

响应面法优化水产品液体速冻用的载冷剂配比

张涛^{1,2}, 吴燕燕¹, 李来好¹, 杨贤庆¹, 林婉玲¹, 杨少玲¹, 郝淑贤¹

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 农业农村部水产品加工重点实验室, 广东广州 510300;
2. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要: 为开发适合水产品快速冻结的安全食品级速冻液配方, 该研究以乙醇、低聚果糖、柠檬酸、氯化钙、丙二醇等组成低温速冻液。通过单因素试验分析乙醇、低聚果糖、柠檬酸和氯化钙在不同质量分数下的冻结点变化规律, 在此基础上以冻结点和黏度为响应值, 通过 Box-Behnken 响应面法对速冻液中载冷剂的添加量进行优化, 得到速冻液的最佳配方为 19.9% 乙醇、9.5% 低聚果糖、3% 柠檬酸、5% 氯化钙、10% 丙二醇。该配方制备的速冻液的冻结点可达 $-63.50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、黏度 $4.64\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 具有冻结温度低、黏度小的特点, 而且配方成本较低, 操作方便, 可应用于水产品及方便食品的快速冻结。

关键词: 水产品液体速冻; 速冻液; 配方优化; 响应面法

中图分类号: S 985; TS 254.4

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Optimization of ratio of refrigerants for quick liquid freezing of aquatic product by response surface methodology

ZHANG Tao^{1,2}, WU Yanyan¹, LI Laihao¹, YANG Xianqing¹, LIN Wanling¹, YANG Shaoling¹, HAO Shuxian¹

(1. Key Laboratory of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs; South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China; 2. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In order to develop a safe food-grade quick-freezing liquid formulation suitable for rapid freezing of aquatic products, we designed a low-temperature quick freezing liquid which composed of ethanol, oligofructose, citric acid, calcium chloride and propylene glycol. Then, we analyzed the variation of freezing point with different mass fractions of that composition by single factor test. Based on that, taking the freezing point and viscosity as response values, we optimized the addition amount of the refrigerants in the quick freezing liquid by Box-Behnken response surface method. The optimum formula of quick-freezing liquid was 19.9% ethanol, 9.5% fructooligosaccharide, 3% citric acid, 5% calcium chloride and 10% propylene glycol. The quick-freezing liquid prepared by the formula had a freezing point of $-63.50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a viscosity of $4.64\text{ mPa}\cdot\text{s}$, characterized by low freezing temperature, small viscosity, low formulation cost and convenient operation, suitable for rapid freezing of aquatic products and frozen convenience foods.

Key words: aquatic product liquid freezing; quick freezing liquid; formula optimization; response surface methodology

收稿日期: 2019-02-22; 修回日期: 2019-04-22

资助项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金(CARS-47); 中国水产科学研究院南海水产研究所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助(2018ZD01); 国家重点研发计划项目(2016YFF0202304)

作者简介: 张涛(1992—), 男, 硕士研究生, 从事水产品加工与质量安全控制研究。E-mail: zhangtaolzt@163.com

通信作者: 吴燕燕(1969—), 女, 博士, 研究员, 从事水产品加工与质量安全控制研究。E-mail: wuyygd@163.com

近年来中国水产品产量增长显著,特别是随着水产养殖和渔业装备技术的发展,水产养殖产量快速增长,2017年中国水产品总产量达到6445万吨^[1]。水产品水分含量较高,常温下极易腐败变质。温度是影响水产品货架期的重要因素,低温保鲜能有效抑制水产品自身的酶活以及微生物生长,且成本相对低廉更符合生产需求^[2]。常见的低温保鲜方式主要有冷藏和冷冻,但传统的冷冻技术主要采用空气强制对流冷冻和间接接触冷冻,能耗较高、冷冻效率低、冻结不均匀、易产生干耗,造成产品质地差等问题^[3-6]。为追求更好的水产保鲜品质和更高的冷冻效率,开发更高效的新型水产品保鲜方法成为当前的研究热点。研究表明采用低冻结点的高纯度食品级氟利昂、液氮、液态二氧化碳作为载冷剂,冻结温度可低至 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,速冻效果最佳,但受限于回收难、不利于工业化生产等原因普及度不高^[7-8]。不断有学者进行液体速冻方式的优化改良^[9],即利用低温液体(冷冻媒介)与食品材料进行热交换,使食品材料快速冻结,该方法具有冻结设备结构简单、操作方便、冻结速率快、低能耗、冻结均匀、干耗小等优点,已成为当下的研究热点。为了更快地实现热交换,需要选择温度更低且更稳定的载冷剂作为冷冻媒介,由于跟食品材料直接接触,这种载冷剂还必须具有安全无毒的特点^[9-11]。常见的一元冷冻媒介有液氮、液态二氧化碳,但其缺点是无法循环利用;随后一些学者开始利用盐水或乙醇水溶液或糖类水溶液作为载冷剂,但发现高浓度乙醇易挥发且易燃,而浓盐水则渗透性太强且易腐蚀设备,糖类则存在黏度太高的问题。为克服上述缺陷,三元、四元载冷剂^[12-13]被研发出来,即将盐或糖、乙醇和水按一定比例复配组合得到的冻结液,具有降低冻结点的效果,但其冻结物料的温度仍不够低且不能完全克服上述问题。因此开发复合多元载冷剂是正确的改进方向,也是液体速冻技术发展的核心,由于需要选择安全、食用级的组分,并解决多元载冷剂之间的相互影响等问题,所以发展较为缓慢^[14-16];近年韩光赫等^[17]、杨贤庆等^[18]开发的多元载冷剂可实现 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的冻结。

