的原花青素制作标准曲线, 计算花青素含量。

类黄酮测定: 试验方法同花青素测定, 通过紫外分光光度计测定溶液 325 nm 处吸光度值表示类黄酮含量。用不同浓度的芦丁制作标准曲线, 计算类黄酮含量。

1.5.4 酶活性测定

参考赵韩栋等^[16]的方法测定蓝莓酶活性并做出适当改进。以波长 420 nm 处的吸光值变化作为多酚氧化酶 (polyphenol oxidase, PPO) 活性指标, 单位以 ΔOD_{420} (/min·g) 表示。470 nm 处吸光值变化作为过氧化物酶 (peroxidase, POD) 活性指标。每隔 1 min 记录 1 次紫外分光光度计数值变化, 吸光值每增加 0.01 为 1 个酶活单位, 单位以 ΔOD_{470} (/min·g) 表示。

1.5.5 质构特性测定

将蓝莓样品平放在质构仪测试平板上并固定, 采用直径为 75 mm 的圆柱形探头 P/75 进行质构特性测试^[17]。测试条件如下: 测前、测试和上行速率分别为 2、1、2 mm/s, 触发力为 0.05 N, 前后压缩停顿间隔 5 s, 样品受压变形设置为 60%。通过特征曲线得到蓝莓果肉 TPA 参数, 每个处理测定 3 次, 结果取其平均值。

1.5.6 微观结构

在样品台贴上双面导电胶, 取干燥后蓝莓的中心果

肉部位切片, 粘贴在导电胶上, 真空度达到 6~8 Pa 后进行喷金, 再利用扫描电子显微镜在 200 倍下进行观察^[18]。

1.5.7 复水比

用电子天平称取 5 组蓝莓样品, 每组 2.0 g, 置于恒温水浴锅中, 调整温度为 25 °C 并浸泡 20 min, 用滤纸反复吸干样品至表面无水后用电子天平称取质量, 每样重复 3 次取平均值。复水比 (N) 由下式计算。

$$N = m_2 / m_1 \quad (3)$$

式中 N 为蓝莓复水比; m_1 为蓝莓样品质量/g; m_2 为蓝莓复水后质量/g

1.5.8 能耗测量

冻干蓝莓所需能耗采用单相电度测量^[19](真空冷冻干燥时预冷冻的耗电未计算在内), 分别记录一次干燥开始、二次干燥结束时电表的读数, 两者差值即为所耗电量, 以 1 kg 水分所消耗的电量表示冻干能耗, 单位为 kw·h/kg 试验测 3 次取平均值。

1.5.9 感官评价

感官评价参照徐瞳晖等^[20]的评分法, 选择 30 名人员建立评价小组, 要求小组人员在评价前一天内禁用辛辣刺激性食物以免影响味觉和嗅觉, 评分过程中小组人员无沟通, 样品连续评分间隔 10 min 并用清水漱口。小组人员对蓝莓样品的色、香、味、口感和外观等进行打分, 最后取平均值计为最终评分。

2 结果与分析

2.1 不同预处理方式对冻干蓝莓理化特性的影响

2.1.1 对含水量的影响

图 1a 为鲜样蓝莓真空冷冻干燥特性曲线, 整个真空冷冻干燥过程中真空度基本维持在了 10 Pa 以内, 蓝莓温度随着隔板温度的变化先降温后缓慢升温。随着冷阱开始工作, 捕水器基本维持 -60 °C 左右。干燥过程总体分为: 隔板制冷、一次干燥 (升华) 和二次干燥 (解析) 三个阶段, 整个真空冷冻干燥过程中隔板温度变化为: -60 °C 降温至与蓝莓温度相同 (5 h)、-60~0 °C 升温 (1 h)、0 °C 干燥 6 h、0~30 °C 升温 (1 h)、30 °C 干燥 10 h。图 1b 为真空冷冻干燥过程中蓝莓水分含量变化曲线, 随着干燥时间的延长, 蓝莓整体干燥速率呈先快速, 后趋于平衡下降趋势。干燥初期蓝莓干燥速率较快, 中后期的速率趋于平缓的原因可能是蓝莓已经除去大部分的自由水, 剩余的结合水需克服更大的活化能, 而传递介质推动力逐渐减小^[21], 蓝莓表面皱缩逐渐变得致密, 形成的保护膜进一步阻止水分散失, 使得水分下降速率减慢。4 种预处理方式的干燥速度有较大差别, 与未浸渍冻干保护剂的 LFD 与 UFD 处理组相比, 浸渍了海藻糖-CaCl₂ 的 LID 与 UID 处理组的蓝莓整体相对所用时间更短。LID、UID 整体干燥时间在 12 h 左右 (这里未包括物料预冻时所需时间, 下同), LFD、UFD 整体干燥时间在 15 h 左右, 没有经过预处理的鲜样蓝莓干燥需要 18 h 左右, 与未处理组相比, 浸渍处理和冻融浸渍联合处理

到达干燥终点所需时间分别缩短了 33.3% 和 16.7%。这说明浸渍和冻融组合可以缩短蓝莓整体干燥时间，更适用于实际生产。在 4 种预处理中，UID 处理组用时最短，一方面是由于 UID 组预先脱去了一部分水分，且蓝莓内部溶质中海藻糖和 CaCl_2 的适量加入有利于增强隔板与食品之间的传热传质速率^[22]，另一方面可能是由于 UID 冷冻温度更低，通过最大冰晶带时间更短^[23]，相比于其他组 UID 冰晶分布更加均匀，组织塌陷更小，气孔分布更均匀，因此 UID 相对细胞膜通透性更强，传热传质速率更快，在整体时间上更短。这与 ANDO 等^[24]的研究结果一致，其以胡萝卜为研究对象，冻融预处理后，水分转移加快，干燥速率提升。

