超声波辅助马铃薯冻结的实验研究

余德洋[1,2]，刘宝林[2]，吕福扣[2]
(1. 盐城工学院，江苏盐城 224051；2. 上海理工大学，上海 200093)

摘要：为了研究超声波辅助沉浸冻结的机理，将马铃薯样品分别浸入脱气冷冻液与未脱气冷冻液中冷却。每次实验时，从–1℃时开始，启动超声波发生装置，使马铃薯内的水分在超声场中冻结。利用扫描电镜比较分析不同实验条件下马铃薯组织的微观结构，实验结果表明不同冷冻液中的马铃薯样品遭受超声波辐射后，其组织在冻结过程中受到的损伤均小于无超声波作用的样品，而且超声波对浸于未脱气冷冻液中样品组织的改善作用更为显著。表明超声波诱发的冷冻液的分子振动与空化均对沉浸冻结有影响。

关键词：空化；结晶；超声波；食品；冻结
中图分类号：TB559 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-3630(2014)-01-0021-04
DOI 编码：10.3969/j.issn1000-3630.2014.01.005

An experimental study of ultrasound assisted freezing of potato

YU De-yang[1,2], LIU Bao-lin[1], LÜ Fu-kou[1]
(1. *Yancheng Institute of Technology*, *Yancheng* 224051, *Jiangsu, China*; 2. *University of Shanghai for Science and Technology*, *Shanghai* 200093, *China*)

Abstract: In order to clarify the mechanism of enhancement of saturated solution crystallization by ultrasound, the effects of ultrasonic wave on crystallization process of saturated ammonium chloride solution and degassed solution are investigated by using a novel ultrasonic cold stage device. The results show that the use of ultrasound could accelerate the crystallization process of both ammonium chloride solution and degassed solution, but the cooling rate and cloudiness time of ammonium chloride solution are much less than those of degassed solution. Furthermore, sonocrystallisation of ammonium chloride solution can result in smaller crystals than those induced by sonocrystallisation of degassed solution. It is concluded that cavitation and fluctuations of density, energy and temperature induced by ultrasound are factors that affect the crystallization process of saturated solutions. But cavitation is a major factor for the enhancement of saturated solution crystallization.

Key words: cavitation; crystallisation; ultrasonic waves; food; freezing

0 引 言

马铃薯含有优质的蛋白质、脂肪和丰富的淀粉、赖氨酸、色氨酸、膳食纤维以及维生素 C 等成份，具有很高的营养价值。随着国内麦当劳、肯德基、波哥心等快餐业的发展，冷冻薯条需求增长很快。但如何获得高质量的冻结产品是低温冷冻过程的难题，通常加快冻结速度可提高产品的冻结质量[1]。实验室研究表明，当沉浸在低温冷冻液中的马铃薯样品温度降至 0~7 ℃时，对其间歇地施加超声波，既能够显著增加马铃薯的冻结速度，又使得超声辅助冻结后的马铃薯组织结构优于无超声作用的冻结马铃薯[2,3]。许多研究者将上述实验结果归结为：超声波在冷冻剂里传播时引起的空化效应强化了被冻结产品与冷冻剂之间的传热过程[4,5]。因而利用超声波改善高价值食品及生物材料等的冻结过程有很好的应用前景[6,7]。

空化现象的存在也限制了超声波在沉浸冷冻中的应用，例如食品中的脂肪等物质在空化作用下会发生有害的声化学反应[8]。根据 Hozumi[9]与 Patrick[8]等人的观点，超声波辐射强度低于一定值(空化极限强度，0.20 W/cm^2)时，可避免液态传声介质中产生空化效应，但辐射强度降低会大大降低超声波对冻结的强化作用。因而超声场中除了空化效应，是否还存在其它声学效应也影响冻结速度是一个非常有趣的问题[10]。

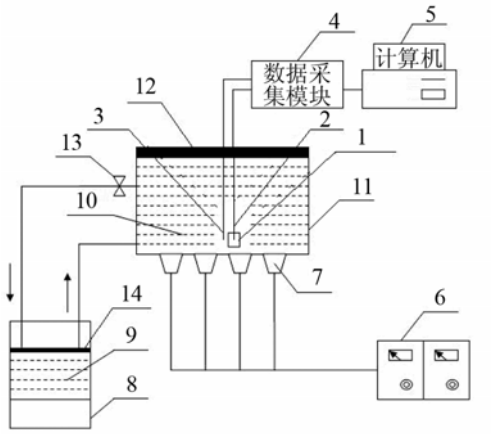
为探索超声波强化食品冻结的机理，避免不利的超声效应，促进超声波辅助冻结技术的发展，本文采用实验的方法，研究了功率超声波分别对沉浸在脱气冷冻液与未脱气冷冻液中马铃薯显微组织的影响，并对超声波强化冻结的机理进行了讨论。

