

果蔬活组织冰点测试系统设计与实验*

张敏 袁海涛 黄汝国 卢佳华 谢晶 郭晓滨

(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要: 果蔬活组织冰点温度的测量对于研究果蔬组织低温冷害和冻害机理以及冷冻加工过程具有重要意义。针对传统方法测定果蔬汁液的冰点温度与活组织的冰点温度有很大差异以及通过直接将热电偶或热电阻插入果蔬组织进行测试,受果蔬本身形状尺寸影响较大,难以有效指导生产实际的问题,设计了一种基于传热学一维半无限大平板非稳态导热原理,利用半导体制冷技术进行果蔬活组织冰点测试的系统和方法。实验结果证明该系统用来测试果蔬活组织冰点既方便又可靠,同时设备简单、测试时间短、样品需要量少、环境的热扰动影响小,具有良好的应用前景。

关键词: 果蔬 活组织 冰点 测试系统

中图分类号: TS255.3; O551.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)03-0223-04

引言

冰点是低温冷藏果蔬的重要物理性状之一。果蔬冰点的准确测量对果蔬组织的冷冻加工过程以及低温冷害和冻害机理的研究具有重要意义。传统果蔬的冰点测定一般通过冰盐水浴降低其汁液温度的过程来确定^[1-2],该方法测定的冰点温度是果汁的冰点温度,与新鲜果蔬的冰点温度有很大差异。孟庆瑞、Wang、申江等直接用热电偶或热电阻插入果蔬组织内部,放入低温冷冻箱中进行降温测定^[3-5],但是,由于果蔬个体差异,体积较大的果蔬降温速率很慢,其实验周期也很长,不容易得到稳定可靠的冰点数据。钟志友、Paulo等采用差示扫描量热仪的方法虽然可较为准确地得到果蔬活组织冰点,但是由于其设备使用昂贵、样品准备时间长等缺陷而受到限制^[6-7]。本文针对果蔬生物活组织的特点设计合适的冰点测试系统,并对几种果蔬的冰点进行测试。

1 测试原理

果蔬活组织在低温环境下温度随时间下降,下降至过冷点后,细胞外结冰,导致产生大量的熔解热,将组织的温度从过冷点突然上升至某一点,持续相对稳定一段时间后组织温度再次缓慢下降,直到细胞内组织大部分结冰,曲线平缓处相对应的温度即为果蔬组织的冰点温度^[8]。根据果蔬持续降温过程中结冰时放出熔解热这个特性,将热电偶预埋

入径向传热的果蔬组织样品上下表面中间,通过半导体制冷片提供的冷量将果蔬样品降温,热电偶连接数据采集装置,获得的温度随时间变化的曲线中,可以得到组织冰点。

在传热学基本理论的指导下^[9],果蔬样品槽四周由绝热材料制成,样品底部放在半导体制冷片上,与半导体制冷片接触的表面温度一致,样品上部与周围环境保持一致,于是在一定条件下可以把果蔬样品看作半无限大平板,半导体制冷片给予恒定的冷量,冷量沿着果蔬样品的径向方向延伸,进行热量交换,从初始时刻到某一时刻 τ 之间,在时间间隔 $[0, \tau]$ 内半无限大平板与外界的换热过程可描述为^[10]

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \alpha \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \tag{1}$$

初始条件 $\tau = 0 \quad (t = t_0)$

边界条件 $\begin{cases} x = 0 & (t(0, \tau) = t_w) \\ x \rightarrow \infty & (t = t_0) \end{cases}$

由此,通过任意截面 x 处的温度为

$$t(x, \tau) = t_w + (t_0 - t_w) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha\tau}}\right) \tag{2}$$

通过任意截面 x 处的热流密度为

$$q_x = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} = -\lambda (t_0 - t_w) \frac{\partial \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{\alpha\tau}}}{\partial x} = \lambda \frac{t_w - t_0}{\sqrt{\pi\alpha\tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha\tau}\right) \tag{3}$$

在表面上的导热量为

$$Q=A\int_0^{\tau}q_w\mathrm{d}\tau=A\int_0^{\tau}\frac{\lambda(t_w-t_0)}{\sqrt{\pi\alpha\tau}}\mathrm{d}\tau=2A\sqrt{\frac{\tau}{\pi}}\sqrt{\rho c\lambda}(t_w-t_0)\quad(4)$$

式中 t_0 ——样品组织初始温度
 t_w ——样品组织表面温度
 τ ——降温时间 α ——组织热扩散率
 λ ——组织热导率 ρ ——组织密度
 c ——组织比热容 A ——接触面积

