

用于农产品保鲜的有机物水溶液相变蓄冷剂^{*}

应铁进¹ 朱冰清² 戚晓丽² 盛 况²

(1. 浙江大学馥莉食品研究院, 杭州 310029; 2. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310029)

摘要: 研制了一种有较高相变潜热、低 Onset 温度,适用于农产品贮运保鲜的高效安全有机物水溶液相变蓄冷剂。从初选的甘氨酸、赖氨酸、山梨醇、脯氨酸、葡萄糖等 5 种有机物中,利用 DSC 法筛选了相变潜热较高的甘氨酸水溶液为主储能剂,再与 0.1 mol/L 的丙三醇进行复配获得更低的 Onset 温度。以质量分数为 0.1% 的苯甲酸钠作为防腐剂延长蓄冷剂的使用期限,并用高吸水性树脂作为基质,得到蓄冷剂的最终配方为:甘氨酸 0.4 ~ 0.8 mol/L,丙三醇 0.1 mol/L,苯甲酸钠质量分数为 0.1%,其余为水,并添加质量分数为 0.75% ~ 0.81% 的 SAP 作为基质。通过调节甘氨酸浓度,可获得相变潜热为 296.4 ~ 305.9 J/g,Onset 温度为 -7.3 ~ -5℃ 的系列有机物水溶液相变蓄冷剂,并且无明显过冷度和相分离现象,安全性好,具有应用前景。

关键词: 农产品 保鲜 相变蓄冷剂 有机物水溶液

中图分类号: TS255.3; TS205.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)02-0208-05

Development of Organics Solution Phase Change Materials
for Preservation of Agricultural Products

Ying Tiejin¹ Zhu Bingqing² Qi Xiaoli² Sheng Kuang²

(1. Fuli Institute of Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

2. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: An effective organics solution phase change materials (PCMs) with high phase enthalpy change and low onset temperature was developed, which can be applied to store and preserve several kinds of agricultural produces with different optimal storage temperature. Glycine, lysine, sorbitol, proline and glucose were preselected and determined with the differential scanning calorimetry (DSC), and glycine solution was chosen as the main energy storage materials due to its highest phase enthalpy change among these five materials under the same onset temperature. To achieve a lower onset temperature, glycine was matched with 0.1 mol/L glycerol solution and 0.1% sodium benzoate was added to extent self-life of PCMs and super-absorbent polymers (SAP) as matrix. The final formula of the organics solution PCMs was 0.4 ~ 0.8 mol/L glycine, 0.1 mol/L glycerol, 0.1% sodium benzoate and water with 0.75% ~ 0.81% SAP as matrix. A series of this organics solution PCMs could be prepared with the change of the concentration of glycine solution, whose phase enthalpy change was 296.4 ~ 305.9 J/g and onset temperature was -7.3 ~ -5℃. Furthermore, there was almost no supercooling and phase separation phenomenon and it was safe and practical.

Key words: Agricultural products Preservation Phase change materials Organics solution

引言

我国每年有大量的农产品在没有冷链^[1]保障

的情况下运输销售,造成变质腐烂损失严重,损失率高达 20% 以上^[2]。相变蓄冷剂 (Phase change materials, PCMs) 作为蓄冷技术中的关键,被广泛应

收稿日期: 2014-03-26 修回日期: 2014-04-15

^{*} 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2012AA101704)

作者简介: 应铁进,教授,博士生导师,主要从事农产品采后生理和储运保鲜研究, E-mail: tjying@zju.edu.cn

用于太阳能、建筑材料保温、空调等领域^[3-5]。将 PCMs 应用于农产品贮运和保鲜领域^[6]，既可延长食品贮藏期和提高品质，满足消费者的消费需求，也可减少食品在贮运过程中的浪费，增加食品企业的经济效益，具有重要意义。

