

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 ปลาหมึกกระดอง (Cuttlefish)

ปลาหมึกกระดองจัดอยู่ใน Phylum Mollusca อยู่ใน Class Cephalopoda และ Family Sepiadae ชนิด (species) ของปลาหมึกกระดองที่พบในประเทศไทย แบ่งได้เป็น 6 ชนิด คือ *Sepia pharaonis* *Sepia recurvirostra* *Sepia lysidae* *Sepia aculeata* *Sepia brevimana* *Sepia inermis* ส่วนชื่อที่เรียกตามท้องถิ่น อาจเรียกแตกต่างกันไป เช่น หมึกสน หมึกญี่ปุ่น หมึกปักเต้า (จีน) หมึกกระดองกันไหม เป็นต้น

ปลาหมึกกระดองมีลักษณะเด่นที่สังเกตเห็นได้เด่นชัด คือ ภายในลำตัวมีวัตถุสีขาวใส เรียกว่า สีสขาว รูปร่างคล้ายใบไม้ ด้านหนึ่งเรียบ อีกด้านหนึ่งนูน โค้ง หัวท้ายแหลม ด้านหัวกว้างและหนากว่าทางด้านท้าย เรียกว่า กระดองหมึกหรือลันทะเล ลำตัวของปลาหมึกกระดองจะป้อมสั้น มีเนื้อเยื่อเป็นครีบบางๆ อยู่สองข้างลำตัว หนัยน้ตาสองข้างดำโต ทางด้านหัวมีหนวด 10 เส้น โดยมีหนวดสั้น 8 เส้น มีลักษณะแบน ปลายแหลม ด้านนอกของหนวดเรียบและเป็นสีดำ ด้านในขาวมีปุ่มตุ่มเรียง 4 แถว ส่วนหนวดยาวอีก 2 เส้น เป็นเส้นเรียวและเรียบ แต่ตอนปลายหนวดขยายกว้างออกเป็นรูปช้อนและมีปุ่มตุ่ม ข้างในลำตัวมีถุงหมึกและมีท่อขับน้ำหมึกติดกับส่วนหัว ผนังของปลาหมึกกระดองมีสีน้ำตาลอ่อน เป็นลายขวางและมีจุดสีม่วงกระจายอยู่ประปราย เมื่อกระทบกับแสงแดดจะดูเป็นแสงเลื่อมพราย จุดสีเหล่านี้สามารถเปลี่ยนที่ และให้ลายสีต่างๆ ขึ้นกับสภาวะแวดล้อม โดยองค์ประกอบของปลาหมึกกระดองแสดงดังตารางที่ 2.1

ปลาหมึกกระดองพบชุกชุมในอ่าวไทยตามแหล่งต่างๆ ได้แก่ อ่าวเพชรบุรี อ่าวเกาะพะนังและอ่าวเกาะสาหร่ายบุรี จังหวัดปัตตานี และตามชายฝั่งทะเลทางใต้ การแปรรูปของปลาหมึกขึ้นกับความต้องการของตลาดนอกประเทศและตลาดในประเทศ การแปรรูปส่วนใหญ่เป็นการแช่เยือกแข็ง การแปรรูปอื่นๆ เช่น ปลาหมึกกระป๋อง ปลาหมึกปรุงรส และปลาหมึกแห้ง (เจตจินดา ไซติยะปุตตะ, 2536)

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของปลาหมึกกระดอง

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (ร้อยละ)
ความชื้น	81.00
โปรตีน	16.00
ไขมัน	0.90
คาร์โบไฮเดรต	1.00
เถ้า	1.00
เส้นใย	0.00

ที่มา ตารางคุณค่าทางอาหารในส่วนของที่กินได้ 100 กรัม กองโภชนาการ กรมอนามัย กระทรวงสาธารณสุข (สาธารณสุข, 2527)

## 2.2 สมบัติทางกายภาพและความร้อนของอาหารแช่เยือกแข็ง

การทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหารโดยวิธีต่างๆ ต้องการค่าสมบัติทางกายภาพและความร้อนของอาหารนั้นๆ ในการคำนวณ ได้แก่ ความหนาแน่น จุดเยือกแข็งอาหาร สภาวะของน้ำในอาหารแช่เยือกแข็ง ค่าสภาพนำความร้อน ค่าความร้อนจำเพาะ และ เอนทาลปี

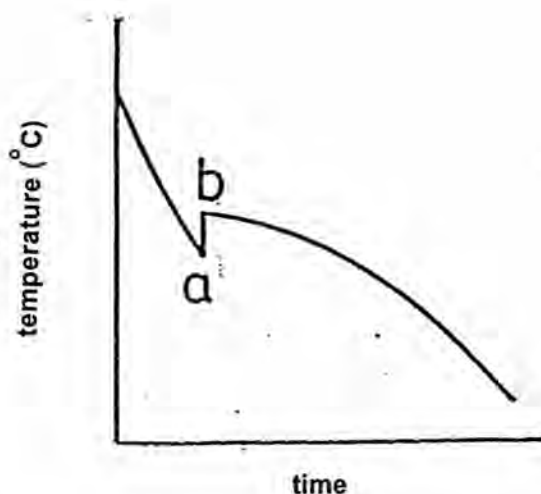
### 2.2.1 ความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่นเป็นสมบัติทางกายภาพของอาหารที่สำคัญอย่างหนึ่งในการพิจารณาเกี่ยวกับการลำเลียงขนส่ง และใช้ประกอบการคำนวณในการแปรรูปอาหาร Rahman และ Driscoll (1994a) ได้ให้ความหมายของความหนาแน่นในนิยามต่างๆ ซึ่งการวัดความหนาแน่นของอาหารสดและแช่เยือกแข็ง มักวัดในนิยามความหนาแน่นปรากฏ (apparent density) ซึ่งเป็นความหนาแน่นของสารบริสุทธิ์หรือวัสดุที่รวมถึงช่องว่างที่มีอยู่ การวัดความหนาแน่นของอาหารสามารถใช้วิธีการวัดขนาด (dimension method) ซึ่งเหมาะกับอาหารที่มีรูปร่างแน่นอน การวัด buoyant force (Lozano, Rotstein และ Urbicain, 1980 ; Rahman และ Driscoll, 1994a) และการชั่งน้ำหนักของอาหารที่ทราบปริมาตร Ramaswamy และ Tung (1981) ใช้วิธีการวัดขนาดในการหาความหนาแน่นของแอปเปิ้ล ที่อุณหภูมิ 2° ถึง 25°C และ ใช้วิธี buoyant force หาความหนาแน่นที่

อุณหภูมิ  $-20^{\circ}$  ถึง  $-35^{\circ}\text{C}$  พบว่า เมื่ออุณหภูมิลดลง ความหนาแน่นของแอมป์เปลล์จะลดลง และความหนาแน่นของแอมป์เปลล์ที่อยู่ในภาวะแข็งตัวจะต่ำกว่าภาวะที่ไม่แข็งตัว (unfrozen state) เช่นเดียวกับ Rahman และ Driscoll (1994a) ที่หาความหนาแน่นของอาหารทะเลสด เช่น ปลา หอย ปลาหมึก เป็นต้น โดยวิธี buoyant force ที่อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  และใช้วิธีชั่งน้ำหนักเมื่อทราบปริมาตรตัวอย่าง หาคความหนาแน่นที่อุณหภูมิ  $-30^{\circ}\text{C}$  พบว่า ความหนาแน่นของอาหารทะเล ที่อุณหภูมิ  $20^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$  และ  $-30^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$  มีค่าอยู่ระหว่าง  $1042\text{-}1093\text{ kg/m}^3$  และ  $972\text{-}1017\text{ kg/m}^3$  ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับความหนาแน่นของเนื้อสัตว์ (Sanz, Alonso และ Mascheroni, 1987) นอกจากนี้ความหนาแน่นของอาหารอาจหาโดยการคำนวณจากสมการ (Hsieh, Lerew, และ Heldman, 1977; Manapperuma และ Singh, 1989; Rahman และ Driscoll, 1994a) โดยค่าความหนาแน่นจะขึ้นกับสัดส่วนของน้ำ น้ำแข็งและของแข็งที่มีอยู่ในอาหาร