载冷剂配方是液体速冻的最关键技术,而目前国内国外相关研究较少^[19-20]。为探索适合浸渍速冻技术的新型多元冻结液,本实验选用食品级乙醇、低聚果糖、柠檬酸及氯化钙组成的水溶液,通过单因

素试验探明各载冷剂添加量与冻结点之间的关系和影响,再将起主要作用的载冷剂通过响应面法优化其最佳配比,获得适用于水产品快速冻结的冻结点较低的速冻液配方,从而实现水产品在规定时间内达到较低的中心温度,更好地保持鲜度和品质。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

乙醇、丙二醇、柠檬酸、低聚果糖、氯化钙等均为食品级,购自广州化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

WJ400H 液体冻结机(饶平万佳水产有限公司); Testo 735-2 专业型温度仪(德国德图仪器公司); Forma-725 超低温冰箱(艾本德中国有限公司); NDJ-8s 数字黏度计(上海方瑞仪器有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 冻结液冻结点的测定 参考杨贤庆等^[18]和马晓斌等^[21]的方法,测定冻结液的冻结点(图1)。降温曲线在36~38 min 出现略微升温现象,可对此升温曲线的温度段求平均值并视为该冻结液的近似冻结点。

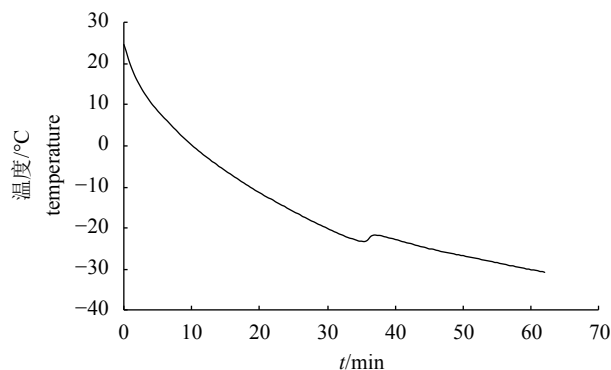


图1 冻结液的冻结曲线图

Fig.1 Freezing curve of frozen liquid

1.3.2 冻结液黏度的测定 预实验测得冻结液在常温状态的黏度不超过 $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$,黏度计转子类型选择0号转子,测定黏度更精确。测定方法参考倪明龙^[22],重复测3次取平均值。

1.3.3 单因素试验 在不同添加量下,分别研究所选用的食品级载冷剂组分对溶液冻结点的影响。

乙醇/丙二醇添加量对冻结液冻结点的影响。以冻结液冻结点为指标,分别配制不同质量分数(5%、10%、15%、20%、25%)乙醇溶液和丙二醇溶液进行冻结,记录2组醇溶液冻结曲线;在

5%、10%、15%、20%、25% 的乙醇溶液中添加丙二醇配置成复合醇溶液, 分析不同乙醇添加量对复合醇冻结点的影响。

低聚果糖添加量对冻结液冻结点的影响。以冻结液冻结点为指标, 分别配制不同质量分数 (4%、6%、8%、10%、12%、14%) 的低聚果糖溶液进行冻结, 记录其冻结曲线, 分析低聚果糖不同添加量对冻结液冻结点的影响。

柠檬酸添加量对冻结液冻结点的影响。分别配制不同质量分数 (3%、6%、9%、12%、15%、18%) 的柠檬酸溶液进行冻结, 记录其冻结曲线, 分析柠檬酸不同添加量对溶液冻结点的影响。

氯化钙添加量对冻结液冻结点的影响。分别配制不同质量分数 (2%、5%、8%、11%) 的氯化钙溶液进行冻结, 记录其冻结曲线, 分析氯化钙不同添加量对溶液冻结点的影响。

1.3.4 配方的响应面试验设计 在 1.3.3 单因素试验结果基础上, 对冻结点影响较大的主要因素, 进行 Box-Behnken 响应面试验, 自变量为乙醇 (A)、低聚果糖 (B)、柠檬酸 (C)、氯化钙 (D) 的质量分数, 响应值为冻结点的绝对值和黏度, 设计的试验因素水平表见表 1。

表1 载冷剂配比的响应面试验因素水平表

Tab.1 Response surface factors level of refrigerants ratio

| 因素 factor | 水平 level | | |
|----------------------------------------------------|----------|----|----|
| | -1 | 0 | 1 |
| 乙醇质量分数/% (A) ethanol mass fraction | 10 | 15 | 20 |
| 低聚果糖质量分数/% (B) fructooligosaccharide content | 8 | 10 | 12 |
| 柠檬酸质量分数/% (C) mass fraction of citric acid/% | 3 | 4 | 5 |
| 氯化钙质量分数/% (D) mass fraction of calcium chloride | 3 | 5 | 7 |

2 结果与分析

2.1 醇类溶液添加量对速冻液冻结点的影响

醇类是速冻液中常用的载冷剂, 现有的含醇类速冻液中醇类用量较大, 也因此造成速冻液不稳定、挥发性大、黏度大等问题, 为达到降低冻结点的同时减少速冻液粘性的目的, 必须合理调整 and 选择乙醇和丙二醇的含量^[23]。乙醇和丙二醇均随质量分数的增加, 冻结点温度不断下降, 且乙醇的冻结

点温度一直低于丙二醇 (图 2)。而多元组分液体冻结点往往低于单一组分液体, 所以为了提高速冻液的效能即增强抗结晶能力、降低冻结点, 可以通过组合搭配两种醇类的比例来改进冻结性能。本研究以 10% 丙二醇^[15] 为基础, 添加不同质量分数的乙醇形成复合醇, 并保持复合醇在速冻液中总含量不超过 30%。随着乙醇质量分数的增加, 冻结点温度不断降低, 乙醇添加量为 15% 时, 达到最低, 而后温度处于较平稳状态 (图 3)。丙二醇不易挥发, 但黏度较高, 因此选择其质量分数为 10%, 而乙醇的添加量宜在 15% 左右, 合理调整乙醇、丙二醇组分比例可减少载冷剂的损失量^[24]。

