超高静压下食品压致升温的预测及数学模型建立

王标诗¹,李汴生²,曾庆孝²,杜建中¹,彭元怀¹,江敏¹

(1. 湛江师范学院化学科学与技术学院, 广东湛江 524048)(2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) 摘要: 为了弄清食品在超高静压下的压致升温情况,以便准确控制杀菌的加工工艺条件,本文测定了较小热损失条件下(利用 聚四氟乙烯套筒模拟)食品及其成分的压致升温值并提出了预测某一食品压致升温值的方法, 与实测值比较可知此方法能较好地预测 其压致升温值; 由热力学第一定律推导出一定压力和温度范围内某一食品的压致升温值主要取决于其初始温度和压力, 并通过经验方 程拟合食品的压致升温值,建立了食品压致升温值与压力和初始温度之间的关系。在 100~400 MPa 下温度 25~55 ℃时较小热损失条 件下对水、大豆油和橄榄油的压致升温值进行拟合,结果表明,对这三种物质拟合得到方程的回归系数依次分别为 0.976、0.990 和 0.981,此外,将实测值和用方程拟合得到的预测值进行比较,相对误差均不超过5%,说明此方程的拟合效果较好。

关键词: 超高静压; 食品; 压致升温; 预测; 热损失

文章篇号: 1673-9078(2014)8-175-181

Mathematical Model for Prediction of Compression Heating of Foods

Processed with Ultra-high Hydrostatic Pressure

WANG Biao-shi¹, LI Bian-sheng², ZENG Qing-xiao², DU Jian-zhong¹, PENG Yuan-huai¹, JIANG Min¹

(1.School of Chemistry Science and Technology, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China)

(2.College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this study, we aimed to predict the behavior of foods during compression heating using ultra-high hydrostatic pressure and to accurately control processing conditions for sterilization. The compression heating values of food and their components under low heat loss (simulated with a Teflon sleeve) were measured and a method to predict the compression heating value for a particular food item was proposed. A comparison of the estimated and measured values showed that this method could accurately predict compression heating values of food. Within a certain range of pressure and temperature, the compression heating value of food could be determined using the initial temperature and pressure, as derived from the first law of thermodynamics. The fitted compression heating value was obtained from an empirical equation, and the relationship between compression heating values of food and initial pressure/temperature was established. The compression heating values of water, soybean oil, and olive oil were determined under the lower heat loss of 100~400 MPa and 22~55 °C. The results showed that the three regression coefficients (R²) obtained by applying the regression equation were 0.976, 0.990, and 0.981, respectively. In addition, the measured value was compared with the value predicted using the equation and the relative errors were found to be less than 5%. This finding indicates that this equation provides a valid prediction.

Key words: ultra-high hydrostatic pressure; foods; compression heating; prediction; heat loss

超高静压 (Ultra High Pressure, UHP, High Hydrostatic Pressure, HHP) 处理技术是将食品物料置 于水或其它液体作为传压介质的压力系统中,经 100~1000 MPa 静态液压力处理,可以在常温或较低温 度下达到杀菌、抑酶及改善食品性质的一种高新技术 [1-3]。为人们提供既安全又方便食品的同时,能最大限

收稿日期: 2014-03-14

基金项目:广东省高校优秀青年创新人才培养计划项目(2012LYM_0091); 广东省自然科学基金项目(05006597)

