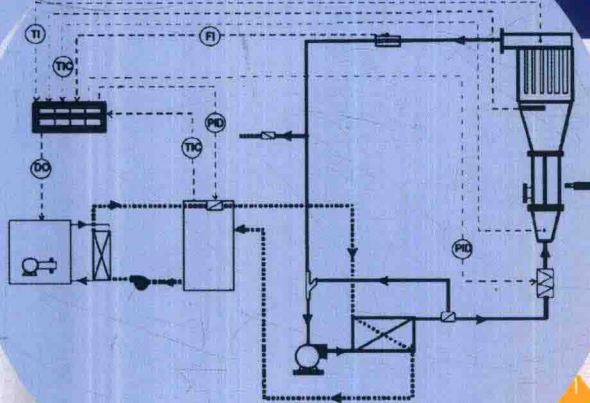


食品冷冻干燥 技术与设备

SHIPIIN LENGUONG GANZAO
JISHU YU SHEBEI

● 段续 著



化学工业出版社

SHIPIN LENGDONG GANZAO
JISHU YU SHEBEI

食品冷冻干燥 技术与设备

● 段续 著



化学工业出版社

· 北京 ·

民以食为天。为了保持食物的营养成分和色香味，食品加工工艺不断推陈出新，冷冻干燥技术脱颖而出，成为各大加工企业的首选。

《食品冷冻干燥技术与设备》汇集作者多年的科研成果，对食品冷冻干燥技术中的关键技术进行了深入而细致的介绍，对实践工作将有极大指导作用。

本书适宜从事食品干燥以及保鲜的技术人员。

图书在版编目 (CIP) 数据

食品冷冻干燥技术与设备/段续著. —北京: 化学工业出版社, 2017. 10
ISBN 978-7-122-30570-1

I. ①食… II. ①段… III. ①食品冷藏-真空干燥
IV. ①TS205.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 216064 号

责任编辑: 邢 涛
责任校对: 王素芹

文字编辑: 陈 雨
装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 字数 307 千字 2017 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

前言

食品冷冻干燥（冻干技术）是将富含水的物料，先冷却至其共晶点或玻璃化转变温度以下，使物料中的大部分水冻结成冰，其余的水分和物料成分形成非晶态（玻璃态），然后在一定条件下，使物料中的冰直接升华为水蒸气。由于干燥是在低温下进行的，因此物料（食品）的热敏性成分损失很少；食品能保持原有的色香味，产品的等级和附加值高；冻干后的食品物料呈多孔状，复水性好。

近年来，我国出口的脱水食品已经占据世界脱水食品产量的 1/3，脱水食品正在成为食品配料或终端产品中重要的流通形式之一。而目前国内外市场对脱水食品的品质提出了越来越高的要求。作为公认的干燥品质最好的食品干燥技术，冻干技术虽然可提供最好的干燥品质，但其单位脱水能耗也是极高的，因此如何提高加工效率一直都是国内外学术界研究的热点。当前对食品冷冻干燥技术的研究主要集中在如下方面：①冷冻干燥过程的控制和优化；②冷冻干燥过程的传热传质机理及强化措施；③以微波冷冻干燥和常压冷冻干燥为代表的新型冻干技术的研发；④结合其他干燥方式的组合式干燥技术。

本书著者多年来一直从事农产品干燥技术的研究，特别是在农产品高效节能干燥技术研究方面取得了较多成果。针对提高脱水果蔬品质的问题，提出了用微波作为冻干热源代替传统加热板加热方式，着重解决微波冷冻干燥中的微波低压放电、电场分布不均匀等行业难题。近年来，著者承担的洛阳市科技项目“珍稀菌类高品质产业化干燥关键技术研究”、河南省教育厅自然科学研究计划项目“果蔬高品质联合干燥技术”、河南省高校科技创新人才项目“基于热泵除湿的果蔬常压冷冻干燥关键技术研究”、国家自然科学基金项目“介电特性作用下的果蔬微波冷冻干燥行为及机理（U1204332）”、国家自然科学基金项目“果

蔬微波冷冻干燥中的孔道演变对其电磁行为和干燥过程的影响机制(31671907)”、国家自然科学基金项目“基于涡流管制冷效应的怀山药常压冷冻干燥机理及干燥行为控制机制(31271972)”取得了一系列关于食品新型冻干技术的研究成果。著者对食品冷冻干燥过程的认识不断深入,本书也正是这些阶段性成果的初步总结。