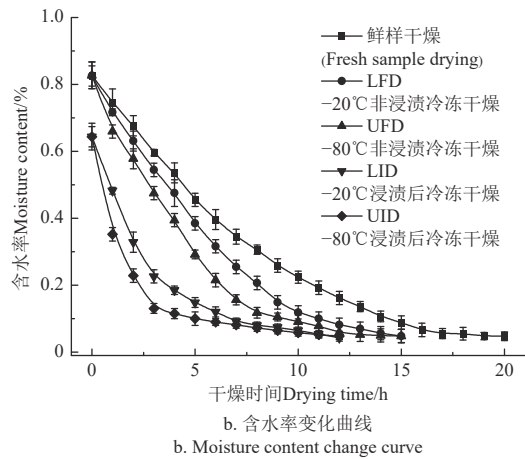
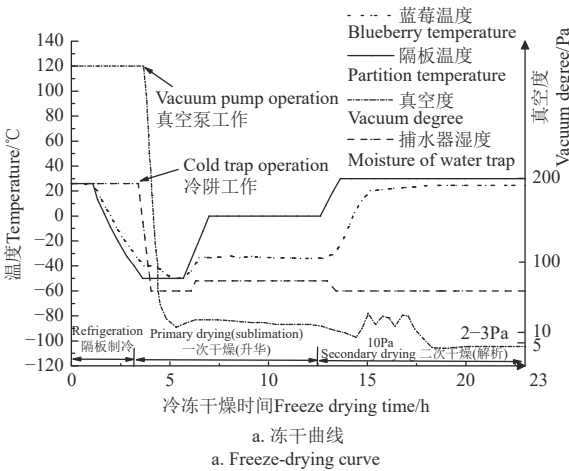


图 1 不同处理方式下蓝莓干燥特性曲线
Fig.1 Drying characteristic curves of blueberries under different treatment methods

2.1.2 对色泽的影响

不同处理方式对冻融蓝莓色泽的影响如表 3 所示。各处理组的 a 值分布区间在 4.20~10.88，即蓝莓果肉的颜色偏红，处理后的蓝莓的 L 值下降， a 值和 b 值均有一定的升高， ΔE 值中 LFD、LID 两组较另外两组显著增加 ($P<0.05$)，这表明预处理使得冻干后的蓝莓蓝色变浅，红色加深，亮度发生一定程度的下降。原因可能是在冻融过程中，冰晶的生成使得蓝莓的内部组织被破坏^[25]，细胞内环境稳态被打乱。其中普通冷冻 (LFD、

LID) 的 L 值分别为 14.58、16.84，超低温冷冻 (UFD、UID) 的 L 值则为 20.89、22.67，普通冷冻组 L 值明显低于超低温冷冻组， a 、 b 值却大幅上升。LFD 组的蓝莓果肉中更是出现了明显的褐变现象，可能是冻融过程中温度的波动致使重结晶现象加重，冰晶不断变大并刺破细胞膜，这与干燥后蓝莓的微观表征存在皱缩相一致。细胞膜被刺破后细胞内易褐变物质接触氧气和相关酶的可能性加大，酶促褐变加剧并使得蓝莓亮度降低，红色加深，黄色加深^[26]。UID 组没有发现明显的褐变现象，这说明冻干保护剂中的海藻糖和 CaCl_2 对蓝莓果实的褐变起到了抑制作用，这与 LYU 等^[12]的研究一致，其发现超声联合抗坏血酸和 CaCl_2 处理可以有效提高胡萝卜的 a 值、色度值和 TCC (胡萝卜素含量)。

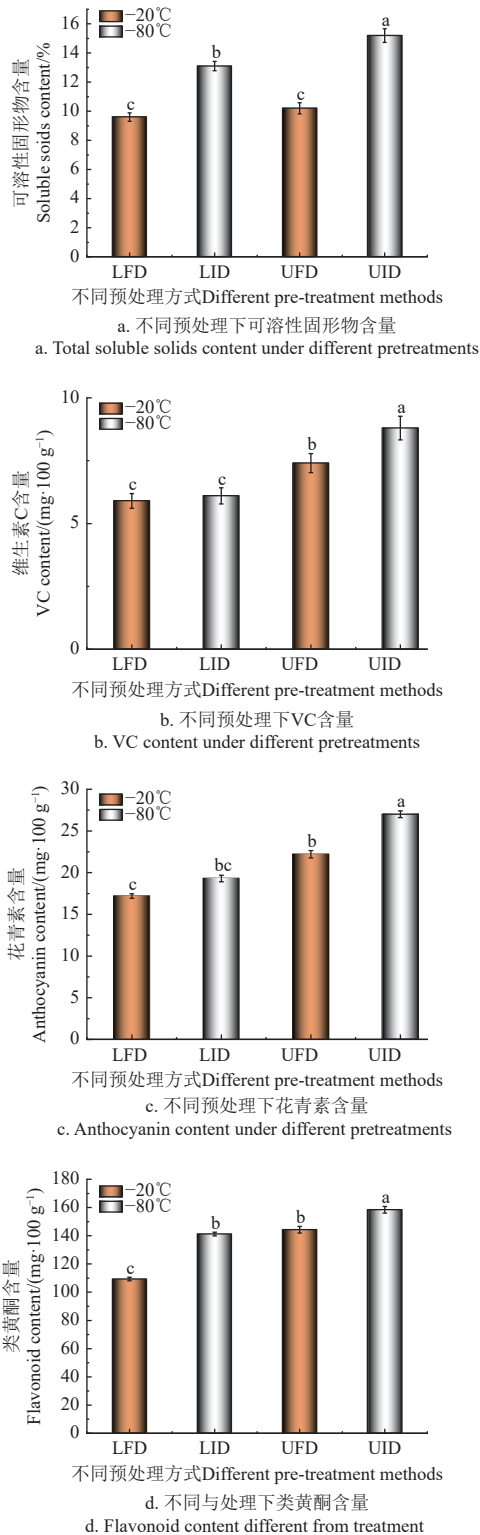
表 3 不同处理方式对冻融蓝莓色泽的影响
Table 3 Effect of Different Treatment Methods on the Color of Freeze-thawed Blueberries

处理方式 Handling method	亮度 L	红绿值 a	黄蓝值 b	色差 ΔE
鲜样 Fresh sample	25.45±1.64 ^a	4.20±0.34 ^c	6.13±0.14 ^c	NA
非浸渍-20 °C 冷冻 LFD	14.58±0.32 ^c	10.88±0.28 ^a	15.14±0.65 ^a	15.6±0.60 ^a
非浸渍-80 °C 冷冻 UFD	20.89±0.44 ^b	6.53±0.33 ^b	7.95±0.27 ^b	5.4±0.38 ^b
浸渍后-20 °C 冷冻 LID	16.84±0.31 ^{bc}	9.28±0.25 ^{ab}	17.52±0.31 ^a	15.2±0.25 ^a
浸渍后-80 °C 冷冻 UID	22.67±0.65 ^{ab}	4.64±0.24 ^c	7.31±0.28 ^b	3.1±0.56 ^c

注：不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)，下同。
Note: Different small letters indicate significant difference at $P<0.05$, the same below.

