功率超声对小麦面粉可溶性组分形成溶液过冷度的影响

宋国胜[1,2]，胡松青[1]，李 琳[1]
(1. 华南理工大学轻化工研究所，广州 510640；2. 华南理工大学分析测试中心，广州 510640)

摘要：应用自行设计的超声辅助冷冻循环系统，研究了频率为 25kHz、不同电功率的超声对小麦面粉可溶性组分形成溶液过冷度的影响。研究结果表明，功率超声能显著地降低小麦面粉可溶性组分形成溶液中冰结晶的过冷度，促进冰晶晶核的形成。随着超声电功率逐渐增加，小麦面粉可溶性组分形成溶液过冷度逐渐减小，即成核温度随着超声电功率的增加而增加。研究结果有助于揭示超声强化食品冷冻过程中，溶解有多种无机与有机化合物的食品复杂溶液的冰结晶机理。

关键词：功率超声；过冷度；小麦面粉可溶性组分形成溶液
中图分类号：TQ460.2　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-3630(2009)-02-0129-04
DOI 编码：10.3969/j.issn1000-3630.2009.02.008

Effect of power ultrasound on the overcooling degree of solution with dissoluble compounds in wheat flour

SONG Guo-sheng[1,2], HU Song-qing[1], LI Lin[1]
(1. *Institute of Light Chemistry*, *South China University of Technology*, *Guangzhou* 510640, *China*;
2. *Analytical and Testing Center, South China University of Technology*, *Guangzhou* 510640, *China*)

Abstract: Effects of 25kHz ultrasound of different electric power on the overcooling degree of solution with dissoluble compounds in wheat flour are studied by the self-designed ultrasound-assisted freezing cycle results show that the power ultrasound can reduce remarkably the overcooling degree and accelerate the formation of ice nuclear. The higher the electric power of ultrasound is, the lower the overcooling degree. The research redounds to uncover the mechanism of ice crystallization in the solution that dissolves many kinds of inorganic and organic compounds during the food freezing process.

Keywords: power ultrasound; overcooling degree; solution with dissoluble compound in wheat flour

1 引 言

食品中的水在冷冻、贮藏、复温等一系列环节中会经历过冷、成核、冰晶长大和融化四个过程，过冷与成核紧密相关，在没有外加因素影响下，冰晶成核大致可以分为两种形式：过冷度大时的均质成核和过冷度小时的异质成核。除了在冷冻食品行业以外，水的过冷研究在气象学、冰蓄冷、低温生物保存领域也有重要意义。因此，国内外许多学者对水的过冷现象进行了研究[1-4]。有关超声波对于水或水溶液过冷的影响研究，在国内外均有报道，结果不尽相同。

R．S Johannsen 用 1MHz 的超声波辐照纯水体系 30s 后，水的过冷度提高到约 30℃，而且辐照后水的这种过冷特性维持了两个月左右[5]；A.Saito 等研究了 0~500kHz 的超声波对水的过冷度的影响规律，发现了超声作用对水的过冷度没有明显改变[6]；T.Hozumi 等研究了不同频率及声强的超声波对水的过冷度的影响，结果表明超声对水的过冷度没有什么影响[7]；K.Ohsaka 研究发现超声产生的压力波动能诱使水成核结冰，21kHz 超声产生的空化泡可以使水的过冷度低至 5℃[8]。Hoztlmi 等的研究结果指出，适宜参数(45kHz．0.28W/cm^2)的超声波能降低纯水结晶的过冷度，促进冰晶形成[9,10]。Rachel Chow 等研究了超声波对蔗糖水溶液过冷度的影响，发现超声波大大降低了蔗糖水溶液的过冷度[11,12]。从这些研究结果，超声对水或水溶液的过冷度影响规律不尽相同，而食品中的水溶解有多种不同的有机与无机化合物，本文选择小麦面粉可溶性组分形成溶

