

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.12.039

芒果渗透脱水-冻结的质量与热量传递模拟*

赵金红^{1,2} 袁越锦³ 李淑英^{1,2} 丁洋^{1,2} 聂莹^{1,2} 唐选明^{1,2}

(1. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193; 2. 中国农业科学院农业部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193;
3. 陕西科技大学机电工程学院, 西安 710021)

摘要: 以细胞作为传输过程的基本单元,建立了一维质量传递和热量传递数学模型。渗透脱水质量传递模型考虑了不同组分在细胞内、外,通过细胞膜与胞间连丝的质量扩散,以及在细胞外空间的集流传输。冻结过程的数学模型建立基于热平衡方程,且考虑了相变问题。通过 Matlab 软件有限差分方法求解方程,得到的实验结果(芒果渗透脱水过程的失水率和增固率,以及冻结过程的冻结曲线)与模拟结果十分接近,相对偏差控制在 15% 之内,从而验证了模型的有效性。结果表明:所建立的数学模型可详细描述芒果渗透脱水过程中细胞内、外水和蔗糖的质量浓度分布,以及冻结过程中的温度变化。

关键词: 芒果 渗透脱水 冻结 质量传递 热量传递 模拟

中图分类号: TS255.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)12-0262-09

引言

渗透脱水是指在一定温度下,将水果或蔬菜浸入高渗透压的溶液,利用细胞膜的半渗透性使物料中水分转移到溶液中,从而实现达到脱去部分水分的一种技术。渗透脱水预处理具有能够降低后续加工能耗、缩短加工时间、提高产品品质等优点。因此,它经常作为果蔬加工的预处理方法,与其他技术组合使用^[1]。

渗透脱水-冻结作为一种冷冻新技术,指食品先通过渗透脱水,达到理想的含水率后,再进行冻结加工^[2]。与传统冷冻方法相比,渗透脱水-冻结能够较好地保藏水果和蔬菜,并降低冷冻负荷,节省能源,减少包装、销售和储藏的成本。尽管渗透脱水-冻结有很多好处,但由于渗透脱水过程不容易控制,以及预测和模拟质量传递过程较难,导致工业上对该技术的深入探索还比较有限^[3]。因此,有必要建立模型研究渗透脱水-冻结的过程,来预测和控制该技术在工业上的应用。

造成模拟渗透脱水-冻结过程较难的原因主要有两个方面:其一是由于渗透脱水过程包括两个不同的传递过程,即水分子从果蔬组织细胞内转移到渗透液中,同时渗透液中的溶质从相反方向转移进入组织内;其二是在后续的冻结过程中存在一个从

液态向固态转变的相变过程。

目前,关于渗透脱水和冻结过程分别进行模拟的研究较多^[4-7],但对渗透脱水和冻结联合(渗透脱水-冻结)加工技术的模拟研究却相对较少^[8],尤其是芒果渗透脱水-冻结过程的质量与热量传递模拟方面,国内外还未见报道。本文以芒果细胞为单元,建立一维质量传递和热量传递数学模型,来描述渗透脱水-冻结的整个过程,以期工业应用提供准确的预测手段和理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料

新鲜芒果:市售,挑选成熟度一致(完熟期)、无机械损伤的果实备用,品种为凯特。

实验所用试剂:蔗糖,纯度级别为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

Model 20205 FlashLink 电子数据记录仪,美国 DeltaTRAK 公司;海尔冰箱(-18℃);电热鼓风干燥箱,南京腾飞干燥设备有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 渗透脱水处理

实验前将芒果切割成圆柱体形状,直径 0.01 m,长度 0.01 m。在渗透脱水过程中,为了模拟芒果的

收稿日期:2014-08-17 修回日期:2014-09-22

* 中国农业科学院创新工程资助项目

作者简介:赵金红,研究实习员,博士,主要从事低温果蔬加工研究,E-mail:oriental123@126.com

通讯作者:唐选明,副研究员,主要从事农产品加工、保鲜与功能营养产品开发研究,E-mail:tangxuanming@caas.cn

一维质量传递,将切好的圆柱体形状样品侧表面涂上 502 胶水,目的是阻止侧表面发生质量传递,只沿样品上表面和下表面进行传质。

芒果渗透脱水的条件为:温度 30℃、质量分数 45% 的蔗糖溶液,并加入质量分数 1.5% 的 CaCl_2 ,目的是增加果蔬硬度^[9],料液比 1:5。渗透时间 3 h,每隔 15 min (即 0、15、30、45、60、75、90、105、120、135、150、165、180 min) 取出样品,用清水冲去表面的糖分后,吸干表面水分称其质量作为渗透后质量。渗透结束后将样品放入恒温干燥箱中进行干燥,干燥条件为 110℃、24 h,得到渗透后干物质质量。

芒果渗透脱水过程中,衡量质量传递的参数包括失水率和增固率^[10],失水率 X_1 计算公式为

$$X_1 = \frac{M_0 - m_0 - (M - m)}{m_0} \quad (1)$$

式中 M_0 ——渗透脱水前新鲜芒果的初始质量, g

M ——渗透 t 时刻后芒果的质量, g

m ——渗透 t 时刻后芒果的绝干质量, g

m_0 ——新鲜芒果的初始绝干质量, g

增固率 X_2 计算公式为

$$X_2 = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.2 冻结处理

样品渗透处理后用聚乙烯包装袋密封,先将样品的温度降至冻结实验的室温 (16℃) 后,再进行后续的冻结实验,冻结实验的条件为在 (-18 ± 2) ℃ 冰箱放置 3 h。

芒果冻结曲线的测定采用 FlashLink 温度记录仪,温度精度 ± 0.5 ℃。将温度记录仪的探头插入芒果中心位置,初始温度为 (16 ± 2) ℃,每隔 3 s 自动记录温度数据,绘制冻结过程中的温度变化曲线。