2.1.3 对蓝莓营养物质的影响

蓝莓的营养成分与冷冻过程中所形成的冰晶大小有关，与普通低温冷冻相比，超低温冷冻速度更快，穿过最大冰晶生成带时间更短，冰晶尺寸更加细小，细胞微观结构的破坏更小，营养物质的保留程度更高。海藻糖- CaCl_2 对蓝莓冷冻过程的保护使得冻干后的蓝莓营养物质含量更高。如图 2a 所示可溶性固形物指标中 LID 组较 UFD 组显著提升，这可能是由于浸渍的海藻糖进入蓝莓致使可溶性固形物增多。四组指标均为 UID 组最高，TSS、VC、花青素、类黄酮含量分别为 15%、8.8、27.0、158.4 mg/100 g，仅浸渍预处理和仅超低温处理组各项营养物质含量均低于联合处理组，低温处理组最差，两者组合效果远超单一的处理，研究表明可能是浸渍的海藻糖在蓝莓表面形成了一层致密保护膜，有效隔绝了蓝莓内外环境，阻止了花青素和 VC 等营养物质的氧化，进而减少了预冷冻产生的冰晶对蓝莓细胞造成的损伤。这与 JIANG 等^[27]的研究结果类似，即多元糖浸渍涂膜处理可以保持草莓的硬度和营养物质，随着蓝莓细胞液泡中的水转变成冰，剩余的溶液浓度增加并通过细胞膜损伤部位迁移出来，而海藻糖- CaCl_2 作为冷冻保护剂，可以起到维持细胞膜稳定性的作用。张聪聪等^[28]同样发现了 Ca^{2+} 通过浸渍与海藻糖一同渗入样品内部，渗入组织中的 Ca^{2+} 能够与细胞壁中的果胶作用形成果胶酸钙贴合在细胞壁上来增加其稳定性，减少冰晶刺破造成的汁液损失。



注：柱上不相同字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)，下同
Note: Bars marked without the same letters indicate significant difference at $P < 0.05$, the same below

图2 蓝莓真空冷冻干燥后营养物质含量

Fig.2 Nutrient content of blueberries after vacuum freeze-drying

2.1.4 对蓝莓氧化酶活性的影响

POD 和 PPO 两种酶是果蔬体内最能反应果蔬新鲜度的氧化还原酶，会与蓝莓组织内源性多酚物质发生氧化反应^[29]。这两种酶大部分结合在细胞器中，酶活性较低，小部分氧化还原酶游离在细胞液中，而细胞器膜的破坏

会使得两种酶从原本的细胞器中扩散到细胞液使得酶促反应被激活^[30]。冻融会造成蓝莓组织损伤，大量的氧化还原酶被释放，酶活性和数量的急剧上升导致品质的下降。由图3可以看出，LID组和LFD组蓝莓POD酶的活性分别为3.43和3.92，PPO酶活性分别为3.71和3.81，均显著高于复合处理(UID)组，可能是LFD组和LID组的蓝莓在冻融过程中细胞器膜的破坏使得酶活性迅速升高。UFD和LID相差较大，这说明超低温效果比浸渍冻干保护剂要显著。UID组果实的PPO和POD酶活性最低，分别为1.41和1.94。

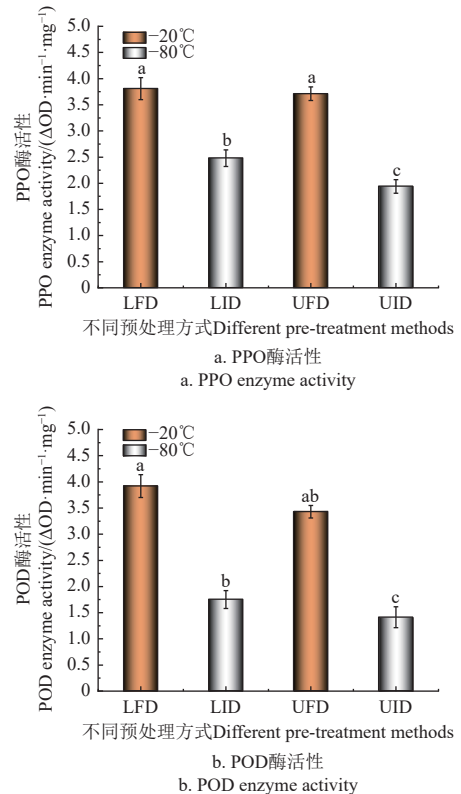


图3 蓝莓真空冷冻干燥后酶活性

Fig.3 Enzyme activity of blueberries after vacuum freeze-drying

在维持酶活性指标上，UID处理组比两种单一处理组效果更好，可以有效抑制冻干蓝莓的PPO和POD酶活性，在一定程度上保持冻干蓝莓组织的完整度，最大程度地降低氧化反应，这可能与海藻糖对细胞膜的保护作用有关^[31]。相关研究表明，海藻糖可与细胞脂膜亲水端相结合，与之反应形成类似水取代层的结构并覆盖在表面以维持膜结构的完整，进而避免发生形变等机械性损害，保护细胞内氧化酶反应系统及各种物质平衡，使蓝莓显示出较强的抗超低温性^[32]。

2.1.5 对质构特性的影响

浸渍冻干保护剂能够极大程度保留蓝莓的硬度，超低温可以使冷冻过程所产生的冰晶更加细小，对蓝莓细胞壁和细胞器膜的损伤更小。如图4a所示，相比较浸渍而言超低温处理对蓝莓硬度影响更为显著，UID组、LID组相对UFD组、LFD组同比高出57.99%、33.84%，仅浸渍和仅超低温组对硬度的维持均没有两者结合效果好。如图4b所示，咀嚼性指标中LFD组最高(1.32 g)，

硬度最高的 UID 组在咀嚼性方面仅有 0.98 g，且同比的浸渍组均比非浸渍组低，这说明浸渍冻干保护剂在提升硬度的同时使得蓝莓的咀嚼性受到了影响。数据表明：随着冻干保护剂中 CaCl_2 及海藻糖浸渍进样品，蓝莓硬度明显提升，这说明钙离子与海藻糖对维持硬度有着显著作用，可能是钙离子与果胶交联形成的果胶酸钙对维持质地有显著的作用，对蓝莓的硬度起到了维持。与此同时，外源性的海藻糖在超低温环境中的脂膜互作和较高的玻璃态转变温度也是冻干蓝莓品质较高的主要原因。丁真真等^[33]以苹果为研究对象，发现海藻糖浸渍苹果片表面并滞留，表面产生的硬壳可以显著提升硬度。张晓敏等^[34]发现海藻糖可以通过保护膜的完整性来降低内部体系水分的流动，促进小冰晶形成的同时有助于维持蓝莓的骨架和形体，当应对超低温环境时，海藻糖的固有特性使被其包围的样品避免发生脱水性细胞器死亡、结构塌陷等各种不可逆性损害，这与本文试验结果趋于一致。