综上所述,本书着重反映我们的研究成果,以供国内外同行交流学习,同时也包括了一些基础知识和国内外同行的研究成果。本书的主要读者对象是从事食品冷冻干燥的科技人员、研究生和本科学生。本专著实用性很强,辐射面很宽。该学科属于交叉性应用学科,既属于食品加工技术范畴,又涉及工程技术领域,同时还与环境工程、食品工业、农业科学等有密切的关系。本书坚持科学研究与推广普及二者有机融合,在内容上充分考虑技术的前沿性,同时紧密结合生产实践。

本书主要包括:食品真空冷冻干燥技术与设备;食品微波冷冻干燥技术与应用;食品常压冷冻干燥技术及应用;其他食品联合冻干技术。在此书的撰写过程中,深圳职业技术学院的黄略略博士,河南科技大学的任广跃教授,硕士生刘文超、庞玉琪、王月月、段柳柳、吴嘉欣等都做了大量的工作。在此,对于所有参与、支持、资助本书出版的个人和单位表示衷心的感谢。

由于食品冷冻干燥技术涉及多个学科,且正处于深入发展的阶段,而著者水平有限,因此书中存在的不妥之处,恳请读者和有关同行专家批评指正。

段续

2017年5月

目 录

第1章 概述 1

1.1 冷冻干燥原理	1
1.1.1 冷冻干燥的简介	1
1.1.2 冷冻干燥的原理	4
1.2 冷冻干燥品质控制	5
1.2.1 冷冻干燥的过程	5
1.2.2 冷冻干燥的控制策略	6
1.2.3 冷冻干燥的温度控制原则	8
1.2.4 冷冻干燥的孔道结构控制原则	10
1.2.5 冷冻干燥产品的质量及应用	12
1.2.6 冷冻干燥的能源效率	13
1.3 食品冷冻干燥主要问题及对策	14
1.3.1 国内外农产品加工现状	14
1.3.2 食品冷冻干燥技术研究进展	15
1.3.3 食品冷冻干燥的主要问题	16
1.3.4 食品冷冻干燥的建议	17
参考文献	17

第2章 食品真空冷冻干燥技术及设备 18

2.1 食品真空冷冻干燥工艺及设备	18
2.1.1 真空冷冻干燥过程的三个阶段	18
2.1.2 升华干燥过程的传热传质计算	23
2.1.3 食品冷冻干燥设备	24
2.2 典型食品真空冷冻干燥技术	48

2.2.1	牡丹花的冷冻干燥	48
2.2.2	红虾虾仁的真空冷冻干燥	54
2.2.3	龙眼的冷冻干燥	61
2.3	真空冷冻干燥节能过程的优化及节能降耗技术	66
2.3.1	冻干能耗的组成部分	66
2.3.2	节能方法的探讨	66
2.3.3	技术展望	70
2.4	超声波处理对冷冻干燥过程的影响	70
2.4.1	材料与方法	70
2.4.2	结果分析	71
	参考文献	74

第3章 食品微波冷冻干燥技术与应用

75

3.1	微波冷冻干燥技术原理及设备	75
3.1.1	微波冷冻干燥技术概述	75
3.1.2	食品微波冷冻干燥技术的研究进展	78
3.1.3	食品微波冷冻干燥技术当前存在的问题	79
3.2	微波冻干过程的数值模拟	81
3.2.1	食品微波冷冻干燥过程的数值模拟研究现状	82
3.2.2	微波冷冻干燥质热传递数值模拟	85
3.2.3	微波冷冻干燥介电特性模拟	90
3.2.4	白蘑菇微波冻干数值模拟	95
3.3	微波冷冻干燥过程的品质控制技术	101
3.3.1	双孢菇微波冷冻干燥特性及干燥品质研究	101
3.3.2	基于褐变行为的双孢菇微波冷冻干燥策略的研究	110
3.3.3	基于孔隙率变化行为的双孢菇微波冷冻干燥策略的研究	117
3.4	典型食品的微波冻干技术	123
3.4.1	牛骨 I 型胶原蛋白的微波冷冻干燥	123