收稿日期：2008-04-07；**修回日期**：2008-08-14
基金项目：国家自然科学基金(20436020，20506006)。
作者简介：宋国胜(1966-)，男，安徽东至人，工程师，博士研究生，研究方向为分离原理与技术。
通讯作者：胡松青，E-mail: fesqhu@scut.edu.cn

液作为对象，应用自行设计并构建的超声冷冻实验装置，研究功率超声对过冷度的影响规律。

2 材料与方法

2.1 实验材料

红牡丹牌面包专用小麦粉，也称为高筋粉，湿面筋含量约为 33%，由广州南方面粉股份有限公司友好提供。

2.2 实验装置

自型设计和组装的超声冷冻循环系统如图 1 所示，主要由 Digi-Sense 型 12 通道扫描式温度计(美国 Cole-Parmer 公司，可以与计算机联机使用)、Ministat cc1 型冷却循环系统(Peter Huber Company, Germany)和超声波发生装置(自行设计、委托广州市辛诺科超声设备有限公司加工)组成。超声波频率为 25kHz，电功率 70W~450W 内可调。

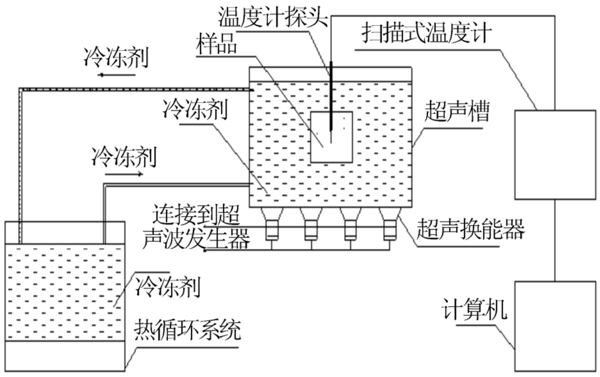

图 1 超声辅助冷冻循环系统
Fig.1 Schematic of the ultrasound-assisted freezing cycle system.

2.3 实验方法

2.3.1 冷冻液的配制

乙二醇(分析纯)与蒸馏水按体积比为 1:1 混合，即得冷冻剂。

2.3.2 样品制备

称取一定量的小麦面粉与适量的蒸馏水，用三功能搅拌机搅拌成糊状后，用双层纱布(夹层内均匀铺脱脂棉)包裹压榨，得乳状液体。将乳状液体在 4℃下静置一定时间(一晚)，过滤即得小麦面粉可溶性组分形成溶液样品。配置好的样品溶液置于 4℃下保存备用。

2.3.3 过冷度测量

将被测试小麦面粉可溶性组分形成溶液的样品 34ml 装入试管，试管中液面深度总共 7cm 内(样品量为 34ml)。为避免空气杂质对溶液过冷度的影响，将试样试管密封后进行超声冷冻。超声冷冻过程中，装有溶液的密闭试管直接浸在冷却液中，试管与超声槽相对位置固定，冷冻液温度为-20±1℃。

温度计探头插入密闭试管中心。试验发现，将探头置于溶液中不同的深度(离液面 1cm、3cm、5cm)，对冷冻过程的温度没有明显影响，因此，可以认为，试管中样品温度基本均匀，而且，以后实验过程中测定温度时温度探头置于离液面 3cm 处。超声冷冻过程根据图 2 所示的降温曲线，读取过冷接触瞬间的温度跃升，取最大值作为水的过冷度数据。

在同一条件下，过冷度的测量一般进行不少于 8 次的重复实验，以使所测定的过冷度在置信度 99%水平下、ΔT_m ±0.5℃范围内[13]。

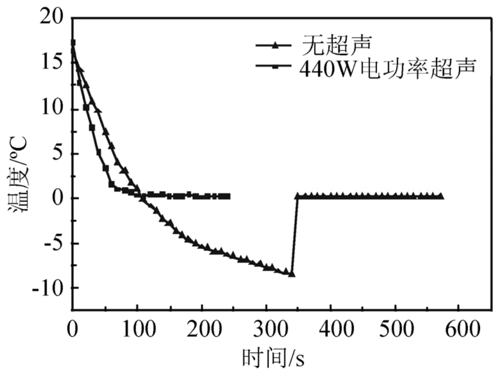

图 2 小麦面粉可溶性组分形成溶液的降温曲线(间歇作用)
Fig.2 The temperature decrease curve of solution with dissoluble compounds in wheat flour(intermittent)