作者简介: 王标诗(1980-), 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 食品工程 及安全

度地延长食品货架期,保持食品的天然特性。超高静 压处理技术具备诸多优点,被誉为食品加工业的一次 重大革命。在食品的超高静压处理过程中,由于压缩 作功产生热量, 使传压介质和食品的温度增加, 即所 谓压致升温(Compression heating)现象。压致升温的 大小主要取决于压力、初始温度、食品的成分和传压 介质等。Ting等[4]和 Rasanayagam等[5]在近似绝热的条 件下测定了真实食品体系如果汁、马铃薯泥、肉、脂 肪和液态油的压致升温值,结果表明脂肪和液态油的 压致升温值较其它食品的高。王标诗等[6~7]测定了在较 小热损失条件下传压介质和食品的压致升温值,结果 也表明脂肪含量高的食品的压致升温值明显高于含水率高的食品的压致升温值,且都随压力的增加而减小。同热处理相比,压致升温导致的食品的温度增加不是很大,但可能对食品超高静压(包括超高静压结合加热)处理中的杀菌(特别是耐热芽孢菌的灭活)效果和灭酶效果产生很大影响。然而,在超高静压设备设计的过程中在线测定食品温度有一定难度,而且还有热损失的出现,在没有办法准确测定食品压致升温的情况下,如果能有办法预测食品在超高静压下的压致升温情况,对准确控制食品的超高静压(包括超高静压结合加热)杀菌和灭酶有非常重要的意义,对进一步推动该技术的实际应用有指导意义。

1 材料与方法

1.1 原料

大豆油、橄榄油、鸡蛋、蜂蜜、白萝卜、胡萝卜、苹果马铃薯等液态和固态食品购于超市及当地市场; 大豆蛋白粉和乳清蛋白粉,美国杜邦,蛋白含量 95% 以上;马铃薯淀粉、马铃薯变性淀粉、无水葡萄糖, 上海伯奥生物科技公司;麦芽糖,上海伯奥生物科技 公司;蔗糖,广东光华化学厂有限公司,食品级聚乙 烯包装袋。

1.2 主要仪器设备



图1 压致升温试验设备实物图

Fig.1 View of the compression heating experimental system

Center306型热电偶温度计,台湾群特科技有限公司;501数显超级恒温水浴锅,常州澳华仪器有限公司;本试验采用的UHPF-750 MPa型超高静压设备(包头科发新型高技术食品机械有限公司)腔体的容积为3 L,最高工作压力为600 MPa,腔体外部有循环水,可控制高压腔体四周环境温度(根据需要室温到100 ℃范围内都可控制)。即可自动卸压也可手动卸压。整个系统的传压介质为癸二酸二辛酯。上盖中心位置有热电偶温度计插入到腔体中(带有不锈钢保护层的温度计固定到旋帽中心处,旋帽与腔体上盖通过螺纹固定密封)

可测定腔体内部传压介质和食品的温度,加压过程和保压过程的温度变化详见参考文献7,压力的变化可通过计算机自动控制系统来实现。工作压力和时间以及循环水的温度都可通过计算机设定。具体试验设备示意图详见参考文献^[6],试验设备实物图如图1所示。

本试验采用自制的传压套筒(外径 85 cm,内径 60 cm,高 170 cm。材料为聚四氟乙烯:耐腐蚀、耐高低温,导热系数低,为 0.256 W/(m·K)。一般条件下可透气而不透水,常作为隔热衬垫材料。尽可能减少处理过程的热损失。

1.3 试验方法

1.3.1 食品温度变化的测定 详见参考文献^[6]。

1.3.2 超高静压处理中压致升温的计算方法

食品在超高静压下的实际温度可通过带探头的热 电偶温度计直接测定,则食品的压致升温值可由下式 计算:

$$\delta = 100 \times \frac{T_r - T_S}{P}$$

注: δ: 压致升温值, $\mathbb{C}/100$ MPa; Tr: 样品在超高静压下的温度, \mathbb{C} ; Ts: 样品的初始温度, \mathbb{C} ; P: 所加工作压力,MPa。

1.4 数据分析

每个实验重复3次,结果以均值±标准偏差表示。 数据间显著性采用Origin 7.5软件计算分析。

2 结果与讨论

2.1 食品单一成分对食品压致升温值的影响

及预测

2.1.1 蛋白质在较小热损失条件下的压致升温规律

不同浓度蛋白质的压致升温规律见表 1。可知,在本实验范围内,大豆蛋白质压致升温值在2.2~2.6℃/100 MPa 之间变化,随着其浓度和压力的增加压致升温值变化并不明显;而乳清蛋白质的压致升温值在2.1~2.5℃/100 MPa 之间,随其浓度和压力的增加其压致升温变化的规律也不明显。总体来说,乳清蛋白质的压致升温值较大豆蛋白质的压致升温值稍低,这可能与蛋白质的氨基酸组成和结构有关^[8]。超高压处理本身不会导致蛋白质一级结构的变化,即对其共价键没有影响,它可以破坏蛋白质疏水和静电相互作用等非共价作用,从而影响蛋白质的水合性质。而