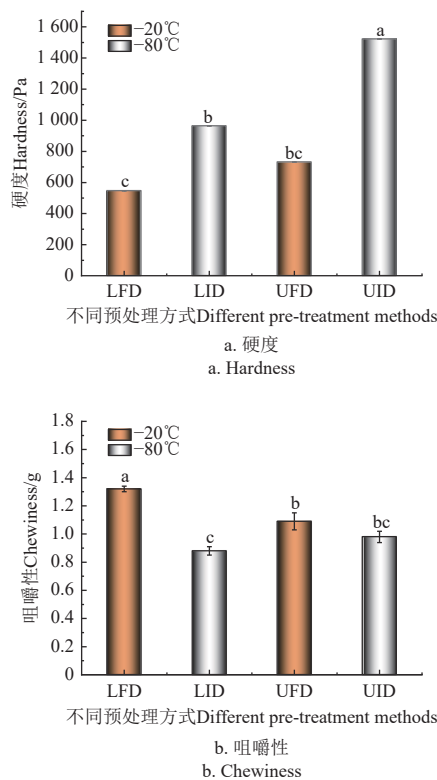


图4 蓝莓真空冷冻干燥后质构特性
Fig.4 Texture characteristics of blueberries after vacuum freeze-drying

2.1.6 微观结构

微观结构可以直接反映出蓝莓干燥后细胞结构的破坏情况，不同预处理方式干燥后蓝莓的微观结构如图5所示（200×），浸渍后的蓝莓预先失去一部分水分发生了质壁分离，干燥后的 UID 组孔隙内部结构保存最好，蓝莓直观的外观塌陷和皱缩情况最小，这说明超低温和冻干保护剂的组合在一定程度上增加了升华通道结构的稳定性，降低了干燥过程中水蒸气的迁移阻力，这与 UID 组保留营养物质最高的结果相符合。LFD 组微观结构损伤最大，蛋白质变形，细胞膜和细胞器膜的磷脂分子层出现损伤，部分结构缺失且结构塌陷较为严重。UFD 组

和 LID 组也出现了不同程度的轻微皱缩和塌陷，微观结构的升华通道和孔隙结构较 LFD 组有提升，但依旧出现了部分结构的破坏，这与 QIU 等^[35]的研究结果一致，其通过 MIP（压汞测试）对 FD 样品进行孔隙分布探测，发现较低的冷冻温度有利于保持冻干产品的多孔结构。LYU 等^[36]发现 UAA（抗坏血酸- CaCl_2 ）处理的样品细胞完整，保留了 $\text{C}=\text{C}$ 的高拉曼强度。FENG 等^[37]经过 FTC 预处理的干燥样品显示出相对多孔的结构，此外增加冻融循环会导致更大的空隙体积。以上研究结果均表明单一的超低温或者冻干保护剂浸渍可以对冻干蓝莓起到保护作用，但均不能达到两者结合的效果，UID 组的最佳孔隙结构表明超低温浸渍和冻干保护剂联合对冻干蓝莓结构的维持有着显著效果，是提升冻干蓝莓品质的有效方法。

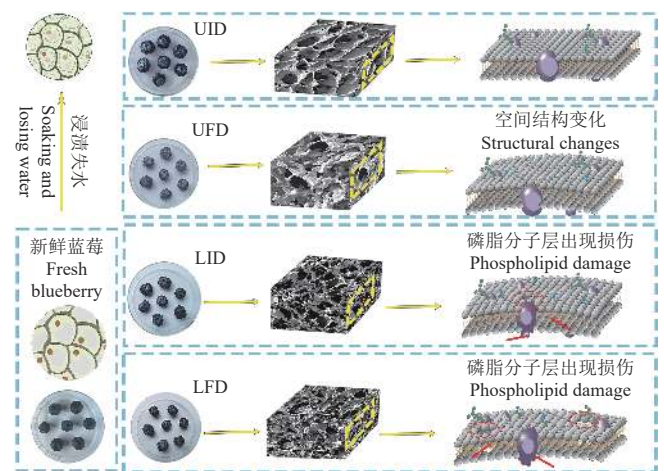


图5 蓝莓真空冷冻干燥后微观结构图
Fig.5 Microstructure of blueberries after vacuum freeze-drying

2.1.7 复水比

本研究中发现经 UID 预处理后的蓝莓果肉气孔多且结构疏松，经 LFD 预处理后的蓝莓果肉气孔较少且组织结构致密。如图6所示，超低温两组冻干蓝莓复水性良好，20 min 复水结束，复水比为 2.55、2.65；低温处理两组的冻干蓝莓复水性较差，结束时复水比为 2.32、2.50。这与扫描电镜所展示的 UID、UFD 两组细胞骨架完整，孔隙均匀的结果相一致。相比较于超低温两组，普通冷冻的低温两组复水比较低，细胞结构破坏较为严重，存水性下降。

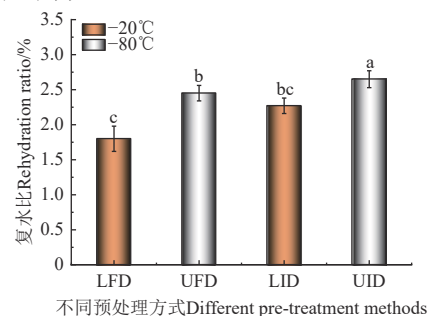


图6 不同预处理后冻干蓝莓复水比
Fig.6 Rehydration ratio of freeze-dried blueberries after different pre-treatments

2.1.8 能耗分析

从表 4 可以看出, 直接进行真空冷冻干燥, 蓝莓的耗能为 15.5 kw·h/kg, 远高于其他组。在预处理组中 LFD、UFD、LID 和 UID 耗电量分别为 12.9、13.7、10.7、10.3 kw·h/kg。其中 UID 耗电量最低, 其原因一方面可归结为超低温的预处理使得蓝莓内部形成了规则孔隙, 规则孔隙排列成的升华通道使得气体排出速度加快, 另外一方面可以归结为解冻使得蓝莓预先失去了一部分水分, 初始水分的减少和水分溢出的加快使得 UID 组的整体干燥时间缩短近 6 h, 这使得整体的能耗降低近三分之一, 更加有利于冷冻干燥技术的应用。