3.4.2 苹果片的微波冷冻干燥	130
3.4.3 海参的微波冷冻干燥	138
参考文献	156

第4章 食品常压冷冻干燥技术与应用

158

4.1 常压冷冻干燥原理与设备	158
4.1.1 常压冷冻干燥在食品中的应用	159
4.1.2 常压冷冻干燥的原理	159
4.1.3 常压冷冻干燥设备	161
4.1.4 常压冷冻干燥与其他冻干方法的比较	163
4.2 涡流管制冷常压冻干技术及过程控制	163
4.2.1 涡流管制冷常压冻干技术	163
4.2.2 涡流管制冷的分类及原理	164
4.2.3 涡流管制冷常压冻干技术的过程控制	165
4.2.4 多孔介质常压冷冻干燥质热耦合传递数值模拟	174
4.2.5 模型验证	182
4.2.6 涡流管制冷常压冻干技术小结	184
4.3 热泵除湿常压冻干技术及控制	186
4.3.1 热泵除湿常压冻干技术	186
4.3.2 热泵除湿常压冻干技术的控制	187
4.3.3 苹果的玻璃化转变温度及对速冻过程的影响	197
4.3.4 基于玻璃化转变温度的常压冻干策略	203
4.4 常压冻干与各种冻干技术的比较	209
4.4.1 干燥试验	209
4.4.2 样品分析	210
4.4.3 结果与分析	211
参考文献	214

第5章 其他联合冻干技术

215

5.1 海参的冻干-真空微波分段联合干燥工艺研究	215
--------------------------------	-----

5.1.1	材料与amp;方法	216
5.1.2	结果与amp;讨论	220
5.2	典型食品冻干-微波联合干燥技术	232
5.2.1	苹果的冻干-微波真空串联联合干燥	233
5.2.2	草莓的冻干-微波真空串联联合干燥	235
5.2.3	铁棍山药的冻干-微波真空串联联合干燥	236
5.2.4	重组果蔬食品的冻干-微波真空并联联合干燥	239
	参考文献	243

第 1 章

概 述

1.1 冷冻干燥原理

1.1.1 冷冻干燥的简介

脱水技术可能是人类最古老的食物保藏方法。它的目的是降低食物中的水分含量，主要用于食物如水果、蔬菜、香料和其他水分含量高的产品，从而防止微生物生长繁殖引起的腐败，并最大限度地减少水分介导的变质反应。在食品工业中干燥也是一个普遍的概念，人们通常用各种干燥方法对剩余的作物进行加工，将其转化为稳定的货架商品。然而，干燥食物也有一些弊端。脱水干燥会改变食物的特点，致使食物损坏其多汁性和木质化组织，这会使食物更加难以咀嚼。其他典型的质量损失包括表面硬化、食物外层过干，且从食物不易处理的内核部分除去水分的过程中常伴随着产品收缩现象，这些都是空气对流干燥带来的问题。

然而，随着科技的进步，人们不再满足于传统空气对流干燥制造的产品。目前市场上需求的高品质脱水产品，需要干燥食物保持很高的营养水平以及食物最初的新鲜感官特性。某些特殊的生物材料、药品和食物，也不能使用普通的干燥方法将其加热至中等温度脱水，因为这会使其产生不可逆的品质变化。新的干燥产品需要新的技术、更高的生产能力、更好的品质及品质控制技术、降低环境影响、提高能源利用效率、降低成本、安全运行等。人们逐渐攀升的需求催生了一种新的干燥方法——冷冻干燥法（FD）。

冷冻干燥（冻干）技术又称升华干燥，简单来说它是利用冰晶升华的原理，在高度真空的环境下，将已冻结了的食物物料中的水分不经过冰的融化，直接从冰固体升华为蒸汽，而一般真空干燥物料中的水分是由液态转化为气态而将食物干制，所以冷冻干燥又称为冷冻升华干燥。在冷冻干燥中，要干燥的物质通常要先冷冻到冰点以下，冷冻材料中的水或其他溶剂在真空室中以蒸汽的形式升华而除去。

冻干技术包含真空、制冷、流体、生物工程、传热传质和自动控制等方面的知识。由于干燥过程是在低温、真空状态下进行的，物料中的水分直接从固态升华为气态，因而可以最大限度地保持被干物料的香、味、形和营养成分，而且复