3 结果与讨论

3.1 无超声环境下小麦面粉可溶性组分形成溶液的过冷度

从无超声作用下小麦面粉可溶性组分溶液的冷却曲线(图 2)可以看出，从 0℃(样品温度)到过冷解除温度可以看成一匀速冷却过程，其降温速率可达到 2.2℃/min。在 30 次重复实验中，无超声环境下小麦面粉可溶性组分形成溶液的过冷度分布范围为 6℃~10.2℃(如图 3 所示)。30 次重复实验的平均过冷度 ΔT_m 为 7.9℃，标准偏差 S_{td} 为 0.72。依据如下公式[13]：

$$\Delta T_m - 2.58\frac{S_{td}}{\sqrt{30}} < \Delta T_{mi} < \Delta T_m + 2.58\frac{S_{td}}{\sqrt{30}}$$

可以算出无限次实验平均过冷度 ΔT_{mi} 的范围在 ΔT_m ±0.5℃以内,置信度为 99%。因此，小麦面粉可溶性组分形成溶液在无超声刺激的环境下存在明显的过冷现象，且平均过冷度约为 8.0℃。

从冰晶成核过程来说，从液相转变为固相晶核时，生成新相需要两种能量，一种用于形成固液界

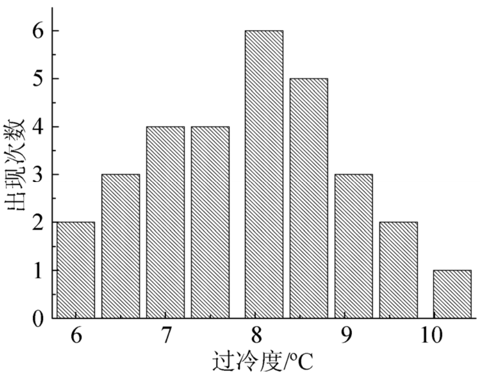

图 3　无超声环境下小麦面粉可溶性组分形成溶液的过冷度分布
Fig.3　The distribution of overcooling degree of solution with dissoluble compounds in wheat flour without ultrasound

面，另一种用于构筑晶核。因此，成核的自由能变化等于形成表面的界面自由能与相转变的自由能变化之和，即

$$\Delta G=\Delta G_S+\Delta G_V=f(r,\sigma)+f(r,\Delta\mu)$$

式中，ΔG 是成核总自由能(J)；ΔG_S 是界面自由能(J)；ΔG_V 是相变自由能(J)；r 是晶核尺寸(m)；σ 是固液相界面张力($J{\cdot}m^{-2}$)；$\Delta\mu$ 是固液相化学位差($J{\cdot}mol^{-1}$)。当 $\Delta G<0$ 时，冰结晶成核过程自发进行，在冰晶成核过程，$\Delta G_S>0$，因此，要实现冰晶的成核，ΔG_V 必须足够小，以抵消过程 ΔG_S 的增加。1 个大气压下，纯水的冰点为 0℃，在溶液状态下，根据稀溶液的依数性，溶液中水的冰点将有所下降，此时 $\Delta\mu=0$，$\Delta G_V=0$。在没有外界环境刺激时，小麦面粉可溶性组分溶液冷却到冰点后，由于界面自由能的存在，冰晶核不能稳定存在，必须进一步降温，获得更低的 $\Delta\mu$ 或者说 ΔG_V，以克服 ΔG_S 的上升，使 $\Delta G<0$，此时温度与冰点的差值就是过冷度。

3.2　超声环境下小麦面粉可溶性组分形成溶液的过冷度

图 4 和图 5 是不同电功率超声波作用下小麦面粉可溶性组分形成溶液的过冷度，图 4 是连续超声波作用，图 5 是间歇超声波作用(施加超声时间 30s，再停 20s~40s 使冷却液的温度恢复到约−20℃时再施加下一次超声)。