目前 PCMs 主要以固-液相变材料为主，其中水合盐的无机 PCMs 占大部分^[7-9]，其相变潜热大，但存在过冷度和相分离现象^[10]，此外其 Onset 温度（吸热峰的最大斜率与基线相交的温度）的变化无规律，不利于调节相变温度以满足不同农产品的贮运温度条件需求，而有机类相变材料具有无过冷和相分离现象、性能稳定、无腐蚀、无毒等优点^[3,11-12]。有研究表明一些以水溶性有机物溶液（如高凯等^[13]研究的蔗糖和丙三醇复配溶液）为主贮能剂的蓄冷剂降温速度较快，可使果蔬快速降温到预期冷藏温度，温度波动较小，可保持恒定冷藏温度，稳定性良好。有机 PCMs 克服了无机材料过冷度和相分离现象的缺点，一般具有规律的 Onset 温度变化，但有机物蓄冷剂普遍存在相变潜热较小的缺点。所以寻找具有高相变潜热的有机物材料，并通过复配调节 Onset 温度以获得目标相变温区的高效蓄冷剂，成为当前研究的一个方向。

本文运用差示扫描量热仪（DSC 法）筛选具有较大相变潜热的有机物水溶液作为主储能剂并进行配方优化，以获得更高相变潜热和目标 Onset 温度。

1 材料和方法

1.1 材料及仪器

甘氨酸（ $C_2H_5NO_2$ ），赖氨酸（ $C_6H_{14}N_2O_2$ ），山梨醇（ $C_6H_{14}O_6$ ），葡萄糖（ $C_6H_{12}O_6$ ），脯氨酸（ $C_5H_9NO_2$ ），丙三醇（ $C_3H_8O_3$ ），苯甲酸钠（ $C_6H_5CO_2Na$ ）（以上均为分析纯）；W-2 型高吸水树脂（Super-absorbent polymers, SAP），河北省任丘市鑫光化工产品有限公司。

NETZSCH DSC200 F3 型差示扫描量热仪（DSC），NETZSCH 25 μ L 型铝坩埚，Sartorius CPA225D 型万分之一天平，热电阻温度计，冰箱。

1.2 试验设计

1.2.1 主储能剂确定

本文选择水溶性有机物作为主储能剂，对其水溶液的相关热物性、化学物理性质以及经济性能进行比较，以选择出具有安全无毒、相变潜热大、相变点可调的有机物水溶液相变材料。所以初步选定的主储能剂应具有较好水溶性、成本低廉且尚未深入研究。

将初选主储能剂分别配制成 0.05、0.1、0.2、

0.4、0.8 和 1.5 mol/L 的水溶液，现配现用，利用 DSC 法^[14]分别测定各溶液相变潜热和 Onset 温度，确定主储能剂。

DSC 测定方法：称取样品溶液 7~10 mg（精确至 0.01 mg）于铝坩埚中，在 DSC 参比侧放置与样品坩埚相同的空坩埚。为了消除试样的热历史，加样后首先将试样从 10℃ 以 20℃/min 的降温速率快速降温至所需温度区间的下限（-30℃），然后以 20℃/min 的升温速率快速升温至 10℃，如此重复 3 次，然后在 10℃ 恒温 2 min，热流稳定后以 5℃/min 的速率开始降温，此时即可采集数据，温度降至 -30℃ 后又以 5℃/min 的速率升温至 15℃，并恒温 2 min，得到冻结曲线和融化曲线。

1.2.2 主储能剂复配

以 0.2 mol/L 甘氨酸水溶液为基础，按照物质的量浓度比例为 1:4、1:2、1:1、2:1、4:1、8:1、16:1 加入山梨醇（下面简称为复液 A）；以 0.2 mol/L 甘氨酸水溶液为基础，按照物质的量浓度比例为 1:8、1:4、1:2、1:1、2:1、4:1、8:1 加入丙三醇（下面简称为复液 B）；按山梨醇与甘氨酸物质的量浓度比例为 1:8、1:4、1:2、1:1、2:1、4:1、8:1 配制溶液，其中山梨醇的浓度为 0.1 mol/L（下面简称为复液 C）；按山梨醇与甘氨酸物质的量浓度比例为 1:8、1:4、1:2、1:1、2:1、4:1、8:1 配制溶液，其中山梨醇浓度为 0.2 mol/L（下面简称为复液 D）；按丙三醇与甘氨酸物质的量浓度比例为 1:8、1:4、1:2、1:1、2:1、4:1、8:1 配制溶液，其中丙三醇的浓度为 0.1 mol/L（下面简称为复液 E）。利用 DSC 法分别测定各溶液相变潜热和 Onset 温度情况，确定主储能剂的复配方案。

