

# 直接浸渍冷冻过程中溶质在对虾中渗透规律的研究

林婉玲, 杨贤庆, 侯彩玲, 郝淑贤, 李来好, 胡晓, 杨少玲, 魏涯, 陈胜军, 甘志恩

(中国水产科学研究院南海水产研究所, 国家水产品加工技术研发中心, 农业部水产品加工重点实验室, 广东广州 510300)

**摘要:** 在直接浸渍冻结过程中, 溶质渗透是影响直接浸渍冻结应用的主要因素。本文通过建立明胶模型, 研究直接浸渍过程中不同溶质的渗透模型及规律, 并对对虾中的溶质渗透规律进行探索。研究发现, 溶质中的甜菜碱、丙二醇及氯化钠在明胶模型中的渗透深度分别为 0.2 cm、0.35 cm 及 0.4 cm, 渗透量分别为  $4.35\pm 0.12$  mg/g、 $6.15\pm 0.12$  mg/g、 $11.73\pm 0.18$  mg/g; 在对虾中的渗透深度分别为 0.25 cm、0.31 cm、0.35 cm, 渗透量分别为  $0.86\pm 0.07$  mg/g、 $1.53\pm 0.11$  mg/g、 $1.67\pm 0.08$  mg/g。通过对直接浸渍冻结过程溶质的变化进行回归分析, 溶质的渗透规律可用回归模型进行表达, 并且甜菜碱、丙二醇及氯化钠在对虾中的渗透变化趋势与明胶模型相对一致, 前 5 min 内, 甜菜碱、丙二醇、氯化钠扩散速率较大, 几乎呈直线增加, 6 min 后, 扩散速率减慢。根据所建立的传质模型, 甜菜碱、丙二醇、氯化钠在明胶的平均扩散系数分别为  $4.16\times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s、 $1.27\times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s、 $1.66\times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, 在对虾中的平均扩散系数分别为  $2.34\times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s、 $9.36\times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s、 $1.36\times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s。

**关键词:** 直接浸渍冷冻; 对虾; 传质; 渗透规律

文章编号: 1673-9078(2013)8-1820-1825

## Solute Penetration of Shrimp during Immersion Chilling and Freezing Process

LIN Wan-ling, YANG Xian-qing, HOU Cai-ling, HAO Shu-xian, LI Lai-hao, HU Xiao, YANG Shao-ling, WEI Ya, CHEN Shen-jun, GAN Zhi-en

(South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, National Research and Development Center for Aquatic Product Processing, Key Laboratory of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510300, China)

**Abstract:** During immersion chilling and freezing (ICF) process, mass transfer was a major factor directly affecting the application of ICF. The penetration model and law of different solutes during ICF was investigated by establishing the gelatin models and explored the penetration law of shrimp. The results indicated that the penetration depths of betaine, propanediol and sodium chloride in gelatin model were 0.2 cm, 0.35 cm and 0.4 cm, respectively, while the penetration depths of them in shrimps were 0.25 cm, 0.31 cm and 0.35 cm, respectively. The transfer contents of betaine, propanediol and sodium chloride in gelatin were  $4.35\pm 0.12$  mg/g,  $6.15\pm 0.12$  mg/g and  $11.73\pm 0.18$  mg/g, respectively, and the transfer contents of them in shrimps were  $0.86\pm 0.07$  mg/g,  $1.53\pm 0.11$  mg/g and  $1.67\pm 0.08$  mg/g, respectively. Through regression analysis of solute changes during ICF, the solute penetration regression model could express the penetration law of solute. It was found that transfer trend of betaine, propanediol and sodium chloride in shrimp and gelatin were consistent. Before 5 min, the penetration rates of betaine, propanediol and sodium chloride showed a linear increase. After 6 min, the penetration rates became slow. According to the math model, the diffusion coefficients of betaine, propanediol and sodium chloride in gelatin model were  $4.16\times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s,  $1.27\times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s and  $1.66\times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, respectively. The diffusion coefficients of three solutes in shrimps were  $2.34\times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s,  $9.36\times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s and  $1.36\times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, respectively.