### 2.2.2 จุดเยือกแข็ง (Freezing point)

จุดเยือกแข็ง เป็นอุณหภูมิที่เกิดการสร้างผลึกน้ำแข็งขณะแช่เยือกแข็งอาหาร หรืออุณหภูมิจากผลึกน้ำแข็งสุดท้ายเกิดการหลอมละลายขณะละลายอาหาร (thaw) (IIR, 1972) ความสำคัญของจุดเยือกแข็งนอกจากใช้ทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็ง หรือการหลอมละลายของอาหารแล้ว ยังสามารถนำไปคำนวณสมบัติด้าน colligative ที่สำคัญอื่นๆ อีก เช่น effective molecular weight (Chen, 1986), water activity (Chen, 1987), bound water, free water และ frozen water (Pham, 1987) ซึ่งการหาจุดเยือกแข็งของอาหารสามารถทำได้โดยวิธีการพิจารณากราฟการแช่เยือกแข็งอาหาร (freezing curve method) อย่างไรก็ตามการพิจารณาจุดเยือกแข็งนั้นยังมีความคิดเห็นกันต่างกัน โดย Heldman (1984) และ Singh และ Mannapperuma (1990) พิจารณาว่าจุด a (รูปที่ 2.1) เป็นจุดเยือกแข็งเริ่มต้น (initial freezing point) และมีการสร้างผลึกน้ำแข็ง แต่ Succar และ Hayakawa (1983) และ Rahman และ Driscoll (1994b) พิจารณาใช้จุด b (รูปที่ 2.1) เป็นจุดเยือกแข็ง ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีการกำจัดความร้อนแฝงออกไปมากที่สุด ซึ่งเรียกว่า equilibrium freezing point และพบว่า equilibrium freezing point ของอาหารทะเลอยู่ระหว่าง  $-0.5^{\circ}$  ถึง  $-2.07^{\circ}\text{C}$  ทั้งนี้ขึ้นกับความชื้นและปริมาณของแข็งที่ละลายน้ำในอาหาร Chen และ Pun (1995) ได้ศึกษาจุดเยือกแข็งเริ่มต้นของเนื้อปลา tilapia โดยพิจารณาค่าแห่งอุณหภูมิจากการเบี่ยงเบนน้อยที่สุด (minimum temperature-deviation method) จากกราฟการแช่เยือกแข็งอาหาร พบว่า จุดเยือกแข็งอยู่ระหว่าง  $-0.81^{\circ}$  ถึง  $-0.9^{\circ}\text{C}$  แต่เมื่อวัดโดยใช้ differential scanning calorimetry (DSC) พบว่า จุดเยือกแข็งอยู่ระหว่าง  $-1.03^{\circ}\pm 0.07^{\circ}\text{C}$  ดังนั้นค่าจุดเยือกแข็งที่วัดได้จึงขึ้นกับวิธีวัด นอกจากนี้ยังขึ้นกับ species



รูปที่ 2.1 ลักษณะ freezing curve ของอาหาร a. อุณหภูมิที่เกิดผลึก (ice crystallization temperature) b. equilibrium freezing point  
ที่มา Rahman (1995)

องค์ประกอบในอาหาร ความสด (Chang และ Tao, 1987) Kato (1985) และ Endo (1989) พบว่าการลดลงของจุดเยือกแข็งของปลาน้ำจืด (freezing point depression) น้อยกว่าปลาทะเล โดยปลาน้ำจืดมีจุดเยือกแข็งระหว่าง  $0^{\circ}$  ถึง  $-1^{\circ}\text{C}$  ปลาทะเลที่อาศัยอยู่บริเวณระดับน้ำไม่ลึกมีจุดเยือกแข็ง  $-0.5^{\circ}$  ถึง  $-1.5^{\circ}\text{C}$  แต่ถ้าเป็นปลาทะเลน้ำลึกจะมีจุดเยือกแข็ง  $-1.5^{\circ}$  ถึง  $-2.5^{\circ}\text{C}$  Rahman (1995) ได้รวบรวมจุดเยือกแข็งของอาหารต่างๆ พบว่า เนื้อสัตว์ที่มีความชื้นมากกว่า 70% จะมีจุดเยือกแข็ง  $-0.57^{\circ}$  ถึง  $-2.2^{\circ}\text{C}$  ส่วนผักและผลไม้สด (ที่มีความชื้นมากกว่า 80%) จะมีจุดเยือกแข็ง  $-0.5^{\circ}$  ถึง  $-2.8^{\circ}\text{C}$  ทั้งนี้จุดเยือกแข็งของผักและผลไม้ นอกจากขึ้นกับความชื้นแล้ว ยังขึ้นกับปริมาณกรดและของแข็งในผักและผลไม้ด้วย (IIR, 1972; Fennema, Powrie และ Marth, 1973)

การหาจุดเยือกแข็งอาหารนอกจากการวัดโดยตรงแล้ว ยังสามารถหาได้จากการคำนวณ (Chang และ Tao, 1981; Succar และ Hayakawa, 1990; Rahman และ Driscoll, 1994b; Murakami และ Okos, 1996) ส่วน Cleland และ Valentas (1997) และ Pham (1996) รวบรวมข้อมูลจุดเยือกแข็งของอาหารต่างๆ และประมาณจุดเยือกแข็งของอาหารสดที่มีความชื้นสูงมากกว่า 55% เท่ากับ  $-1^{\circ}\text{C}$

### 2.2.3 สภาวะของน้ำในอาหารแช่เยือกแข็ง

การแช่เยือกแข็งทำให้น้ำเกิดการเปลี่ยนสถานะ ซึ่งมีผลต่อส่วนของน้ำในอาหารที่เป็นผลึกน้ำแข็ง (ice fraction) ส่วนของน้ำที่ยังไม่แข็งตัว (unfrozen water) และ ส่วนของของแข็งในอาหาร (solid) ส่วนของน้ำที่เป็นน้ำแข็งจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิลดลงและต่ำกว่าจุดเยือกแข็งมาก สำหรับส่วนของน้ำที่ยังไม่แข็งตัวเมื่ออุณหภูมิลดลงถึง  $-40^{\circ}\text{C}$  เรียกว่า unfreezable water หรือ bound water (Fennema, 1996) การศึกษาสัดส่วนของน้ำในสภาวะต่างๆ มีความสำคัญในการหาสมบัติทางความร้อน ซึ่งนำมาใช้ทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็ง การวิเคราะห์ส่วนของน้ำในอาหารที่เป็นผลึกน้ำแข็ง ส่วนของน้ำที่ยังไม่แข็งตัว และส่วนของของแข็งในอาหาร สามารถทำได้หลายวิธี Pongsawatmanit และ Miyawaki (1993) หาส่วนของน้ำในอาหารที่เป็นผลึกน้ำแข็งของสารละลาย glucose, sucrose, gelatin, egg albumin โดยวิธี phase diagram และ ใช้ DSC Wang และ Kolbe (1991) ใช้ DSC หาปริมาณน้ำที่ยังไม่แข็งตัวใน surimi และพบว่า ปริมาณน้ำที่ยังไม่แข็งตัวลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิจุดเยือกแข็งถึง  $-7^{\circ}\text{C}$  Roos (1986) ใช้ DSC ในการหา unfreezable water ในแครอท เนื้อกวาง (reindeer meat) ขนมปัง (white bread) นอกจากนี้การหาส่วนน้ำในอาหารที่เป็นผลึกน้ำแข็ง ส่วนของน้ำที่ยังไม่แข็งตัว และส่วนของของแข็งในอาหาร สามารถหาได้โดยการคำนวณ (Heldman, 1974; Schwartzberg, 1976; Pham, 1987; Murakami และ Okos, 1996) ซึ่ง Cleland และ Valentas (1997) ได้รวบรวมค่าสัดส่วนโดยมวลของ unfreezable water ต่อของแข็ง ในอาหารชนิดต่างๆ (ตารางที่ 2.2)

ตารางที่ 2.2 สัดส่วนโดยมวลของ unfreezable water หรือ bound water ต่อของแข็ง (b) ของอาหารบางชนิด

อาหาร	ค่า b
เนื้อสัตว์ ปลา	0.14-0.32
sucrose	0.30
glucose	0.15-0.20
ไข่	0.11
ขนมปัง	0.11-0.14
orange juice	0
ผัก	0.18-0.25