收稿日期：2013-02-27；**修回日期：**2013-05-31
基金项目：上海市东方学者跟踪计划、上海市一流学科建设项目(S30503)
作者简介：余德洋(1973－)，男，江苏兴化人，博士，讲师，研究方向为制冷及低温工程。
通讯作者：刘宝林，E-mail: blliuk@163.com

1 材料及方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示，主要由三个部分组成。



1—土豆样品；2,3—热电偶；4—ADAM 数据采集模块；5—计算机；6—超声发生器；7—超声振子；8—制冷循环器；9,10—冷冻液；11—超声容器；12,14—带橡胶圈的密封盖；13—流量控制阀

图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

(1) 超声波浴系统：该系统由 1 个超声容器、12 个超声振子及 1 个超声波发生器(SCQ-600，上海声浦超声波设备厂)组成。超声容器内盛满乙二醇与水的混合溶液($V_{乙二醇}$: $V_{水}$=30: 70)，容器顶部有一水平不锈钢盖子，利用螺栓将不锈钢盖子与容器顶部壁面紧紧压在一起，盖子下表面与容器顶部之间有一橡胶密封圈。12 个超声波振子均匀地粘结在超声容器底部，超声波从底部向上辐射到超声容器内乙二醇与水的混合溶液。超声波的输出功率可以在 0~600 W 范围内进行调节，其工作频率为 40 kHz。

(2) 冷却循环系统：超声容器内盛有乙二醇水溶液($V_{乙二醇}$: $V_{水}$=30:70)，将马铃薯样品浸入超声容器中的冷冻液(乙二醇水溶液)里，超声容器内冷冻液与制冷循环器(新芝 DL-4020 型，宁波新芝生物科技股份有限公司，其控温范围为–40~25℃)内冷冻液组成一个密封的循环回路，超声容器内冷冻液降温所需的冷源由制冷循环器提供。

(3) 温度检测系统：该系统由一个 T 型热电偶(铜-康铜)、一组 ADAM 测温模块(ADAM-4018/4520，中国台湾研华公司)和一个计算机组成。试验中，热电偶的一个感温极插入马铃薯样品的几何中心，另有热电偶的感温极置于马铃薯样品附近的冷冻液里。

1.2 样品制备

马铃薯样品的制备：将从市场上买回的新鲜马铃薯切成长为 20 mm，宽为 20 mm，高为 20 mm 的正方体实验样品。为了避免去皮后的马铃薯表面组织与空气中的氧接触而发生褐变反应，所有实验样品均被浸泡在纯水里，并置于温度为 5℃的冰箱中保持 12 h 以使样品最初温度均匀化。

乙二醇水溶液的制取：将乙二醇溶入纯水制得乙二醇水溶液($V_{乙二醇}$: $V_{水}$=30:70)。

脱气乙二醇水溶液的制取：分别将乙二醇与纯水置于真空度为 1.00665×10^5 Pa 的预冷机内，加热沸腾，以便去除液相中的气体，避免空化现象的发生[11,12]。然后立即将脱气后的乙二醇与脱气水按 30:70 的比例注入密封的超声容器及制冷循环器内。

1.3 实验方法

为了研究超声波对冻结马铃薯显微组织的影响，本文设计的实验如下：

(1) 沉浸在脱气乙二醇水溶液中的马铃薯样品在超声波作用下的冻结试验；

(2) 沉浸在未脱气乙二醇溶液中的马铃薯样品在超声波作用下的冻结试验。

上述两类实验中，冷冻液中的马铃薯受到的超声波辐射强度均为 0.26 W/cm^2，马铃薯实际遭受的超声波强度通过量热法测得[13]。

之前的预备实验已经证实了在超声波作用下，图 1 所示的超声容器内不同位置的超声波强度是不相同的，在同一高度时，位于容器底部中心的超声振子(直径为 45 mm)的正上方乙二醇水溶液区域内超声波强度最大，这是由于超声波是一维纵向传播的压力波。为了研究空化是否是超声波强化马铃薯沉浸冻结的必要条件，每次实验中将马铃薯样品均置于上述的超声容器内声强最大处(马铃薯样品在超声容器中位置见图 1)。