**Key words:** immersion chilling and freezing; shrimp; mass transfer; penetration Law

收稿日期: 2013-04-17

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2012BAD28B00); 广东省科技计划重点项目 (2011A020102005)

作者简介: 林婉玲 (1979-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 水产品加工与质量安全

通讯作者: 杨贤庆 (1963-), 男, 研究员, 主要研究水产品加工与质量安全

直接浸渍冷冻 (Immersion Chilling and Freezing, ICF) 是一种冻结速率快、能耗低、冻结均匀、干耗小的冷冻加工技术<sup>[1]</sup>。但是, 溶质渗透一直以来是制约直接浸渍冻结技术发展的主要因素, 同时也是直接浸渍冻结技术无法避免的问题。在直接浸渍冻结过程中, 传热及传质同时发生, 在食品与冻结液的交界处, 在

能量发生传递的同时,冻结液中的溶质向食品中渗透、扩散。这一过程的发生使食品的温度迅速下降,同时也使食品的品质发生改变,这也是直接浸渍冻结技术的应用受到限制的主要原因。因此,开展直接浸渍冻结过程溶质渗透问题的研究极其重要。目前,国内外围绕溶质渗透展开了很多的研究<sup>[2-4]</sup>,但近几年较少,主要是通过建立物理及数学模型来模拟食品的直接浸渍过程,研究溶质渗透过程及规律,探讨冻结过程中其他因素对溶质渗透的影响。温度是影响直接浸渍冻结过程中溶质渗透的主要因素之一,温度越低,越有利于降低溶质的渗透作用<sup>[5-6]</sup>。但是,这些研究普遍存在用单一模型来描述冷冻液的传质过程及机理的问题。因为在直接浸渍冻结过程中,载冷剂不但包括有无机盐离子类,而且还包括有有机溶剂类(醇类)及一些高分子物质,这些物质在直接浸渍冻结过程中的渗透和迁移规律可能会不一致,用同种数学模型对这些载冷剂进行描述,无法准确指导实际应用,也是目前直接浸渍冻结技术溶质渗透问题的研究停滞不进的主要原因。

因此,为了进一步研究直接浸渍冻结过程中各种溶质对食品的影响,本论文通过建立明胶模型,模拟不同溶质的渗透模型及规律,结合溶质在对虾中渗透规律,进一步揭示直接浸渍冻结过程中溶质对食品质量的影响,为直接浸渍冻结技术的进一步应用提供有利的依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与仪器

南美白对虾,购于广州市万佳超市;甜菜碱、丙二醇、氯化钠均为食品级,其余试剂均为分析纯。

DW-86L386超低温冰箱,中国海尔公司;735-2温度测量仪,德国德图仪器公司;ICS-3000离子色谱仪,美国DIONEX公司;Agilent 6860气相色谱仪,美国Agilent公司;809 Titrand自动电位滴定仪,瑞士万通有限公司;UV-3000pc紫外-可见分光光度计,上海美谱达有限公司;T25均质机,德国IKA有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 冷冻液配置

冷冻液的配方根据前期的实验结果进行配制<sup>[7]</sup>,分别将21%甜菜碱、15%丙二醇、10%氯化钠、1%甘氨酸、1%低聚木糖、1%甘露醇与51%水(质量比)混合均匀,备用。

#### 1.2.2 明胶模型制作

将明胶与蒸馏水按质量比1:3混合均匀,然后置于60℃水浴中加热0.5 h后,装入5 mL去头的注射器圆柱体内制备样品,最后置于-20℃条件下20 min冷冻成型,质量在5.5 g左右,长度约为4.5 cm,直径约为1.2 cm,放置于4℃冰箱备用。

#### 1.2.3 浸渍冻结

##### 1.2.3.1 明胶模型

将置于4℃条件下的明胶模型取出,推动注射器活塞将模型推出,快速称重后将模型浸渍在-30℃的浸渍冻结液中冻结7 min,此时明胶模型的中心温度可达-18℃以上,在冻结过程中,每1 min测定各种溶质在模型中的渗透量。