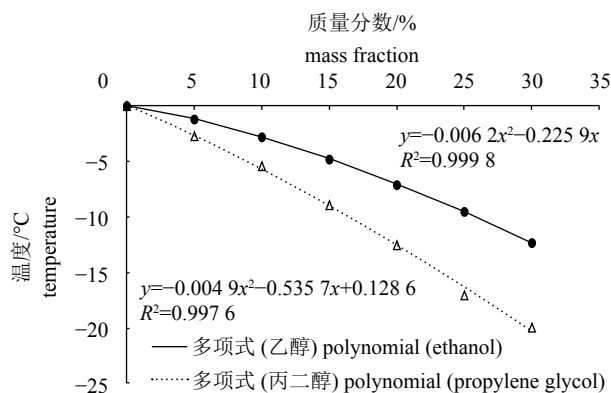


图2 乙醇和丙二醇不同添加量溶液冻结点变化规律图

Fig.2 Variation rule of freezing point with different addition amounts of ethanol or propylene glycol

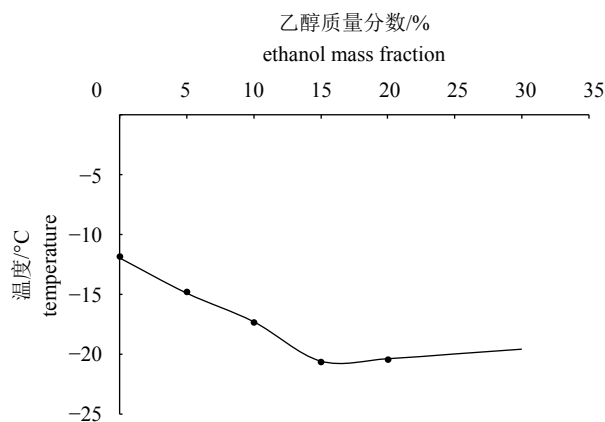


图3 乙醇添加到丙二醇中溶液冻结点变化

Fig.3 Variation of freezing point of solution of ethanol added to propylene glycol

2.2 低聚果糖添加量对速冻液冻结点的影响

糖类具有包埋蛋白质分子中结合水的能力, 能抑制蛋白质在冷冻时发生变性, 所以常作为抗冻剂应用于水产品中^[25-26]。低聚果糖具有高溶解度、高

保水性和良好的抗结晶性,有助于降低冷冻液的冻结点温度并提高冷冻液稳定性。随着低聚果糖添加量的增大,冻结点逐渐降低,较低浓度时其冻结点温度随其浓度变化不明显(图4)。出于冻结液黏度及复配考虑,低聚果糖的质量分数梯度采用8%、10%、12%。

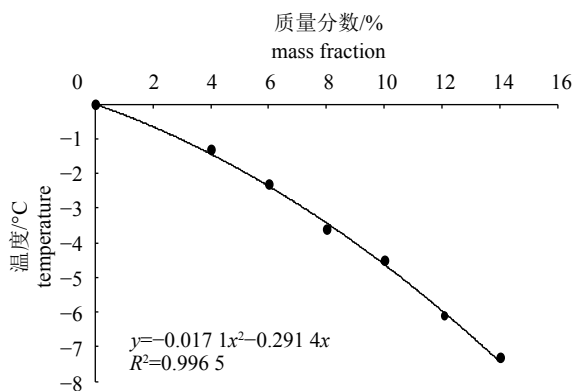


图4 低聚果糖不同添加量溶液冻结点变化规律图

Fig.4 Variation rule of freezing point with different addition amounts of oligofructose

2.3 柠檬酸添加量对速冻液冻结点的影响

本研究首次考虑将柠檬酸应用于冻结液中,柠檬酸有很好的降低冻结点的功能,能有效抑制液体结冰的速率,使液体在低温下保持较好的稳定性;此外,柠檬酸也是一种优良的螯合剂、掩蔽剂,与其他组分一起配制时能提高载冷剂性能(图5)。随着柠檬酸添加量的增加,溶液冻结点逐渐降低,其降幅大于低聚果糖溶液。柠檬酸溶液偏弱酸性对食品原来的品质和口感稍有影响,但如果水产品包装之后再行速冻液冻结,就不会对其品质和口感造成影响。研究表明柠檬酸浓度大于3%后,其pH

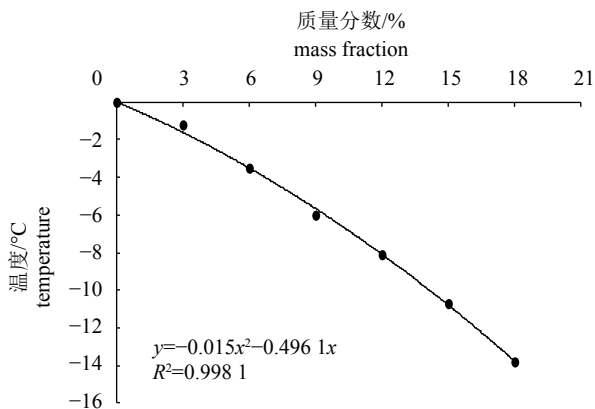


图5 柠檬酸不同添加量溶液冻结点变化规律图

Fig.5 Variation rule of freezing point with different addition amounts of citric acid