可以看出,总的导热量与时间的平方根成正比,还与物体的 $\sqrt{\rho c\lambda}$ 成正比。对于不同果蔬组织有不同的密度、比热容和热导率,温度传播的速率和冰点是不同的,因而到达冰点的时间也是不同的。由此,通过测试果蔬样品一定条件下不同时刻的温度变化,结合结冰时放出熔解热这个特性,即可得到果蔬活组织冰点。

2 测试系统

基于以上原理搭建的测试系统采用半导体制冷技术获得低温环境,装置如图 1 所示。

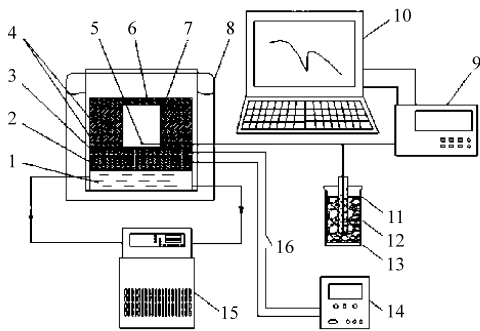


图 1 测试系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of measurement system
1. 水冷却换热器 2. 半导体制冷片 3. 均温片 4. 绝热槽 5. 测温热电偶 6. 紫铜板 7. 果蔬样品槽 8. 恒温水浴锅 9. 数据采集仪 10. 计算机 11. 绝热容器 12. 冰水混合液 13. 导热油 14. 稳压电源 15. 超级恒温水浴 16. 电源开关

实验采用 TEC1-12706 型半导体制冷片,外形尺寸为 40 mm×40 mm×3.8 mm,在额定电压为 12 V 时额定电流为 4.6 A,它是一种依据帕耳帖效应制成的固体制冷元件^[11-12],利用半导体材料组成 P-N 结,在其两端施加一定的直流电就可实现制冷^[13-14]。实验装置中选择连接有超级恒温水浴的水冷式换热器与制冷片的热端紧密接触,中间设置铜板均温片,并在半导体制冷片热端与铜板均温片之间涂上一层导热硅脂,以提供更均匀的散热效果。果蔬样品槽置于半导体制冷片的冷端上,为提供更均匀的传热效果,中间设置铝箔,并在半导体制冷片

冷端与铝箔之间涂上一层导热硅脂,以减小热阻。

样品槽四周由 $\delta 20$ mm 绝热材料围成,槽体中间方形孔尺寸为 5 mm×5 mm×10 mm,上面置有一 $\delta 3$ mm 紫铜板制成的上盖,以与恒温水浴锅的温度保持一致,一定时间内可满足一维半无限大平板的径向传热条件。恒温水浴锅型号为 HWS-11,控温范围 5~100℃,恒温波动度 ± 0.5 ℃,控温精确可靠,可为半导体制冷片及样品槽提供一个恒温环境。果蔬样品槽内距离制冷片 2 mm 处设置 $\varphi 0.5$ mm T 型热电偶,热电偶在使用前均采用二级标准水银温度计作为标准仪表进行标定(其误差范围为 ± 0.2 ℃),测量果蔬样品温度的变化数据经 Fluke 数据采集仪采集到计算机中进行处理。

3 测试材料与方法

3.1 实验材料

试材为申青黄瓜、白萝卜、胡萝卜、苦瓜、山药、马铃薯、西葫芦、红富士、红梨、苹果梨、香梨等新鲜果蔬。其中,申青黄瓜采自上海市临港新城大棚种植园,其他均购自浦东古棕路蔬菜批发市场。

3.2 方法

首先将超级恒温水浴、恒温水浴锅打开,并将温度设置为 20℃,以保证铜板底座和恒温水浴锅内部的环境保持在 20℃ 的恒温。然后打开电源开关,根据半导体制冷片的功率要求调节稳压电源的输出电压为 12 V;将果蔬样品根据要求切成固定尺寸 5 mm×5 mm× $\delta 10$ mm 放入果蔬样品槽中,果蔬样品与果蔬样品槽的大小、高度相同,与果蔬样品槽之间无空隙;热电偶插入距离制冷片 2 mm 处,与 FLUKE 型数据采集仪连接,设定为每 1 s 采集一个温度数据,并将实时采集的温度数据传输到计算机上进行监控。当果蔬样品温度与恒温水浴锅中设定的温度一致后,打开开关,半导体制冷片通电后迅速降温,在果蔬样品上表面的温度变化在 99% 初始温度以内时,与 T 型热电偶连接的数据采集仪实时采集数据并传输给计算机,实时记录果蔬样品的温度变化,经过计算机处理就可以得到果蔬样品的降温曲线,进而得到果蔬活组织冰点。每个果蔬取 3 个样品测得冰点取平均值。

4 结果与分析

4.1 果蔬组织冰点测试曲线

新鲜红梨果实组织的冰点测试曲线如图 2 所示。从图中可以看出,刚被冷却时,果实组织温度下降很快,迅速降至 0℃ 以下,当降低至某一温度后,出现一个小幅而迅速的跃变过程,然后又开始缓慢