##### 1.2.3.2 对虾

将鲜虾用清水冲洗,称重,然后在-30℃的浸渍冻结液中冻结7 min,此时虾体中心温度可达-18℃以上,在冻结过程中,每1 min测定各种溶质在模型中的渗透量。

#### 1.2.4 扩散速率模型的建立

在浸渍冻结过程中,冻结液的溶质在渗透压的作用下,从液体向固体传递扩散的过程。在食品刚与冻结液接触时,表面先结冰,对溶质的渗透起一定的限制作用。对于液-固界面的扩散,实质上是一个渗透压作用产生的渗透过程。在明胶及对虾的传质过程中,可用Fick扩散第二定律进行表达。对于对称固体的不稳定扩散,可用Fick第二定律通式表达:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{x^{v-1}} \times \frac{\partial}{\partial x} \left[ x^{v-1} \times D \times \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (1)$$

其中,对于无限大的平面, $v=1$ ;对于无限长的圆柱形, $v=2$ ;对于球体, $v=3$ 。在明胶模型及对虾的浸渍冻结过程中,溶质在模型中的扩散可进行如下假设:

明胶(对虾)成分单一,且各向同性;

明胶(对虾)模型可以近似地认为是对称的圆柱体,圆柱体两端浓度不受扩散影响;

溶质在对虾中的扩散过程中,没有溶质的堆积现象。

式(1)可以表达为下式:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

其中, $c$ (g溶质/g模型)是模型在 $t$ 时间的溶质吸附量, $t$ (s)扩散时间, $x$ (m)扩散距离, $D$ (m<sup>2</sup>/s)扩散系数。初始条件及边界条件如下:

$$\text{初始条件: } t=0, x=0 \text{ 时, } c=0 \quad (2a)$$

$$\text{边界条件: } t>0, x=0 \text{ 时, } \frac{\partial c}{\partial r} = 0;$$

$$t>0, r=R \text{ 时, } C=C_0 \quad (2b)$$

令  $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ , 代入 (2) 式,

$$\text{则 } \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dc}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dt} = -\frac{dc}{d\lambda} \cdot \frac{x}{2t^{3/2}} \quad (3)$$

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)^2 = D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} \frac{1}{t} \quad (4)$$

将 (3)、(4) 式代入 (2) 式, 则 (2) 式为:

$$-2D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} = \frac{dc}{d\lambda} \cdot \lambda \quad (5)$$

令  $\frac{dc}{d\lambda} = A \exp(-a\lambda^n)$ , 代入式 (5), 得:

$$-2DA [-an\lambda^{(n-1)}] \exp(a\lambda^n) = A\lambda \exp(-a\lambda^n) \quad (6)$$

若  $n=2, a = \frac{1}{4D}$ , 代入式 (6), 得:

$$2DA \frac{1}{4D} \exp\left(-\frac{\lambda}{4D}\right) = A \exp(-a\lambda^n) \quad (7)$$

由  $\frac{dc}{d\lambda} = A \exp(-a\lambda^n) = A \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right)$  积分得

$$c = \int_0^\lambda A \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) d\lambda + B \quad (8)$$

令  $\beta = \frac{\lambda}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ , 式 (8) 为

$$c = A \times 2\sqrt{D} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + B = A' \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\beta^2) d\beta + B \quad (9)$$

根据高斯误差积分、高斯误差函数、初始条件和边界条件、渗透过程中对应的时间, 距离及浓度, 对式 (9) 进行求解而得出浸渍过程中的扩散率  $D$ 。

## 1.2.5 成分测定

### 1.2.5.1 甜菜碱的测定

#### (1) 前处理方法<sup>[8]</sup>

明胶模型, 将浸渍冻结的明胶模型置于离心管中, 解冻后加入 80 mL 超纯水均质, 均质后转入 100 mL 容量瓶中, 置于超声仪中提取 30 min, 静置 10 min, 定容到 100 mL。将定容的溶液用 10000 r/min 冷冻离心机离心 10 min, 取 10 mL 上清液于离心管中, 加入 10 mL 三氯甲烷, 剧烈震荡后放置 10 min, 用 5000 r/min 离心 10 min, 移取 5 mL 上清液, 过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜后加入离子色谱仪进样管, 待测。

对虾, 将浸渍的虾样品解冻后, 准确称取去壳、去头的虾肉, 精确至 0.0001 g, 搅碎, 然后置于离心管中, 加入 80 mL 超纯水均质, 均质后转入 100 mL 容量瓶中, 以下提取操作与明胶模型同。