本实验中随压力增加乳清蛋白的压致升温值变化规律不明显,这可能与热损失程度有关。Keshavan等^[8]报道了室温近似绝热条件下蛋白质(大豆蛋白、蛋清蛋白和白明胶)在超高静压下的压致升温值在2.7~3.3℃/100 MPa之间,大豆蛋白最高,白明胶最低,这是因为在大豆蛋白中亲水性氨基酸和疏水性氨基酸随机分布,分子结构更易变形,而白明胶中含有大量的亲水性氨基酸,分子结构结合更加紧密。其结果高于本实验的结果,可能与本实验过程中热损失较大的原因有关,本实验用的聚四氟乙烯套筒虽有一定的保温作用,但是会有热损失的产生,这将直接导致蛋白质温度的降低,而 Keshavan等的研究中热损失程度非常小,因此测得的压致升温值也相对较高。

表 1 室温下蛋白质的压致升温随其浓度的变化
Table 1 Compression heating of proteins with different concentrations at room temperature

concentrations at room temperature						
蛋白质	质量分	δ/(°C/100 MPa)*				
种类	数/%	100/MPa	200/MPa	300/MPa	400/MPa	
1 - 72 /	0.1	2.4±0.3	2.6±0.2	2.3±0.3	2.2±0.4	
	0.5	2.3±0.4	2.5±0.3	2.4±0.3	2.3±0.2	
	1.0	2.4±0.3	2.4±0.2	2.2±0.3	2.2±0.4	
	2.0	2.3±0.3	2.6±0.3	2.5±0.2	2.4±0.2	
大豆蛋白	4.0	2.4±0.3	2.5±0.2	2.5±0.3	2.3±0.2	
	6.0	2.3±0.2	2.4±0.1	2.3±0.3	2.3±0.2	
	8.0	2.2±0.3	2.5±0.2	2.4±0.3	2.2±0.2	
	10.0	2.2±0.2	2.3±0.2	2.3±0.3	2.2±0.2	
	0.1	2.2±0.2	2.4±0.2	2.4±0.2	2.3±0.2	
	0.5	2.4±0.2	2.5±0.3	2.3±0.2	2.3±0.2	
	1.0	2.3±0.2	2.4±0.2	2.4±0.2	2.2±0.2	
乳清蛋白	2.0	2.2±0.3	2.5±0.2	2.3±0.3	2.3±0.3	
	4.0	2.4±0.4	2.5±0.2	2.5±0.2	2.4±0.3	
	6.0	2.3±0.3	2.4±0.2	2.4±0.3	2.3±0.4	
	8.0	2.3±0.3	2.5±0.3	2.4±0.2	2.2±0.2	
	10.0	2.2±0.2	2.5±0.2	2.4±0.3	2.3±0.4	

注:*用 origin 分析相同样品同一压力下压致升温值差异均不显著(P<0.05)。

2.1.2 碳水化合物在超高静压下的压致升温规律

以典型的碳水化合物葡萄糖、蔗糖、麦芽糖和淀粉为代表研究常温下它们在超高静压下的压致升温特性。由表 2 可知,在 200 MPa 下所研究的浓度范围下(1~20%)葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、马铃薯淀粉、马铃薯变性淀粉的压致升温值依次为 2.4~2.7~C/100 MPa、2.3~2.6~C/100~MPa、2.4~2.8~C/100~MPa、2.3~2.6~C/100~MPa,它们随其