ที่มา Cleland และ Valentas (1997)

#### 2.2.4 ค่าสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity)

การนำความร้อนเป็นการถ่ายโอนความร้อนจากโมเลกุลหนึ่งไปอีกโมเลกุลหนึ่ง ซึ่งเป็นปรากฏการณ์รูปแบบแรกของการถ่ายโอนความร้อนในของแข็งหรือระหว่างของแข็ง อัตราเร็วการถ่ายโอนความร้อนเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าสภาพนำความร้อน ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของวัตถุแต่ละชนิด การวัดค่าสภาพนำความร้อนอาหารอาจทำได้ 2 วิธี คือ steady state method และ transient method (Reidy และ Rippen, 1971) โดย steady state method เป็นวิธีการวัดค่าสภาพนำความร้อนในภาวะที่ปริมาณความร้อนที่ถ่ายโอนต่อหนึ่งหน่วยเวลามีค่าคงที่หรืออยู่ในภาวะสมดุล (steady state) ซึ่งต้องมีการป้องกันไม่ให้ระบบมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งวิธีที่นิยมใช้ คือ การใช้ guarded hot plate ซึ่งเหมาะกับอาหารที่มีลักษณะเป็นแผ่น (slab) หรืออาหารเหลว โดยมีแหล่งให้ความร้อน (heat source) และแหล่งรับความร้อน (heat sink) และมี guard heater ป้องกันการสูญเสียความร้อน (Lind, 1991) Pham และ Willix (1989) ได้ใช้ guarded hot plate วัดค่าสภาพนำความร้อนในเนื้อแกะและไขมันของแกะ ในช่วงอุณหภูมิ  $-40^{\circ}$  ถึง  $30^{\circ}\text{C}$  วิธีนี้มีข้อเสีย คือ ตัวอย่างอาหารอาจเกิด moisture migration เนื่องจากใช้เวลานาน สำหรับการวัดค่าสภาพนำความร้อนโดย transient method หรือ unsteady state method นั้นตัวอย่างอาหารอยู่ในภาวะไม่สมดุล อุณหภูมิของอาหารจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ภายหลังให้ความร้อน วิธีนี้มีความซับซ้อนน้อยกว่าและง่ายกว่า steady state method และใช้ได้กับอาหารที่มีความชื้นสูง วิธีที่นิยมใช้กันทั่วไป คือ probe method (Sweat, 1994) ซึ่งใช้เวลาในการทดลองสั้นและวิธีการทดลองง่าย สามารถใช้ตัวอย่างขนาดเล็กได้ โดย probe ที่ใช้ควรมีอัตราส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง probe มากกว่า 25 ตามข้อเสนอแนะของ Sweat (1994) ตัวอย่างอาหารที่หาค่าสภาพนำความร้อนในช่วงอุณหภูมิสูงกว่าและต่ำกว่าจุดเยือกแข็งโดยใช้ probe method ได้แก่ เนื้อไก่ (Sweat และ Haugh, 1974) ดับวัว (Barrera และ Zaritzky, 1983) surimi (Wang และ Kolbe, 1991) สตรอเบอร์รี่และ ผักขม (Delgado, Gallo, de Piante และ Rubiolo, 1997) และพบว่า ค่าสภาพนำความร้อนของอาหารที่ภาวะแข็งตัว (frozen state) สูงกว่าค่าสภาพนำความร้อนของอาหารที่ภาวะไม่แข็งตัว (unfrozen state) โดยค่าสภาพนำความร้อนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่าจุดเยือกแข็งมากขึ้น อย่างไรก็ตามวิธี probe method ยังไม่เหมาะสมในการวัดค่าสภาพนำความร้อนของอาหารในช่วงที่มีการเปลี่ยนสถานะ (phase transition) (Lind, 1991) นอกจากนี้การหาค่าสภาพนำความร้อนของอาหารต่างๆ อาจใช้การคำนวณได้ (Heldman และ Gorby, 1975; Sweat, 1975; Savadori และ Mascheroni, 1991)

### 2.2.5 ค่าความร้อนจำเพาะ (Specific heat)

ความร้อนจำเพาะเป็นสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์อย่างหนึ่งของสาร ค่าความร้อนจำเพาะของสารใดๆ หมายถึง ปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิของสารนั้นมวล 1 หน่วยไป 1 องศา การวัดค่าความร้อนจำเพาะอาจทำได้หลายวิธี ซึ่งวิธีที่นิยมใช้ ได้แก่

#### 2.2.5.1 Method of Mixture

ทำโดยการผสมตัวอย่างกับสารแลกเปลี่ยนความร้อนที่ทราบค่า ความร้อนจำเพาะ เช่น น้ำ ซึ่งมีค่าความร้อนจำเพาะเท่ากับ  $1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$  ในแคลอริมิเตอร์ วัดอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปต่อเวลาจนถึงสมดุล คำนวณหาค่าความร้อนจำเพาะโดยใช้หลักการอนุรักษ์พลังงาน วิธีนี้ไม่เหมาะกับตัวอย่างที่สามารถละลายในสารตัวกลาง มักใช้กับอาหารแห้ง เช่น เมล็ดธัญพืช (Mohsenin, 1980)

#### 2.2.5.2 Modified Method of Mixture หรือ Indirect Method

วิธีนี้มีหลักการคล้ายกับ method of mixture แต่ตัวอย่างและสารตัวกลางไม่สัมผัสกัน จึงไม่มีปัญหาเรื่องการละลายของตัวอย่างในสารตัวกลาง คำนวณหาค่าความร้อนจำเพาะโดยใช้หลักการอนุรักษ์พลังงาน เช่น การหาค่าความร้อนจำเพาะของอาหารต่างๆ เช่น ผัก แป้งสาลี ผลไม้ ขนมปัง cornish pastry (Hwang และ Hayakawa, 1979; สิรินาถ เมฆมณี, 2533; Peralta, Rodriguez และ Kelly, 1995)

#### 2.2.5.3 การใช้ Differential Scanning Calorimetry (DSC)

เป็นวิธีที่เปรียบเทียบอัตราการดูดความร้อนของตัวอย่างกับสารมาตรฐานที่ทราบค่าความร้อนจำเพาะซึ่งส่วนใหญ่ใช้ sapphire, silver เนื่องจากเป็นสารที่เสถียรและมีความชื้นคงที่ โดยเครื่อง DSC จะบันทึกผลในรูป thermogram ซึ่งแสดงพลังงานที่ได้รับหรือสูญเสียไปขณะที่มีการให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง ความร้อนที่ตัวอย่างดูดซับ หรือคายออกคำนวณได้จากพื้นที่ใต้ thermogram (Lind, 1991) วิธีนี้สามารถวัดหาความร้อนจำเพาะและเอนทัลปีของอาหารแช่เยือกแข็งได้ ซึ่งมีข้อดีคือ ให้ผลถูกต้องและรวดเร็ว ใช้ปริมาณตัวอย่างน้อยเป็นจำนวนมิลลิกรัม ได้แก่ การหาความร้อนจำเพาะของแอปเปิ้ล (Ramaswamy และ Tung, 1981) surimi (Wang และ Kolbe, 1991) และไขมันของเนื้อสัตว์ (Molloy และ Fursey, 1988) อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อเสียคือ เครื่องมือมีราคาแพงมาก ตัวอย่างที่ใช้ต้องมีลักษณะเป็นเนื้อเดียว (homogeneous) และมีขนาดเล็ก การเตรียมตัวอย่างต้องระมัดระวัง และผู้ทดลองต้องมีความชำนาญในการใช้เครื่องมือ (Lind, 1991; Singh, 1994)