1.2.3 主储能剂的配方优化

1.2.3.1 防腐剂的添加

本配方以有机物水溶液为主体，若长期使用，存在细菌滋生问题，所以在配方基础上加入适量防腐剂，使蓄冷剂使用期限延长。因为本蓄冷剂不用于食用，所以采用价格低廉、防腐效果好的苯甲酸钠作为防腐剂。

根据 GB 2760—2011，苯甲酸钠在食品中的最大添加量分别为 0.02%~0.2%，其中风味冰的添加量为 0.1%。本试验以此为参考，分别在浓度为 0.4 mol/L 的甘氨酸水溶液复液 E 中加入苯甲酸钠 0%、0.05%、0.1%、0.2%，利用 DSC 法分别测定各溶液相变潜热和 Onset 温度情况，确定蓄冷剂中苯甲酸钠的添加量。

1.2.3.2 高吸水性树脂的添加

以水溶液为主蓄冷剂在使用时，由固态转为液态，包装易破裂而泄漏，污染农产品，且蓄冷剂运

用在冷藏车上,内部水溶液摇晃,易产生较大载荷。因此,运用合适的高吸水性树脂(SAP)将水溶液固定,使其在液态时呈粘胶状,不易流动,可扩大蓄冷剂的应用范围。

本实验中使用的 SAP 吸水率为 300 ~ 400 倍,吸水率随溶液浓度的增加而下降,所以按液料比 400 mL/g 添加 SAP,在室温下溶胀 30 min 后即可。

1.2.4 蓄冷剂配方的性能测定

对最终确定的蓄冷剂配方,测定其相变潜热和 Onset 温度、有无过冷度和相分离现象。相变潜热和 Onset 温度采用 DSC 法;过冷度试验方法:将 150mL 蓄冷剂配方加入 400 mL 烧杯中,放入 -20℃ 冰箱,将热阻温度计固定于溶液中心,每隔 5 min 测量一次并记录溶液中心温度,得到溶液的温度-时间曲线;相分离现象试验方法:将 150 mL 蓄冷剂配方加入 400 mL 烧杯中,放入 -20℃ 的冰箱,反复冻融观察其是否出现相分离现象。

2 结果与分析

2.1 主储能剂的确定

初步选定的主储能剂为具有较好水溶性、成本低廉且尚未深入研究的甘氨酸、赖氨酸、脯氨酸、山梨醇、葡萄糖这 5 种水溶液。

试验表明,5 种有机物水溶液的相变潜热分别随着物质的量浓度增加呈逐渐减小的趋势。在相同物质的量浓度条件下,甘氨酸相变潜热显著高于其他有机物,且随着浓度增加而下降的幅度不大,具有在较大浓度范围内保持高相变潜热的能力(图 1)。

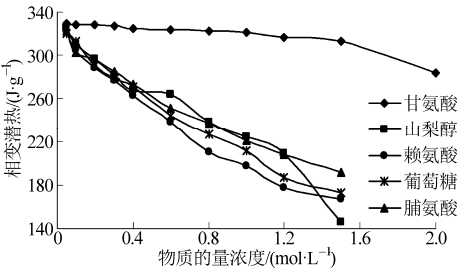


图 1 不同物质的量浓度有机物水溶液相变潜热变化
Fig. 1 Relationship between molarity of organics solution and its phase enthalpy change

图 2 表明,多数有机物水溶液的 Onset 温度随其浓度的升高而逐渐降低,在相同浓度下,脯氨酸水溶液的 Onset 温度最低。甘氨酸的 Onset 温度在 0.2 mol/L 以后保持在 -5℃ 左右,表现出与其他有机物明显不同的特性。