2 模拟过程

2.1 芒果渗透脱水的质量传递

在芒果渗透脱水过程中,首先靠近渗透液的最外层细胞开始脱水收缩,接着第 2 层细胞中水分转移到第 1 层细胞中,使得第 2 层细胞开始收缩。随着渗透的进行,水分迁移和细胞收缩由芒果表面向中心不断进行,整个过程直至达到动态平衡才终止。同时,渗透液中的溶质经过相同过程,但从相反方向进入到芒果组织细胞中。

图 1 可以解释芒果的渗透脱水质量传递路线和机理。根据 Spiazzi 等^[10]报道,渗透脱水过程主要包括 3 种不同的质量传递路线:水和果蔬组织细胞中的天然成分从细胞内通过细胞膜进入细胞外空间,即跨细胞质膜的传递途径;或通过胞间连丝直接

进入相邻细胞中,即共质体途径;水和细胞中的天然成分在细胞外空间的质量传递,即细胞外空间传递途径。

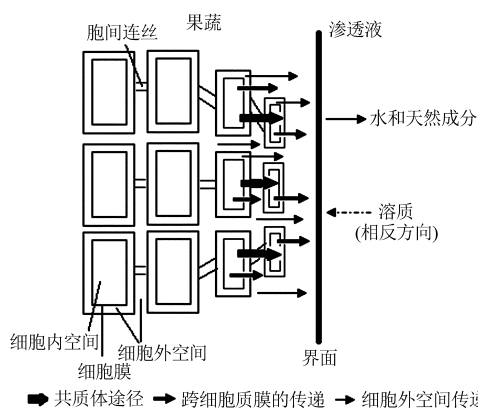


图 1 果蔬渗透脱水过程中质量传递路线和机理示意图

Fig. 1 Schema of mass transfer paths and mechanisms during osmotic dehydration of vegetables and fruit tissues

本文以细胞膜为界限,把植物细胞分为 2 个部分。细胞内空间,包括细胞质膜和液泡;细胞外空间,包括细胞壁、细胞壁与细胞膜之间的空隙和细胞之间的空隙^[11-13]。分别对这 2 个部分建立质量平衡方程。

在建立数学模型时,假设:沿渗透液表面法向方向,进行一维的质量传递,与渗透液紧靠的细胞层位置(边界点)分别为 $i=0$ 和 $i=I$, i 代表细胞单元的位置;细胞排列方式以同一横截面为单元,假设在同一横截面上所有细胞 (N 个) 质量传递过程相似,所以可将这些细胞看作一个整体即一个细胞,体积为 V_i ,厚度与每个细胞直径相等,在同一横截面上的细胞之间没有质量传递;假设渗透液为理想溶液,溶液浓度在渗透脱水过程中保持不变。

2.1.1 细胞内组分 j 的质量平衡方程

细胞内组分 j 的质量守恒由两部分组成:第一,细胞内外浓度差,导致跨细胞膜的质量传递发生,细胞膜是半透膜,可进行物质交换;第二,胞间连丝,使得相邻细胞间直接通过胞间连丝发生质量传递。这个过程称为共质体途径^[14-15]。

芒果细胞内组分 j 的质量平衡方程如下:

(1) 当 $I-1 \geq i \geq 1$ 时

$$\frac{dm_{c,i}^j}{dt} = k_s(\rho_{c,i+1}^j - \rho_{c,i}^j)A_{s,i} - k_s(\rho_{c,i}^j - \rho_{c,i-1}^j)A_{s,i-1} - k_p(\rho_{c,i}^j - \rho_{o,i}^j)A_{p,i} \quad (3)$$

式中 k_p ——跨细胞质膜的质量传递系数, m/s

k_s ——通过胞间连丝的质量传递系数, m/s

$\rho_{c,i}^j$ ——在细胞内体积 $V_{c,i}$ 中组分 j 的密度, kg/m^3

$A_{p,i}$ ——通过跨细胞质膜的质量传递面积, m^2

$\rho_{o,i}^j$ ——在细胞外体积 $V_{o,i}$ 中组分 j 的密度, kg/m^3

$A_{s,i}$ ——通过共质体途径的质量传递面积, m^2

$m_{c,i}^j$ ——细胞内组分 j 在第 i 个位置的质量, g

下标 i 代表第 i 个位置, 上标 j 代表组分 j 。

通过芒果胞间连丝的质量传递系数 k_s 约为跨细胞质膜的质量传递系数 k_p 的 100 倍^[10]。

假设芒果细胞内的体积和细胞外的体积是各组分 j 所占的体积之和, 并且, 各组分之间没有发生物理或化学反应。所以芒果细胞内、外体积中组分 j 的密度方程分别为

$$\rho_{c,i}^j = \frac{m_{c,i}^j}{V_{c,i}} = \frac{m_{c,i}^j}{\sum_{j=1}^{j=N} m_{c,i}^j v_j} \quad (4)$$

$$\rho_{o,i}^j = \frac{m_{o,i}^j}{V_{o,i}} = \frac{m_{o,i}^j}{\sum_{j=1}^{j=N} m_{o,i}^j v_j} \quad (5)$$

式中 $m_{o,i}^j$ ——细胞外组分 j 在第 i 个位置的质量, g

v_j ——组分 j 的质量体积, m^3/kg

芒果在第 i 个位置通过跨细胞质膜的质量传递面积 $A_{p,i}$, 约为通过共质体途径的质量传递面积 $A_{s,i}$ 的 100 倍。所以有

$$A_{p,i} = V_{c,i}^{\frac{2}{3}} = \left(\sum_{j=1}^{j=N} m_{c,i}^j v_j \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6)$$

$$A_{s,i} = A_{p,i} = 0.01 \left(\sum_{j=1}^{j=N} m_{c,i}^j v_j \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7)$$