表 4 不同预处理方式的能耗分析
Table 4 Energy consumption analysis of different pre-treatment methods

预处理方式 Pre-processing method	是否浸渍 Impregnated or not	预冻温度 Pre-freezing temperature/℃	耗电量 Power consumption/ kw·h·kg ⁻¹
鲜样 Fresh sample	否	无	15.5 ^a
非浸渍-20℃冷冻 LFD	否	-20	12.9 ^{bc}
非浸渍-80℃冷冻 UFD	否	-80	13.7 ^b
浸渍后-20℃冷冻 LID	是	-20	10.7 ^c
浸渍后-80℃冷冻 UID	是	-80	10.3 ^d

2.1.9 感官评价

感官评价结果如表 5 所示。未经处理的鲜样组蓝莓与处理组相比, 色泽、口感、风味损失较大。从外观上看鲜样组的蓝莓皱缩程度较大, 造成了结构的坍塌, 这在一定程度上降低了蓝莓的评分。在风味这一指标上鲜样组与其他组差异不大, 这可能是蓝莓表皮致密的疏水层隔绝了香气成分使得评价人员对各组蓝莓的打分基本

趋于一致。在预处理组中, LID 与 UID 打分较 LFD、UFD 平均高 1~2 分, 这与冻干保护剂的作用密不可分, 其维持了蓝莓的基础骨架的完整性并使得营养成分高保留。口感一项中 LID 与 UID 得到小组最高评分, 说明冻干保护剂中的糖和盐类物质并未影响口感, 且加入的海藻糖提高了蓝莓的甜度使得口感评分较高。

表 5 不同预处理方式的蓝莓感官评价
Table 5 Sensory evaluation of blueberries with different pre-treatment methods

感官指标 Sensory indicators	预处理方式 Pre-processing method				
	鲜样 Fresh sample	低温非浸渍 LFD	超低温非浸渍 UFD	低温浸渍 LID	超低温浸渍 UID
外观 Appearance	4	6	6	8	8
色泽 Color	3	7	6	8	9
口感 Palate	4	4	6	8	8
风味 Flavor	5	4	5	5	5

2.2 冷冻预处理条件响应面优化

2.2.1 响应面试验结果

为优化 UID 预处理的参数(浸渍时间、冻融次数、冻融单次冷冻时间), 进一步提升冻干蓝莓品质, 本试验结合章节 1.4 的响应面设计优化, 测定花青素、VC、可溶性固形物(TSS)、类黄酮含量四个指标并进行归一化, 将归一化的结果相加后合成总指标。归一化方法采取特征归一化、总和标准化的方法。总和标准化处理后的数据介于(0, 1)之间, 并且和为 1, 公式如下, 结果如表 6 所示:

$$T = \frac{X_i}{\sum_1^n X_i} (n = 17)$$

(4)

式中 X_i 为蓝莓单次试验营养指标含量; $\sum_1^n X_i$ 为此营养指标单列之和。

表 6 响应面试验结果分析表
Table 6 Analysis of response surface experiment results

序号 Order	次数 Times	浸渍时间 Immersion times/h	冷冻时间 Freezing time/days	花青素 Anthocyanin (mg·100·g ⁻¹)	维生素 C Vitamin C (mg·100·g ⁻¹)	可溶性固性物 Soluble solids /%	类黄酮 Flavonoid (mg·100·g ⁻¹)	总指标 Overall indicators
1	3	4	4	22.6	4.0	14.6	119.7	0.211
2	2	5	8	21.1	9.1	11.6	165.4	0.249
3	2	4	6	25.2	9.3	14.5	156.7	0.272
4	3	3	6	17.2	4.0	14.6	119.7	0.196
5	2	3	4	24.2	9.3	11.5	151.4	0.253
6	2	3	8	22.6	8.8	10.9	144.3	0.239
7	1	4	8	21.6	8.5	10.8	139.0	0.232
8	2	4	6	24.5	9.9	13.2	163.6	0.271
9	1	5	6	21.6	8.5	10.8	139.0	0.232
10	2	4	6	23.9	9.1	12.9	165.4	0.263
11	2	4	6	23.6	9.3	12.8	160.1	0.261
12	3	5	6	17.2	3.5	10.4	118.8	0.171
13	2	5	4	22.6	9.1	11.8	165.4	0.254
14	3	4	8	18.1	4.0	10.2	113.5	0.175
15	2	4	6	23.2	9.3	13.1	160.1	0.262
16	1	4	4	22.4	8.3	10.8	129.2	0.232
17	1	3	6	20.9	8.8	10.8	148.8	0.231

2.2.2 响应面试验数据分析

利用 Design expert 13 软件对表 3 数据进行二次多元回归分析, 得到响应值与各因素的回归方程为: $R1=0.2656$

$-0.0218A-0.0018B-0.0069C-0.0062AB-0.0090AC+0.0022BC-0.0472A^2-0.0109B^2-0.0063C^2$, 对二次多元回归方程的方差分析如表 7 所示。

表7 回归模型分析

Table 7 Regression model analysis

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
Source of variance	Sum of squares	Freedom	Mean square	F value	P value
模型	0.015 2	9	0.001 7	33.49	<0.000 1 **
Model					
A-冻融次数	0.003 8	1	0.003 8	75.1	<0.000 1 **
Freeze-thaw times					
B-浸渍时间	0.000 0	1	0.000 0	0.495 7	0.504 2
Immersion time					
C-冷冻时间	0.000 4	1	0.000 4	7.46	0.029 3 *
Freezing time					
AB	0.000 2	1	0.000 2	3.07	0.123
AC	0.000 3	1	0.000 3	6.38	0.039 4 *
BC	0.000 0	1	0.000 0	0.396 1	0.549 1
A ²	0.009 4	1	0.009 4	185.92	<0.000 1 **
B ²	0.000 5	1	0.000 5	9.86	0.016 4 *
C ²	0.000 2	1	0.000 2	3.36	0.109 4
残差	0.000 4	7	0.000 1		
Residual					
失拟项	0.000 2	3	0.000 1	2.68	0.182 4
Lack of fit					
误差项	0.000 1	4	0.000 0		
Pure error					
总和	0.015 5	16			
Cor total					

注：“*”表示对结果影响显著 ($P < 0.05$)；“**”表示对结果影响极显著 ($P < 0.01$)。

Note: “*” indicates significant influence on the results ($P < 0.05$); “**” indicates a more significant influence on the results ($P < 0.01$).