上述的每次实验中，待超声容器内乙二醇水溶液温度稳定在–14℃后，将马铃薯样品从冰箱中取出后立即浸入超声容器内的冷冻液里，同时利用一个插在马铃薯样品几何中心的 T 型热电偶来监测样品的温度变化。根据 Delgado[13]等的经验，实验中均在马铃薯样品温度降到–1℃时，开始间歇施加超声波，相邻两次超声波作用的时间间隔为 30 s，每次超声波持续作用的时间为 30 s。每一次实验中，超声波作用时间的总和为 2 min。同一条件下的实验均重复进行 6 次，为了避免先前实验对后续实验产生影响，每次实验的马铃薯样品都只使用一次。

实验中，待马铃薯样品中心温度降至与冷冻液温度接近时，将冻结样品从超声容器内乙二醇水溶液中取出后放入 Advantage2.0 型冰冻干燥机

(Virtis，美国)内进行冻干。然后利用 S-520 扫描电镜(Hitachi,日本)观察冻干后的马铃薯样品的显微结构。由于热电偶监测的是样品几何中心的温度，因此也只取马铃薯样品中心部分用以检验样品的显微结构变化。

为了比较样品在不同实验条件下的冻结效率，将每次实验中的马铃薯样品温度从–1℃降至–7℃时所用的时间定义为样品的冻结速度(典型冻结时间 t_{cf})，冻结产品中的大冰晶体通常形成于该温度范围内[7]。

2　结果与讨论

2.1　超声波对马铃薯冻结速度的影响

图 2 是马铃薯样品分别浸入温度为–14 ℃的脱气乙二醇水溶液与未脱气乙二醇水溶液中，并经声强为 0.26 W/cm^2 的超声波辐射 2 min 的冻结速度比较。图 2 表明，超声波振动不仅能够增加未脱气乙二醇水溶液中马铃薯样品的冻结速度，而且也能够加快脱气乙二醇水溶液中马铃薯样品的冻结速度，但超声波对未脱气冷冻液中马铃薯样品冻结速度的促进作用更为明显。由于脱气乙二醇水溶液在超声波作用下不会发生空化效应[11,12]，所以上述实验现象表明空化效应不是超声波强化马铃薯沉浸冻结的唯一原因，超声波在脱气冷冻液中传播引起脱气冷冻液的分子振动等作用[14,15]也有助于增强冻结样品与冷冻液间的传热，从而使得冷冻液中马铃薯的冻结过程获得强化。

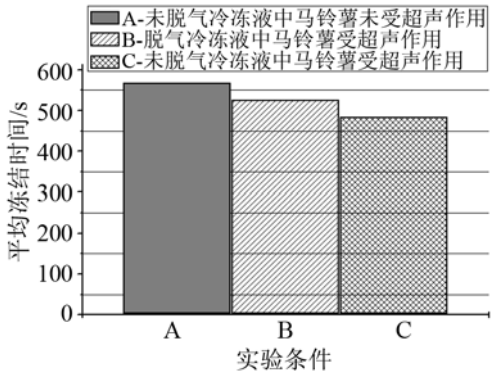


图 2　温度为-14 ℃脱气与未脱气冷冻液中马铃薯样品冻结速度

Fig.2　Characteristic freezing times of potato samples under the ultrasonic intensity of 0.26 W/cm^2 being applied totally for 2 min at the coolant temperature of -14℃.