(2) 当 $i=0$ 和 $i=I$ 时

即芒果细胞在边界上, 渗透脱水过程中芒果细胞内组分 j 通过胞间连丝只与相邻的第 1 个细胞发生质量传递, 有

$$\frac{dm_{c,0}^j}{dt} = k_s (\rho_{c,1}^j - \rho_{c,0}^j) A_{s,0} - k_p (\rho_{c,0}^j - \rho_{o,0}^j) A_{p,0} \quad (8)$$

2.1.2 细胞外组分 j 的质量平衡方程

细胞外组分 j 的质量守恒由两部分组成: 第一, 细胞内外浓度差, 导致跨细胞膜的质量传递 q_p ; 第二, 相邻细胞外体积之间发生的质量传递, 在细胞外空间, 流体的流动而带动组分 j 流入和流出细胞外空间引起组分 j 的质量传递, 即集流。

芒果在细胞外空间中组分 j 的质量平衡方程为

$$\frac{dm_{o,i}^j}{dt} = \left(D \frac{\rho_{o,i+1}^j - \rho_{o,i}^j}{\Delta z_i} + \rho_{o,i}^j u \right) A_{o,i} - \left(D \frac{\rho_{o,i}^j - \rho_{o,i-1}^j}{\Delta z_{i-1}} + \rho_{o,i-1}^j u \right) A_{o,i-1} + k_p (\rho_{c,i}^j - \rho_{o,i}^j) A_{p,i} \quad (9)$$

其中

$$u = \frac{dz}{dt}$$

$$A_{o,i} = V_{o,i}^{\frac{2}{3}} \varepsilon_i = \frac{\left(\sum_{j=1}^{j=N} m_{o,i}^j v_j \right)^{\frac{5}{3}}}{\sum_{j=1}^{j=N} m_{o,i}^j v_j + \sum_{j=1}^{j=N} m_{c,i}^j v_j} \quad (10)$$

式中 u ——集流运动的平均速度, 为常数, 用实验方法测定, 为 $2.0 \times 10^{-7} \text{ m/s}$

D ——组分 j 的表观扩散系数, m^2/s

Δz_i ——在第 i 个位置传递路径的厚度, m

$A_{o,i}$ ——在第 i 个位置细胞外的传递面积, m^2

ε_i ——细胞外空间的面积分数, 该值与体积分数相当, 是第 i 个位置细胞外的体积与总体积的比值

2.1.3 初始条件及边界条件

假设芒果组织均一, 所有细胞内组分 j 的初始质量浓度相等, 均为 ρ_c^j , 所有细胞外组分 j 的初始质量浓度相等, 均为 ρ_o^j 。

初始条件

$$\begin{cases} t=0 \\ \rho_{c,i}^j = \rho_c^j & (0 < z < I) \\ \rho_{o,i}^j = \rho_o^j & (0 < z < I) \end{cases} \quad (11)$$

式中 z ——位置变量

假设芒果与渗透液相邻界面无阻碍作用, 芒果在边界上细胞外组分 j 的质量浓度与渗透液中组分 j 的质量浓度 ρ_L^j 始终相等。

边界条件

$$\begin{cases} t \geq 0 \\ \rho_{o,0}^j = \rho_L^j & (z=0) \\ \rho_{o,I}^j = \rho_L^j & (z=I) \end{cases} \quad (12)$$

2.1.4 模型参数的确定

将渗透脱水细胞内、外空间的质量传递模型耦合联立求解。根据文献报道, 典型植物细胞的直径是 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ^[16], 本文假设芒果的细胞直径为 $30 \mu\text{m}$ 。为了减小细胞排列方式导致的误差, 在数学模拟过程中, 可以假设样品直径是 $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ (因为本文认为在同一横截面上的细胞之间没有质量传递)。芒果样品长 0.01 m , 在模拟过程中, 根据对称性只模拟一半的长度 ($5 \times 10^{-3} \text{ m}$) 即可。本文只模拟了水和蔗糖 2 种组分的质量传递。方程的初始条件及边界条件见表 1, 计算过程同 2.1.1 ~ 2.1.3 节^[4]。

水的中心边界条件: 芒果样品中共包括 333 个单元, 在数学模拟过程中只计算一半的长度即可, 即 167 个单元, 中间位置就是第 167 个单元, 根据对称性有第 166 个位置水的质量和第 168 个位置水的质量相等, 因此水的细胞内中心边界条件为

$$\frac{dm_{c,167}}{dt} = k_s(\rho_{c,166} - \rho_{c,167})A_{s,167} - k_s(\rho_{c,167} - \rho_{c,166})A_{s,166} - k_p(\rho_{c,167} - \rho_{o,167})A_{p,167} \quad (13)$$

表 1 芒果渗透脱水初始条件及边界条件

Tab. 1 Initial and boundary conditions during osmotic dehydration of mangoes

| 初始条件及边界条件 | 表达式 |
|-----------|--|
| 水边界条件 | $m_{o,0} = m_{o,l} = 1.04 \times 10^{-7} \text{ g}$ |
| 蔗糖边界条件 | $m'_{o,0} = m'_{o,l} = 8.48 \times 10^{-8} \text{ g}$ |
| 细胞内水初始条件 | $m_{c,i} = m_c = 7.23 \times 10^{-7} \text{ g}$ |
| 细胞外水初始条件 | $m_{o,i} = m_o = 1.81 \times 10^{-7} \text{ g}$ |
| 细胞内蔗糖初始条件 | $m'_{c,i} = m'_c = 3.39 \times 10^{-9} \text{ g}$ |
| 细胞外蔗糖初始条件 | $m'_{o,i} = m'_o = 0 \text{ g}$ |
| 细胞内体积 | $V_{c,i} = 10^{-6} m_{c,i} + 2.96 \times 10^{-14}$ |
| 细胞外体积 | $V_{o,i} = 10^{-6} m_{o,i} + \frac{10^{-6} m'_{o,i}}{1.662} + 7.4 \times 10^{-15}$ |