#### (2) 色谱测定条件<sup>[9-10]</sup>

Ion Pac CS17 分离柱; 流动相: 3 mmol 甲磺酸: 乙腈=90:10; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 40  $^{\circ}\text{C}$ ; 池温: 45  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量: 20  $\mu\text{L}$ ; 运行时间: 10 min。

### 1.2.5.2 丙二醇的测定-气相色谱法<sup>[11-12]</sup>

#### (1) 前处理方法

明胶模型, 将明胶的模型置于离心管中, 解冻后加入 45 mL 无水乙醇, 密封好用振荡器振荡提取 45 min, 静置 1 h 后, 用 5000 r/min 离心 10 min, 将上清液转移到 50 mL 容量瓶中, 定容到 50 mL, 所得溶液用气相色谱仪分析。

对虾, 将浸渍的虾样品解冻后, 准确称取去壳、去头的虾肉, 精确至 0.0001 g, 剁碎, 置于离心管中, 加入 45 mL 无水乙醇, 密封好用振荡器振荡提取 45 min, 静置 1 h 后, 用 5000 r/min 离心 10 min, 将上清液转移到 50 mL 容量瓶中, 定容到 50 mL, 所得溶液用气相色谱仪分析。

#### (2) 色谱测定条件

键合/交联聚乙二醇固定相石英毛细管色谱柱, 30  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$  (内径)  $\times 0.25 \mu\text{m}$ ; 载气: 高纯氮, 纯度  $\geq 99.99\%$ , 恒流模式, 柱流速 1 mL/min; 采用程序升温, 柱初始温度 80  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 1 min, 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升温至 140  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min, 再以 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升温至 230  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min; 进样口温度: 230  $^{\circ}\text{C}$ ; 检测器温度: 240  $^{\circ}\text{C}$ ; 氢气流速: 40 mL/min; 空气流速: 400 mL/min; 进样量: 1  $\mu\text{L}$ ; 进样方式: 不分流。

### 1.2.5.3 氯化钠测定-电位滴定法

#### (1) 前处理方法

明胶模型: 将浸渍冻结后的模型置于离心管中, 解冻后加入适量蒸馏水均质, 均质后转入 250 mL 锥形瓶中, 加热煮沸 15 min, 并不断摇动。冷却至室温, 依次加入 4 mL 沉淀剂 I、沉淀剂 II。每次加入沉淀剂充分摇匀。室温静置 30 min。将锥形瓶中的内容物全部转移到 200 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 过滤, 弃去初滤液, 滤液用于滴定。

对虾, 准确称取去壳、去头的虾肉, 精确至 0.0001 g, 剁碎, 置于离心管中, 加入适量蒸馏水均质, 均质后转入 250 mL 锥形瓶中, 以下提取方法与明胶模型同。

#### (2) 测定方法

氯化钠的测定方法采用电位滴定法<sup>[13]</sup>。

## 1.3 数据分析与处理

用统计软件 SPSS 16.0 对测定数据进行统计分析, 模型采用曲线回归进行拟合分析。

## 2 结果与分析

## 2.1 直接浸渍过程中溶质的变化规律

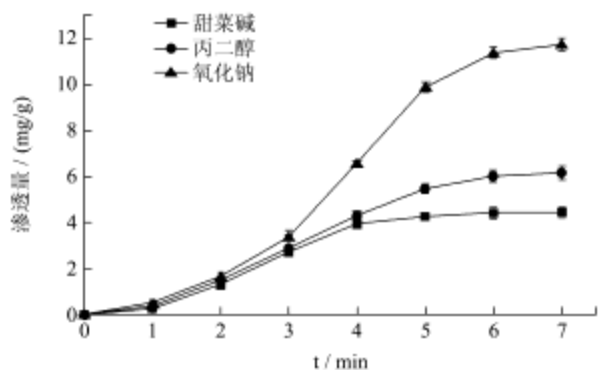


图1 直接浸渍冻结过程中明胶模型中的甜菜碱、丙二醇、氯化钠渗透量的变化

Fig.1 The changes of contents of betaine, propanediol and sodium chloride in gelatine model during ICF