由表7可知,模型的 F 值为33.49、 $P < 0.01$,说明模型极显著,拟合度高;失拟项 F 值为2.68, $P > 0.05$,失拟不显著,证明非试验因素对试验结果影响不大。 A (冻融次数)、 C (冷冻时间)对冻干蓝莓品质显著影响, A 、 A^2 达到极显著水平 ($P < 0.051$);影响重要性依次为 $A^2 > A$ (冻融次数) $> B^2 > C$ (冷冻时间) $> AC > B$ (浸渍时间)。

从图7中可以看出, BC 组的等高线图呈现近似圆形,说明浸渍时间和冷冻时间的交互作用对综合指标的影响并不显著, AB 、 AC 两组的等高线图呈现椭圆形,即交互作用显著。

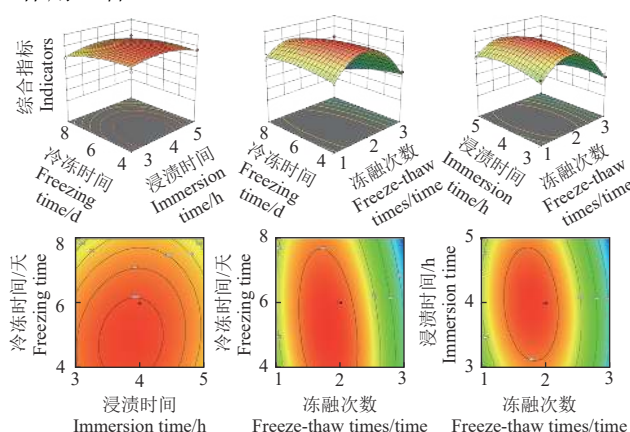


图7 各因素交互作用对蓝莓品质的响应面图

Fig.7 Response surface map of the interaction of various factors on blueberry quality

分析可以得出当冷冻时间或者浸渍时间一定时,综合指标均会随着冻融次数的增加呈现先增加后减少的趋势,冻融次数在两次时达到最优。

2.2.3 最优工艺条件试验验证

试验验证表明冻融次数2次,浸渍时间3.7 h、冷冻

时间4.2 d为最佳条件,在此条件下进行3次试验并取平均值,试验结果为花青素含量25.7 mg/100 g、VC含量9.4 mg/100 g、可溶性固形物含量14.7%、类黄酮含量158.6 mg/100 g,总指标得分0.275,与模型预测结果0.272相差0.03,因此基于该响应面模型分析海藻糖-CaCl₂浸渍与超低温组合预处理方法有效可行。

3 结论

与未经预处理组和单一处理相比,冷冻干燥前的冻干保护剂-浸渍冻融复合预处理显著增强了蓝莓的脱水能力,使得真空冻干蓝莓的品质和理化性质有了显著提升。单一的超低温或的冻干保护剂浸渍效果没有两者相结合的效果显著,复合预处理显著减少了干燥时间和能耗,改善了冻干产品的性能(热稳定性,质构特性,化学成分)。蓝莓冻干后,其抗氧化性物质(如酚类,类黄酮和花青素)的保留率显著提高,这主要归因于预处理过程中细小冰晶的增加、冻干保护剂的加入、海藻糖的脂膜作用及Ca²⁺形成的果胶酸钙对营养物质的保护作用。

预处理下蓝莓冻干的最佳条件为冻融2次、浸渍时间3.7 h、冷冻时间4.2 d,在优化条件下对蓝莓进行复合预处理后冻干,可以得到营养物质含量最高的产品。综合考虑,海藻糖-CaCl₂浸渍与超低温组合预处理可以作为真空冷冻干燥蓝莓的预处理方法,该研究为真空干燥蓝莓品质调控提供了理论指导,也为真空冷冻干燥技术的发展提供了新思路。

【参考文献】

- [1] 曾涛,刘斌,石胜强,等.枸杞真空冷冻干燥动力学的数值模拟及分析[J].农业工程学报,2023,39(6):259-268.
ZENG Tao, LIU Bin, SHI Shengqiang, et al. Numerical simulation and analysis of vacuum freeze-drying kinetics of goji berries [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CASE), 2023, 39(6): 259-268. (in Chinese with English abstract)
- [2] 刘德成,郑霞,肖红伟,等.红枣片冷冻-红外分段组合干燥工艺优化[J].农业工程学报,2021,37(17):293-302.
LIU Decheng, ZHENG Xia, XIAO Hongwei, et al. Optimization of freezing infrared segmented drying process for jujube slices [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CASE), 2021, 37(17): 293-302. (in Chinese with English abstract)
- [3] 李洋,冯鑫,徐瞳晖,等.不同冻结温度及冻融循环处理对蓝莓品质特性的影响[J].现代食品科技,2023,39(5):127-136.
LI Yang, FENG Xin, XU Tonghui, et al. The effect of different freezing temperatures and freeze-thaw cycles on the quality characteristics of blueberries [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(5): 127-136. (in Chinese with English abstract)