水细胞外中心边界条件为

$$\frac{dm_{o,167}}{dt} = \left(D \frac{\rho_{o,166} - \rho_{o,167}}{\Delta z_{167}} + \rho_{o,167} u \right) A_{o,167} - \left(D \frac{\rho_{o,167} - \rho_{o,166}}{\Delta z_{166}} + \rho_{o,166} u \right) A_{o,166} + k_p(\rho_{c,167} - \rho_{o,167})A_{p,167} \quad (14)$$

在渗透脱水过程中由于蔗糖分子较大,不能透过细胞膜进行质量传递,所以蔗糖分子只在芒果细胞外发生质量传递。同理,可计算蔗糖在细胞外的中心边界条件为

$$\frac{dm'_{o,167}}{dt} = \left(D \frac{\rho'_{o,166} - \rho'_{o,167}}{\Delta z_{167}} + \rho'_{o,167} u \right) A_{o,167} - \left(D \frac{\rho'_{o,167} - \rho'_{o,166}}{\Delta z_{166}} + \rho'_{o,166} u \right) A_{o,166} + k_p(\rho'_{c,167} - \rho'_{o,167})A_{p,167} \quad (15)$$

其中 $\Delta z_i = \frac{V_i}{\pi r^2} = 1.27 \times 10^8 V_i =$

$$1.27 \times 10^8 \left(10^{-6} m_{c,i} + 10^{-6} m_{o,i} + \frac{m'_{o,i}}{1.662 \times 10^6} + 3.70 \times 10^{-14} \right) \quad (16)$$

式中 r ——样品一个细胞单元的半径, m

在渗透脱水过程中,由于蔗糖分子太大不能透过细胞膜和通过胞间连丝进行质量传递,因此,蔗糖跨细胞质膜的质量传递系数 $k'_p = 0 \text{ m/s}$,芒果中的水跨细胞质膜的质量传递系数 $k_p = 6 \times 10^{-6} \text{ m/s}$,水的表观扩散系数 $D = 6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,蔗糖的表观扩散系数 $D' = 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [10]。

2.2 芒果冻结过程的热量传递

2.2.1 导热方程

芒果的冻结过程是对流和导热的综合作用,冷

量通过热传导和对流的方式从空气传递到芒果表面,再通过传导方式从芒果最外层细胞开始传递,接着向第 2 层细胞进行,直到芒果中心完成冻结 (-18°C) 为止。在热量传递过程中,由于存在相变问题,根据是否达到冻结点温度,而选用不同的焓值计算方法。芒果冻结曲线,一般被分为 3 个阶段。初阶段(从初温到冰点,曲线较陡)、中阶段(曲线平坦,此阶段约有 80% 的水分结冰)、终阶段(温度下降较快)。

按照渗透脱水-冻结的工艺要求,模拟过程与实验步骤相同,芒果先进行渗透脱水 3 h,再进行后续 3 h 冻结加工。冻结过程中,假设芒果细胞内、外空间中热量传递过程一致,被看成一个整体。细胞位置为 i ,与上述芒果渗透脱水过程模拟的网格点相同。此外,在冻结过程的模拟时,假设芒果细胞体积不变,且不考虑传质和内部对流对芒果冻结过程的影响。

冻结过程的模拟也采用数值计算方法,采用的方程为热平衡方程

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = \nabla(k \nabla T) \quad (17)$$

式中 ρ ——样品密度, kg/m^3

k ——导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

H ——样品焓值, J/kg

T ——温度, K

在此方程中,焓值作为未知变量进行求解。由于焓是温度的函数,可以通过每个位置点 i 的温度来计算焓值 H [8,17]。

对热平衡方程进行离散化,认为热量通量守恒,并假设芒果冻结过程为一维热量传递,同样是沿着垂直于圆柱体横截面的法向方向进行传递,从一个位置 i ,传到下一个位置 $i+1$ 。方程为

$$\rho_i V_i \frac{dH_i}{dt} \cong \rho_i V_i \frac{\Delta H_i}{\Delta t} = q_{i+1} A_{i+1} - q_i A_i \quad (18)$$

式中 A ——传递面积 q ——热通量

离散化的芒果冻结热平衡方程为

$$\frac{dH_i}{dt} = \frac{1}{\rho_i V_i} \left[\frac{k_{i+1}(T_{i+2} - T_{i+1})A_{i+1}}{\Delta z_{i+1}} - \frac{k_i(T_{i+1} - T_i)A_i}{\Delta z_i} \right] \quad (19)$$

2.2.2 初始条件及边界条件

芒果冻结的初始条件是芒果放入冰箱的初始温度,其值为常数,即样品中每个细胞位置 i 上的初始温度都为 T_0 ($T_0 = 289.65 \text{ K}$) [7],表示为

$$\text{初始条件} \quad \begin{cases} t = 0 \\ T_i = T_0 \end{cases} \quad (20)$$

本文的边界条件为芒果中心处,表示为

边界条件

$$\begin{cases} t \geq 0 \\ h(T_{air} - T_s) = -k_1 \frac{T_1 - T_s}{\Delta z_1} \quad (z = L/2) \end{cases} \quad (21)$$