随浓度增加无显著变化,故柠檬酸的质量分数阈值可选3%~5%为宜。

2.4 氯化钙添加量对速冻液冻结点的影响

冷盐水保鲜是最早应用于渔船冷冻保存水产品的有效、方便且廉价的方法,盐类也是最常用的液体冷冻液组分之一,研究表明多元冷冻液中加少量盐类可有效地降低溶液的冻结点,不过其具有很高的渗透性,易对物料原有风味和质量产生影响,且对设备腐蚀性较强^[18,27]。由不同质量分数氯化钙溶液冻结点的变化可知(图6),随着氯化钙添加量的增加,溶液冻结点逐渐降低,其冻结点比氯化钠还低^[18],氯化钙作为食品添加剂与柠檬酸一起应用于水产品中以提高水产品冷藏过程中的品质。研究表明^[24]氯化钙含量超过7%冷却过程会出现盐析现象,考虑到冻结液的冻结效果和稳定性及其对食材影响^[28],氯化钙的添加量不宜超过7%。

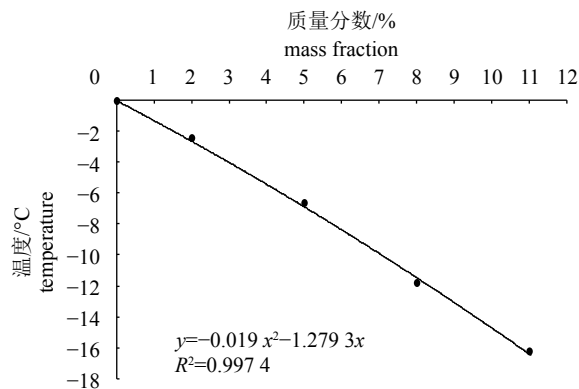


图6 氯化钙不同添加量溶液冻结点变化规律图

Fig.6 Variation rule of freezing point with different addition amounts of calcium chloride

2.5 响应面法优化冻结液配方

2.5.1 响应面试验结果及分析^[29-30] 根据 BOX-Behnken 中心设计原理,在上述单因素实验基础上,以影响速冻液冻结点的明显因素,乙醇(A)、低聚果糖(B)、柠檬酸(C)和氯化钙(D)为自变量,以冻结点绝对值和黏度为响应值,按表1进行响应面试验,实验结果见表2。

对冻结点绝对值的结果(表2),通过 Design Expert 软件进行多元拟合回归分析,冻结点回归方程为:

$$Y_1 = 44.88 + 6.05A - 1.84B - 2.26C + 1.77D - 4.45AB - 8.22AC - 1.18AD + 0.82BC + 3.50BD - 0.88CD + 2.56A^2 + 1.22B^2 - 0.48C^2 + 0.39D^2 \quad (1)$$

表2 响应面法优化实验结果

Tab.2 Experimental results of BOX-Behnken design

| 序号 serial No. | A | B | C | D | 冻结点绝对值/℃ absolute value of freezing point | 黏度/mPa·s viscosity |
|------------------|----|----|----|----|----------------------------------------------|-----------------------|
| 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 40.8 | 6.19 |
| 2 | 1 | -1 | 0 | 0 | 60.2 | 4.71 |
| 3 | -1 | 1 | 0 | 0 | 46.3 | 5.96 |
| 4 | 1 | 1 | 0 | 0 | 47.9 | 5.66 |
| 5 | 0 | 0 | -1 | -1 | 43.8 | 5.32 |
| 6 | 0 | 0 | 1 | -1 | 43.5 | 5.60 |
| 7 | 0 | 0 | -1 | 1 | 48.1 | 5.15 |
| 8 | 0 | 0 | 1 | 1 | 44.3 | 7.80 |
| 9 | -1 | 0 | 0 | -1 | 37.8 | 5.05 |
| 10 | 1 | 0 | 0 | -1 | 54.3 | 4.65 |
| 11 | -1 | 0 | 0 | 1 | 44.7 | 6.51 |
| 12 | 1 | 0 | 0 | 1 | 56.5 | 5.58 |
| 13 | 0 | -1 | -1 | 0 | 51.8 | 5.77 |
| 14 | 0 | 1 | -1 | 0 | 45.7 | 5.40 |
| 15 | 0 | -1 | 1 | 0 | 44.9 | 6.20 |
| 16 | 0 | 1 | 1 | 0 | 42.1 | 7.14 |
| 17 | -1 | 0 | -1 | 0 | 35.4 | 4.95 |
| 18 | 1 | 0 | -1 | 0 | 63.5 | 4.62 |
| 19 | -1 | 0 | 1 | 0 | 45.6 | 6.50 |
| 20 | 1 | 0 | 1 | 0 | 40.8 | 5.35 |
| 21 | 0 | -1 | 0 | -1 | 49.2 | 5.46 |
| 22 | 0 | 1 | 0 | -1 | 39.0 | 5.70 |
| 23 | 0 | -1 | 0 | 1 | 45.7 | 6.30 |
| 24 | 0 | 1 | 0 | 1 | 49.5 | 6.62 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 43.6 | 6.10 |
| 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 44.6 | 5.90 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 45.8 | 6.31 |
| 28 | 0 | 0 | 0 | 0 | 45.3 | 6.00 |
| 29 | 0 | 0 | 0 | 0 | 45.1 | 6.45 |

对速冻液冻结点结果的回归方程进行方差分析和显著性检验 (表 3)。整体模型的显著性水平 $P < 0.000 1$, 表明模型达到很高的显著水平, 是确定最佳冻结液配方的有效参考项。由失拟项 ($P = 0.115 7 > 0.05$) 不显著, 相关系数 (R^2) 为 0.974 1, 说明影响残差的主要因素是随机误差, 该模型能较

好地反映冻结点与乙醇、柠檬酸、低聚果糖、氯化钙添加量之间的关系。乙醇添加量和柠檬酸添加量均为 $P < 0.000 1$, 说明乙醇和柠檬酸添加量对冻结点影响最显著 (表 3)。回归方程中, 根据 F 值大小, 各因素对冻结点的影响顺序为 $A > C > B > D$ 。