水性也很好。这是因为真空冷冻干燥在低温、低压下进行，并且水分直接升华，赋予了产品许多特殊的性能。如真空冷冻干燥技术对热敏性物料的脱水比较彻底，经干燥处理的物料十分稳定，便于长时间储存。由于物料的干燥是在冻结状态下完成，物料的物理结构和分子结构变化极小，其组织结构和外观形态被较好地保存。在真空冷冻干燥过程中，物料不存在表面硬化问题，且其内部形成多孔的海绵状，因而具有优异的复水性，可在短时间内恢复干燥前的状态。由于干燥过程是在很低的温度下进行，而且基本隔绝了空气，因此有效地抑制了热敏性物质发生生物、化学或物理变化，并较好地保存了原料中的活性物质及原料的色泽。

一般来说，使用任何干燥方法都不如使用冷冻干燥法生产的干燥产品质量好。其中最大的原因是冻结物质在发生升华的表面上所提供的结构刚度。这种刚性结构在很大程度上预防了干燥后剩余固体基质的崩溃。结果形成了一种产品干燥后也不会缩小的多孔结构，之后向材料中添加水时，这种结构有利于快速复水甚至几乎完全复水。

冷冻干燥的食品和生物材料还具有风味和香气损失少的优点。例如低温处理、液态水相对较少和物料任意区域从完全水合状态到几乎完全脱水状态的快速过渡，都属于冷冻干燥的典型特点，这些处理条件减少了非酶褐变、蛋白质变性、酶反应等降解反应的发生，而这些反应经常会在普通干燥过程中发生。在冷冻干燥过程中不可避免地存在着食品原料中的不结冰水（即结合水或吸附水），但在干燥过程中，常湿区常常有相当剧烈的温度的转变，但只要在此温度以下该冻干产品的质量就有明显提高。这表明，如果原料中有足够的水被冻结，冷冻干燥产品的产品特性会明显提高。

传统空气对流干燥法是现今使用最广泛的食品干燥方法，它能使原始新鲜产品保持一个可以接受的营养水平和感官特性。与其他干燥方法相比，冷冻干燥（FD）虽然能生产最高质量的脱水食品，但同时它也是一项昂贵的技术，因为它的干燥速度很慢，并且还需要使用真空系统。而其他的干燥方法，如微波冷冻干燥（MFD）和常压冷冻干燥（AFD）都比冷冻干燥的能源消耗低。由于微波冷冻干燥（MFD）和常压冷冻干燥（AFD）都是将物料中的水分升华除去，因此这两种干燥方法产生的产品质量与冷冻干燥产生的产品质量相似。

众所周知，微波能对物料进行整体加热从而大大提高干燥速度。在冷冻干燥过程中采用微波加热的方式代替传统加热方式可以称为微波冷冻干燥（MFD）。研究表明，与冷冻干燥相比，微波冷冻干燥（MFD）的干燥时间大大缩短，微波冷冻干燥（MFD）有可能取代传统的冷冻干燥。虽然 MFD 可以产生与冷冻干燥几乎相同的产品质量，但是在实践中还存在许多问题需要解决。一般认为 MFD 可能遇到两个主要的技术问题是微波低压放电和加热不均匀的问题。另外，减少冷冻干燥成本的另一个方法是消除升华蒸汽所需要的捕水装置（在普通冷冻

干燥中都采用低温冷阱的方式捕集水蒸气), 同时在接近大气压的环境下进行操作。由于压力梯度的存在, 具有较低水蒸气分压(低于水的三相点压力)的干燥介质接触冷冻产品会导致冰直接升华成水蒸气, 这种将相对湿度足够低的冷空气用作干燥介质的干燥方法, 一般被称为常压冷冻干燥(AFD)。与传统干燥方法相比, AFD的优势是成本低, 通过使干燥系统与热泵系统结合, 可设计出使能源重复利用的连续生产系统。相比于传统冷冻干燥法, AFD的干燥速率制约参数主要是冷冻产品结构内水蒸气分子扩散的速率。因此, AFD的干燥速率较慢, 这一特点限制了其工业可行性。

虽然冷冻干燥法确实有其他方法无法比拟的优点, 但其所需的能耗高、运行和维护成本高, 这使得冷冻干燥成为所有干燥方法中最昂贵的一种干燥方法。传统干燥方法与冷冻干燥的能耗分析显示, 冷冻干燥除去1kg水所需的基础能量几乎比传统干燥方法增加一倍以上。当然如果不需要任何冷藏处理和储存, 冷冻干燥的加工成本将被抵消掉一部分。