式中 h ——芒果表面与冷冻空气间的对流传热系数, $W/(m^2 \cdot K)$

T_{air} ——冷空气的温度, K

T_s ——样品表面的温度, K

L ——样品的厚度, m

t ——时间, s

参照 Agnelli 等的模型参数值, 本文中 $h = 30 W/(m^2 \cdot K)^{[8]}$, $T_{air} = 255.15 K$ 。

2.2.3 模型参数的确定

食品的冻结过程是一个典型的伴有相变的热传导问题, 这类问题的主要特点是: 控制方程是导热方程, 区域内存在着一个随时间变化的两项界面, 在该界面上放出或吸收热量。因此, 它又称为“移动界面问题”^[18]。由实验测得芒果在蔗糖溶液渗透脱水 3 h 后 (样品含水率为 78.5%), 其冻结点温度为 262.15 K。

(1) 当温度大于冻结点温度时, 芒果的比热容可以用样品中未冻结成分的比热容表达, 方程为

$$C_p = x_w C_{pw} + x_s C_{ps} \quad (22)$$

式中 x_w, x_s ——芒果中水、固体的质量分数

C_p ——比热容, $J/(kg \cdot K)$

C_{pw} 和 C_{ps} 是水和固体的比热容, 其与温度的函数关系为

$$C_{pw} = 4176 - 0.091T + 5.47 \times 10^{-3}T^2 \quad (23)$$

$$C_{ps} = 1549 - 1.962T + 5.94 \times 10^{-3}T^2 \quad (24)$$

将式(20)和(21)代入式(19), 得到比热容是温度与水的质量分数的函数, 方程为

$$\begin{aligned} C_p = & x_w (4176 - 0.091T + 5.47 \times 10^{-3}T^2) + \\ & (1 - x_w) (1549 - 1.962T + 5.94 \times 10^{-3}T^2) \end{aligned} \quad (25)$$

(2) 当温度小于冻结点温度时, 焓值可以表达为^[19]

$$\frac{H}{H_f} = e \frac{T - 227.6}{T_f - 227.6} + (1 - e) \left(\frac{T - 227.6}{T_f - 227.6} \right)^g \quad (26)$$

其中 $H_f = 9792.46 + 405096x_w$

$$T_f = 287.56 - 49.19x_w + 37.07x_w^2$$

$$e = 0.362 + 0.0498(x_w - 0.73) - 3.465(x_w - 0.73)^2$$

$$g = 27.2 - 129.04(e - 0.23) - 481.46(e - 0.23)^2$$

式中 H_f ——冻结焓值, J/kg

T_f ——样品冻结点温度, K

e, h ——常数, 与含水率和食品种类有关

芒果中非冻结水满足

$$\frac{h_f}{R} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T} \right) = \ln x_w \quad (27)$$

式中 h_f ——每摩尔纯水的熔融热, 为 6003 J/mol

R ——普适气体常量, 为 8.314 J/(mol·K)

T_p ——纯水的冻结点温度

根据上述方程, 最终得到焓值只是温度的函数 $H = f(T)$; 将式(24)代入式(22), 得到比热容也是温度的函数, 即 $C_p = f(T)$ 。

芒果冻结过程中, 混合物的导热系数和密度可以由水、冰和固体来描述, 即

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_w}{\rho_w} + \frac{x_s}{\rho_s} + \frac{x_I}{\rho_I} \quad (28)$$

$$k = \rho \left(k_w \frac{x_w}{\rho_w} + k_s \frac{x_s}{\rho_s} + k_I \frac{x_I}{\rho_I} \right) \quad (29)$$

其中, 下标 w, s 和 I 分别指水、固体和冰。根据 Agnelli 等^[8]的实验结果, 本文中采用水、固体和冰的 k 值和 ρ 列于表 2 中。

表 2 芒果冻结过程中固体、水和冰的导热系数 k 和密度 ρ
Tab. 2 Values of thermal conductivity k and density ρ for each contribution to mixture during mangoes freezing

| 成分 | $k/(W \cdot (m \cdot K)^{-1})$ | ρ 与 T 关系的表达式 |
|----|--------------------------------|---|
| 水 | 0.58 | $\rho_w = 997.18 + 3.1439 \times 10^{-3}T - 3.7574 \times 10^{-3}T^2$ |
| 冰 | 2.20 | $\rho_I = 916.89 - 1.3071 \times 10^{-1}T$ |
| 固体 | 0.16 | $\rho_s = 1599 - 3.1046 \times 10^{-1}T$ |

2.3 数学模型求解

芒果渗透脱水和后续冻结过程分别是非稳态质量和热量传递过程。在应用数值法求解时需要的时间方向进行离散化, 本文采用时间向前差分, 取时间步长为 Δt ^[20-22]。令 $t_n = n\Delta t$ ($n = 0, 1, 2, \dots, N$), 则节点 i (即为每个单元细胞的位置) 在 t_n 时刻的温度表示成 T_i^n , 细胞内水的质量表示成 $m_{c,i}^n$, 细胞外水的质量表示成 $m_{o,i}^n$, 细胞外蔗糖的质量表示成 $m_{s,i}^n$ 。

本文模拟芒果渗透脱水和冻结的时间都为 3 h, 取时间步长为 2 s, 则 3 h 被分为 5400 个时间步长。使用 Matlab 软件求解方程, 先模拟渗透脱水过程, 再进行后续冻结过程的模拟。冻结过程中应用有关密度和体积的初始值, 是模拟芒果渗透脱水 3 h 后得到的最终值。

3 结果与讨论

图 2 和图 3 分别是芒果在 30℃ 的 45% 蔗糖溶液中, 渗透脱水的失水率和增固率的模拟值与实验值随时间变化的比较曲线。由图 2 可以看出: 芒果

渗透脱水一维模型的失水率模拟值与实验值十分接近,其相对偏差的范围为 1.28% ~ 12.5%;从图 3 得到芒果渗透脱水增固率的实验值与模拟值也很接近,其相对偏差的范围为 0.3% ~ 11.9%。失水率和增固率的相对偏差控制在 15% 之内,这证明本文通过建立芒果渗透脱水细胞内、外的质量平衡方程,来研究芒果渗透脱水过程中水和蔗糖的质量传递机理是可行的。