上述 5 种候选材料具有不同特性,作为相变蓄冷剂各有利弊,应根据各候选材料在不同 Onset 温度时的相变潜热来确定合适的相变蓄冷剂主储能

剂^[14]。从图 3 可以看到,甘氨酸水溶液具有较大的相变潜热,Onset 温度最低在 -5℃ 左右,相变潜热在不超过 -5℃ 时均高于 300 J/g,适宜作为 -5℃ 以内较为理想的相变材料,其余 4 种材料在 -5℃ 以下相变潜热偏低(小于 260 J/g)。如需要 Onset 温度低于 -5℃ 时仍保持较高相变潜热的有机物相变蓄冷剂,需要进一步探索这些有机物材料的复配。

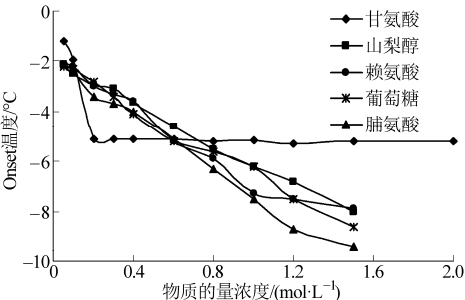


图 2 不同物质的量浓度有机物水溶液的 Onset 温度变化
Fig. 2 Relationship between molarity of organics solution and its onset temperature

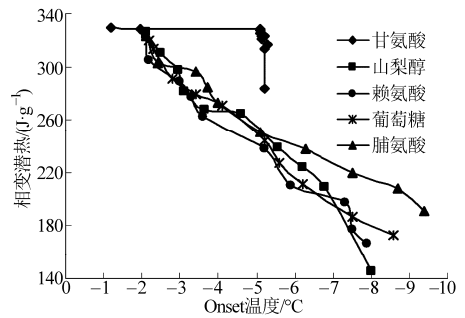


图 3 有机物水溶液相变潜热和 Onset 温度之间的关系
Fig. 3 Relationship between phase enthalpy change and their respective onset temperature

2.2 主储能剂的复配结果

由图 3 得知,甘氨酸水溶液可以作为一种理想的 Onset 温度为 -5℃ 的相变蓄冷材料,但是在 -5℃ 以下,Onset 温度与潜热的关系出现断层。设想有可能以甘氨酸为主蓄冷剂以保持较高的相变潜热,添加其他可以达到更低 Onset 温度的有机物来将其 Onset 温度延伸到 -5℃ 以下。

从试验数据和文献[14]总结可知,山梨醇或丙三醇的 Onset 温度和相变潜热与浓度大致都呈负相关关系,故设计了将甘氨酸与山梨醇或丙三醇进行复配的方案。

从图 4 可看出,复液 A 和 B 中甘氨酸水溶液浓度是不变的,随山梨醇或丙三醇比例的升高,其 Onset 温度迅速降低,但其相变潜热也显著减小,其在 -5℃ 以下潜热低于 270 J/g,不适宜作为 -5℃ 以下的主储能剂;对于复液 C、D 和 E,随甘氨酸水溶

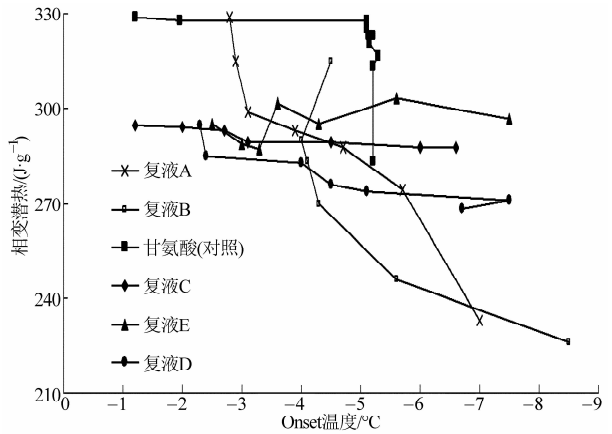


图 4 甘氨酸水溶液与复液 A、B、C、D 和 E 的相变潜热与 Onset 温度之间的关系

Fig. 4 Relationship between phase enthalpy change of glycine organics solution, compound A, B, C, D and E and their respective onset temperature