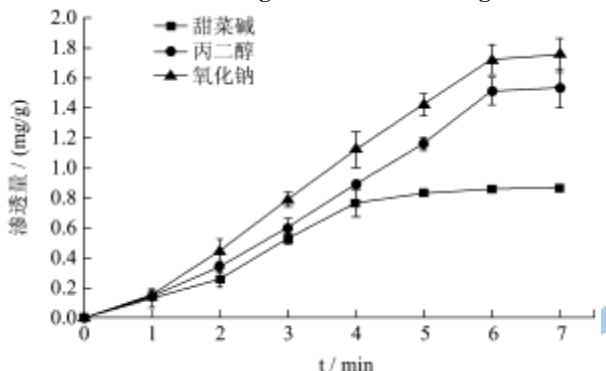


图2 直接浸渍冻结过程中对虾中的甜菜碱、丙二醇氯化钠渗透量的变化

Fig.2 The changes of contents of betaine, propanediol and sodium chloride in shrimp during ICF

在直接浸渍冻结过程中，传热、传质同时进行，但是传热比传质先达到平衡<sup>[4]</sup>。在本研究中，主要是以实际冻结工艺为依据，明胶模型及对虾均以中心温度达到-18℃时停止浸渍冻结。因此，本文主要研究传热平衡过程中传质的变化规律。由图1可以看到，前1 min内，三种溶质在明胶模型中的渗透量较少，但是，随着冻结时间的延长，渗透量快速增加，而在冻结4 min后，三种溶质的渗透量变化不一致。甜菜碱在4 min后渗透量增长缓慢，丙二醇在5 min后增长缓慢，氯化钠在6 min后增长缓慢。三种溶质在对虾中的渗透量变化规律与在明胶模型中的不一致。由图2可知，前1 min内，三种溶质在对虾中的渗透量较少，三者的差别不大，但是，随着冻结时间的延长，渗透量快速增加，甜菜碱在4 min后渗透量增长缓慢，丙二醇及氯化钠在6 min后增长缓慢。因为在直接浸渍冻结的初始阶段，也即冻结食品放入低温冻结液的初期，冻结液溶质在食品表面吸附，这时渗透较慢，而随着吸附量的增大，

溶质逐渐渗透到食品中，溶质的扩散速度增快，随着冻结的进行，食品中结冰由外向里推移，冻结液中的溶质无法扩散到食品中，这时已渗透在食品中的溶质逐步向里扩散，因此，在冻结后期，溶质的扩散速度较慢。

## 2.2 直接浸渍过程中溶质的渗透深度的变化

为了进一步研究冻结液中的溶质在直接浸渍过程中的扩散规律，本实验测定明胶模型及对虾中不同深度的溶质渗透量。对于明胶模型来说，在半径为0.2 cm、0.3 cm处的甜菜碱的渗透量分别为 $4.21 \pm 0.11$  mg/g和 $0.31 \pm 0.09$  mg/g，而明胶模型中的甜菜碱的渗透量为 $4.35 \pm 0.12$  mg/g，与0.2 cm处的甜菜碱渗透量无显著性差异 ( $p > 0.5$ )，由此可以推测，甜菜碱在明胶模型中的渗透深度为0.2 cm。对于明胶模型中的丙二醇来说，在0.2 cm、0.3 cm、0.35 cm处，丙二醇的渗透量为 $6.10 \pm 0.16$  mg/g， $2.75 \pm 0.13$  mg/g和 $0.14 \pm 0.07$  mg/g，而明胶模型总的渗透量为 $6.15 \pm 0.12$  mg/g，与0.2 cm处的丙二醇渗透量无显著性差异 ( $p > 0.5$ )，可推测丙二醇的渗透深度为0.35 cm；对于明胶模型中的氯化钠来说，在半径为0.2 cm、0.3 cm、0.4 cm处的氯化钠的渗透量分别为 $11.34 \pm 0.21$  mg/g、 $6.45 \pm 0.16$  mg/g和 $0.13 \pm 0.06$  mg/g，而明胶模型总的渗透量为 $11.73 \pm 0.18$  mg/g，与0.2 cm处的氯化钠渗透量无显著性差异 ( $p > 0.5$ )，由此可以推测，氯化钠在明胶模型中的渗透深度为0.4 cm。由明胶模型的渗透扩散结果可知，冻结液中三种溶质的渗透深度有所区别，氯化钠的渗透深度最深，次之丙二醇，最浅为甜菜碱。