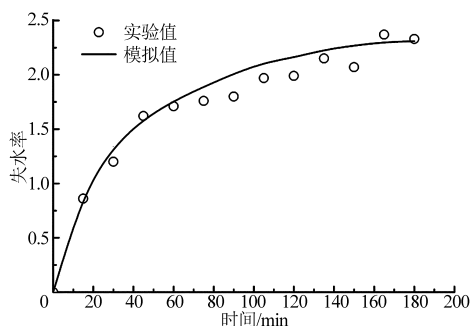


图 2 芒果在 30℃ 的 45% 蔗糖溶液中渗透脱水失水率模拟值与实验值随时间的变化曲线

Fig. 2 Comparison between simulated and experimental values of water loss as a function of time for dehydration of mangoes at 30°C in 45% sucrose solution

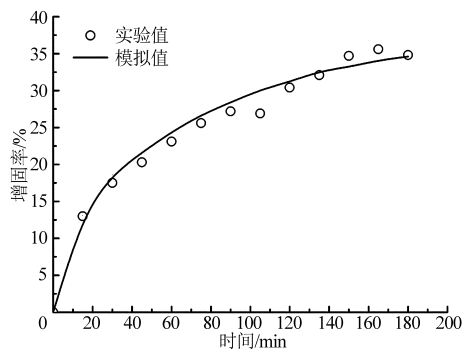


图 3 芒果在 30℃ 的 45% 蔗糖溶液中渗透脱水增固率模拟值与实验值随时间的变化曲线

Fig. 3 Comparison between simulated and experimental values of solid gain as a function of time for dehydration of mangoes at 30°C in 45% sucrose solution

失水率与增固率的模拟值和实验值之间存在偏差,可能由以下原因造成:本文只模拟了芒果渗透脱水过程的一维质量传递过程,且对实际过程做了合理的假设,但忽略了一些其他因素,导致模拟值与实验值之间存在差异;芒果渗透脱水过程中,除了蔗糖会进入芒果组织细胞中,可能溶液中的一些杂质也会迁移进入样品中,而在数学模拟过程时,只考虑了蔗糖的质量传递;本文利用有限差分方法对方程数值求解,数值解接近于解析解,但会存在一定的误差。

由图 2 和图 3 可知芒果的失水率和增固率随渗透时间延长而逐渐增大,渗透脱水前 1 h 失水速率

和增固速率最快,在 3 h 后质量传递逐渐趋于动态平衡。这与 Askar 等^[23]和 Panagiotou 等^[24]的实验结果相似。这可能是由于随着渗透时间的延长,质量传递的驱动力逐渐降低;此外,还有可能是随着固形物的增加,在界面处积累了较多的溶质,从而阻碍了水分和固形物的迁移。

图 4 是芒果冻结过程中温度的模拟值与实验值随时间变化的比较曲线。芒果冻结过程中温度的模拟值和实验值都为样品中心位置的取值。从图 4 芒果的冻结曲线可以看出,其冻结过程符合一般水果冻结的 3 个阶段。初阶段曲线较陡,温度下降迅速,这是由于释放了显热;且芒果温度与环境温度的温差较大,因此降温较快,曲线较陡^[25]。中阶段温度下降速度较缓慢,在此阶段组织内的水分开始形成冰晶,并释放出潜热引起温度回升至芒果冰点附近,温度回升至冰点后开始形成大量冰晶,放出的潜热量大,温度下降慢,因此曲线平坦^[26]。样品中心位置冻结后,释放的潜热减小,表观比热降低,从而导热系数增加;并且,由于再次释放了显热,因此中心位置温度迅速降低^[3,7]。

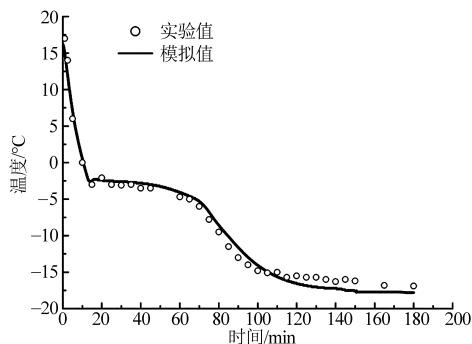


图 4 芒果冻结过程中温度的模拟值与实验值随时间的变化曲线

Fig. 4 Comparison between simulated and experimental values of temperature as a function of time for mangoes freezing

芒果冻结曲线中温度的模拟值与实验值十分接近,其相对偏差的范围为 2.0% ~ 11.5% (小于 15%),这证明本文建立的芒果热平衡方程来研究芒果冻结过程的热量传递是可行的。温度的模拟值与实验值之间存在偏差,可能由以下原因造成:本文建立的数学模型为一维热量传递模型,可能存在误差;在实验过程中,由于操作仪器精度有限导致实验结果不准确;数值求解过程导致一定的误差。

图 5 是芒果(一半厚度)细胞内水质量浓度模拟值曲线,反映了细胞内的水分在 3 个不同时刻的质量浓度分布情况。横轴表示与渗透液界面距离的远近。从图中可以看出,芒果样品中越靠近渗透液的位置水的质量浓度越小,沿着向中心位置移动,水

的质量浓度逐渐增大。这是由于渗透脱水过程中,扩散是由最外层细胞开始,逐渐向中心方向进行脱水。随着渗透时间的增长,细胞内水的质量浓度逐渐变小,当渗透时间达到 180 min 时,水的质量浓度在不同的位置接近于相等,水的迁移过程趋于动态平衡。这与 Chenlo 等^[27-28]研究栗子渗透脱水时,含水率的动态平衡相似。