液浓度的升高,Onset 温度逐渐减小,并延伸到 -5°C 以下,而三者的相变潜热无明显下降,并在相同 Onset 温度下,相变潜热从大到小依次为复液 E、C、D,所以将复液 E 确定为最终复配方案。

为使复配液 Onset 温度在 -5°C 或以下,方案选取复液 E 中甘氨酸为 $0.4 \sim 0.8 \text{ mol/L}$,丙三醇为 0.1 mol/L ,其余为水(下文简称甘氨酸浓度为 0.4 mol/L 的复液 E 为复液 E-0.4,甘氨酸浓度为 0.8 mol/L 的复液 E 为复液 E-0.8)。其潜热为 $296.6 \sim 303.2 \text{ J/g}$,Onset 温度为 $-7.5 \sim -5.6^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 主储能剂的配方优化

2.3.1 苯甲酸钠的添加剂量

从表 1 得出,对于苯甲酸钠质量分数分别为 0.05% 、 0.1% 和 0.2% 的复液 E-0.4,相比原复液 E-0.4,苯甲酸钠质量分数为 0.05% 和 0.1% 的复配液 Onset 温度无明显变化,苯甲酸钠质量分数为 0.2% 的复配液 Onset 温度却升高了;苯甲酸钠质量分数为 0.1% 的复配液相变潜热变化不大,所以选择苯甲酸钠添加量为 0.1% 作为该蓄冷剂的防腐剂的添加量。

表 1 添加不同质量分数苯甲酸钠的复液 E 相变潜热和 Onset 温度

Tab. 1 Phase enthalpy change and onset temperature of compound E added different concentrations of sodium benzoate

	取样质量 /mg	相变潜热 $/(J \cdot g^{-1})$	Onset 温度/ $^{\circ}\text{C}$
复液 E-0.4	9.06	305.9	-5.0
复液 E-0.4+0.05% 苯甲酸钠	7.42	302.9	-5.2
复液 E-0.4+0.1% 苯甲酸钠	7.82	311.3	-5.2
复液 E-0.4+0.2% 苯甲酸钠	8.22	302.0	-4.4

2.3.2 SAP 的添加

SAP 吸水动力为树脂网络结构内外存在渗透压,这种渗透压是由于浓度差异导致的^[15]。表 2 表明,在蓄冷剂中未添加和添加 SAP,相变潜热变化不明显,Onset 温度稍有升高,但不明显;随溶液浓度升高吸水率有所下降,所以 SAP 的添加量会有所增加。本方案选择添加 SAP,根据吸水率确定 SAP 添加量为 $0.75\% \sim 0.81\%$ 。

表 2 未添加和添加 SAP 的复液 E 相变潜热和 Onset 温度

Tab. 2 Phase enthalpy change and onset temperature of compound E with and without SAP addition

参数	复液 E-0.4+0.1%		复液 E-0.8+0.1%	
	苯甲酸钠		苯甲酸钠	
	未添加 SAP	添加 SAP	未添加 SAP	添加 SAP
相比潜热/ $(J \cdot g^{-1})$	311.3	305.9	294.1	296.4
Onset 温度/ $^{\circ}\text{C}$	-5.2	-5.0	-7.6	-7.3
SAP 的添加量/%		0.75		0.81

2.4 蓄冷剂配方的性能测定

对结果进行分析,本蓄冷剂最终确定的配方为:甘氨酸为 $0.4 \sim 0.8 \text{ mol/L}$,丙三醇为 0.1 mol/L ,苯甲酸钠质量分数为 0.1% ,其余为水,并添加质量分数为 $0.75\% \sim 0.81\%$ 的 SAP 作为基质。相变潜热为 $296.4 \sim 305.9 \text{ J/g}$,Onset 温度为 $-7.3 \sim -5^{\circ}\text{C}$ 。