目前, 越来越多的脱水食品使用冷冻干燥技术来生产, 否则将很难生产出高品质的产品, 例如咖啡、洋葱汤、部分海鲜和水果。冷冻干燥技术也越来越多地用于制药产品的干燥。许多医药产品处于溶液中时会停留一段时间, 这样的药品可以在生产后立即冻干以保存其生物活性, 使分子稳定。

冷冻干燥主要应用于以下类别的材料:

- (1) 无生命的物质, 如血浆、血清、激素溶液、食品、医药领域(如抗生素)、陶瓷、超导材料和历史文献材料(例如考古木材);
- (2) 外科移植器官, 移植器官不能单独存活, 但宿主细胞可以作为它的骨架在其上生长, 包括动脉、骨骼、皮肤;
- (3) 长期存活的活细胞, 如细菌、酵母菌和病毒。

冷冻干燥需要非常低的压力, 以达到令人满意的干燥速率。如果水是纯净的状态, 冷冻干燥可以在 0°C 左右、 4.58mmHg ($1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$)的绝对压力下进行。但是, 由于水通常以结合态或在溶液中存在, 材料必须事先冷却到 0°C 以下使水保持在固相中。大多数冷冻干燥是在 -10°C 或更低的温度下, 约 2mmHg (260Pa)以下的绝对压力下完成的。

总之, 冷冻干燥是一个多工序的操作, 其中待处理物料通过以下工序进行操作:

冷冻干燥需要先把含有大量水分的物料预先进行降温冻结成固体, 然后在真空的条件下使水蒸气直接升华出来, 而物质本身剩留在冻结时的冰架中, 整个冷冻干燥过程在低温下进行, 因此对于许多热敏性的物质特别适用。在低温下干燥时, 物质中的一些挥发性成分损失很小, 适合一些化学产品、药品和食品的干燥。在冷冻干燥过程中, 微生物的生长和酶的作用无法进行, 因此能保持原来的性状。由于在冻结的状态下进行干燥, 因此体积几乎不变, 保持了原来的结构,

不会发生收缩现象。干燥后的物质疏松多孔，呈海绵状，加水后溶解迅速而完全，几乎立即恢复原来的性状。冷冻干燥在接近真空下进行，氧气极少，因此一些易氧化的物质得到了保护。冷冻干燥能排除 95%~99% 以上的水分，使干燥后产品能长期保存而不致变质。因此，冷冻干燥目前在医药工业、食品工业、科研和其他部门得到广泛的应用。如果冷冻干燥工艺参数合适，大多数产品都能保持绝大部分初始的物理性质、化学性质、生物性质和感官特性，并且最终产品随时可以重新构建。

1.1.2 冷冻干燥的原理

由物理学可知，水有三种相态，即固态、液态和气态，三种状态既可以相互转换也可以共存。三相点对应的温度为 0.0098°C ，水蒸气压为 610.5Pa (4.58mmHg)，在这样的温度和水蒸气压下，水、冰、水蒸气三者可共存且相互平衡。只有在三相点以下，冰才能由固相直接转变为气相，这个过程称为升华。根据这个原理，就可以先将湿原料冻结至冰点之下，使原料中的水分变为固态冰，然后在适当的真空环境下，利用升华原理，使预先冻结的物料中的水分（已冻结成冰）不经过冰的融化，直接以冰的状态升华为水蒸气被除去，再用真空系统中的水气凝结器将水蒸气冷凝，从而达到冷冻干燥的目的。因此冷冻干燥过程事实上是水的物态变化和移动的过程，这个过程发生在低温低压下，因此，冷冻干燥的基本原理是在低温低压下传热传质的机理。

冷冻干燥不同于普通的加热干燥，物料中的水分基本上在 0°C 以下的冰冻的固体表面升华而进行干燥，物质本身则剩留在冻结时的冰架中，因此，干燥后的产品体积不变、疏松多孔。冰在升华时需要热量，必须对物料进行适当加热，并使加热板与物料升华表面形成一定温度梯度，以利于传热的顺利进行。