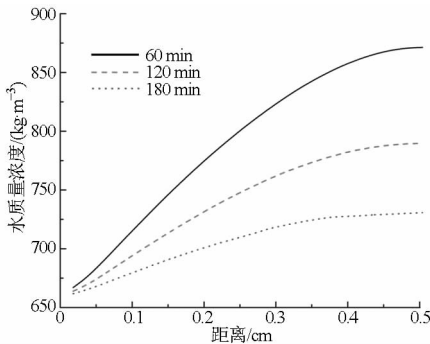


图5 芒果在30℃的45%蔗糖溶液中渗透脱水细胞内体积水质量浓度模拟值曲线

Fig. 5 Simulated values of water's density profiles in intracellular space as a function of distance for dehydration of mangoes at 30°C in 45% sucrose solution

图6表明芒果(一半厚度)细胞外水分在3个不同时刻的质量浓度分布模拟值曲线。与图5相比较可得到,细胞外与细胞内的水质量浓度分布曲线趋势相同,在各个位置和时刻细胞外均比细胞内的水质量浓度偏小,这与Li^[11]的模拟结果相似。一方面,这是由于芒果细胞外体积紧挨着渗透液,脱水首先从细胞外空间开始,所以导致细胞外水质量浓度较小。另一方面,可能是跨膜质量传递系数与细胞外扩散系数的不同。从图5和图6也可看出前1h水分迁移速率较快。

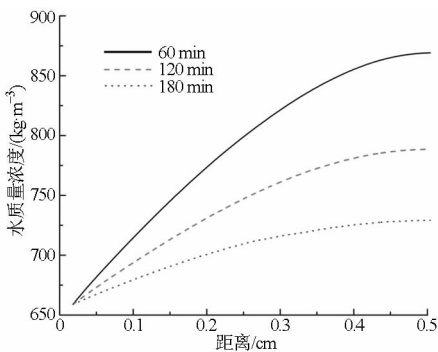


图6 芒果在30℃的45%蔗糖溶液中渗透脱水细胞外体积水质量浓度模拟值曲线

Fig. 6 Simulated values of water's density profiles in extracellular space as a function of distance for dehydration of mangoes at 30°C in 45% sucrose solution

在芒果渗透脱水过程中,只模拟了水和蔗糖的质量传递,水分子从芒果组织细胞中转移到渗透液

的同时,蔗糖从渗透液进入到芒果中。由于蔗糖分子较大,不能通过细胞膜而转移到细胞内体积中,所以蔗糖的质量传递只发生在细胞外体积中。图7是芒果(一半厚度)细胞外蔗糖质量浓度模拟值曲线,描述了3个不同时刻的质量浓度分布情况。从图中可以看出越靠近渗透液的位置细胞外蔗糖质量浓度越高,随着向中心方向移动,细胞外蔗糖质量浓度逐渐变小。随着渗透时间的延长,细胞外蔗糖质量浓度逐渐增大,当渗透时间为180 min时,细胞外蔗糖质量浓度在样品的不同位置接近相等,蔗糖的分子迁移过程趋于动态平衡。这是由于随着渗透的进行,蔗糖分子转移到芒果组织中,使得蔗糖含量逐渐增大,从而阻碍了蔗糖的进一步质量传递^[3]。因此,在渗透脱水3h后,扩散引起的质量传递速率很小,可忽略细胞外空间蔗糖溶质的增加。

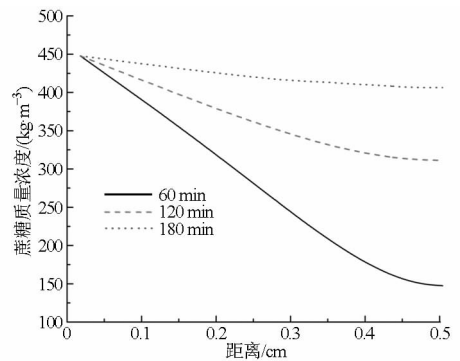


图7 芒果在30℃的45%蔗糖溶液中渗透脱水细胞外体积蔗糖质量浓度模拟值曲线

Fig. 7 Simulated values of sucrose's density profiles in extracellular space as a function of distance for dehydration of mangoes at 30°C in 45% sucrose solution

4 结论

(1)研究了芒果渗透脱水-冻结过程的质量传递和热量传递过程。以细胞为单元建立了芒果一维渗透脱水质量平衡方程,并考虑了体积的收缩,模拟得到失水率与增固率2个指标的模拟值与实验值相对偏差小于15%;此外,建立了芒果一维冻结过程的热平衡方程,得到温度的模拟值与实验值相对偏差小于15%,这证明本文建立的数学模型用来研究渗透脱水-冻结过程的质量与热量传递机理是可行的。

(2)预测了细胞内、外水质量浓度的分布,以及细胞外蔗糖质量浓度的分布。模拟结果得到细胞外与细胞内的水质量浓度分布曲线趋势相同,在各个位置和时刻细胞外水质量浓度均较小。越靠近渗透液的位置细胞外蔗糖质量浓度越高,随着向中心方向移动,细胞外蔗糖质量浓度逐渐变小。