从图 4 可以看出，随着超声的电功率逐渐增加，小麦面粉可溶性组分形成溶液过冷度逐渐减小，即成核温度随着超声的电功率的增加而增加，当超声的电功率达到 288W 时，小麦面粉可溶性组分形成溶液过冷度为 0.5℃。值得指出的是，在较高的超声电功率(360W 以上)实验条件下，由于超声的连续施加所产生的热效应已超过了冷冻循环系统的制冷所带来的平衡效果，冷却液温度上升较快，此时，试样溶液难以到达过冷度，因此，不能准确测定样品溶液的过冷度。因此，为了克服超声的热效应所

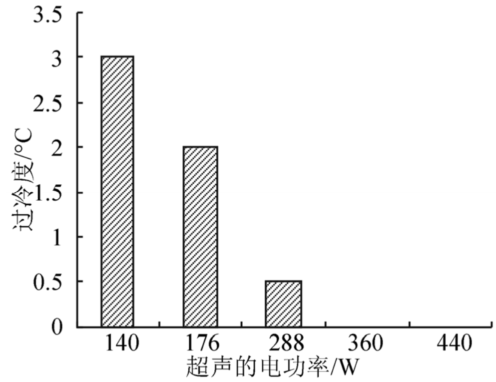

图 4　超声的电功率对小麦面粉可溶性组分形成溶液过冷度的影响(连续施加)
Fig.4　The influence of power ultrasound on overcooling degree of solution with dissoluble compounds in wheat flour (sequence)

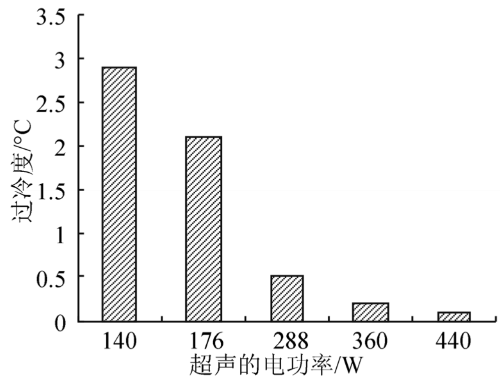

图 5　超声的电功率对小麦面粉可溶性组分形成溶液过冷度的影响(间歇施加)
Fig.5 The influence of power ultrasound on overcooling degree of solution with dissoluble compounds in wheat flour(intermittent)

带来的冷却液温度上升情况，继续采用间接施加超声以便平衡超声的热效应。从图 5 可以看出，随着超声的电功率逐渐增加，小麦面粉可溶性组分形成溶液过冷度逐渐减小即成核温度随着超声的电功率的增加而增加，当超声的电功率达到 360W 以上，小麦面粉可溶性组分形成溶液过冷度接近于 0。

在超声环境下，无论是连续施加还是间歇施加，小麦面粉可溶性组分形成溶液的过冷度均大大降低(降约5℃~8℃)，且两种情况相差不大，因此，超声作用可以明显降低小麦面粉可溶性组分形成溶液的过冷度。超声诱导过冷成核可能是超声波作用降低溶液过冷度的主要原因，即空化泡在破裂时形成的高压可以形成结冰所需的晶核[8,9]。

由 R.Hickling[14]的计算，典型的空化泡直径范围为 10^{-1}cm~10^{-3}cm，空化气泡破裂时最大压力可达 10^4MPa。举特例：在压力为 0.1MPa 下，直径为 10^{-2}cm 空化气泡。根据计算，其破裂时间为 10^{-5}s，气泡变化到最小时直径为 6×10^{-5}cm。在距气泡壁 10^{-4}cm 的水体中，在 10^{-9}s 时间内，压力可达到 4×10^3MPa。此种情况下热扩散距离约 10^{-6}cm，可以认为气泡的压缩是绝热的过程，此时其过冷度大约为