冷冻干燥过程包括冻结、升华和再干燥三个阶段。

(1) 预冻 预冻是为了固定产品，以便产品在高真空条件下干燥，并使成品具有与干燥前相同的形状。预冻至关重要，众多产品的成型问题、质量问题都是预冻条件控制不当造成的。预冻与温度、时间、真空度（实际操作中，一般预冻时不考虑真空度）都有密不可分的关系。

(2) 升华干燥 升华干燥是冷冻干燥的主要过程，其目的是将物料中的冰通过升华而逸出。升华有 2 个基本条件：一是保证冰不融化；二是冰周围的水蒸气必须低于物料冻结点的饱和蒸气压。因此要求在升华干燥时一方面要将形成的水蒸气抽走，使干燥箱内压力低于要求的饱和蒸气压，另一方面要连续不断地提供维持升华所需的热量，加快干燥速度。这便需要对压力和隔板温度进行优化控制，以保证升华干燥能快速、低耗地完成。影响此过程的因素主要为温度和压力。

(3) 解析干燥 物料中所有的冰晶升华干燥后,物料内留下许多空穴,但物料的基质内还留有残余的未冻结水分,质量分数在10%左右。解析干燥就是要把残余的未冻结水分降低,使其质量分数达到2%左右,最终得到干燥物料,该阶段的最高温度视产品性质及成品要求的含水量而定。为使含水量符合要求,可适当提高温度(但以不破坏产品的生物活性为宜),一般控制为25~30℃。再干燥阶段的压力需适当调高,这样利于制品传热,加快升温速度。当制品温度完全达到导热媒设定的温度时再恢复高真空,此时压力控制的关键是恢复高真空的时间,这样可加快升华速度,缩短干燥时间。

水的三相图见图1.1, O 点为三相点, A 为冰的溶解点。根据压力减小、沸点下降的原理,只要压力在三相点压力之下,物料中的水分则可不经过液相而直接升华为水蒸气。

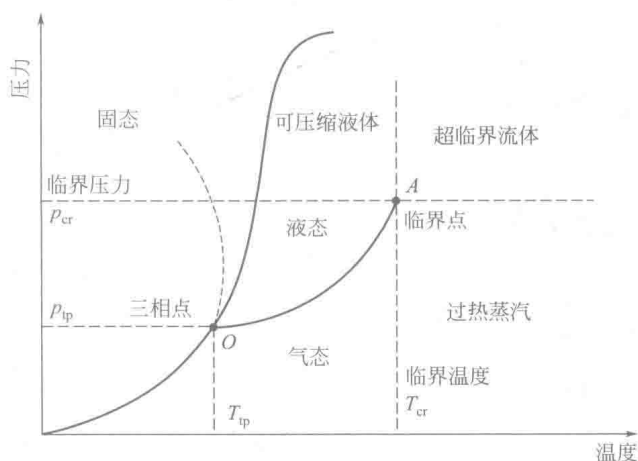


图 1.1 水的三相图

1.2 冷冻干燥品质控制

1.2.1 冷冻干燥的过程

冷冻干燥过程包括3个阶段:(1) 冷冻阶段,(2) 第一阶段干燥,(3) 第二阶段干燥。在冷冻阶段,要先冷却到所有材料都呈现冻结状态。在第二阶段干燥,冰冻的溶剂通过升华去除,产品的干燥系统(冷冻干燥机)压力应小于或者接近于冷冻溶剂的饱和蒸气压。由于水经常以结合态存在,物料必须冷却到0℃以下来维持水的冰冻状态。出于这个原因,第一阶段干燥冷冻层的温度经常处于-10℃甚至更低的温度,绝对压力为2mmHg或更低。随着冰的升华,升华界面从外表面开始逐渐减弱(图1.2),干燥后的材料形成多孔结构。升华潜热的热量可以通过物料干燥层向冷冻层传输,蒸汽通过干燥物料的多孔层传输。在第一

阶段干燥，干燥层里的一些吸附水（不结冰水）可能被解除吸附。干燥层的去吸附过程会吸收大量热使其变成升华界面，所以这会影影响升华界面移动的速率。此时干燥层就不再是冰冻层了（也就是说，这里也不再是升华界面），这也是第一阶段干燥结束的表现。第二阶段干燥主要用来除去不结冰水（吸附水或结合水）。第二阶段干燥在第一阶段干燥结束时开始，解吸附的水蒸气在干燥物料的孔道中运输。