#### 2.2.5.4 การใช้ Adiabatic Calorimeter

เป็นวิธีที่นิยมใช้หาความร้อนจำเพาะ หรือ เอนทาลปีของ

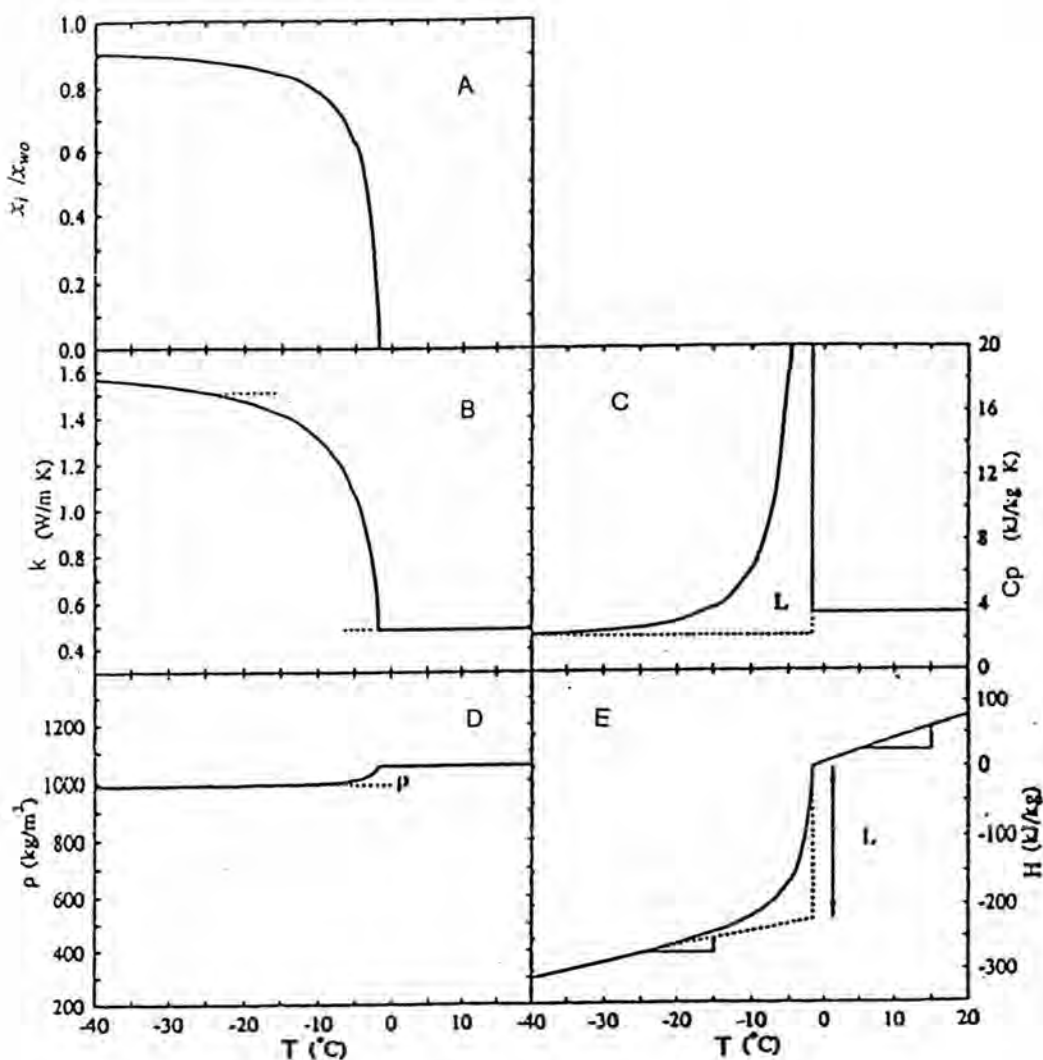
อาหารแช่เยือกแข็ง โดย adiabatic calorimeter จะประกอบด้วย vacuum flask ที่มีระบบให้ความร้อน (heater) และมี stirrer ตัวอย่างที่ต้องการวัดจะถูกบรรจุใน aluminium cylinder เพื่อแลกเปลี่ยนความร้อนกับของเหลวที่ทราบค่าความร้อนจำเพาะใน vacuum flask ซึ่งมักใช้ trichloroethylene (TCE) เนื่องจากมีค่าความร้อนจำเพาะต่ำและความหนืดต่ำ vacuum flask จะใส่ใน jacket ที่ควบคุมอุณหภูมิโดยใช้ alcohol และนำอุปกรณ์ทั้งหมดใส่ใน expanded polystyrene ระบบการทำงานของ calorimeter จะถูกควบคุมไม่ให้เกิดการสูญเสียหรือได้รับความร้อนจากสิ่งแวดล้อม (adiabatic condition) โดยมีการตรวจวัดและควบคุมอุณหภูมิโดยอัตโนมัติ วิธีนี้สามารถใช้วัดความร้อนจำเพาะในอาหารประเภทเนื้อสัตว์ เช่น เนื้อวัว ปลา เนื้อแกะ (Reidel, 1956; Fleming, 1969) ซึ่งพบว่า อาหารที่ภาวะแข็งตัว ( $-25^{\circ}$  ถึง  $-40^{\circ}$  C) จะมีค่าความร้อนจำเพาะน้อยกว่าที่ภาวะยังไม่แข็งตัว ( $0^{\circ}$  ถึง  $40^{\circ}$  C) แต่ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง ซึ่งมีการเปลี่ยนสถานะของน้ำ ( $0^{\circ}$  ถึง  $-7^{\circ}$  C) และมีการกำจัดความร้อนแฝง ค่าความร้อนจำเพาะอาหารจะมีค่าสูงมาก (Fleming, 1969) นอกจากนี้ ค่าความร้อนจำเพาะสามารถหาได้โดยการคำนวณจากสมการต่างๆ (Schwartzberg, 1976; Chen, 1985a; Mannapperruma และ Singh, 1989)

#### 2.2.6 เอนทาลปี (Enthalpy)

เอนทาลปี คือ ความร้อนที่มีอยู่ หรือ ระดับพลังงานของวัตถุต่อ 1 หน่วยมวล ซึ่งเอนทาลปีของอาหารแช่เยือกแข็งจะเป็นผลรวมของความร้อนสัมผัสและความร้อนแฝง ค่าความร้อนสัมผัสจะขึ้นกับอุณหภูมิ แต่ความร้อนแฝงจะขึ้นกับสัดส่วนของน้ำแข็งในอาหาร การหาเอนทาลปีของอาหาร มักกำหนดสภาวะอ้างอิง (reference state) ขึ้นมา สภาวะหนึ่ง แล้วให้เอนทาลปีที่จุดอ้างอิงเท่ากับศูนย์ (Heldman, 1982) การวัดเอนทาลปี โดยส่วนใหญ่ใช้วิธี adiabatic calorimetric ซึ่งสามารถหาเอนทาลปีอาหารต่างๆ ได้ เช่น เนื้อสัตว์ ไขมัน ปลา ผลไม้ เนย และ icecream (Fleming, 1969; Lindsey และ Lovatt, 1994; Pham และ คณะ, 1994) หรืออาจใช้ DSC เช่น การหาเอนทาลปีของไขมันในเนื้อสัตว์ (Morley และ Fursey, 1988) และ surimi (Wang และ Kolbe, 1990) สำหรับการคำนวณหาเอนทาลปีอาจใช้สมการของ Schwartzberg (1976) Chen (1985a) และ Mannapperruma และ Singh (1989)



จากรายงานวิจัยต่างๆ พบว่า ค่าสมบัติทางกายภาพและความร้อนของอาหารจะขึ้นกับองค์ประกอบของอาหารและอุณหภูมิ (Mohsenin, 1980; Singh, 1994) Cleland และ Valentas (1997) ศึกษาสมบัติทางกายภาพและความร้อนของอาหารที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิขณะแช่เยือกแข็ง อาหารมีความชื้น 76% ไขมัน 6.5% ของแข็ง 17.5% effective molecular weight ของอาหารเท่ากับ 359 และสัดส่วนของ bound water ต่อของแข็งเท่ากับ 0.23 พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและความร้อน ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและความร้อนของอาหารกับอุณหภูมิในอาหารที่มีความชื้นสูง (A) สัดส่วนของน้ำที่แข็งตัว (B) ค่าสภาพนำความร้อน (C) ความร้อนจำเพาะ (D) ความหนาแน่น (E) เอนทาลปี  
ที่มา Cleland และ Valentas (1997)