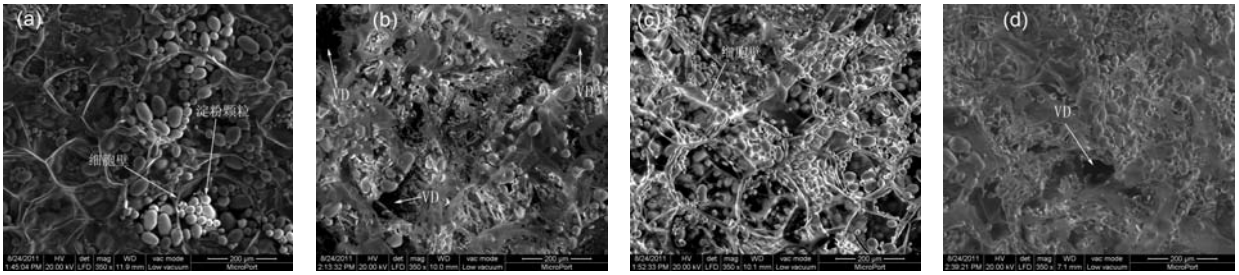
2.2　超声辅助冻结对马铃薯微观组织的影响

图 3 为马铃薯在四种状态下的显微组织。图 3(a)显示了未经冻结的新鲜马铃薯的显微组织，可以看出在新鲜马铃薯组织中细胞间排列非常紧密。多面体细胞的紧密排列使得马铃薯组织具有一定的硬度并且易碎等性质。不同马铃薯细胞被一种包含细胞的细胞膜、质膜及细胞壁的半刚性结构分开，而该种细胞壁及膜结构被含果胶的细胞间薄层所固定。因为扫描电镜的放大分辨率低，所以从图 3(a)中不能分辨出上述马铃薯细胞间的半刚性结构组成。细胞壁及细胞膜结构对维持细胞的新陈代谢是重要的，然而它们缺乏韧性，不能抵抗来自冰晶体生长产生的机械应力，所以马铃薯因冻结产生的损害可归结为细胞间薄层、细胞膜及细胞壁的改变。从图 3(a)中还可清楚地看出嵌入在马铃薯细胞内的淀粉颗粒。

马铃薯组织内冰晶的形成将导致组织的微观变化，该变化将损坏马铃薯的外观、营养口味特性及消费者的接受性等。微观变化包括细胞的变形、因水分迁移而导致的脱水、细胞的不可逆破裂以及解冻后的汁液流失。马铃薯组织受到的冷冻损伤的类型及程度依赖于冰晶的形成位置与尺寸大小，而冰晶的形成位置与尺寸大小又取决于冻结速度及低温贮藏条件。

图 3(b)是浸入未经超声波作用的马铃薯样品冻结后的电镜扫描显微图片。在冻结期间，细胞内外发生了结晶，液态水结晶转变为固态冰后，其体积将发生膨胀增大。因此细胞壁及其膜结构将遭受因冰晶体积增长而产生的应力。冰晶越大，因其膨胀产生的应力也就越大，细胞壁及其膜结构所遭受的破坏也就越大。从图 3(b)上看不到完整的细胞，细胞破裂之后的淀粉颗粒等组织间的排列稀疏。这是由于无超声波作用时冻结速度慢，导致马铃薯样品内生成的冰晶尺寸大，半刚性的细胞壁及膜结构不能承受如此大的压力，从而细胞壁破裂。从图 3(b)还能看出马铃薯组织中留下了许多大体积的间隙，这一现象进一步证实了马铃薯在无超声波作用的沉浸冻结中冻结速度慢，从而导致样品组织中形成了许多大尺寸的冰晶体，相应地大冰晶升华后所留下的间隙体积也大。

图 3(c)是未脱气冷冻液中马铃薯样品经强度为 0.26 W/cm^2 的超声波辅助冻结后的显微图片，可以看出，样品中细胞基本完整，未见明显的细胞断裂现象，而且相邻的细胞均紧密地排列在一起。这意味着冻结过程中，分布在细胞内外及细胞壁处的冰晶体积均非常小，因而细胞间的间隙没有被明显扩大，细胞壁也未被破坏，较好地保存了马铃薯微观结构的完整性。这是由于超声波在未脱气冷冻液中诱发的空化极大地促进了冻结样品与低温冷冻液



(a) 未经冻结的新鲜样品 (b) 浸入无超声作用的冷冻液 (c) 浸入受超声作用的未脱气冷冻液 (d) 浸入受超声作用的脱气冷冻液

图 3 不同状态下马铃薯显微组织

Fig.3 SEM micrograph for potato tissue under different conditions

间的传热过程，从而大大提高了样品的冻结速度，通常在快速冻结中生成细小的冰晶体。

图 3(d)是脱气冷冻液中马铃薯样品经强度为 0.26 W/cm^2 的超声波辅助冻结后的显微图片，从图中可以看出，虽然马铃薯微观组织中无完整的细胞结构，细胞中的细胞壁及膜结构均已破裂，但与图 3(b)相比，微观组织中的冰晶熔化后留下的间隙体积要小的多(即样品中冰晶尺寸小)，而且图 3(d)中淀粉颗粒等细胞组织间的排列要比图 3(b)中更加致密，分布也更加均匀。这表明脱气冷冻液在强度为 0.26 W/cm^2 的超声波作用下虽然没有空化现象，但超声波在溶液中引起的分子振动对马铃薯样品与冷冻液间的传热过程也具有一定的强化作用。