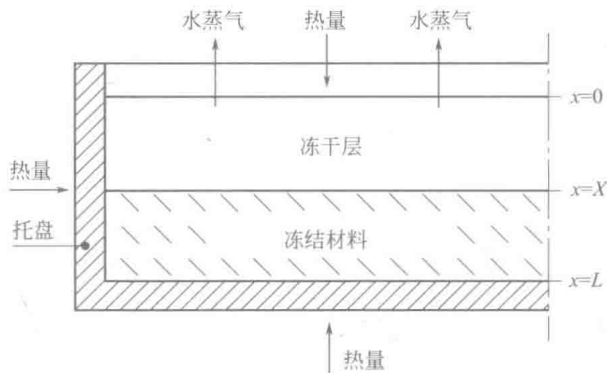


图 1.2 冷冻干燥过程中托盘的材料图

变量 x 表示冷冻干燥层和冷冻材料之间的升华界面正面的位置

1.2.2 冷冻干燥的控制策略

(1) 升华干燥段（第一阶段干燥） 升华干燥也称为第一阶段干燥。将冻结后的产品置于密封的真空容器中加热，其冰晶就会升华成水蒸气逸出而使产品脱水干燥。干燥是从外表面开始逐步向内推移的，冰晶升华后残留下的空隙变成而后升华水蒸气的逸出通道。已干燥层和冻结部分的分界面称为升华界面。在生物制品干燥中，升华界面约以每小时 1mm 的速度向下推进。当全部冰晶除去时，第一阶段干燥就完成了，此时除去全部水分的 90% 左右。

产品在升华干燥时要吸收热量，1g 冰全部变成水蒸气大约需要吸收 670cal (1cal=4.1840J) 左右的热量。因此升华阶段必须对产品进行加热。当冻干箱内的真空度降至 10Pa（可根据制品要求而定）以下，就可以开始给制品加热，为产品升华提供能量，且冻干箱内的真空度应控制在 10~30Pa 最有利于热量的传递，利于升华的进行。

第一阶段升华干燥是冷冻干燥的关键阶段，大部分的水在这一阶段被升华。若控制不好，会直接影响产品的外观质量和冻干时间。若搁板的温度过高，搁板向产品提供的热量大于水分升华所吸收的热量，则产品温度持续上升，当产品温度超过其共熔点时，则会产生组织塌陷崩解，影响产品的外观质量。但由于产品升华时，升华面不是固定的，而是在不断地变化，并且随着升华的进行，冻结产

品越来越少,因此造成对产品温度测量的困难,利用温度计来测量会有一些的误差。可以利用气压测量法来确定升华时产品的温度,把冻干箱和冷凝器之间的阀门迅速地关闭1~2s的时间(切不可太长);然后又迅速打开,在关闭的瞬间观察冻干箱内的压力升高情况,记下压力升高到某一点的最高数值。从冰的不同温度的饱和蒸气压曲线或表上可以查出相应数值,这个温度值就是升华时产品的温度。产品的温度也能通过对升华产品的电阻的测量来推断。如果测得产品的电阻大于共熔点时的电阻数值,则说明产品的温度低于共熔点的温度;如果测得的电阻接近共熔点时的电阻数值,则说明产品温度已接近或达到共熔点的温度。

第一阶段干燥结束可以通过以下现象判断:产品温度上升到接近产品共熔点的温度;冻干箱的压力和冷凝器的压力接近且两者间压力差维持不变。通常在此基础上还要延长30min到1h的时间再转到第二步干燥,以保证没有残留的冰。

(2) 解析干燥(第二阶段干燥) 解析干燥也称第二阶段干燥。在第一阶段干燥结束后,产品内还存在10%左右的水分吸附在干燥物质的毛细管壁和极性基团上,这一部分的水是未被冻结的。当它们达到一定含量,就为微生物的生长繁殖和某些化学反应提供了条件。试验证明:即使是单分子层吸附以下的低含水量,也可以成为某些化合物的溶液,产生与水溶液相同的移动性和反应性。因此为了改善产品的储存稳定性,延长其保存期,需要除去这些水分。这就是解析干燥的目的。

由于这一部分水分是通过范德华力、氢键等弱分子力吸附在产品上的结合水,因此要除去这部分水,需要克服分子间的力,需要更多的能量。此时可以把制品温度加热到其允许的最高温度以下(产品的允许温度视产品的品种而定,一般为25~40℃)。维持一定的时间(由制品特点而定),使残余水分含量达到预定值,整个冻干过程结束。