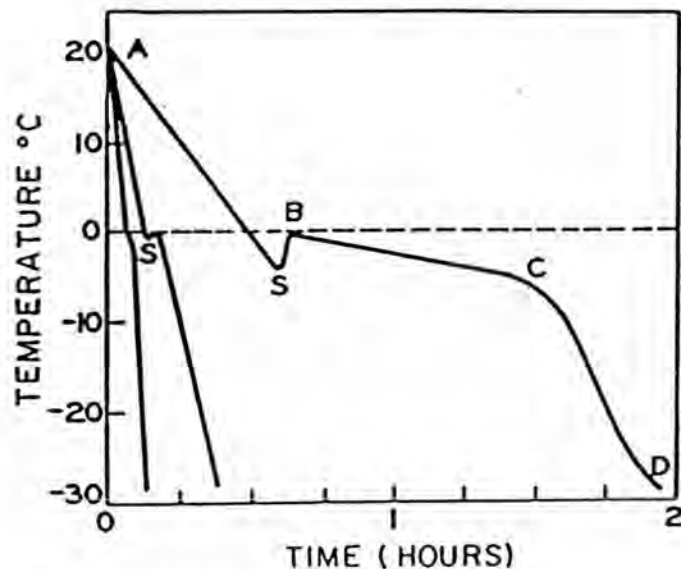
### 2.3 สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่ผิว (Surface Heat Transfer Coefficient)

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่ผิวไม่ใช่สมบัติโดยตรงของอาหาร แต่เป็นค่าที่แสดงอัตราการพาความร้อนออกจากผิวหน้าอาหาร ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยใช้กฎของ Newton ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่ผิวคือ อัตราส่วนระหว่างการเคลื่อนของความร้อน (heat flux) ที่เข้าหรือออกจากผิวหน้าของอาหารกับความแตกต่างของอุณหภูมิผิวหน้าอาหารกับอุณหภูมิของของไหล ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่ผิวมีค่ามากหรือน้อยขึ้นกับความเร็วของการไหลของของไหล คุณสมบัติของของไหล และรูปร่างของอาหาร (Singh, 1994) การวัดค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่ผิวมีหลายวิธี ได้แก่ การใช้ metal transducer ที่มีขนาดรูปร่างเหมือนอาหาร โลหะที่ใช้ต้องมีค่าสภาพนำความร้อนสูง เช่น ทองแดง หรืออลูมิเนียม วิธีนี้ประมาณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่อยู่บนผิวหน้าโลหะโดยเฉลี่ย ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่วัดได้อาจไม่เที่ยงตรง แต่ก็นิยมใช้อย่างกว้างขวาง เนื่องจาก ง่ายในการทดลองและการคำนวณ วิธีนี้ใช้ในงานวิจัยของ Creed และ James (1985) Wilson และ Singh (1987) LeBlance, Kok และ Timbers (1990a) Kerr, Kauten, Ozilgen และ McCarrthy (1996) หรือการใช้ acrylic transducer ซึ่งเป็นวัตถุที่มีค่าสภาพนำความร้อนต่ำ (Charvarria และ Heldman, 1984) วิธีนี้จะมีการคำนวณที่ซับซ้อนกว่าการใช้ metal transducer นอกจากนี้ยังสามารถวัดค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่ผิวจากตัวอย่างอาหารได้โดยตรง แต่เหมาะกับอาหารที่มีรูปร่างที่แน่นอน โดยวัดอุณหภูมิของอาหารที่เปลี่ยนไปขณะแช่เยือกแข็ง และคำนวณหาสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนโดยใช้วิธีเชิงวิเคราะห์ (analytical method) หรือวิธีเชิงเลข (numerical method)

### 2.4 การแช่เยือกแข็งอาหาร

การแช่เยือกแข็งอาหารประกอบด้วยลักษณะสำคัญ 2 ส่วน คือ การลดอุณหภูมิและการเกิดผลึกของน้ำและตัวถูกละลายบางส่วนในผลิตภัณฑ์ในอาหารจะมีส่วนที่เป็นน้ำ (aqueous phase) ส่วนที่เป็นของแข็งที่ละลายน้ำและของแข็งที่ไม่ละลายน้ำ (คาร์โบไฮเดรตและโปรตีนสายยาว) (รูปที่ 2.3) การเปลี่ยนแปลงขณะแช่เยือกแข็งส่วนใหญ่จะเกิดในส่วนที่เป็นน้ำ ซึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงจากน้ำกลายเป็นน้ำแข็ง การแช่เยือกแข็งอาหารจะมีลักษณะเฉพาะต่างจากการแช่เยือกแข็งน้ำบริสุทธิ์ โดยอุณหภูมิที่เริ่มเกิดผลึกน้ำแข็งต่ำกว่าน้ำบริสุทธิ์และเกิดภายหลังการเกิดสภาพเย็นยิ่งยวด (supercooling: ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่อุณหภูมิของน้ำลดลงต่ำกว่าจุดเยือกแข็งของผลิตภัณฑ์ และเริ่มมีการสร้างผลึก) (จุด S) จากนั้นอุณหภูมิของอาหารจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากการคายความร้อนเพื่อสร้างผลึกน้ำแข็ง (heat

of crystallization) ทำให้อุณหภูมิอาหารสูงขึ้นไปยังอุณหภูมิจุดเยือกแข็งเริ่มต้น (จุด B) ที่จุดนี้ จะมีการสร้างผลึกน้ำแข็งและมีการกำจัดความร้อนแฝง (latent heat) ออกไป โดยจะเกิดมากในช่วงอุณหภูมิ  $-1^{\circ}$  ถึง  $-5^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมิอาหารจะค่อยๆ ลดลง (ช่วง BC) ทั้งนี้ขึ้นกับองค์ประกอบ โครงสร้างผลิตภัณฑ์ และอัตราการแช่เยือกแข็ง การเกิดผลึกน้ำแข็งในอาหารจะทำให้ส่วนของของแข็งที่ละลายน้ำมีความเข้มข้นมากขึ้น อุณหภูมิจะลดลงจนถึงจุดเยือกแข็งของของแข็งที่ละลายในน้ำ เรียกว่า จุด eutectic ของตัวถูกละลาย (ในอาหารที่มีตัวถูกละลายหลายชนิด จะพิจารณา eutectic point ได้ยาก) และมีการสร้างผลึกของตัวถูกละลายต่างๆ (ช่วงปลาย BC) ดังนั้นการแช่เยือกแข็งอาหารจะไม่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิตั้งที่อุณหภูมิตั้ง แต่จะเกิดตลอดช่วงอุณหภูมิตั้ง และเมื่อมีการกำจัดความร้อนออกไปเรื่อยๆ ทำให้เกิดผลึกของน้ำแข็งและตัวถูกละลายมากขึ้น อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์จะลดลงจนถึงอุณหภูมิตั้งตามต้องการ (ช่วง CD) (Fennema, 1975; Cleland, 1990; Heldman และ Hartel, 1997)



รูปที่ 2.3 ลักษณะ freezing curve อาหาร S. supercooling

B. apparent initial freezing point

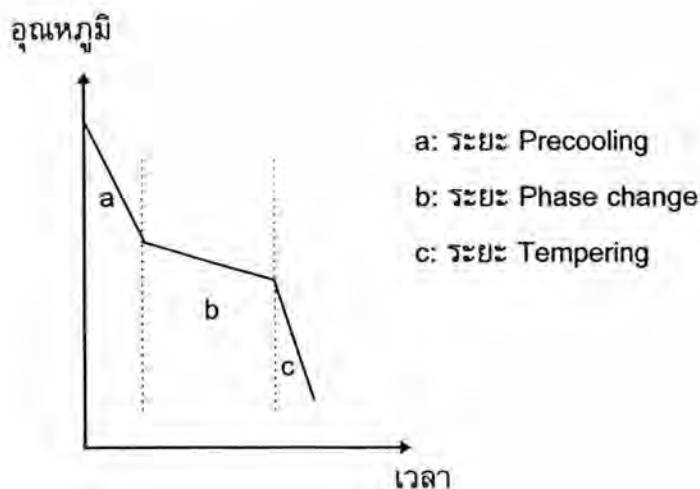
ที่มา Fennema (1975)

การเกิดผลึกน้ำแข็งมี 2 ขั้นตอน คือ การเกิด nucleation และการเพิ่มขนาดของผลึก (crystal growth) การเกิด nucleation จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วภายหลังการเกิด supercooling และสามารถเกิดได้นานหลายนาที โดยขึ้นกับชนิดของผลิตภัณฑ์และอัตราการแช่เยือกแข็ง เมื่อเริ่มเกิด nucleation จะมีการกำจัดความร้อนแฝงออกไปอย่างรวดเร็ว