- [4] ALFARO L, SIRAMARD S, CHOULJENKO A, et al. Effects of liquid nitrogen pretreatment on the osmotic dehydration and quality of cryogenically frozen blueberries (*Vaccinium angustifolium* Ait.)[J]. *Food Bioscience*, 2018, 22: 165-169.
- [5] JIANG H Y, WANG Y P, XU X K, et al. Effect of oligosaccharides as lyoprotectants on the stability of curcumin-loaded nanoliposomes during lyophilization[J]. *Food Chemistry*, 2023, 410: 135436.
- [6] DENG L Y, WANG Y P, JIANG H Y, et al. Specific protection mechanism of oligosaccharides on liposomes during freeze-drying[J]. *Food Research International*, 2023, 166: 112608.
- [7] HAN J P, SUN Y J, ZHANG T, et al. The preservable effects of ultrasound-assisted alginate oligosaccharide soaking on cooked crayfish subjected to freeze-thaw cycles[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 92: 106259.
- [8] SRISUMA P, BARBASTATHIS G, BRAATZ R D. Analytical solutions for the modeling, optimization, and control of microwave-assisted freeze drying[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2023, 177: 108318.
- [9] LIU Z Q, WU S Z, ZUO H X, et al. Freeze-drying pretreatment of watermelon peel to improve the efficiency of pectin extraction: RSM optimization, extraction mechanism, and characterization[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 249: 125944.
- [10] 张菊, 苏成文, 亓鹏, 等. 植物乳杆菌冻干保护剂的筛选及冻干工艺的研究[J]. *中国饲料*, 2020, (17): 53-57.
ZHANG Ju, SU Chengwen, QI Peng, et al. Screening of *Lactiplantibacillus plantarum* freeze-drying protectant and research on freeze-drying process [J]. *China Feed*, 2020, (17): 53-57. (in Chinese with English abstract)
- [11] 丁真真, 张超, 陈计峦, 等. 浸渍预处理对脱水胡萝卜品质的影响[J]. *食品科技*, 2016, 41(10): 22-27.
DING Zhenzhen, ZHANG Chao, CHEN Jiluan, et al. The effect of impregnation pretreatment on the quality of dehydrated carrots [J]. *Food Science and Technology*, 2016, 41 (10): 22-27. (in Chinese with English abstract)
- [12] LYU Y, BI J F, CHEN Q Q, et al. Effects of ultrasound, heat, ascorbic acid and CaCl_2 treatments on color enhancement and flavor changes of freeze-dried carrots during the storage period[J]. *Food Chemistry*, 2022, 373: 131526.
- [13] 邢晓凡, 刘浩楠, 姚飞, 等. 不同干燥方式对黄桃果干品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(24): 327-333
XING Xiaofan, LIU Haonan, YAO Fei, et al. Effects of different drying methods on dry quality of yellow peach [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(24): 327-333. (in Chinese with English abstract)
- [14] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化试验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 39-41.
- [15] 徐瞳晖. 冻融处理对蓝莓品质变化影响的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2021.
XU Tonghui. Study on the Effect of Freeze-thaw Treatment on the Quality Change of Blueberry [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2021. (in Chinese with English abstract)
- [16] 赵韩栋, 秦畅, 郭风军, 等. 采后壳寡糖处理减轻皇冠梨果皮褐变的研究[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(4): 276-284.
ZHAO Handong, QIN Chang, GUO Fengjun, et al. Study on the effect of chitooligosaccharide treatment on the browning of Huangguan pear peel after harvest [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22 (4): 276-284. (in Chinese with English abstract)
- [17] 牛玉宝, 姚雪东, 肖红伟, 等. 射频辅助热风干燥对红枣脆片质构特性和微观结构的影响[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(2): 296-306.
NIU Yubao, YAO Xuedong, XIAO Hongwei, et al. The effect of radio frequency assisted hot air drying on the texture characteristics and microstructure of jujube crisps [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CASE)*, 2022, 38 (2): 296-306. (in Chinese with English abstract)
- [18] LIU Z L, XIE L, ZIELINSKA M, et al. Pulsed vacuum drying enhances drying of blueberry by altering micro-, ultrastructure and water status and distribution[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 142: 111013.
- [19] 陈坤杰, 谢以林, 高崎, 等. 银杏叶药渣用于制备颗粒燃料的工艺能耗试验[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(7): 199-205.
CHEN Kunjie, XIE Yilin, GAO Qi, et al. Energy consumption experiment on the process of using Ginkgo biloba leaf residue to prepare granular fuel [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CASE)*, 2021, 37 (7): 199-205. (in Chinese with English abstract)
- [20] 徐瞳晖, 李洋, 霍若冰, 等. 基于感官评价的蓝莓消费者满意度预测模型[J]. *森林工程*, 2021, 37(2): 110-116.
XU Tonghui, LI Yang, HUO Ruobing, et al. A prediction model for blueberry consumer satisfaction based on sensory evaluation [J]. *Forest Engineering*, 2021, 37 (2): 110-116 (in Chinese with English abstract)
- [21] 李原, 毕金峰, 马有川, 等. 打孔和划痕预处理对蓝莓粒真空冷冻干燥特性及品质的影响[J]. *食品科学技术学报*, 2023, 41 (2): 175-186.
LI Yuan, BI Jinfeng, MA Youchuan, et al. Effects of punching and scratch pretreatment on vacuum freeze drying characteristics and quality of blueberry seeds [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2023, 41 (2): 175-186. (in Chinese with English abstract)
- [22] 吴炜俊, 程丽娜, 肖更生, 等. 不同组合渗透与冷冻前处