如果制品共晶点较高,系统的真空度也能保持良好,凝结器的制冷能力充裕,则也可采用一定的升温速度,将搁板温度升高至允许的最高温度,直至冻干结束,但也需保证制品在大量升华时的温度不得超过共晶点。

在解析干燥阶段由于产品内逸出水分的减少,冷凝器温度的下降又引起系统内水蒸气压力的下降,这样往往使冻干箱的总压力下降到低于10Pa,这就使冻干箱内对流的热传递几乎消失。为了改进冻干箱传热,使产品温度较快地达到最高允许温度,以缩短解析干燥阶段时间,要对冻干箱内的压力进行控制,控制的压力范围在15~30Pa。

产品温度到达许可温度之后,为了进一步降低产品内的残余水分含量,需要恢复高真空度,同时,冷凝器由于负荷减少也达到了极限低温,这样冻干箱和冷凝器之间水蒸气压力差达到了最大值。这种状况非常有利于产品内残余水分的逸出。

(3) 冻干曲线的制定 生物制品的冷冻干燥产品,需要有一定的物理形态、

均一的颜色、合格的残余水分含量、良好的复水性、高的存活率或效价、长的保存期。因此，不仅要对配制过程和冻干后的密封保存进行控制。更重要的是对冷冻干燥过程的每一阶段的各参数进行全面的控制，才能得到优质的产品。冻干曲线和时序就是进行冷冻干燥过程控制的基本依据。

冻干曲线就是表示冻干过程中产品的温度、压力随时间变化的关系曲线；冻干时序是在冻干过程中不同时间，各种设备的启闭运行情况。冻干加工中最重要的过程参数是制品的温度和干燥箱内的压力。对于某一具体的冻干机，由于制品的温度与搁板温度或箱内空间温度有一定依从关系，许多设备又不能控制产品表面的压力，所以实践中冻干曲线往往用搁板温度（或箱内空间温度）与时间的关系曲线来表示。为了监测冻干过程的主要参数，配备自动记录仪的冻干机一般均自动记录下搁板的温度、制品温度、水汽凝结器温度、冻干箱压力这四个参数和时间的曲线。这些曲线均为冻干曲线。

比较典型的冻干曲线将搁板升温分为两个阶段，在大量升华时搁板温度保持较低，根据实际情况，一般可控制在 $-10\sim+10^{\circ}\text{C}$ 。第二阶段则根据制品性质将搁板温度适当调高，此法适用于其熔点较低的制品。若对制品的性能尚不清楚，机器性能较差或其工作不够稳定时，用此法也比较稳妥。生产厂家不同，冻干曲线也不完全一样。生产中应根据各自的具体条件，从试验中制定出最佳的冻干曲线。

1.2.3 冷冻干燥的温度控制原则

在影响冷冻干燥产品质量的参数中，最主要的是干燥过程的温度。例如，增加加热温度的确能减少冷冻干燥的能源消耗，从而降低成本，但是这会导致产品品质劣变加剧。如果操作压力和温度适当，冷冻干燥产品的质量损失是最小的。然而，如果温度不合适，可能会发生组织塌陷，引起微孔道破坏，从而导致脱水减少和收缩变形。因此，当冷冻干燥在这种情况下进行时，干燥温度对最终产品质量有着显著的影响。

大多数食品材料都有共熔的状态，如果材料的最低共熔温度超过冷冻干燥第一干燥阶段的温度，冰冻层就会发生熔化（图 1.2）。升华界面发生的熔化或在任意冰冻层可能发生的熔化，都可能造成材料发生显而易见的变化，例如膨胀、收缩、微孔道内部内充满液体溶剂。

冰冻层可允许的最高温度由结构稳定性和产品稳定性（例如产品的生物活性）两者共同决定，也就是说，在第一干燥阶段的冰冻层温度的最大值必须使干燥过程不损失产品品质（例如生物活性）和结构稳定性。对于结构稳定性，在第一干燥阶段情况下发生的现象在第二干燥阶段同样也要考虑，坍塌、熔化、固体基质溶解都有可能发生。因许多产品对温度都很敏感，所以经常通过限制第二干