浓度和压力的增加压致升温值变化不明显,其中麦芽 糖的压致升温值最高, 然后是葡萄糖和蔗糖, 马铃薯 变性淀粉的最低,葡萄糖、蔗糖和麦芽糖它们在水中 的溶解度都很高,这使得它们与水分子之间更容易结 合,浓度越高结合越紧密,然而,本实验中它们的压 致升温值并没有随浓度的增加而显著降低,这可能与 这些物质本身的压缩特性有关。随压力的增加有先增 加后降低的微弱趋势,这可能与更高压力下热损失程 度相对高有关。马铃薯变性淀粉的最低压致升温值较 马铃薯淀粉的稍低,可能是因为性质的改变其分子结 构使得更紧密,它在高压下压缩率变小;这些碳水化 合物的压致升温值略低于纯水在常温下的压致升温 值。Balasubramaniam 等^[9]报道了碳水化合物在 25 ℃ 时的压致升温值为 2.6~3.6 ℃/100 MPa, 这个值比本实 验条件下测定的结果偏高,这与他们测定时高压腔体 较小及热损失较小有关。

表 2 室温下碳水化合物的压致升温值随其浓度的变化

Table 2 Compression heating of carbohydrate with different concentrations at room temperature

碳水化合	质量分	δ/(°C/100 MPa)*			
物种类	数/%	100/MPa	200/MPa	300/MPa	400/MPa
	1	2.5±0.3	2.5±0.2	2.6±0.3	2.5±0.4
葡萄糖	5	2.4±0.4	2.7 ± 0.3	2.7±0.3	2.6±2.3
用, 山, 作	10	2.3±0.3	2.6±0.2	2.5±0.3	2.4±0.4
`	20	2.4±0.5	2.7±0.1	2.6±0.2	2.5±0.2
	1	2.4±0.3	2.5±0.2	2.5±0.3	2.4±0.2
蔗糖	5	2.3±0.2	2.6±0.2	2.5±0.3	2.5±0.4
点格	10	2.3±0.3	2.5 ± 2.3	2.4±0.3	2.3±0.2
	20	2.4±2.3	2.6±0.2	2.5±0.3	2.3±0.2
	1	2.4±0.2	2.7±0.2	2.6±0.2	2.4±0.2
麦芽糖	5	2.5±0.2	2.7±0.2	2.6±0.3	2.5±0.2
及才侶	10	2.4±0.2	2.8±0.3	2.5±0.2	2.4±0.2
	20	2.5±0.3	2.7±0.2	2.5±0.3	2.5±0.3
	1	2.3±0.2	2.5±0.2	2.5±0.2	2.3±0.2
刀从黄冶似	5	2.4±0.2	2.6±0.3	2.4±0.2	2.4±0.2
马铃薯淀粉	10	2.5±0.3	2.6±0.2	2.5±0.4	2.4±0.2
	20	2.4±0.2	2.6±0.1	2.4±0.2	2.3±0.3
	1	2.2±0.2	2.4±0.2	2.3±0.2	2.2±0.2
马铃薯变性	5	2.3±0.4	2.5±0.2	2.5±0.3	2.4±0.2
淀粉	10	2.4±0.2	2.6±0.2	2.4±0.2	2.4±0.3
	20	2.4±0.2	2.6±0.2	2.5±0.2	2.4±0.2

注: *用 origin 分析相同样品同一压力下压致升温值差异均不显著 (P<0.05)。

2.1.3 基于食品成分的压致升温的预测方法 如前所述,在较小热损失条件下食品中主要成分

蛋白质和碳水化合物在超高静压下压致升温的变化情况已经了解,王标诗等[6]报道了在较小热损失下水和脂肪的压致升温情况。食品的主要成分都是由这些物质构成的,故可以通过单一食品成分的压致升温情况来估计某一食品的压致升温情况。为此,提出了在较小热损失条件下预测某一食品(主要成分已知)的压致升温值。某一食品的压致升温值可由下式理论计算而得到:

$$CH_{sf} = \frac{CH_{w} \times A + CH_{p} \times B + CH_{f} \times C + CH_{c} \times D}{A + B + C + D}$$