ทำให้ตำแหน่งอาหารที่เกิด supercooling ได้รับความร้อนจนอุณหภูมิเท่ากับจุดเยือกแข็งเริ่มต้น หลังจากเกิด nucleation ผลึกน้ำแข็งจะมีการเพิ่มขนาดต่อไป โดยอาจเกิดขึ้นที่ nuclei ที่สร้างใหม่ หรือ nuclei เดิมที่มีอยู่แล้ว อัตราการเกิด nucleation และการเพิ่มขนาดของผลึกจะขึ้นกับอุณหภูมิและอัตราการแช่เยือกแข็ง (Fennema, 1975; Cleland, 1990)

## 2.5 การทำนายเวลาในการแช่เยือกอาหาร

Holdsworth (1968) ได้แบ่ง freezing curve ของ aqueous solution ออกเป็น 3 ระยะ (phase) เพื่อสะดวกในการทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหาร (รูปที่ 2.4) คือ ระยะ precooling เป็นการลดอุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ จากอุณหภูมิเริ่มต้นของอาหาร (initial temperature) มายังอุณหภูมิจุดเยือกแข็งเริ่มต้น (initial freezing temperature) โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสถานะ เป็นการกำจัดความร้อนสัมผัส (sensible heat) ระยะ phase change ซึ่งน้ำส่วนใหญ่จะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปผลึกน้ำแข็ง โดยความร้อนที่ถูกกำจัดในระยะนี้ส่วนใหญ่เป็นความร้อนแฝง (latent heat) และระยะ tempering เป็นระยะที่อุณหภูมิของอาหารยิ่งลดลงจนถึงอุณหภูมิต่ำกว่า หรืออุณหภูมิต่ำสุดท้ายของผลิตภัณฑ์ ซึ่งเป็นการกำจัดความร้อนสัมผัส (sensible heat) ออกไปอีก



รูปที่ 2.4 ลักษณะ freezing curve ของสารละลาย  
(ดัดแปลงโดย Bakal และ Hayakawa, 1973)

The International Institute of Refrigeration (IIR, 1972) ได้ให้ความหมายเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหาร 2 นิยาม คือ nominal freezing time เป็นเวลาที่ใช้ในการลดอุณหภูมินับจากอุณหภูมิที่ผิวของอาหาร  $0^{\circ}\text{C}$  ถึงอุณหภูมิที่จุดศูนย์กลางความร้อนของอาหารต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง  $-10^{\circ}\text{C}$  และ effective freezing time หมายถึงเวลาที่ใช้ในการลดอุณหภูมิของ

ตำแหน่งที่มีการถ่ายโอนความร้อนช้าที่สุดของชิ้นอาหาร (thermal center) จากอุณหภูมิเริ่มต้นถึงอุณหภูมิต่ำสุดตามต้องการ ซึ่งการคำนวณเวลาในการแช่เยือกแข็งและอัตราการผลิตของกระบวนการส่วนใหญ่จะใช้นิยาม effective freezing time มากกว่า IIR (1972) และ Cleland และ Earle (1977a, 1977b, 1979) ได้กำหนดให้อุณหภูมิต่ำสุดของอาหารเป็น  $-10^{\circ}\text{C}$  เพื่อประยุกต์ใช้ในงานวิจัย แต่ข้อบังคับระหว่างประเทศ (International regulation) กำหนดให้อุณหภูมิต่ำสุดของอาหารแช่เยือกแข็งไว้  $-18^{\circ}\text{C}$  (Mascheroni และ Calvelo, 1982) การหาเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหารนอกจากหาจากการทดลองโดยตรงแล้ว สามารถหาได้จากการทำนาย (prediction) ซึ่งวิธีการทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งที่นิยมใช้ ได้แก่ การใช้สมการอย่างง่าย (simple equation) และวิธีเชิงเลข (numerical method) (Cleland, 1990; Hung, 1990)

### 2.5.1 การใช้สมการอย่างง่าย

การใช้สมการอย่างง่าย สามารถแบ่งได้ 2 วิธี คือ การใช้แบบจำลองเชิงวิเคราะห์ (simplified analytical model) และวิธีการใช้ตัวแปรไร้มิติ (dimensionless variable) สำหรับแบบจำลองพื้นฐานซึ่ง Plank (1941) ได้ derive สมการให้อยู่ในรูปอย่างง่าย โดยอาหารมีการถ่ายโอนความร้อนออกทั้งสองด้านของผิวหน้าอาหาร และเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหารคำนวณได้จากสมการ 2.1 (Geankoplis, 1995) ซึ่ง  $P$  และ  $R$  เป็นค่า geometric factor ขึ้นกับรูปทรงของผลิตภัณฑ์ (ตารางที่ 2.3)

$$t_f = \frac{\rho_f L}{T_f - T_a} \left( \frac{PD}{h} + \frac{RD^2}{k_f} \right) \quad (2.1)$$

ตารางที่ 2.3 ค่า  $P$  และ  $R$  ในสมการของ Plank (1941)

รูปทรงอาหาร	ค่า $P$	ค่า $R$
infinite slab	0.5	0.125
infinite cylinder	0.24	0.0625
sphere	0.167	0.04167

ที่มา Ramaswamy และ Tung (1984)

การคำนวณเวลาที่ใช้ในการแช่เยือกแข็งโดยใช้แบบจำลองของ Plank มีสมมติฐาน คือ อาหารมีอุณหภูมิเริ่มต้นสม่ำเสมอ น้ำกลายเป็นผลึกน้ำแข็งที่จุดเยือกแข็ง ความหนาแน่นและค่าสภาพนำความร้อนของอาหารไม่มีการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการ

แชนเยือกแข็ง ความร้อนแฝงทั้งหมดถูกกำจัดที่จุดเยือกแข็ง อุณหภูมิตัวกลางมีค่าคงที่ อัตราการถ่ายโอนความร้อนเป็นแบบ steady state จะเห็นว่าสมการของ Plank (1941) มีข้อจำกัดค่อนข้างมาก ไม่สามารถออกแบบเครื่องแช่เยือกแข็งที่เป็นไปตามสมมติฐานได้ และในการคำนวณตามสมการของ Plank (1941) มิได้พิจารณาถึงความร้อนสัมผัสที่ถูกกำจัดออกไปเรื่อยๆ ในขณะที่มีแช่เยือกแข็งทำให้มีความผิดพลาดในการทำนายสูง ดังงานวิจัยของ Pham (1986b) และ LeBlanc, Kok และ Timbers (1990b) เป็นต้น จึงมีการพัฒนาแบบจำลองคณิตศาสตร์ให้เหมาะสมกับภาวะการเปลี่ยนแปลงขณะแช่เยือกแข็ง และลักษณะรูปทรงผลิตภัณฑ์อาหาร การพัฒนาแบบจำลองด้วยวิธีเชิงวิเคราะห์จะทำการดัดแปลงแบบจำลองของ Plank (1941) โดยใช้พื้นฐานทางทฤษฎีร่วมกับการตั้งสมมติฐาน วิธีนี้มีข้อดีคือ คำนวณง่าย ไม่ซับซ้อน ใช้ข้อมูลในการคำนวณน้อยกว่าวิธีเชิงเลข ซึ่ง Nagaoka, Takaji และ Hotani (1955) พัฒนาแบบจำลองของ Plank (1941) โดยแทนที่ความร้อนแฝงในสมการของ Plank (1941) ด้วยเอนทาลปีก่อนและหลังจุดเยือกแข็งรวมกับความร้อนแฝง และมีสมมติฐานว่าน้ำทั้งหมดในอาหารถูกแช่เยือกแข็ง การดัดแปลงดังกล่าวทำให้คำนวณเวลาในการแช่เยือกแข็งได้มากเกินไปจากความเป็นจริง (over-estimation) (Hung และ Thompson, 1983) Plank (1963) พัฒนาแบบจำลองพื้นฐานของ Plank (1941) เฉพาะอาหารรูปทรง slab โดยใช้เอนทาลปีทั้งก่อนและหลังจุดเยือกแข็ง รวมกับความร้อนแฝงมาคำนวณ และสมมติว่าการสร้างผลึกน้ำแข็งเกิดตลอดหลังจุดเยือกแข็ง ซึ่งมีการคำนวณซับซ้อนกว่าและให้ผลการทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งแม่นยำขึ้น เช่น การทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งเนื้อรูปทรง slab ให้มีความผิดพลาดต่ำกว่า 10% (Mascheroni และ Calvelo, 1982) IIR (1972) พัฒนาแบบจำลองของ Plank (1941) โดยแทนที่ความร้อนแฝงในสมการ Plank (1941) ด้วยเอนทาลปีระหว่างจุดเยือกแข็งเริ่มต้นจนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ตำแหน่งกึ่งกลางอาหารรวมกับความร้อนแฝง ซึ่งการใช้แบบจำลองของ IIR (1972) ในงานวิจัยของ LeBlanc และ คณะ (1990b) สามารถทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็ง french fry ได้ดี โดยให้ความแตกต่างเพียง 3% Mellor (1976) พัฒนาแบบจำลองของ Plank (1941) โดยใช้ผลรวมของความร้อนสัมผัสก่อนและหลังจุดเยือกแข็งเพียงครึ่งหนึ่งของทั้งหมดและรวมกับความร้อนแฝง แทนที่ในสมการ Plank (1941) ซึ่งให้ความแตกต่างในการทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็ง french fry จากการทดลอง 11% (LeBlanc และ คณะ, 1990b) Cleland และ Earle (1977b, 1979) พัฒนาแบบจำลองการทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งในอาหารรูปทรง slab ทรงกระบอก และทรงกลม โดยแทนที่ความร้อนแฝงในสมการของ Plank (1941) ด้วยเอนทาลปีระหว่างอุณหภูมิจุดเยือกแข็งเริ่มต้นกับอุณหภูมิสุดท้ายที่ตำแหน่งกึ่งกลางอาหาร  $-10^{\circ}\text{C}$  และหาค่า geometric factor จากสมการตัวแปรไร้หน่วย Cleland และ Earle (1982, 1984b) ได้นำ equivalent heat transfer dimensionality (EHTD) มาใช้