下降。这个最低点温度是果蔬组织的过冷点,接着由于细胞外结冰,导致产生大量的熔解,从而将组织的温度从过冷点提高到冰点,整个测试过程在 5 min 内完成。

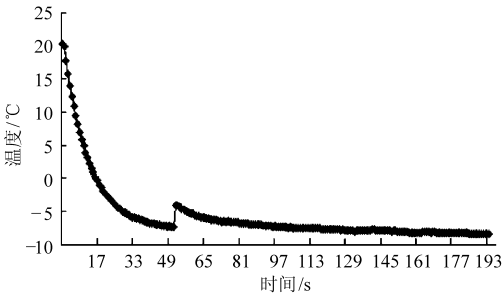


图 2 红梨冰点测试曲线

Fig.2 Measurement curve of freezing point of red pear

4.2 果蔬活组织和死亡组织冰点测试分析

图 3 是新鲜黄瓜果实组织和经过冻结死亡后的黄瓜果实组织冰点测试曲线图。从图中可以看出,新鲜黄瓜活组织在快速降温时会出现一个短暂的温度上升过程,这一过程是由于细胞外结冰,导致产生大量的熔解热放热引起的,而死亡组织由于缺少冰核也会产生一定的过冷现象,温度降至最低点时为过冷点,然后组织温度升高至最高点,此刻的温度即为果蔬组织的冰点。新鲜活组织出现冰点晚于冻结过已经死亡的黄瓜组织,活组织的冰点为 -1.90°C ,死亡组织的冰点为 -0.64°C ,活组织的冰点要略低于死亡组织。本实验发现果蔬活组织的冰点低于死亡组织的冰点,这与王颀等^[15]的实验结果一致。在果蔬的贮藏运输过程中果蔬都还是活体,所以贮藏的温度应该采用以活组织测得的冰点温度作为依据进行温度调节。

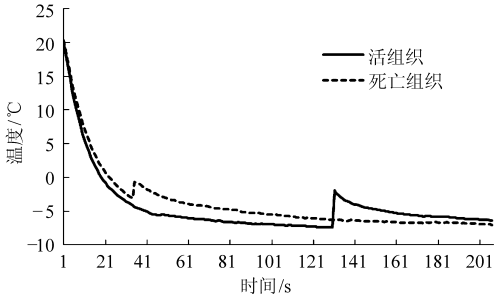


图 3 黄瓜活组织和死亡组织冰点测试曲线

Fig.3 Freezing point of living tissue and dead tissue of cucumber

4.3 几种果蔬活组织的冰点

表 1 为分别使用本测试装置和使用 DSC 差示扫描量热仪测定的几种果蔬的冰点。

表 1 不同果蔬活组织的冰点
Tab.1 Freezing point temperatures of different living tissues $^{\circ}\text{C}$

果蔬种类	测试装置测试值	DSC 测试值	偏差
白萝卜	-4.27	-3.54	0.7
胡萝卜	-5.38	-4.01	1.4
苦瓜	-2.85	-2.41	0.4
山药	-3.56	-2.14	1.4
马铃薯	-3.06	-2.83	0.2
西葫芦	-2.25	-1.36	0.9
红富士	-6.36	-5.94	0.4
红梨	-4.43	-4	0.43

从表中可以看出不同果蔬的冰点各不相同,即使同为萝卜或者梨,不同品种之间的冰点也各不相同,主要原因大多数学者认为与不同果蔬所含可溶性固形物以及含水率有关系^[6,15]。另外,从表 1 中可以看出使用半导体制冷片降温直接测得的果蔬冰点要比使用 DSC 测定的冰点略低,相差在 1.5°C 以下。这是由于 DSC 测定冰点的过程是先将试样冻结,再升温使其熔化,绘制出熔融过程的热流曲线,热流曲线显示试样的熔融过程。理论上冰点为结晶刚熔解完成的温度,但由于热流曲线回归基线是个渐变过程,且受升温速率和试样质量的影响,会出现不同程度的滞后现象。

5 结束语

基于传热学一维半无限大平板非稳态导热原理,研究了一种利用半导体制冷技术进行果蔬活组织冰点测试的系统和方法,并利用此系统装置对黄瓜、山药、西葫芦等果蔬的冰点进行了测试。测试结果表明,该系统可以方便、快速、可靠地测试果蔬活组织冰点温度,同时具有设备简单、样品需要量少、环境的热扰动影响小,测试过程数据采集、数据处理、结果输出均由微型计算机完成,自动化程度高等优点,能满足研究果蔬组织的低温冷害和冻害机理以及冷冻加工过程等科学研究和工程应用的要求,具有良好的应用前景。

参 考 文 献

1 曹建康,姜微波,赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京:中国轻工业出版社,2007.
2 阎瑞香,贾凝,宋茂树,等. 蒜薹冰点温度、可溶性固形物含量与含水量相关性的研究[J]. 食品科学,2007,28(10):554-557.
Yan Ruixiang, Jia Ning, Song Maoshu, et al. Study on correlationship among freezing point and contents of both soluble solids and water[J]. Food Science, 2007, 28(10): 554-557. (in Chinese)
3 孟庆瑞,王文凤,梁隐泉,等. 杏品种花器官过冷却点及结冰点的研究[J]. 中国农业科学,2008,41(4):1128-1133.