2.4.1 过冷度与相分离分析

由图 5 可以看出,添加 SAP 的蓄冷剂在相变范围内稳定性更好,其降温速率较未添加 SAP 的蓄冷剂要缓慢一些,但是区别不大,且相变温度也十分接近。二者都无明显过冷度现象,且未添加任何成核剂,与其他文献研究的无机盐蓄冷剂往往需添加成核剂才能消除其在冻融过程中的过冷度相比,是有机物蓄冷剂具有的良好特征性质之一,但其机理需进一步研究。因此,添加 SAP 的蓄冷剂与未添加的蓄冷剂无明显差异,但添加 SAP 能更好地维持蓄冷剂的形态。

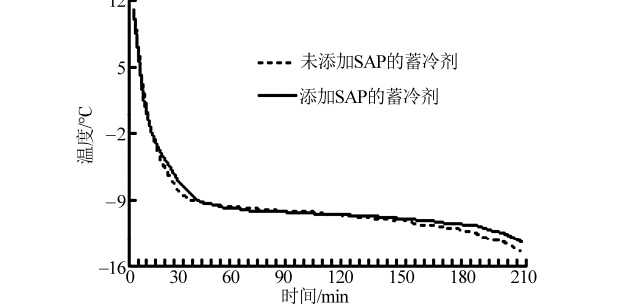


图 5 添加和未添加 SAP 的蓄冷剂的 $T-t$ 曲线对比

Fig. 5 Comparison $T-t$ curses of PCMs with and without SAP addition

对放入-20℃冰箱的蓄冷剂进行观察,并反复冻融,未发现本蓄冷剂出现相分离现象。

2.4.2 与现有相变蓄冷剂的性能比较

从表3可以看出,本试验研制的蓄冷剂与市售的常见高效蓄冷剂和其他文献研究报道蓄冷剂相比,在相同的Onset温度范围内具有更高相变潜热,而在相变潜热相似时,则具有更低的Onset温度,且Onset温度可在-7.3~-5.0℃范围内调节,适用于接近冰温的农产品的冷链运输。因此,研制的蓄冷剂具有实际应用意义。

表3 研制蓄冷剂与其他蓄冷剂的相变潜热和 Onset 温度比较

Tab.3 Comparison of phase enthalpy change and onset temperature of self-made PCMs with other PCMs

蓄冷剂种类	平均相比潜热 平均 Onset	
	/(J·g ⁻¹)	温度/℃
市售高效冰袋 A	312.0	-2.2
市售高效冰袋 B	304.5	-3.1
文献报道蓄冷剂 A ^[6]	274.8	-6.0
文献报道蓄冷剂 B ^[16]	144.0	-8.3
甘氨酸浓度为 0.4 mol/L 的自制蓄冷剂	305.9	-5.0
甘氨酸浓度为 0.8 mol/L 的自制蓄冷剂	296.4	-7.3

3 结束语

从5种有机物中,利用DSC法测定其相变潜热和Onset温度,确定甘氨酸水溶液为主储能剂,其具有较大相变潜热,可作为-5℃左右较为理想的相变材料。通过复配试验,将甘氨酸水溶液与0.1 mol/L 丙三醇水溶液复配得到-5℃以下的高效蓄冷剂配方,添加质量分数0.1%的苯甲酸钠作为防腐剂和0.75%~0.81%的SAP作为基质,延长了蓄冷剂使用期限和使其保持凝胶状态。获得蓄冷剂最终配方为:甘氨酸为0.4~0.8 mol/L,丙三醇为0.1 mol/L,苯甲酸钠质量分数为0.1%,其余为水,并添加质量分数为0.75%~0.81%的SAP作为基质。该系列有机物水溶液相变蓄冷剂的相变潜热为296.4~305.9 J/g,Onset温度为-7.3~-5℃。

研制的有机物水溶液蓄冷剂配方既有接近无机相变蓄冷剂的较高相变潜热和较低的Onset温度,又满足有机物相变蓄冷剂无过冷度和相分离现象的优点,且其相变温度在农产品的贮藏范围内,适宜于作农产品贮运保鲜的保冷剂。

参 考 文 献

1 齐林,田东,张健,等. 基于 SPC 的农产品冷链物流感知数据压缩方法[J]. 农业机械学报,2011,42(10):129-134.
Qi Lin, Tian Dong, Zhang Jian, et al. Sensing data compression method based on SPC for agri-food cold-chain logistics[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(10):129-134. (in Chinese)