注: CH_w、CH_p、CH_f、CH_c分别为水分、蛋白质、脂肪和碳水化合物在某一高压下的压致升温值,而 A、B、C、D 为它们在某一食品中的质量分数。上式是假定食品的主要成份水、蛋白质、脂肪和碳水化合物四种成分组成并跟据它们在超高静压下的压致升温值作为参考标准,从而计算得出不同食品压致升温的理论值。

表 3 室温下压力 100~400 MPa 下压致升温的试验值和理论值

Table 3 Experimental and calculated δ values obtained at room temperature and pressure from 100-400 MPa

食品 -		成分/% [®]			δ/(°C/100	δ/(°C/100 MPa)	
	水分	蛋白质	脂肪	碳水化合物	理论值@	实验值	/%/
大豆油	0.1	0	99.9	0	9.1~6.9	8.8~6.5	5.9~8.1
橄榄油	0	0	100	0	9.1~6.9	9.1~6.9	0
鸡蛋清	87.6	10.9	0.2	0.7	2.6~2.8	2.8~3.0	6.7~7.1
鸡蛋黄	52.3	15.7	26.5	3.6	3.7~4.5	4.1~4.3	4.7~9.7
全蛋	75.8	12.6	9.9	0.8	3.0~3.4	3.2~3.4	6.3
蜂蜜	22.0	0.4	1.9	75.6	2.7~2.9	2.7~3.2	9.4
胡萝卜	89.2	1.0	0.2	7.7	2.6~2.8	2.4~2.6	7.7~8.3
白萝卜	94.3	0.9	0.1	4.0	2.6~2.8	2.5~2.8	3.9
马铃薯	79.8	2.0	0.2	16.5	2.6~2.8	2.5~2.8	4.0
苹果	85.9	0.2	0.2	12.8	2.6~2.8	2.5~3.0	4.0~6.7

注: ® 食品营养学,王光慈,中国农业出版社,2001^[11]; @ 理论值的计算是通过水、橄榄油、蛋白质和碳水化合物在较小热损失下下的压致升温值为参考标准,且假定它们是食品的主要成分。

各种食品压致升温值的理论值和实测值见表 3。 由表 3 可知,脂肪含量高的食品大豆油和橄榄油(接 近 100%) 压致升温值较高(分别达到 8.8 ℃/100 MPa 和 9.1 ℃/100 MPa), 且理论值和实验值差别不大。脂 肪含量为 26.5%的鸡蛋黄的压致升温值为 4.1~4.3 °C/100 MPa, 高于水的压致升温值, 理论值和 实验值有点差别,一方面可能是因为热损失相对较高 的原因,另一方面,可能跟操作压力有关,因为不同 压力升压所需的时间不同,对热交换有一定的影响。 鸡蛋清脂肪含量较少,水分含量较高,其压致升温值 (2.8~3.0 ℃/100 MPa) 低于鸡蛋黄的压致升温值,与 水在绝热条件下的压致升温值类似,主要是因为脂肪 在超高静压下有相对更高的压缩率,压缩做功产生的 内能更高。液体全蛋的水分含量和脂肪含量介于两者 之间, 其压致升温值 (3.2~3.4 ℃/100 MPa) 刚好介于 这两者之间,理论值和实验值的误差也不大。蜂蜜中 水分含量不高, 而脂肪含量更低, 其主要成份为碳水 化合物,但是其压致升温值(2.7~3.2 ℃/100 MPa)接 近于水在绝热下的压致升温值,可能是由于碳水化合 物与水的压致升温值类似的缘故。水分含量高的其它 固态食品如胡萝卜、白萝卜、马铃薯和苹果其压致升