对于对虾来说，直接浸渍冻结过程中溶质的渗透深度不同于明胶模型。在对虾中，甜菜碱的渗透深度为0.25 cm，丙二醇的为0.31 cm，氯化钠的为0.35 cm，三种溶质的最终渗透量分别为 $0.86 \pm 0.07$  mg/g、 $1.53 \pm 0.11$  mg/g、 $1.67 \pm 0.08$  mg/g。在对虾虾体中，主要成分为蛋白质、水分及少量的脂肪及微量元素，而在虾体的外面，有一层甲壳层。在直接浸渍冻结的过程中，溶质必须先渗透过甲壳层，才能进入虾体中，所以，对于对虾的直接浸渍冻结来说，溶质的渗透较慢，渗透量也较少，并且渗透深度较浅。明胶模型的成分为明胶和水，且表面无保护层，在浸渍冻结初期，渗透比对虾快，渗透量较大，深度较深。

从甜菜碱、丙二醇及氯化钠三者的渗透扩散量来看（图1~2），明胶模型及对虾中，三者的渗透量大小为：氯化钠>丙二醇>甜菜碱，在后期的浸渍冻结过程中，甜菜碱的扩散变慢。三种溶质的渗透扩散规律的这种变化可能与三者的分子量大小有关，甜菜碱的分

子量为117.15, 分子量最大, 属于有机胺类, 1,2-丙二醇的分子量为76.06, 属于有机醇类, 而氯化钠分子量最小, 且为离子化合物, 在水溶液中以离子形式存在, 较容易渗透进入虾体及明胶模型中, 其渗透量最大, 1,2-丙二醇次之, 甜菜碱渗透量最小。

### 2.3 直接浸渍过程中溶质的渗透变化回归分析

表1 回归模型方差分析表

Table 1 Anova analysis of regression model

项目	明胶模型			对虾		
	甜菜碱	丙二醇	氯化钠	甜菜碱	丙二醇	氯化钠
模型相关系数	0.989	0.990	0.966	0.974	0.985	0.992
数平方 R <sup>2</sup>						
回归均方	8.407	15.468	63.389	0.271	0.889	1.148
残差均方	0.049	0.076	1.101	0.004	0.007	0.005
F 值	172.871	202.239	57.556	74.882	130.104	242.552
显著性 Sig.	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000

表2 浸渍冻结过程中溶质的扩散回归模型

Table 2 Regression model of solute diffusion during ICF

	明胶	对虾
甜菜碱	$y = -0.159t^2 + 1.956t - 1.516$	$y = -0.027t^2 + 0.346t - 0.22$
丙二醇	$y = 0.039t^2 + 0.76t - 0.63$	$y = -0.037t^2 + 0.549t - 0.478$
氯化钠	$y = 0.039t^2 + 2.477t - 2.821$	$y = 0.005t^2 + 0.231t - 0.065$

为了进一步对直接浸渍冻结过程溶质渗透规律的研究, 本研究对甜菜碱、丙二醇及氯化钠的渗透量对扩散时间进行回归拟合分析, 采用二次回归模型拟合, 其回归方程方差分析结果见表1。从表1可以看出, 不同溶质的渗透变化的回归方程的R<sup>2</sup>均大于0.96, 说明回归系数显著, 方程拟合度高; 三种溶质在明胶模型及对虾中的扩散模型的显著性水平p≤0.001, 表明各个模型回归极显著, 该拟合方程可对三种溶质的渗透规律进行表达。根据回归系数结果得甜菜碱、丙二醇、氯化钠在明胶模型及对虾中的渗透模型, 见表2。结合图1~2和表2可知, 甜菜碱、丙二醇及氯化钠在明胶模型及对虾中的扩散量变化趋势相对一致。在直接浸渍冻结过程中, 传热及传质同时发生。明胶模型及对虾放入浸渍冷冻液中时, 首先发生表面的传热传质, 此时表面迅速降温甚至冻结形成一层保护膜, 同时, 冻结液中的溶质迅速渗透进入明胶模型及虾体中。随着浸渍冻结时间的延长, 表面逐渐冻结至完全冻结, 同时, 明胶模型及虾体表面与冻结液的浓度差变小, 溶质扩散速率逐渐减慢。因此, 结合传热传质特征及模型的特征, 回归模型可对整个传质过程的扩散规律进行表达。