2 刘小刚,王树祥,张明玉,等. 基于现代物流的农产品物流方式选择[J]. 物流技术,2006(7):81-84.
Liu Xiaogang, Wang Shuxiang, Zhang Mingyu, et al. How to select the agro-product logistics modes based on modern logistics[J]. Logistics Technology, 2006(7):81-84. (in Chinese)

3 Rathod M K, Banerjee J. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013,18:246-258.

4 Ling T C, Poon C S. Use of phase change materials for thermal energy storage in concrete: an overview[J]. Construction and Building Materials, 2013,46:55-62.

5 Zhai X Q, Wang X L, Wang T, et al. A review on phase change cold storage in air-conditioning system: materials and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 22:108-120.

6 黄雪莲,于新,马永全. 蓄冷技术在果蔬保鲜中的研究与应用[J]. 仲恺农业技术学院学报,2010,23(2):67-71.
Huang Xuelian, Yu Xin, Ma Yongquan. Study and application of cool storage technology in fruits and vegetables preservation[J]. Journal of Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2010, 23(2):67-71. (in Chinese)

7 李婷,潘欣,应铁进. 食品相变蓄冷剂的配方优化及应用[J]. 中国食品学报,2011,11(4):115-121.
Li Ting, Pan Xin, Ying Tiejin. Optimization and application of formula for CTESM as temperature regulator in food storage[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2011, 11(4):115-121. (in Chinese)

8 Bühler M, Popa A M, Scherer L J, et al. Heat protection by different phase change materials[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 54(2):359-364.

9 吴碧容,童明伟,李兴仁. 低温相变蓄冷系统放冷特性的研究[J]. 制冷学报,2005,26(4):40-43.
Wu Birong, Tong Mingwei, Li Xingren. Research on low-temperature phase change cool storage system during the melting process[J]. Journal of Refrigeration, 2005, 26(4):40-43. (in Chinese)

10 黄金,柯秀芳. 无机水合盐相变材料 Na₂SO₄·10H₂O 的研究进展[J]. 材料导报,2008,22(3):63-67.
Huang Jin, Ke Xiufang. Research and development of Na₂SO₄·10H₂O as phase change materials[J]. Material Review, 2008, 22(3):63-67. (in Chinese)

11 Sarier N, Onder E. Organic phase change materials and their textile applications: an overview[J]. Thermochimica Acta, 2012, 540:7-60.