Design Expert 软件拟合实验结果, 得出冻结点

表3 冻结点绝对值回归与方差分析结果

Tab.3 Analysis of variance fitted regression model of absolute value of freezing point

| 来源 source | 平方和 SS | 自由度 df | 均方和 MS | F | P | 显著性 significance |
|----------------|-----------|-----------|-----------|--------|----------|---------------------|
| 模型 model | 1 042.95 | 14 | 74.5 | 37.67 | <0.000 1 | ** |
| A | 439.23 | 1 | 439.23 | 222.11 | <0.000 1 | ** |
| B | 40.7 | 1 | 40.7 | 20.58 | 0.000 5 | ** |
| C | 61.2 | 1 | 61.2 | 30.95 | <0.000 1 | ** |
| D | 37.45 | 1 | 37.45 | 18.94 | 0.000 7 | ** |
| AB | 79.21 | 1 | 79.21 | 40.05 | <0.000 1 | ** |
| AC | 270.6 | 1 | 270.6 | 136.84 | <0.000 1 | ** |
| AD | 5.52 | 1 | 5.52 | 2.79 | 0.116 9 | |
| BC | 2.72 | 1 | 2.72 | 1.38 | 0.260 2 | |
| BD | 49 | 1 | 49 | 24.78 | 0.000 2 | ** |
| CD | 3.06 | 1 | 3.06 | 1.55 | 0.233 8 | |
| A ² | 42.51 | 1 | 42.51 | 21.5 | 0.000 4 | ** |
| B ² | 9.69 | 1 | 9.69 | 4.9 | 0.043 9 | * |
| C ² | 1.48 | 1 | 1.48 | 0.75 | 0.401 7 | |
| D ² | 0.96 | 1 | 0.96 | 0.49 | 0.497 | |
| 残差 residual | 27.69 | 14 | 1.98 | | | |
| 失拟 lack of fit | 24.9 | 10 | 2.49 | 3.57 | 0.115 7 | |
| 纯误差 pure error | 2.79 | 4 | 0.7 | | | |
| 总和 cor total | 1 070.64 | 28 | 0.974 1 | | | |

注: *. 差异显著 ($P<0.05$); **. 差异极显著 ($P<0.01$); 下表同此

Note: *. significant difference ($P<0.05$); **. very significant difference ($P<0.01$). The same case in the following table.

的最佳冷冻液配方为乙醇添加量 19.89%、低聚果糖添加量 9.56%、柠檬酸添加量 3.02%，氯化钙添加量为 5.41%，其冻结点理论值为 $-64.6177\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

对表 2 速冻液黏度的结果，通过 Design Expert 软件进行多元拟合回归分析，速冻液黏度回归方程如下：

$$Y_2 = 6.15 - 0.38A + 0.15B + 0.61C + 0.52D + 0.30AB - 0.21AC - 0.13AD + 0.33BC + 0.020BD + 0.59CD - 0.62A^2 + 0.055B^2 - 0.11C^2 - 0.12D^2 \quad (2)$$

对速冻液黏度的回归方程进行方差分析和显著性检验结果见表 4。模型整体显著性水平 $P<0.0001$ ，表明模型显著性水平极高，失拟项不显著 ($P=0.8648>0.05$)，表明实验结果和模型拟合良好，该模型可较好地描述各因素与黏度值之间的真实关系，可从黏度的角度来预测速冻液配方。 $R^2=$

0.9720 和校正决定系数 ($R_{\text{Adj}}^2=0.9441$) 可以验证模型的拟合度，表明该模型能较好地反映速冻液的黏度与乙醇、低聚果糖、柠檬酸和氯化钙添加量之间的关系。乙醇、柠檬酸和氯化钙添加量均为 $P<0.0001$ ，说明三者添加量对响应值有显著性影响 (表 4)。根据 F 值大小，各因素对速冻液的黏度影响顺序为： $C>D>A>B$ 。Design Expert 软件拟合实验结果，得出黏度的最佳速冻液配方为乙醇添加量 19.96%、低聚果糖添加量 9.86%、柠檬酸添加量 3.03%，氯化钙添加量为 5.54%，其黏度理论值为 $4.59005\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

2.5.2 响应曲面交互作用分析与优化 通过 Design Expert 软件进一步对实验结果进行曲面图分析。曲面图中各因素的曲线陡峭程度能反映其对响应值的影响大小，越陡影响越大；而图中等高线形状能直观表明 2 个因素间的交互作用大小，等高线

表4 黏度回归与方差分析结果

Tab.4 Analysis of variance fitted regression model of viscosity

| 来源 source | 平方和 SS | 自由度 df | 均方和 MS | F | P | 显著性 significance |
|----------------|-----------|-----------|-----------|--------|----------|---------------------|
| 模型 model | 14.86 | 14 | 1.06 | 34.76 | <0.000 1 | ** |
| A | 1.76 | 1 | 1.76 | 57.47 | <0.000 1 | ** |
| B | 0.29 | 1 | 0.29 | 9.34 | 0.008 6 | ** |
| C | 4.54 | 1 | 4.54 | 148.58 | <0.000 1 | ** |
| D | 3.18 | 1 | 3.18 | 104.19 | <0.000 1 | ** |
| AB | 0.35 | 1 | 0.35 | 11.4 | 0.004 5 | ** |
| AC | 0.17 | 1 | 0.17 | 5.5 | 0.034 2 | * |
| AD | 0.07 | 1 | 0.07 | 2.3 | 0.151 7 | |
| BC | 0.43 | 1 | 0.43 | 14.04 | 0.002 2 | ** |
| BD | 1.60E-03 | 1 | 1.60E-03 | 0.052 | 0.822 3 | |
| CD | 1.4 | 1 | 1.4 | 45.97 | <0.000 1 | ** |
| A ² | 2.47 | 1 | 2.47 | 81.01 | <0.000 1 | ** |
| B ² | 0.02 | 1 | 0.02 | 0.64 | 0.437 6 | |
| C ² | 0.077 | 1 | 0.077 | 2.52 | 0.134 8 | |
| D ² | 0.088 | 1 | 0.088 | 2.88 | 0.111 9 | |
| 残差 residual | 0.43 | 14 | 0.031 | | | |
| 失拟 lack of fit | 0.22 | 10 | 0.022 | 0.44 | 0.865 3 | |
| 纯误差 pure error | 0.2 | 4 | 0.051 | | | |
| 总和 cor total | 15.29 | 28 | | | | |