4 结 论

本文实验研究了超声波对脱气冷冻液与未脱气冷冻液中马铃薯样品冻结速度的影响，并依据实验结果对功率超声波强化样品沉浸冷冻的机理进行了理论分析，得到如下结论：

(1) 超声波在未脱气液态冷冻剂中引起的空化效应能够促进冻结产品与冷冻剂间的热量交换，进而强化了浸于冷冻液中的马铃薯冻结过程。

(2) 超声波在脱气乙二醇水溶液中引起的冷冻液的分子振动也有助于促进冻结产品与冷冻剂之间的热量交换，从而既提高了产品的冻结质量又能够避免空化效应对某些冻结产品产生危害的声化反应。

参 考 文 献

[1] 余德洋，刘宝林，王伯春. 超声场中声压与空化对冰晶分裂的影响[J]. 制冷学报, 2011, **32**(6): 30-34.
YU Deyang, LIU Baolin, WANG Bochun. The effect of acoustic pressure and cavitation on the secondary nucleation of ice[J]. Journal of Refrigeration, 2011, **32**(6): 30-34.

[2] LI Bing, SUN Dawen. Effect of power ultrasound on freezing rate during immersion freezing of potatoes[J]. Journal of Food Engineering, 2002, **55**: 277-282.

[3] SUN Dawen, LI Bing. Microstructural change of potato tissues frozen by ultrasound-assisted immersion freezing[J]. Journal of Food Engineering, 2003, **57**: 337-345.

[4] ZHENG Liyun, SUN Dawen, Innovative applications of power ultrasound during food freezing process – a review[J], Trends in Food Science & Technology, 2006, **17**: 16-23.

[5] Hottot Auérlie, Nakagawa Kyuya, Andrieu Julien, Effect of ultrasoundcontrolled nucleation on structural and morphological properties of freezedried mannitol solutions[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2008, **86**: 193-200.

[6] Mathieu Saclier, Roman Peczalski, Julien Andrieu. A theoretical model for ice primary nucleation induced by acoustic cavitation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, **17**: 98-105.

[7] Mortazavi A, Tabatabaie F. Study of ice cream freezing process after treatment with ultrasound[J]. World Applied Sciences Journal, 2008, **4**(2): 188-190.

[8] Maria Patrick, Renoo Blindt, Jo Janssen. The effect of ultrasonic intensity on the crystal structure of palm oil[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, **11**: 251-255.

[9] Tsutomu Hozumi, Akio Saito, Seiji Okawa, et al. Freezing phenomena of supercooled water under impacts of ultrasonic waves[J]. International Journal of Refrigeration, 2002, **25**: 948-953.

[10] Alberto Olmo, Roberto Baena, Ramon Risco. Use of a droplet nucleation analyzer in the study of water freezing kinetics under the influence of ultrasound waves[J]. International Journal of Refrigeration, 2008, **31**(2): 262-269.

[11] Ohsaka K, Ttinh E H. Dynamic nucleation of ice induced by a single stable cavitation bubble[J]. Applied Physics Letters, 1998, **73**(1), 129-131.

[12] Ul-Haq E, White D A, Adeleye S A. Freezing in an ultrasonic bath as a method for the decontamination of aqueous effluents[J]. The Chemical Engineering Journal, 1995, **57**(1): 53-60.

[13] Adriana E. Delgado, ZHENG Liyun, SUN Dawen. Influence of ultrasound on freezing rate of immersion-frozen apples[J]. Food Bioprocess Technol, 2009, **2**: 263-270.

[14] Mason T J. Practical Sonochemistry. User's guide to applications in chemical and chemical engineering[M]. Ellis Horwood, Chichester, 1999, 16-19.

[15] Giancarlo Cravotto, Pedro Cintas, Molecular self-assembly and patterning induced by sound waves. The case of gelation[J]. Chemical Society Reviews, 2009, **38**: 2684-2697.