温值都低于 3.0 ℃/100 MPa,与水的压致升温值接近, 理论值和实验值相差也不大。在各种食品中,压致升 温的理论值和实验值之间的误差都低于10%,说明使 用上述提出的压致升温值的估计方法可以用来预测真 实食品的压致升温值,其前提是食品中的蛋白质、水 分、脂肪和碳水化合物等成分要均为已知。 Rasanayagam 等^[5]研究表明,在初始温度为 25 ℃条件 下, 脂肪和液态油 (每 100 MPa 增加 8.7 ℃) 比水 (每 100 MPa 增加 2~3 ℃)有更高的压致升温值,它们也 提出了预测某一混合物的压致升温值的方法, 但是它 们的方法只是用来预测脂肪含量高的食品,而对于蛋 白质和碳水化合物含量高的食品无法进行预测; Patazca 等[10]也提出预测食品压致升温值的方法,但他 们是在假定食品的主要成份为水和脂肪的前提下,忽 落了蛋白质和碳水化合物等成分对其压致升温的影 响,而本实验是在测定蛋白质、脂肪和碳水化合物等 单一组分的压致升温值的基础上,综合考虑水分、蛋 白质、脂肪和碳水化合物四种食品的主要成分压致升 温值的变化来预测真实食品体系压致升温值的变化, 从理论上来讲更接近于食品的真实状态,预测方法也 更先进更可行。

2.2 基于温度和压力的食品压致升温预测模

型的建立

2.2.1 温度和压力与食品压致升温值变化的关系

超高静压处理容器可以看作理想的密闭系统,在这个系统中,内部容器腔壁和上下密封端将整个腔体密封起来。为了给压力腔内的物料加压,需要采取一些措施。这个过程包括通过活塞来给系统内的物料加压。根据热力学第一定律,密闭系统内的能量平衡可用下列方程表示^[12]:

$$Q=W+\Delta U$$

在这个方程中,Q表示系统增加或释放的热量,W表示系统做的功(可正可负),ΔU表示系统内能的变化。整个过程被假定为绝热的,所以热能Q可以忽落。那么,上述等式可表示为(每单位质量):

$$-W = \int_{1}^{2} PdV = \Delta U$$

因而,对系统作功引起内能的增加(ΔU>0),内能的增加一般会造成温度增加。

不同的研究者^[4-5]都指出由压缩导致的温升,绝热温升,压致升温等这些现象。绝热仅仅适用于假定绝热条件下的理论计算。当没有假定在绝热条件下时,压致升温对经验测量有很好的指导作用。

评价绝热温升的热力学方程由加压系统中总熵衍 生出来的:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{D} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right) dP_{T}$$

在可逆过程中, 熵的变化为零, 那么

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{S} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T} dP = 0$$

由麦克斯韦理论可得:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P}$$

那么,上述等式可变为:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} dP = 0$$

对上述等式讲行整理可得:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{V \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P} \right]}{\frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{P} \right]}$$

在上述等式中,有两个特性:

a)等压热容量

$$C_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$$

b)热膨胀系数或体积膨胀率

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

则可得加压下绝热温升方程:

$$dT = \frac{VT\alpha_p}{C_p}dP = \frac{T\alpha_p}{\rho C_p}dP$$

对于单一成分 (如水) 或多成分的食品体系而言, C_P 和 α_P 对于特定的食品是靠经验决定。在上述等式中,T 是热力学温度,单位为 K,V 是体积,单位为 m^3/kg , ρ 是密度, α_P 是热膨胀系数,单位为 1/K, C_P 是等压热容量,单位为 $J/(kg\cdot K)$ 。上述等式只适用于小范围内的压力变化情况。

2.2.2 食品压致升温预测模型的建立

在超高静压处理中,不同初始温度和压力下的压致升温值对于预测加压食品的最终温度是很重要的,因为食品的最终温度是初始温度和某一压力下压致升温值的总和。然而,在高压下只有水这种食品的热物理特性已知。由计算的等式可知,对于给定的食品其压致升温值主要是由其初始温度和压力决定的。为此,我们通过一个经验方程来拟合一定温度和压力范围内食品的压致升温值 T=f(P, T₀),它是压力和初始温度的函数:

$$T=a+bT_0+cT_0^2+dP+eP^2+fT_0P$$

注: a、b、c、d、e和f为方程的参数。

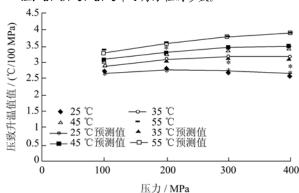


图2 水在一定压力和温度下的压致升温实验值和预测值

Fig.2 Experimental and predictive value of compression heating for water at 100~400 MPa and 25~55 $^{\circ}\text{C}$