Meng Qingrui, Wang Wenfeng, Liang Yinquan, et al. Study on supercooling point and freezing point in floral organs of apricot [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2008, 41(4):1128 – 1133. (in Chinese)

4 Wang Jie, Li Lite, Dan Yang. The correlation between freezing point and soluble solids of fruits[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 60(4):481 – 484.

5 申江,李超,王素英,等. 冰温储藏对荔枝品质的影响[J]. 食品工业科技,2011,32(3):360 – 363.
Shen Jiang, Li Chao, Wang Suying, et al. Influence of hyo on storage on quality of litchi[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(3):360 – 363. (in Chinese)

6 钟志友,张敏,杨乐,等. 果蔬冰点与其生理生化指标关系的研究[J]. 食品工业科技,2011,32(2):76 – 78.
Zhong Zhiyou, Zhang Min, Yang Le, et al. Study on relation between freezing and physiological and biochemical indexes of fruits and vegetables[J]. Science and Technology of Food Industry,2011, 32(2):76 – 78. (in Chinese)

7 Paulo D, Olivia H, Javier E, et al. Thermal transitions of pulp and cuticle of blueberries[J]. Thermochimica Acta, 2011, 525(1 – 2): 56 – 61.

8 胡位荣,张昭其,蒋跃明,等. 采后荔枝冰温贮藏的适宜参数研究[J]. 中国农业科学,2005,38(4):797 – 802.
Hu Weirong, Zhang Zhaoqi, Jiang Yueming, et al. Study on the parameter of ice-temperature storage in litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2005, 38(4):797 – 802. (in Chinese)

9 Carslaw H S, Jaeger J C. Conduction of heat in solids[M]. London: Oxford UP, 1959.

10 杨世铭,陶文铨. 传热学[M]. 4 版. 北京:高等教育出版社,2007.

11 Chakraborty A, Saha B B, Koyama S, et al. Thermodynamic modeling of a solid state thermoelectric cooling device: temperature-entropy analysis [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006, 49(19 – 20): 3547 – 3554.

12 Riffat S B, Xiaoli M. Improving the coefficient of performance of thermoelectric cooling systems: a review [J]. International Journal of Energy Research, 2004, 28(9): 753 – 768.

13 徐德胜,刘贻苓,何颀问. 半导体制冷与应用技术[M]. 上海:上海交通大学出版社,1999:64 – 69.

14 Liu Jing, Zhou Yixin. Freezing curve-based monitoring to quickly evaluate the viability of biological materials subject to freezing or thermal injury [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 377(1): 173 – 181.

15 王颀,李里特,丹阳,等. 果品蔬菜冰点同可溶性固形物含量关系的研究[J]. 制冷学报,2005,26(1):14 – 18.
Wang Jie, Li Lite, Dan Yang, et al. Study on correlation between freezing point and soluble solids of fruits and vegetables[J]. Journal of Refrigeration, 2005,26(1):14 – 18. (in Chinese)

Design and Test of Measurement System for Freezing Point of Living Tissue of Fruits and Vegetables

Zhang Min Yuan Haitao Huang Ruguo Lu Jiahua Xie Jing Guo Xiaobin
(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Measurement of freezing point temperature for living tissue of fruits and vegetables plays an important role for study on chilling, freezing injury mechanism and freezing process of fruits and vegetables. The freezing point temperature obtained by traditional measurement methods is difficult to be used to direct industrial process, because the temperature is from fruit and vegetable juice temperature, has great difference with the freezing point of living tissue, and is greatly influenced by the shapes and sizes of fruits and vegetables by putting the thermocouple or thermal resistor into fruit and vegetable tissues. The measurement system for freezing point of living tissue of fruits and vegetables was developed based on one-dimension unsteady state semi-infinity heat conduction theory. The results show clearly that this measurement is convenient and reliable for determining freezing point of living tissue of fruits and vegetables. It is convenient, time saving, samples saving and environment thermal disturbance less. It has a good application prospect in determining freezing point of fruits and vegetables.

Key words: Fruits and vegetables Living tissue Freezing point Measurement system