接近圆形说明交互作用弱, 接近椭圆形则表明交互作用强^[31-32]。当乙醇添加量不变时, 冻结点随着低聚果糖添加量的增加而缓慢降低; 当低聚果糖添加量不变时, 冻结点随着乙醇添加量的增加而快速降低, 说明乙醇对冻结点的影响较低聚果糖显著, 曲线较陡(图 7-a)。同样乙醇对冻结点的影响较柠檬酸影响大(图 7-b); 图 7-c 也显示乙醇对冻结点的影响比氯化钙大。而图 7-d 柠檬酸对冻结点的影响较低聚果糖显著, 图 7-e 表明低聚果糖与氯化钙对冻结点的影响类似, 图 7-f 则是柠檬酸对冻结点的影响较氯化钙显著。这与表 3 各影响因素对冻结点影响大小的顺序一致, 即乙醇>柠檬酸>低聚果糖>氯化钙。

图 8-a 曲面图中曲线较平缓, 说明乙醇和低聚果糖对速冻液黏度影响较小; 图 8-b 显示柠檬酸添加量不变时, 黏度随着乙醇添加量的增加变化缓慢, 但当乙醇添加量不变时, 黏度随着柠檬酸添加

量的增加而快速增大, 说明柠檬酸对黏度的影响较乙醇显著, 曲线表现较陡。图 8-d 也表明柠檬酸较低聚果糖对速冻液的黏度影响较大; 图 8-c、e 则表明氯化钙对速冻液黏度的影响较乙醇和低聚果糖大, 图 8-f 中曲线越陡峭, 说明柠檬酸和氯化钙对速冻液黏度的影响都较显著。这与表 4 各影响因素对速冻液黏度影响大小的顺序一致, 即柠檬酸>氯化钙>乙醇>低聚果糖。

2.5.3 模型验证 根据前面分析分别得到冻结点和黏度的最佳速冻液配方, 结合生产实际及节约成本原则, 综合考虑之后确定液体快速冻结的冻结液最佳配方为 19.9% 乙醇、9.5% 低聚果糖、3% 柠檬酸和 5% 氯化钙组成的冻结液。为了检验模型预测的准确性, 在此条件下重复 3 次, 测得最佳冻液配方冻结点为 -63.5 °C, 黏度为 4.64 mPa·s, 较接近模型预测值, 表明实验模型可以用于预测实际值。