在100~400 MPa下温度25~55 ℃时较小热损失条件下通过上述方程对水、大豆油和橄榄油的压致升温值进行拟合,从而可以求出方程中的参数,进而去预测它们在此范围内的压致升温值,由表4可知,对这三种物质拟合得到方程的回归系数依次分别为0.976、0.990和0.981,回归系数较高说明上述方程能够很好地

拟合此条件下的压致升温值。图2、3和4分别为它们在此条件下实测值和用方程拟合得到的预测值之间的比较,从这些图中也可以看出它们非常接近,这也说明此方程的拟合效果较好。为了验证上述拟合方程的有效性,测定了水、大豆油和橄榄油在150、250和350 MPa的压致升温值,并将实验值和用拟合方程得到的理论值进行比较,结果表明相对误差最高不超高5%,这也说明了拟合方程的拟合效果较好,可以用上述方程来预测在不同温度和压力下食品的压致升温值。

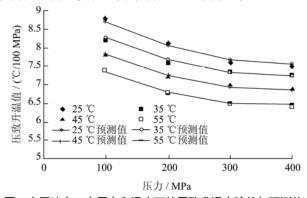


图3 大豆油在一定压力和温度下的压致升温实验值与预测值 Fig.3 Experimental and predictive value of compression heating for soybean oil at 100~400 MPa and 25~55 ℃

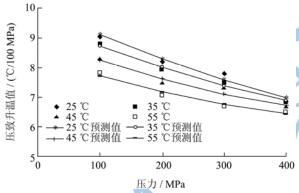


图4 橄榄油在一定压力和温度下的压致升温实验值与预测值 Fig.4 Experimental and predictive value of compression heating for olive oil at 100~400 MPa and 25~55 ℃

表 4 通过经验方程得到的回归参数

Table 4 Regression coefficients for water, soybean oil and olive

oil from equation						
参数	水	大豆油	橄榄油			
a	2.079	10.590	10.851			
b	0.019	~0.034	~0.021			
c	~6.2E~005	0	0			
d	0	~0.011	~0.012			
e	~4.4E~006	1.13E~005	5.62E~006			
f	6.90E~005	3.30E~005	9.50E~005			
回归系数(R²)	0.976	0.990	0.981			

Patazca等^[10]最早提出了这类模型,并用此类模型

拟合了蔬菜油、蜂蜜和脱脂奶酪在1~70 ℃和150~600 MPa近似绝热条件下的压致升温值,用二阶多项函数拟合了蔬菜油和蜂蜜的压致升温值,而用三阶多项函数拟合了脱脂奶酪的压致升温值。Buzrul等^[13]也用类似的模型通过反向回归程序拟合了水、乙醇、脱脂奶、全脂奶和橘子汁等的压致升温值(压力范围为100~400 MPa,温度为5~35 ℃),并将方程的参数减少到2~3个,结果表明此模型能较好的拟合高压处理中压致升温值。Houška等^[14]研究了近似绝热条件下橄榄油在超高静压下的温度变化规律,通过与实验数据的拟合提出了预测橄榄油在超高静压下的压致升温值公式为:

$$\Delta T(T_0, P) = T_0 \times (0.519 - 6.774 \times 10^4 \times T_0) \times (P - 0.5605 \times P^2)$$

表 5 25 °C时压致升温预测值和实测值之间的比较
Table 5 Experimental and calculated δ values at 25 °C for water,

soybean oil and olive oil from equation						
参数	压力/MPa	实测值	理论值	相对误差/%		
N.	150	2.8	2.68	4.48		
水	250	2.7	2.67	1.12		
	350	2.6	2.58	0.77		
Z-\	150	8.5	8.60	1.16		
大豆油	250	7.9	8.11	2.59		
	350	7.2	7.56	4.76		
	150	8.6	9.01	4.55		
橄榄油	250	8.0	8.27	3.26		
	350	7.4	7.64	3.14		