### 2.4 直接浸渍过程中溶质扩散率的确定

在本实验中, 甜菜碱、丙二醇及氯化钠在明胶模型及对虾中的扩散速率不一致, 由此可以推测各溶质的扩散系数在明胶模型及对虾中可能不一致。因此, 为了进一步验证三种溶质在明胶模型及对虾中的扩散系数, 根据公式对各种溶质的扩散系数进行计算。根据不同溶质在模型中的扩散距离、渗透量及渗透时间, 结合高斯误差积分:

$$\int_0^\infty \exp(-\beta^2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (10)$$

对方程(10)进行求解, 得出甜菜碱、丙二醇及氯化钠在明胶模型及对虾中的扩散系数, 结果见表3。从表3中可以看出, 在明胶模型中, 各种溶质的扩散系数比对虾中的大, 并且随着溶质的分子量变大, 扩散系数越小。扩散系数表示物质的扩散能力。根据Fick定律, 扩散系数是指沿扩散方向, 在单位时间每单位浓度下, 扩散物质垂直通过单位面积的质量或摩尔数, 其大小主要取决于扩散物质和扩散介质的种类及其温度和压力。在本实验中, 明胶模型主要是由明胶和水组成, 而对虾虾体主要由蛋白质、水分组成, 两者的结构相差较大, 对甜菜碱、丙二醇及氯化钠的扩散行为产生不同的影响作用, 使溶质在模型中的扩散系数不一致。同时, 由于溶质的分子量大小不一致, 溶质的扩散系数不同。从表中3中可知, 甜菜碱在明胶模型及对虾中的扩散系数均最小, 丙二醇居中, 氯化钠最大, 结果表明扩散系数与溶质本身的分子量大小密切相关, 分子量越小, 越容易扩散, 扩散量越大, 扩散系数也越大。

表3 浸渍冻结过程中溶质的扩散系数

Table 1 The diffusion coefficients of solute diffusion during ICF

	明胶	对虾
甜菜碱/(m <sup>2</sup> /s)	4.16×10 <sup>-7</sup>	2.34×10 <sup>-7</sup>
丙二醇/(m <sup>2</sup> /s)	1.27×10 <sup>-6</sup>	9.36×10 <sup>-7</sup>
氯化钠/(m <sup>2</sup> /s)	1.66×10 <sup>-6</sup>	1.36×10 <sup>-6</sup>

## 3 结论

3.1 在直接浸渍冻结过程中, 传质随着传热的进行而同时发生, 对冻结对象产生明显的影响作用, 是影响直接浸渍冻结应用的主要因素。在直接浸渍冻结过程中, 冻结液中的甜菜碱、丙二醇及氯化钠在明胶模型中的渗透深度分别为0.2 cm、0.35 cm、0.4 cm, 渗透量分别为4.35±0.12 mg/g、6.15±0.12 mg/g、11.73±0.18 mg/g, 其渗透规律是前1 min内, 三种溶质在明胶模型

中的渗透量较少,随着冻结时间的延长,渗透量快速增加,而在冻结4 min后,三种溶质的渗透量变化不一致,甜菜碱在4 min后渗透量增长缓慢,丙二醇在5 min增长缓慢,氯化钠在6 min后增长缓慢。对虾中,甜菜碱、丙二醇、氯化钠的渗透深度分别为0.25 cm、0.31 cm、0.35 cm,渗透量分别为 $0.86\pm 0.07$  mg/g、 $1.53\pm 0.11$  mg/g、 $1.67\pm 0.08$  mg/g,其渗透规律是前1 min内,三种溶质在对虾中的渗透量较少,三者的差别不大,但是,随着冻结时间的延长,渗透量快速增加,甜菜碱在4 min后渗透量增长缓慢,丙二醇及氯化钠在6 min后增长缓慢。