- 理对蓝莓干燥品质的影响[J]. 食品科学技术学报, 2021, 39 (2): 126-133.
- WU Yijun, CHENG Lina, XIAO Gengsheng, et al. Effect of different combinations of infiltration and freezing pretreatment on the drying quality of blueberries[J]. Journal of Food Science and Technology, 2021, 39(2): 126-133. (in Chinese with English abstract)
- [23] 叶剑, 林胜利, 戴璐怡, 等. 超声辅助浸渍冷冻对鲢鱼肉品质的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13 (16): 5193-5199.
- YE Jian, LIN Shengli, DAI Luyi, et al. The effect of ultrasound-assisted immersion freezing on the quality of miiuy fish meat [J] Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13 (16): 5193-5199 (in Chinese with English abstract)
- [24] ANDO Y, HAGIWARA S, NABETANI H, et al. Improvements of drying rate and structural quality of microwave-vacuum dried carrot by freeze-thaw pretreatment[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 100: 294-299.
- [25] 李卓豪. 小分子糖对真空冷冻干燥草莓质构品质的影响研究[D]. 河北: 河北科技师范学院, 2022.
- LI Zhuohao. Study on the Effect of Small Molecular Sugar on the Texture and Quality of Vacuum Freeze-dried Strawberry [D]. Hebei: Hebei Normal University of Science and Technology, 2022. (in Chinese with English abstract)
- [26] 李晓燕, 樊博玮, 赵宜范, 等. 超声辅助冷冻技术在食品浸渍式冷冻中的研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(11): 11-17.
- LI Xiaoyan, FAN Bowei, ZHAO Yifan, et al. Research progress of ultrasound assisted freezing technology in food immersion freezing [J] Packaging Engineering, 2021, 42 (11): 11-17 (in Chinese with English abstract)
- [27] JIANG J H, ZHANG M, DEVAHASTIN S, et al. Effect of ultrasound-assisted osmotic dehydration pretreatments on drying and quality characteristics of pulsed fluidized bed microwave freeze-dried strawberries.[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 145: 111300.
- [28] 张聪聪, 刘静珂, 吉茹, 等. 挂树和钙处理对樱桃果实贮藏品质的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(5): 230-236.
- ZHANG Congcong, LIU Jingke, JI Ru, et al. Effects of tree hanging and calcium treatment on the storage quality of cherry fruits [J] Food science, 2020, 41 (5): 230-236. (in Chinese with English abstract)
- [29] 冯欣欣, 刘帮迪, 杨雪峰, 等. 浸渍脱水预处理对蓝莓冷冻融化后品质的影响[J]. 保鲜与加工, 2022, 22(9): 56-63.
- FENG Xinxin, LIU Bangdi, YANG Xuefeng, et al. The effect of soaking dehydration pretreatment on the quality of blueberries after freezing and thawing [J]. Storage and Process, 2022, 22 (9): 56-63. (in Chinese with English abstract)
- [30] 吴炜俊, 程丽娜, 徐玉娟, 等. 液氮喷雾速冻及梯度解冻在荔枝品质保鲜上的优势[J]. 现代食品科技, 2022, 38(3): 105-114.
- WU Weijun, CHENG Lina, XU Yujuan, et al. Advantages of liquid nitrogen spray quick freezing and gradient thawing in the quality and preservation of litchi [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38 (3): 105-114. (in Chinese with English abstract)
- [31] 曹雪慧, 白鸽, 王甄妮, 等. 冷冻保护剂葡聚糖-聚赖氨酸对冷冻皇冠梨品质的影响[J]. 食品科学技术学报, 2021, 39(4): 156-162.
- CAO Xuehui, BAI Ge, WANG Zhenni, et al. The effect of cryoprotectant glucan polylysine on the quality of frozen crown pears [J] Journal of Food Science and Technology, 2021, 39(4): 156-162 (in Chinese with English abstract)
- [32] 甄欠, 苏格毅, 杨红艳, 等. 数值模拟多冰晶的生长形貌[J]. 食品与发酵科技, 2022, 58(5): 87-92.
- ZHEN Yan, SU Geyi, YANG Hongyan, et al. Numerical simulation of the growth morphology of multi ice crystals [J] Food and Fermentation Science & Technology, 2022, 58(5): 87-92. (in Chinese with English abstract)
- [33] 丁真真, 刘飞, 张甜, 等. 糖护色对热风干燥苹果片品质的影响[J]. 现代食品, 2020(12): 152-157.
- DING Zhenzhen, LIU Fei, ZHANG Tian, et al. The effect of sugar color protection on the quality of hot air dried apple slices [J]. Modern Food, 2020(12): 152-157. (in Chinese with English abstract)
- [34] 张晓敏, 张尚悦, 白鸽, 等. 超声波辅助冻结对蓝莓浸渍传质特性的影响[J]. 中国食品学报, 2023, 23(2): 223-231.
- ZHANG Xiaomin, ZHANG Shangyue, BAI Ge, et al. The effect of ultrasonic assisted freezing on the mass transfer characteristics of blueberry maceration [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(2): 223-231. (in Chinese with English abstract)
- [35] QIU Y, BI J F, JIN X, et al. Investigation on the rehydration mechanism of freeze-dried and hot-air dried shiitake mushrooms from pores and cell wall fibrous material[J]. *Food Chemistry*, 2022, 383: 132360.
- [36] LYU Y, BI J F, CHEN Q Q, et al. Color enhancement mechanisms analysis of freeze-dried carrots treated by ultrasound-assisted osmosis (ascorbic acid-CaCl₂) dehydration[J]. *Food Chemistry*, 2022, 381: 132255.
- [37] FENG Y, TAN C P, 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: 126883.

Effects of mixed immersion and ultra-low temperature freeze-thaw pretreatment on the quality of vacuum freeze-drying blueberry

LI Yang^{*}, LI Guoqing, YUAN Di, ZHENG Ziyi

(College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: A series of experiments were carried out to explore the effects of combined immersion freeze-drying protectants (trehalose CaCl_2) and ultra-low temperature freeze-thaw pretreatment on the active substances and quality of blueberries. Directly dried blueberries were taken as the control group. Three groups were selected as the ordinary freeze-thaw ($-20\pm 0.5^\circ\text{C}$), ultra-low temperature rapid freeze-thaw ($-80\pm 0.5^\circ\text{C}$), and ultrasound-assisted freeze-drying protectants immersion freeze-thaw ($-20\pm 0.5^\circ\text{C}$, and $-80\pm 0.5^\circ\text{C}$). A systematic comparison was implemented to determine various indicators of blueberry, including the active substances (PPO and POD enzyme activity), nutrients (VC, anthocyanins, total phenols, and flavonoids), and texture characteristics (hardness and chewiness). The experimental results show that the higher quality of blueberries was protected in the combination of a single freeze-drying protectant immersion or ultra-low temperature treatment, compared with the single one. Especially, the hardness was effectively maintained for blueberries that soaked and frozen at -80°C , while the retention of nutrients was significantly improved with less duration in vacuum freeze-drying. Three-factor three-level Box Behnken design was adopted to clarify the effects of soaking time, freeze-thaw frequency and freezing time on the comprehensive indicators of blueberries. It was found that the soaking time was 3.7 h, and the single freezing time was 4.2 d when the number of freeze-thaw cycles was 2. The highest comprehensive indicators of blueberries were achieved in the retention of nutrients. Feature and sum normalizations were performed on the experimental data. All data was between (0, 1) and the sum was 1. The lipid membrane interaction of calcium pectinate and trehalose was formed by the interaction between Ca^{2+} and the cell wall. There was a great reduction in the structural damage caused by freeze-thaw. At the same time, the finer ice crystals were formed in the ultra-low temperature environments. The quality of freeze-dried blueberries was significantly improved when combined with the freeze-dried protective agents. The freeze-drying protectant impregnation pretreatment and ultra-low temperature freeze-thaw were combined to improve the quality of vacuum freeze-drying blueberries. A systematic investigation was implemented to clarify the effects of immersion time, freeze-thaw frequency, and freezing time on the quality of dried products. The optimal parameters were then determined for the vacuum freeze-drying pretreatment. In summary, the combination of immersion freeze-drying protectant (trehalose CaCl_2) and ultra-low temperature freeze-thaw pretreatment can be expected to improve the active substances and quality of blueberries. The pretreatment conditions and parameters were optimized to successfully improve the nutrient retention and quality of blueberries. The findings can provide useful and practical references for the processing of blueberry products. The application scope can be further expanded for vacuum freeze-drying in the field of food processing.

Keywords: blueberries; freezing-thawing; ultra-low temperature; freeze-drying pretreatment; ultrasonic impregnation