- 13 Doerge D R, Divi R L, Churchwell M I. Identification of the colored guaiacol oxidation product produced by peroxidases [J]. Analytical Biochemistry, 1997, 250(1): 10 – 17.
- 14 岳田利, 耿玉丽, 袁亚宏, 等. 陕西省果库中嗜酸耐热菌的分离鉴定[J]. 农业机械学报, 2013, 44(7): 187 – 193.
Yue T L, Geng Y L, Yuan Y H, et al. Isolation and identification of *Alicyclobacillus* from Shaanxi apple libraries [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(7): 187 – 193. (in Chinese)
- 15 Silva F M, Gibbs P, Vieira M C, et al. Thermal inactivation of *Alicyclobacillus acidoterrestris* spores under different temperature, soluble solids and pH conditions for the design of fruit processes [J]. International Journal of Food Microbiology, 1999, 51(2): 95 – 103.
- 16 Ceviz G, Tulek Y, Con A H. Thermal resistance of *Alicyclobacillus acidoterrestris* spores in different heating media [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2009, 44(9): 1770 – 1777.
- 17 Albuquerque L, Rainey F A, Chung A P, et al. *Alicyclobacillus hesperidum* sp. nov. and a related genomic species from solfataric soils of São Miguel in the Azores [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2000, 50(2): 451 – 457.
- 18 Ley J D, Cattoir H, Reynaerts A. The quantitative measurement of DNA hybridization from renaturation rates [J]. European Journal of Biochemistry, 1970, 12(1): 133 – 142.
- 19 Huss V A R, Festl H, Schleifer K H. Studies on the spectrophotometric determination of DNA hybridization from renaturation rates [J]. Systematic and Applied Microbiology, 1983, 4(2): 184 – 192.
- 20 Pettipher G L, Osmundson M E, Murphy J M. Methods for the detection and enumeration of *Alicyclobacillus acidoterrestris* and investigation of growth and production of taint in fruit juice and fruit juice-containing drinks [J]. Letters in Applied Microbiology, 1997, 24(3): 185 – 189.
- 21 Eiroa M N U, Junqueira V C A, Schmidt F L. *Alicyclobacillus* in orange juice: occurrence and heat resistance of spores [J]. Journal of Food Protection, 1999, 62(8): 883 – 886.
- 22 Silva F M, Gibbs P, Vieira M C, et al. Thermal inactivation of *Alicyclobacillus acidoterrestris* spores under different temperature, soluble solids and pH conditions for the design of fruit processes [J]. International Journal of Food Microbiology, 1999, 51(2): 95 – 103.
- 23 Smit Y, Cameron M, Venter P, et al. *Alicyclobacillus* spoilage and isolation—a review [J]. Food Microbiology, 2011, 28(3): 331 – 349.
- 24 胡貽椿. 浓缩苹果汁生产过程中嗜酸耐热菌的分离鉴定及超声波杀灭作用研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2007.
- 25 Goto K, Matsubara H, Mochida K, et al. *Alicyclobacillus herbarius* sp. nov., a novel bacterium containing omega-cycloheptane fatty acids, isolated from herbal tea [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2002, 52(1): 109 – 113.
- 26 Matsubara H, Goto K, Matsumura T, et al. *Alicyclobacillus acidiphilus* sp. nov., a novel thermo-acidophilic, omega-alicyclic fatty acid-containing bacterium isolated from acidic beverages [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2002, 52(5): 1681 – 1685.
- 27 叶萌祺, 袁亚宏, 岳田利, 等. 产香酵母分离鉴定与苹果酒发酵中的应用 [J]. 农业机械学报, 2013, 44(12): 187 – 192.
Ye M Q, Yuan Y H, Yue T L, et al. Isolation and identification of aroma-producing yeasts and its application in cider fermentation [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(12): 187 – 192. (in Chinese)
- 28 Goto K, Mochida K, Kato Y, et al. Proposal of six species of moderately thermophilic, acidophilic, endospore-forming bacteria: *Alicyclobacillus contaminans* sp. nov., *Alicyclobacillus fastidiosus* sp. nov., *Alicyclobacillus kakegawensis* sp. nov., *Alicyclobacillus macrosporangiidus* sp. nov., *Alicyclobacillus sacchari* sp. nov. and *Alicyclobacillus shizuokensis* sp. nov [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2007, 57(6): 1276 – 1285.

(上接第 212 页)

- 12 Shuo Peng, Alan F, Wirtz R A. Polymeric phase change composites for thermal energy storage [J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 93(3): 1240 – 1251.
- 13 高凯, 阎瑞香, 董爱平, 等. 果蔬运输保鲜蓄冷剂的研制 [J]. 保鲜与加工, 2010, 10(6): 20 – 23.
Gao Kai, Yan Ruixiang, Dong Aiping, et al. Study on coolant of fruits and vegetables during storage and transportation [J]. Storage & Process, 2010, 10(6): 20 – 23. (in Chinese)
- 14 潘欣. 食品相变蓄冷剂的研制 [D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
Pan Xin. Development of CTESM as temperature regulator in food storage [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005. (in Chinese)
- 15 康红梅, 谢建军, 刘洋. 聚丙烯酸系高吸水树脂合成和吸液性能研究 [J]. 精细化工中间体, 2004, 34(2): 56 – 58.
Kang Hongmei, Xie Jianjun, Liu Yang. Study on polymerization and absorbency of acrylic-based polymer [J]. Fine Chemical Intermediates, 2004, 34(2): 56 – 58. (in Chinese)
- 16 高斯. 保温包装中蓄冷剂的研制 [D]. 无锡: 江南大学, 2012.
Gao Si. Research on cold storage agent for insulation packaging [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012. (in Chinese)