参 考 文 献

- 1 邱伟芬. 果蔬渗透脱水的研究进展及应用前景[J]. 食品科技, 2000(4): 31-33.
- 2 赵金红, 胡锐, 刘冰, 等. 渗透脱水前处理对芒果冻结速率和品质的影响[J]. 农业机械学报, 2014, 45(2): 220-227.
Zhao Jinhong, Hu Rui, Liu Bing, et al. Effect of osmotic dehydration pre-treatment on freezing rate and quality attributes of frozen mango[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(2): 220-227. (in Chinese)
- 3 Goula A M, Lazarides H N. Modeling of mass and heat transfer during combined processes of osmotic dehydration and freezing (osmo-dehydro-freezing)[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 82(12): 52-61.
- 4 赵金红. 果蔬渗透脱水过程动力学研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2007.
- 5 Delgado A E, Sun D W. Heat and mass transfer models for predicting freezing processes—a review[J]. Journal of Food Engineering, 2001, 47(3): 157-174.
- 6 Pham Q T. Modelling heat and mass transfer in frozen foods: a review[J]. International Journal of Refrigeration, 2006, 29(6): 876-888.
- 7 Wang Z, Wu H, Zhao G, et al. One-dimensional finite difference modeling on temperature history and freezing time of individual food[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 79(2): 502-510.
- 8 Agnelli M E, Marani C M, Mascheroni R H. Modelling of heat and mass transfer during (osmo) dehydrofreezing of fruits[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 69(4): 415-424.
- 9 Rincon A, Kerr W L. Influence of osmotic dehydration, ripeness and frozen storage on physicochemical properties of mango[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2010, 34(5): 887-903.
- 10 Spiazzi E, Mascheroni R. Mass transfer model for osmotic dehydration of fruits and vegetables—I development of the simulation model[J]. Journal of Food Engineering, 1997, 34(4): 387-410.
- 11 Li L Y. Numerical simulation of mass transfer during the osmotic dehydration of biological tissues[J]. Computational Materials Science, 2006, 35(2): 75-83.
- 12 Yao Z M, Maguer M L. Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration process. Part I: conceptual and mathematical models[J]. Journal of Food Engineering, 1996, 29(3-4): 349-360.
- 13 常剑. 果蔬干燥过程细胞孔道网络模拟及实验研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2012.
Chang Jian. Cell pore network simulation and experiment of fruit and vegetable during drying[D]. Beijing: China Agricultural University, 2012. (in Chinese)
- 14 宋洪波. 植物组织的复水动力学模型[J]. 农业机械学报, 2004, 35(5): 147-151.
Song Hongbo. Modeling of rehydration kinetics of plant tissue[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2004, 35(5): 147-151. (in Chinese)
- 15 王忠. 植物生理学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 12-60.
- 16 Shi Q L, Wang X H, Zhao Y, et al. Glass transition and state diagram for freeze-dried *Agaricus bisporus*[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(4): 667-674.
- 17 Agnelli M E, Mascheroni R H. Cryomechanical freezing. A model for the heat transfer process[J]. Journal of Food Engineering, 2001, 47(4): 263-270.
- 18 吴晗. 食品单体冻结时间的数值模拟[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
Wu Han. Numerical simulation for freezing time of individual food[D]. Beijing: China Agricultural University, 2006. (in Chinese)
- 19 Chang H D, Tao L C. Correlations of enthalpies of food systems[J]. Journal of Food Science, 1981, 46(5): 1493-1497.
- 20 王运东, 骆广生, 刘谦. 传递过程原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002: 192-200.
- 21 袁越锦. 非固结多孔介质干燥的多尺度孔道网络模拟与实验研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2007.
- 22 吴飞青, 张立彬, 胥芳, 等. 机械通风条件下玻璃温室热环境数值模拟[J]. 农业机械学报, 2010, 41(1): 153-158.
Wu Feiqing, Zhang Libin, Xu Fang, et al. Numerical simulation of the thermal environment in a mechanically ventilated greenhouse[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(1): 153-158. (in Chinese)
- 23 Askar A, Abdel-Fadeel M G, Ghonaim S M, et al. Osmotic and solar dehydration of peach fruits[J]. Fruit Process, 1996, 9(1): 258-262.
- 24 Panagiotou N M, Karathanos V T, Maroulis Z. Effect of osmotic agents on osmotic dehydration of fruits[J]. Drying Technology, 1999, 17(1-2): 175-189.
- 25 徐丽涵. 冻豆腐的冷冻工艺及冷冻数学模型的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
Xu Lihan. Research on the freezing process and freezing mathematical model of frozen tofu[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006. (in Chinese)
- 26 彭丹. 花椰菜速冻及冰温保鲜技术研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2010.
Peng Dan. Studies on quick-freezing and ice-temperature storage of cauliflower[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2010. (in Chinese)

- 27 Chenlo F, Moreira R, Fernandez-Herrero C, et al. Experimental results and modeling of the osmotic dehydration kinetics of chestnut with glucose solutions[J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 74(3): 324 – 334.
- 28 Chenlo F, Moreira R, Fernandez-Herrero C, et al. Osmotic dehydration of chestnut with sucrose; mass transfer processes and global kinetics modeling[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78(3): 765 – 774.

Modeling of Heat and Mass Transfer during Osmo-dehydrofreezing of Mangoes

Zhao Jinhong^{1,2} Yuan Yuejin³ Li Shuying^{1,2} Ding Yang^{1,2} Nie Ying^{1,2} Tang Xuanming^{1,2}

(1. *Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China*

2. *Key Laboratory of Agro-products Processing, Ministry of Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China*

3. *College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China*)

Abstract: The one-dimensional mass transfer and heat transfer mathematical models were developed by taking mango cells as a basic unit for the effective prediction and process control of osmo-dehydrofreezing. The mass balance equations for the diffusion of different species were established separately for the intracellular and extracellular volumes taking into account the transfer through the cellular membrane and the plasmodesma. Moreover, the model also considered bulk flow of different species in the extracellular volumes. The thermal balance equations for modeling the subsequent freezing step were developed, which included the phase change phenomena. The numerical solutions were solved by a finite difference method with Matlab programs. A good agreement was obtained between the simulated and experimental results including water loss and solid gain during osmotic dehydration and temperature profile during freezing, and the relative error was controlled in 15%, which proved that this model was practical. Numerical results could describe the distribution of water and sucrose in the intracellular and extracellular volumes of mangoes during osmotic dehydration and show the change of temperature at different time during freezing.

Key words: Mango Osmotic dehydration Freezing Mass transfer Heat transfer Modeling