10^2℃。根据水的极限过冷温度公式($0.14T_E$)计算可知，在 4×10^3MPa 下，其极限过冷温度为 $0.14\times500=70$℃。两者比较得知，小麦面粉可溶性组分形成溶液中的水将很快地发生成核结冰。另外，实验中还发现一个现象：无超声刺激的环境下，过冷解除后结冰的形态较粗大，呈枝状晶生长；而在超声刺激的两组几十余次实验中，发现冰晶形态很细，而且只贴玻璃管壁生长出薄薄的一层。如前所述，仍然可以认为超声作用诱发了小麦面粉可溶性组分形成溶液中的水的结冰——形成了众多的冰晶核心，随着冷冻过程的进行，冰核长大形成的冰晶尺寸有限，故造成了在过冷度较低的情况下，冰晶的最终形态却很细的现象。

4 结 论

通过以上实验及分析，可得到如下结论：

(1) 小麦面粉可溶性组分形成溶液在无超声刺激的环境下，存在明显的过冷现象且过冷度平均约为 8.0℃。

(2) 无论是连续施加超声还是间歇施加超声，小麦面粉可溶性组分形成溶液的过冷度均大大降低(降约 5℃~8℃)，认为产生上述效果的机理是超声空化作用引起的压力波动诱发了小麦面粉可溶性组分形成溶液中的水的成核结冰。

参 考 文 献

[1] E.Acton and G.J.Morris,World patent WO 92/20420.

[2] 张雪梅，钟英杰，黄丽维，等. 超声波缓和赤藻糖醇过冷的实验研究[J]. 浙江工业大学学报, 2005, **33**(2): 144-147.

[3] Jackson T H, Ungan A, Gao D Y, et al. Proceedings of 1995 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition[C]. 1995: 77-83.

[4] Saito A, Utaka Y, Okawa S, Matsuzawa K, Tamaki A. Fundamental research on the supercooling phenomenon on heat transfer surfaces-investigation of an effect of characteristics of surface and cooling rate on a freezing temperature of supercooled water[J]. Int.J. Heat. Mass Transfer, 1990, **33**(8): 1697-1709.

[5] Okawa S, Saito A, Minami R. The solidification phenomenon of the supercooled water containing solid particles[J]. Int. J. Refrig., 2001, (**24**): 108-117.

[6] Saito A, Okawa S, Tojiki A, et al. Fundamental research on external factors affecting the freezing of supercooled water[J]. Int. J. Heat. Mass Transfer, 1992, **35**(10): 2527-2536.

[7] Hozumi T, Satio A, Okawa S, Matsui T. Experimental study on the effects of the ultrasonic wave on the dreezing of the supercooled water[J]. Trans. of the JSRAE, 1999, **16**(2): 141-146.

[8] Ohsaka K, Trinh E. H. Dynamic nucleation of ice induced by a single stable cavitation bubble[J]. Appl. Phys. Lett, 1998, **73**(1): 129-131.

[9] Hozumi T, Saito A, Okawa S, et al. Freezing phenomena of supercooled water under impacts of ultrasonic waves.international Journal of refrigeration, 2002, **25**: 948-953.

[10] Chow R, Blindt R. A Study on the primary and secondary nucleation of ice by power ultrasound[J]. Ultrasonics, 2005, **43**: 227-230.

[11] Rachel Chow, Renoo Blindt, Robert Chivers, Malcolm Povey. The sonocrystallisation of ice in sucrose solutions: primary and secondary nucleation[J]. Ultrasonics, 2003, **41**: 595-604.

[12] Rachel Chow, Renoo Blindt, Arnold Kamp,Peter Grocutt,Robert Chivers. The microscopic visualization of the sonocrystallisation of ice using a novel ultrasonic cold stage[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, **11**: 245-250.

[13] Takaaki Inada,Xu Zhang, Akira Yabe, Yoshiyuki Kozawa. Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 1.Control of freezing temperature[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, **44**: 4523-4531.

[14] Hickling R. Nucleation of freezing by cavity collapse and its relation to cavitation damage[J]. Nature, 1965, (206): 915-917.