คำนวณเวลาในการแช่เยือกแข็งในอาหารที่มีรูปทรงเรขาคณิต และปรับปรุงแบบจำลองเพื่อใช้ทำนายหาเวลาในการแช่เยือกแข็งเมื่ออุณหภูมิสุดท้ายของอาหารต่ำกว่า  $-10^{\circ}\text{C}$  โดยการศึกษาดัชนีไรต์หน่วย (dimensionless variable) ซึ่งให้ผลการทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหารต่างๆ มีความผิดพลาดน้อยกว่า 10% Pham และ Willix (1990) ทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็ง tylose โดยใช้แบบจำลองของ Cleland และ Earle (1984b) พบว่าให้ความผิดพลาดโดยเฉลี่ยเพียง 5.1% จากนั้น Cleland, Cleland และ Earle (1987a) ได้ศึกษาดัชนีไรต์หน่วย และค่า geometric factor ในรูปของ equivalent heat transfer dimensionality และ mean conducting path length (MCP) เพื่อใช้คำนวณหาเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหารรูปทรงแบบต่างๆ (regular และ irregular) ให้มีรูปสมการที่ง่ายขึ้น ซึ่งให้ผลการทำนายที่มีความผิดพลาดโดยเฉลี่ยน้อยกว่า 6% Hung และ Thompson (1983) พัฒนาแบบจำลองโดยแทนที่ความร้อนแฝงในสมการของ Plank (1941) ด้วยเอนทาลปีระหว่างอุณหภูมิเริ่มต้นกับอุณหภูมิสุดท้ายที่ตำแหน่งกึ่งกลางอาหาร โดยการคำนวณความร้อนแฝงจะพิจารณาสัดส่วนของน้ำที่ถูกแช่แข็ง และแทนที่  $(T_{if}-T_a)$  ในสมการ Plank ด้วย weighted average temperature difference และค่า geometric factor จากสมการของตัวแปรไรต์หน่วย Plank number, Stefan number, Biot number ส่วน Pham (1985a) พัฒนาแบบจำลองโดยคำนวณเวลาในการแช่เยือกแข็งเป็นระยะๆ โดยในระยะ precooling และ tempering ได้ดัดแปลงสมการของ Newton แต่ในระยะ phase change ใช้สมการของ Plank (1941) ซึ่งจัดรูปใหม่ให้มีลักษณะเหมือนสมการในระยะ precooling และ tempering โดยมีการใช้ค่า Biot number และอุณหภูมิจุดเยือกแข็งเฉลี่ย (mean freezing temperature) ซึ่งมีค่าต่ำกว่าจุดเยือกแข็งเริ่มต้น  $1.5^{\circ}\text{C}$  ต่อมา Pham (1986b) ได้ปรับปรุงแบบจำลองหาเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหารโดยพิจารณาเอนทาลปีที่เปลี่ยนแปลงไปในระยะ precooling รวมทั้งความร้อนสัมผัสในระยะ tempering และความร้อนแฝงที่ถูกกำจัดออกในระยะ phase change ในรูปสมการเดียว และยังมีการคำนวณหาอุณหภูมิจุดเยือกแข็งเฉลี่ย (mean freezing temperature) และค่า geometric factor ในนิยามของ twice the mean conducting path เพื่อใช้ประยุกต์กับอาหารรูปทรงต่างๆ ได้กว้างขึ้น Cleland (1991) ได้ดัดแปลงแบบจำลองของ Pham (1986b) โดยใช้ equivalent heat transfer dimensionality ซึ่งทำให้แบบจำลองมีรูปแบบสมการง่ายขึ้น สามารถใช้ทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งได้แม่นยำในอาหารที่มีความชื้นมากกว่า 55% และใช้ได้ในช่วงภาวะการแช่เยือกแข็งกว้างๆ สำหรับ Lacroix และ Castaigne (1987, 1988) ได้พัฒนาแบบจำลองทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งซึ่งเท่ากับผลรวมของเวลาในระยะ precooling, phase change และระยะ tempering โดยใช้แบบจำลองของ Plank (1941) คำนวณเวลาในระยะ phase change และใช้วิธีแก้สมการการนำความร้อนแบบ unsteady state คำนวณเวลาในระยะ precooling และระยะ tempering ซึ่งพบว่า ให้ผลการทำนายมีความผิดพลาดน้อยกว่า 10 %

### 2.5.2 วิธีเชิงเลข

การพัฒนาแบบจำลองทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งโดยวิธีเชิงเลข จะต้องมีการแก้สมการอนุพันธ์ที่แสดงการนำความร้อนขณะแช่เยือกแข็งควบคู่กับการกำหนดภาวะขอบเขต (boundary condition) และภาวะเริ่มต้น (initial condition) โดยนำค่าสมบัติทางกายภาพและความร้อนที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมาใช้คำนวณ และกำหนด space step และ time step ที่เหมาะสม สำหรับการอนุพันธ์การถ่ายโอนความร้อนแบบทิศทางเดียว (one-dimension heat transfer) ในอาหารรูปทรง infinite slab (สมการ 2.2)

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.2)$$

โดยภาวะขอบเขตที่ผิวหน้าอาหารสามารถกำหนดได้ 4 แบบ คือ อุณหภูมิคงที่, heat flux คงที่, มี convective heat transfer และอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงตามเวลา และภาวะเริ่มต้นของการแช่เยือกแข็งกำหนดได้ 2 แบบ คือ อุณหภูมิเริ่มต้นคงที่และเท่ากับตลอดชิ้นอาหาร และอุณหภูมิเริ่มต้นแปรเปลี่ยนขึ้นกับตำแหน่งอาหาร