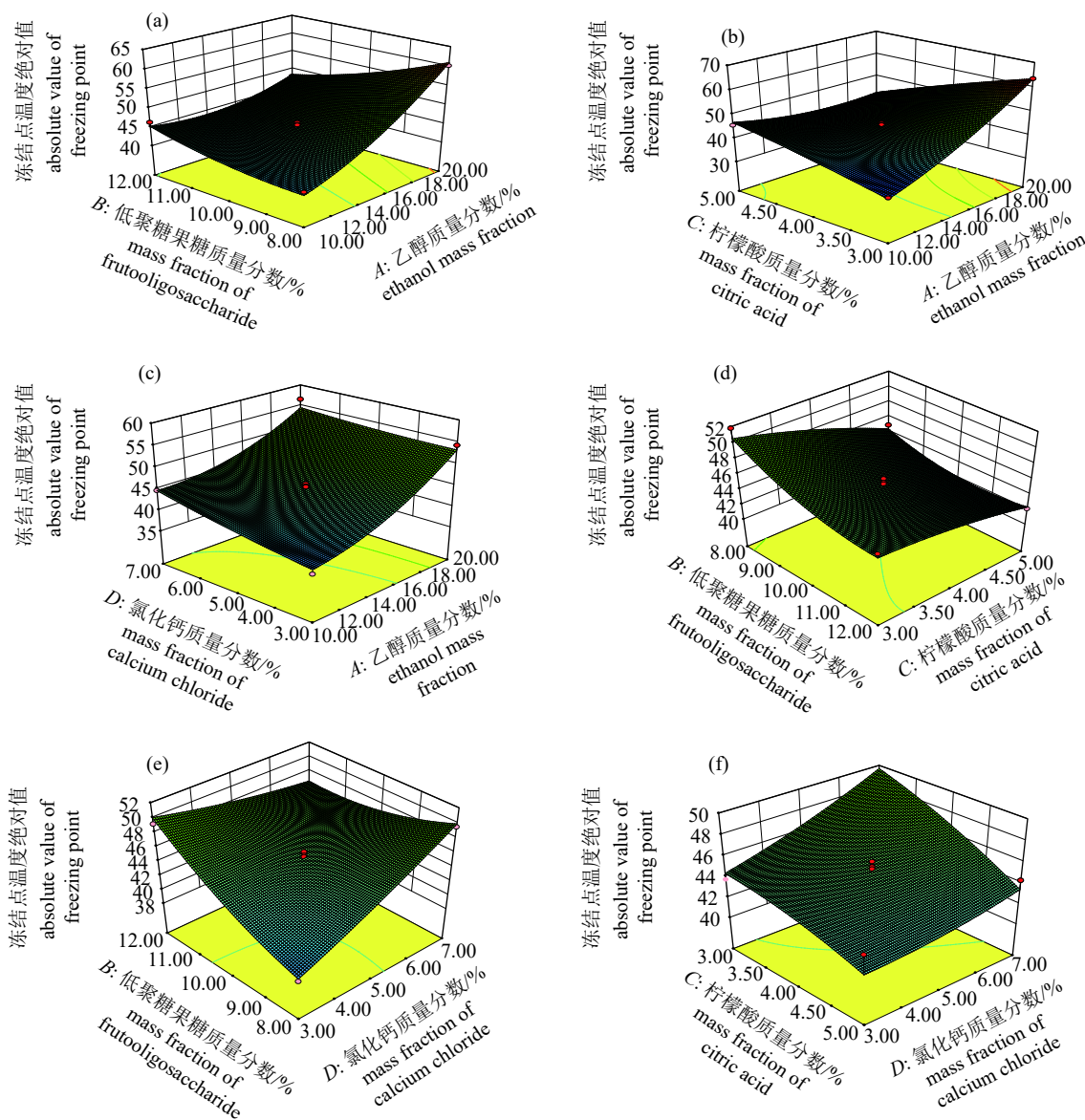


图7 乙醇、柠檬酸、低聚果糖和氯化钙各因素交互作用对速冻液冻结点影响的响应面图

Fig.7 Response surface diagram of the interaction of ethanol, citric acid, oligofructose and calcium chloride on freezing point of quick freezing liquid

本研究成功获得了比同类冷冻液配方研究^[18, 20, 24]冻结点更低、黏度更小的冷冻液配方，而且配方中所用到的几种添加剂价格便宜，成本较低。本研究是在之前研究基础上对新高度的探索，验证了乙醇、丙二醇、低聚果糖、柠檬酸、氯化钙组分在冷冻液复配中的作用，同时采用响应面模型拟合最佳配方，较好地反映出 4 个因素对冻结点和黏度的影响关系，为探索更高效的速冻液配方提供研究思路。目前本研究所得配方仅在实验和中验证有效，在实际生产用途中并未得到验证，对于其在实际生产中的局限性及缺陷仍未可知。

3 结论

近年来，液体速冻因操作方便、节能、成本较低、设备小巧而备受关注，也越来越受到水产行业的重视，利用其快速冻结水产品，可以在较短时间内达到锁鲜的目的。而液体速冻技术的关键就是冻结液，开发一种冻结温度低的速冻液是当前行业迫切需要解决的问题。