3 结论

3.1 在各单一组分压致升温值的变化的基础上提出 了预测某一食品压致升温值的方法,并将实验值和预 测值进行了比较,结果表明实验值和预测值之间的误 差较小,不超过 10%,说明在准确度要求不太高的情 况下可以通过此方法来预测食品压致升温值的方法是 可行的。

3.2 由热力学第一定律得出一定压力和温度范围内某一物料的压致升温值主要取决于其初始温度和压力,即 $dT = \frac{T\alpha_p}{\rho C_p} dP$,并通过经验方程建立了食品压致

升温值与压力和初始温度之间的关系,这样可以对某一压力和温度范围内食品的压致升温值进行预测,这样即使不能直接测定高压下食品的压致升温值也可以通过预测大概估计其在超高静压下的温度变化过程,这对于实际操作中超高静压杀菌效果的准确控制,进一步推动此技术在食品工业中的应用有很重要的现实意义。

参考文献

- Raso J, Barbosa-Cánovas G V. Nonthermal preservation of foods using combined processing techniques [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2003, 43(3): 265-285
- [2] 李汴生,阮征.非热杀菌技术与应用[M].北京:化学工业出版 社,2004
 LI Bian-sheng, RUAN Zheng. Nonthermal sterilization technology and application [M]. Published by Chemical Industry Press, 2004
- [3] 王标诗,曾庆孝,李汴生,等食品超高静压处理中热效应问题的研究进展[J].农业工程学报,2007,23(6):285-290 WANG Biao-shi, ZENG Qing-xiao, LI Bian-sheng, et al. Research advances in thermal effect in high hydrostatic pressure (hhp) processing of food [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2007, 23(6): 285-290
- [4] Ting E, Balasubramaniam V M, Raghubeer E. Determining thermal effects in high pressure processing [J]. Food Technology, 2002, 56(2): 31-35
- [5] Rasanayagam V, Balasubramaniam V M, Ting E, et al. Compression heating of selected fatty food materials during high-pressure processing [J]. Journal of Food Science, 2003, 68(1): 254-259
- [6] 王标诗,李汴生,曾庆孝,等.超高静压下食品压致升温规律的研究[J].农业工程学报,2009,35(2):246-250
 WANG Biao-shi, LI Bian-sheng, ZENG Qing-xiao, et al.
 Compression heating characteristics of foods during ultra high hydrostatic pressure (UHHP) processing [J].
 Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 35(2): 246-250
- [7] 王标诗,李汴生,黄娟,等.超高静压下传压介质压致升温的

- 规律[J].华南理工大学学报(自然科学版),2007,35(12): 132-136
- WANG Biao-shi, LI Bian-sheng, HUAN Juan, et al. Compression heating characteristics of pressure transmitting fluids during ultra high hydrostatic pressure (UHHP) processing [J]. Journal of South China University of Technology (Natural science edition), 2007, 35(12): 132-136
- [8] Kesavan V, Balasubramaniam V M, Adhikari C, et al. Compression heating characteristics of proteins during high pressure processing [C]. Abstract no. 91E-6. 2002 IFT Annual Meeting, Anaheim, CA
- [9] Balasubramaniam V M, Ting E Y, Stewart C M, et al. Recommended laboratory practices for conducting high-pressure microbial inactivation experiments [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2004, 5(3): 299-306
- [10] Patazca E, Koutchma T, Balasubramaniam V M.

 Quasi-adiabatic temperature increase during high pressure processing of selected foods [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(1): 199-205
- [11] 王光慈主编.食品营养学[M].北京:中国农业出版社,2001 WANG Guang-ci. Food nutrition [M]. Published by China Agriculture Press, 2001
- [12] Smith, et al. Introduction to chemical engineering thermodynamics [M]. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1996
- [13] Buzrul S, Alpas H, Largeteau A, et al. compression heating of selected pressure transmitting fluids and liquid foods during high hydrostatic pressure treatment [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 85: 466-472
- [14] HouŠka M, Kubásek M, Strohalm J. Warming of olive oil processed by high hydrostatic pressure [J]. High Pressure Research, 2004, 24: 303-308