3.2 通过对直接浸渍冻结过程溶质的变化进行回归分析,回归模型的 $R^2$ 均大于0.96,模型显著系数 $p\leq 0.001$ ,可用回归模型对三种溶质的渗透规律进行表达。另外,本论文通过研究直接浸渍冻结过程中溶质的扩散变化与时间变化及扩散距离变化规律,得到甜菜碱、丙二醇、氯化钠在明胶的平均扩散系数分别为 $4.16\times 10^{-7}$   $m^2/s$ 、 $1.27\times 10^{-6}$   $m^2/s$ 、 $1.66\times 10^{-6}$   $m^2/s$ ,在对虾中的平均扩散系数分别为 $2.34\times 10^{-7}$   $m^2/s$ 、 $9.36\times 10^{-7}$   $m^2/s$ 、 $1.36\times 10^{-6}$   $m^2/s$ 。通过本文得到的渗透规律及扩散系数,可为直接浸渍冻结过程中传质的控制提供理论依据,并为直接浸渍冻结技术的推广及应用提供依据。

### 参考文献

- [1] 林婉玲,曾庆孝,朱志伟.直接浸渍冷冻在食品加工中的应用现状与前景[J].食品工业科技,2008,29(7):256-260  
Lin W X, Zeng Q X, Zhu Z W. Present situation and application prospect of immersion chilling and freezing in food processing [J]. Science and Technology of Food Industry, 2008, 29(7): 256-260
- [2] Susana E A, Amelia C R. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part I: Model development [J]. Journal of food engineering, 2005, 66(3): 329-338
- [3] Susana E A, Amelia C R. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part II: Model solution [J]. Journal of food engineering, 2005, 66(3): 339-351
- [4] Juan M P, Amelica C R, Susana E A. Mathematical modeling of the heat transfer and flow field of liquid refrigerants in a hydrofluidization system with a stationary sphere [J]. Journal of food engineering, 2010, 99(3): 303-313
- [5] Lucas T, François J, Raoult-Wack A L. Transport phenomena in immersion-cooled apples [J]. International Journal of Food Science and Technology, 1998, 33: 489-499
- [6] 曾庆孝,倪明龙,朱志伟,等.四元载冷剂冻结明胶模型过程中溶质的扩散性[J].华南理工大学学报(自然科学版), 2010,38(12):115-119  
Zeng Q X, Ni M L, Zhu Z W, et al. Diffusivity of Solutes in Freezing Process of Gelatin Model Immersed in Quaternary Refrigerant Liquids [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2010, 38(12):115-119
- [7] 杨贤庆,侯彩玲,林婉玲,等.响应面法优化食品浸渍速冻冻结液配方[J].食品科学,2012,33(24):1-5  
Yang X Q, Hou C L, Lin W L, et al. Formulation Optimization of Immersion Solution for Quick Freezing of Foods by Response Surface Methodology [J]. Food Science, 2012, 33(24):1-5
- [8] 张晨光,潘见,黄文平,等.离子色谱直接电导法检测糖蜜中的甜菜碱[J].食品科学,2012,33(2):208-210  
Zhang C G, Pan J, Huang W P, et al. Determination of Betaine in Molasses by Ion Chromatography with Direct Conductivity Detection [J]. Food Science, 2012, 33(2): 208-210
- [9] 吴燕燕,刘法佳,李来好,等.改良离子色谱法测定咸鱼中亚硝酸盐的研究[J].南方水产科学,2011,7(6):1-6  
Wu Y Y, Liu F J, Li L H, et al. Determination of nitrite in salted fish by improved ion chromatography [J]. South China Fisheries Science, 2011, 7(6): 1-6
- [10] Siu D C, Henshall A. Ion chromatographic determination of nitrate and nitrite in meat product [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 8(4): 157-160
- [11] Mochizuki N, Kikuchi K, Ikeda M. Determination of enantiomers of 1,2-propanediol in beer by gas chromatography [J]. Journal of fermentation and bioengineering, 1997, 84(4): 386
- [12] Stanley D E, Charles H J, Paul E N, et al. Gas chromatographic determination of 1, 2-propanediol dinitrate in blood [J]. Journal of chromatography A, 1982, 240(1): 117-123
- [13] GB/T 12457-2008,食品中氯化钠的测定[S]
- [14] Lucas T, Chourot J M, Bohuon Ph, et al. Freezing of a porous medium in contact with a concentrated aqueous freezant: numerical modelling of coupled heat and mass transport [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44(11): 2093-21061

现代食品科技