การแก้สมการอนุพันธ์การนำความร้อนและภาวะต่างๆ ที่เกี่ยวข้องโดยวิธีเชิงเลข สามารถใช้วิธี finite difference และ finite element การใช้วิธี finite difference จะเหมาะกับอาหารที่มีรูปทรงแบบง่ายและมีองค์ประกอบเป็นเนื้อเดียว แต่วิธี finite element เหมาะกับอาหารที่มีรูปทรงไม่แน่นอนและมีองค์ประกอบไม่เป็นเนื้อเดียว มีความซับซ้อนกว่าวิธี finite difference (Cleland, Cleland, Earle และ Byrne, 1987; Pham, 1986a; Ramaswamy และ Salani, 1997) การทำนายเวลาเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหารโดยวิธี finite difference แบ่งได้ 2 วิธี คือ explicit finite difference และ implicit finite difference (Gerald และ Wheatley, 1995) ซึ่งวิธี explicit finite difference จะต้องมีการกำหนด space step และ time step ที่เหมาะสมเพื่อไม่ให้ผลลัพธ์ที่คำนวณเกิดการลู่ออก (diverge) จากค่าที่ควรเป็น (Mannapperuma และ Singh, 1988; Miyawaki, Abe และ Yano, 1989) สมการแบบ finite difference สำหรับทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งสำหรับอาหารรูปทรง slab อาจอยู่ในรูปแบบต่างๆ ดังตารางที่ 2.4 (Cleland และ Earle, 1984a)



ตารางที่ 2.4 สมการ finite difference สำหรับทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็ง สำหรับอาหารรูปทรง slab

(A) Lees scheme

$$(\rho C_p)'_n \frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{2\Delta t} = \frac{1}{3(\Delta x)^2} \{ k'_{n+1/2} [(T_{n+1}^{i+1} - T_n^{i+1}) + (T_n^i - T_n^{i+1}) + (T_{n+1}^i - T_n^i)] - k'_{n-1/2} [(T_n^{i+1} - T_{n-1}^{i+1}) + (T_n^i - T_{n-1}^i)] \}$$

(B) Modified Crank-Nicholson scheme

$$(\rho C_p)'_n \frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} = \frac{1}{2(\Delta x)^2} \{ k'_{n+1/2} [(T_{n+1}^{i+1} - T_n^{i+1}) + (T_{n+1}^i - T_n^i)] - k'_{n-1/2} [(T_n^{i+1} - T_{n-1}^{i+1}) + (T_n^i - T_{n-1}^i)] \}$$

(C) Fully Implicit scheme

$$(\rho C_p)'_n \frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} = \frac{1}{(\Delta x)^2} [ k'_{n+1/2} (T_{n+1}^{i+1} - T_n^{i+1}) - k'_{n-1/2} (T_n^{i+1} - T_{n-1}^{i+1}) ]$$

(D) Fully Explicit scheme

$$(\rho C_p)'_n \frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} = \frac{1}{(\Delta x)^2} [ k'_{n+1/2} (T_{n+1}^i - T_n^i) - k'_{n-1/2} (T_n^i - T_{n-1}^i) ]$$

(E) Enthalpy Transformation (Explicit) scheme

$$\frac{H_n^{i+1} - H_n^i}{\Delta t} = \frac{1}{(\Delta x)^2} [ k'_{n+1/2} (T_{n+1}^i - T_n^i) - k'_{n-1/2} (T_n^i - T_{n-1}^i) ]$$

(F) Modified Crank-Nicholson scheme using thermal diffusivity

$$\frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} = \frac{1}{2(\Delta x)^2} \left\{ \left( \frac{k}{\rho C_p} \right)'_{n+1/2} [(T_{n+1}^{i+1} - T_n^{i+1}) + (T_{n+1}^i - T_n^i)] - \left( \frac{k}{\rho C_p} \right)'_{n-1/2} [(T_n^{i+1} - T_{n-1}^{i+1}) + (T_n^i - T_{n-1}^i)] \right\}$$

Mascheroni และ Calvelo (1982) และ de Michelis และ Calvelo (1982) ใช้สมการรูปแบบ explicit finite difference ซึ่งค่าความร้อนจำเพาะ ความหนาแน่นและค่าสภาพนำความร้อนของอาหารขึ้นกับปริมาณน้ำแข็ง (ice content) ทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งเนื้อรูปทรง slab พบว่า ให้ผลการทำนายที่แม่นยำ Mannapperuma และ Singh (1988) ใช้สมการ finite difference แบบ enthalpy transformation ทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็ง tylose พบว่า ให้ความผิดพลาดโดยเฉลี่ย  $-1.9 \pm 5.2$  % Cleland และ Earle (1984a) ได้นำสมการ implicit finite difference รูปแบบ Lee ไปใช้ทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหารต่างๆ โดยใช้แหล่งข้อมูลการแช่เยือกแข็งจากการทดลองในงานวิจัยของ Cleland และ Earle (1977b, 1979) , de Michelis และ Calvelo (1983) และ Hung และ Thompson (1983) พบว่ามีความแตกต่างจากการทดลอง  $-3.9\%$  ถึง  $9.6\%$  และยังหา time step และ space step ที่เหมาะสมในสมการ explicit finite difference และ implicit finite difference เพื่อใช้คำนวณหาเวลาในการแช่เยือกแข็งสตรอเบอร์รี่ให้ได้ผลลัพธ์ที่เที่ยงตรง Wilson และ Singh (1987) ใช้สมการรูปแบบ Lee ทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งถั่วลันเตา พบว่า ให้ผลการทำนายแม่นยำโดยมีความแตกต่างจากการทดลอง 3-6%

นอกจากนี้ Cleland และ Earle (1984a) สรุปว่า การเลือกใช้ข้อมูลสมบัติทางกายภาพและความร้อนมาใช้ในการทำนายโดยวิธีเชิงเลขเป็นขั้นตอนที่สำคัญ และมีผลต่อความแม่นยำในการทำนาย ซึ่งการทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหารอาจใช้ข้อมูลสมบัติทางกายภาพและความร้อนของอาหารจากงานวิจัยที่เผยแพร่ (Cleland และ Earle, 1977b, 1979, 1984a, 1984b; Saad และ Scott, 1997) ทดลองโดยตรงหรือทำนายค่าสมบัติทางกายภาพและความร้อนจากสมการ เช่นในงานวิจัยของ Hsieh และคณะ (1977), Pham และ Willix (1990), Mascheroni และ Calvelo (1982) และ Wilson และ Singh (1987) สำหรับ Bonacina, Comini, Fasano และ Primicerio (1974), Tao (1974) และ Cleland และ Earle (1977a, 1984a) ใช้การปรับหรือประมาณค่าสมบัติทางกายภาพและความร้อนที่หาจากการทดลองเพื่อทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหาร เนื่องจากในระยที่มีมีการเปลี่ยนแปลงสถานะ จะมีการกำจัดความร้อนแฝง ทำให้ค่าความร้อนจำเพาะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งไม่ทราบค่าที่แน่ชัด การใช้วิธีปรับและประมาณค่าสมบัติทางความร้อนนี้ทำให้ผลการทำนายเวลา มีความแม่นยำและสามารถทำนายลักษณะการกระจายอุณหภูมิของอาหารขณะแช่เยือกแข็งได้ใกล้เคียงกับการทดลองมากขึ้น

อย่างไรก็ตามการทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งอาหารให้ได้ความแม่นยำขึ้นกับความสะดวก ระดับสมมติฐานที่มีในแบบจำลอง ความรู้ในภาวะแช่เยือกแข็งที่ปฏิบัติและความเที่ยงตรงของค่าสมบัติทางกายภาพและความร้อนของอาหารที่ใช้คำนวณ การทำนายโดยวิธีเชิงเลขสามารถใช้ได้ในภาวะการแช่เยือกแข็งที่กว้างกว่า เช่น อาหารมีรูปทรง

ต่าง ๆ ซึ่งนอกจากจะทำนายเวลาในการแช่เยือกแข็งได้แล้ว ยังสามารถทำนายการกระจายอุณหภูมิของอาหารที่เวลาต่างๆ ในขณะที่แช่เยือกแข็งได้อีกด้วย แต่ต้องใช้คอมพิวเตอร์ และ software ในการคำนวณ เนื่องจากการคำนวณมีความซับซ้อน ส่วนการใช้วิธีสมการอย่างง่ายมีข้อดีคือ การคำนวณง่าย และต้องการข้อมูลในการคำนวณน้อยกว่าวิธีเชิงตัวเลข แต่มักมีข้อจำกัดในการใช้ ดังนั้นการเลือกใช้พิจารณาเป็นกรณีและทวนสอบความแม่นยำในการทำนายกับข้อมูลจากการทดลองอย่างละเอียดรอบคอบ (Cleland, 1990; Hung, 1990)