本研究选择食用级冷媒剂，在单因素实验研究各成分最低冻结点范围的基础上，通过 Box-Behnken 响应面法对主要组成的添加量进行优化，

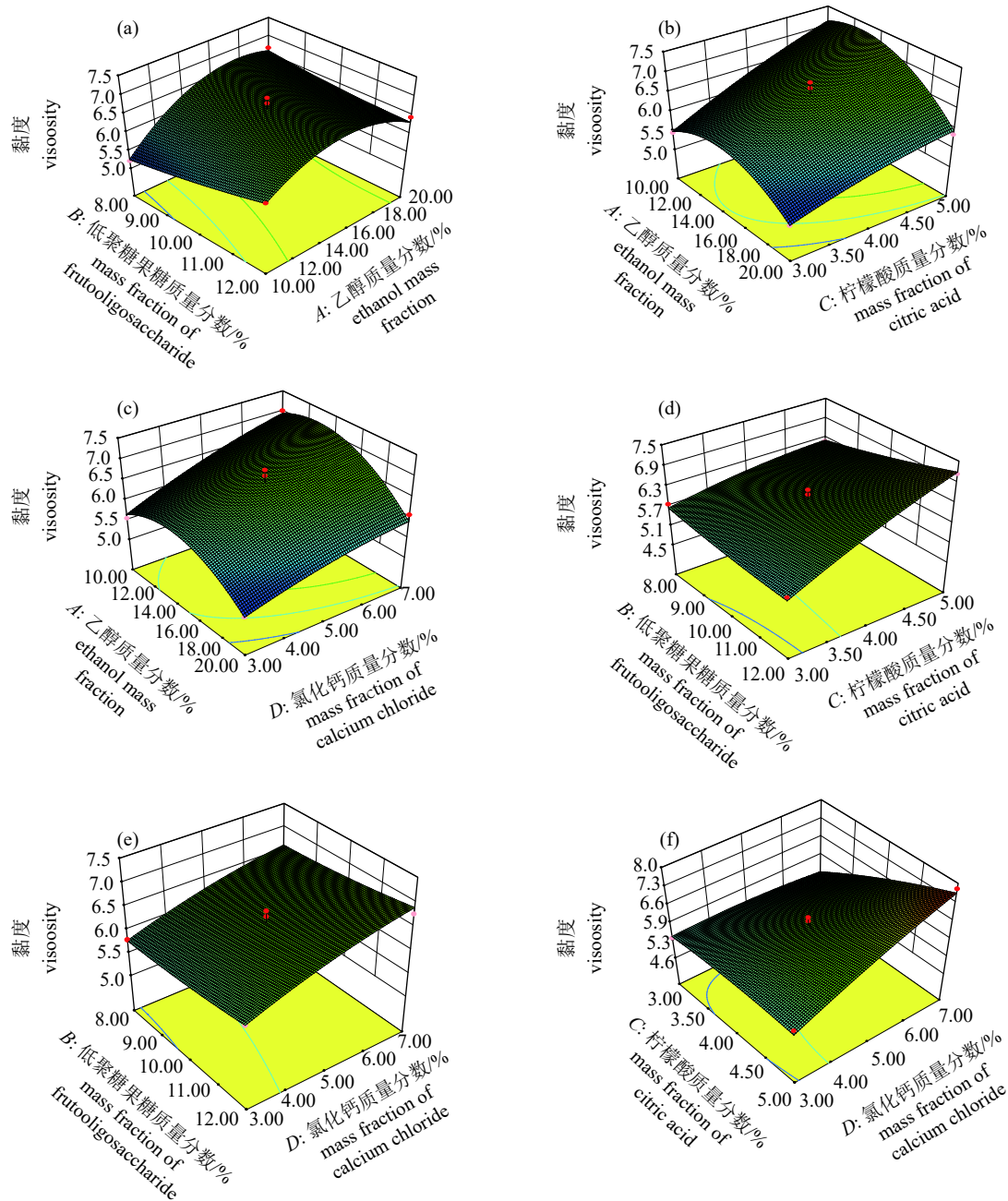


图8 乙醇、柠檬酸、低聚果糖和氯化钙各因素交互作用对速冻液黏度影响的响应面图

Fig.8 Response surface diagram of the interaction of ethanol, citric acid, oligofructose and calcium chloride on viscosity of frozen liquid

得到速冻液载冷剂最佳配比为 19.9% 乙醇、9.5% 低聚果糖、3% 柠檬酸、5% 氯化钙、10% 丙二醇。该配方配制的速冻液不仅冻结温度低，冻结点可达 $-63.50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，且黏度较小 ($4.64\text{ mPa}\cdot\text{s}$)，应用于水产品如鱼类或虾、贝类的快速冻结，可实现在较短时间内使其所需冻结温度，进而较好地保持其品质和鲜度；此外，该配方还兼具成本低、操作方便等优势。

参考文献:

[1] 农业部渔业渔政管理局. 中国渔业统计年鉴 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2018: 17-19.
 [2] 熊建文, 张佳艳, 蔡锦源. 水产品物理保鲜技术研究进展 [J]. 河南工业大学学报 (自然科学版), 2012, 33(5): 92-97.
 [3] 袁琳娜, 李洪军, 王兆明, 等. 新型冷冻和解冻技术在肉类食品中的应用研究进展 [J/OL]. 食品与发酵工业, 2018: 1-9.
 [4] LI D M, ZHU Z W, SUN D W. Effects of freezing on cell structure of fresh cellular food materials: a review[J]. Trends Food Sci Tech, 2018, 75: 46-55.

- [5] LEYGONIE C, BRITZ T J, HOFFMAN L C. Impact of freezing and thawing on the quality of meat: review[J]. *Meat Sci*, 2012, 91(2): 93-98.
- [6] 施雪, 夏继华, 卢进峰, 等. 冻结、解冻过程对肌肉品质的影响[J]. *食品工业*, 2012(7): 21-24.
- [7] 余世锋. 液氮速冻技术在食品中应用的研究进展[J]. *食品工业*, 2013(1): 150-153.
- [8] 陈绍桥. 国外的食品冷冻工艺及速冻设备[J]. *食品与机械*, 1994(2): 29-30.
- [9] 杨贤庆, 侯彩玲, 刁石强, 等. 浸渍式快速冻结技术的研究现状及发展前景[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(12): 434-437.
- [10] LUCAS T, FAVIER C, CHOUROT J M, et al. Immersion chilling and freezing of a porous medium[J]. *Int J Food Sci Tech*, 2010, 35(6): 583-598.
- [11] 管天, 陈天及. 食品浸渍冷却与冻结技术的特点与发展趋势[J]. *冷藏技术*, 2003(4): 20-24.
- [12] VERBOVEN P, SCHEERLINCK N, NICOLAI B M. Surface heat transfer coefficients to stationary spherical particles in an experimental unit for hydrofluidisation freezing of individual foods[J]. *Int J Refrig*, 2003, 26(3): 328-336.
- [13] PERALTA J M, RUBIOLO A C, ZORRILLA S E. Design and construction of a hydrofluidization system. Study of the heat transfer on a stationary sphere[J]. *J Food Eng*, 2009, 90(3): 358-364.
- [14] LUCAS T, FRANCOIS J, BOHUON P, et al. Factors influencing mass transfer during immersion cold storage of apples in NaCl/sucrose solutions[J]. *LWT-Food Sci Tech*, 2011, 32(6): 327-332.
- [15] ISHIGURO H, HORIMIZU T. Three-dimensional microscopic freezing and thawing behavior of biological tissues revealed by real-time imaging using confocal laser scanning microscopy[J]. *Int J Heat Mass Trans*, 2008, 51(23/24): 5642-5649.
- [16] TSIRONI T, DERMESONLOUGLOU E, GIANNAKOUROU M, et al. Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions[J]. *LWT-Food Sci Tech*, 2009, 42(2): 664-671.
- [17] 韩光赫. 直接浸渍冷冻载冷剂组成、传递特性及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010: 34-46.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] LUCAS T, CHOUROT J M, BOHUON P, et al. Freezing of a porous medium in contact with a concentrated aqueous freezant: numerical modelling of coupled heat and mass transport[J]. *Int J Heat Mass Trans*, 2001, 44(11): 2093-2106.
- [21] 马晓斌, 林婉玲, 杨贤庆, 等. 浸渍式快速冷冻液的优化及冻结技术对脆肉鲩品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(18): 338-341, 346.
- [22] 倪明龙. 浸渍冻结过程多元载冷剂的扩散性及其在鱼片中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 15-16.
- [23] 韩光赫, 陈斌, 曾庆孝, 等. 乙醇、丙二醇、氯化钠与水构成载冷剂溶液的组成对黏度的影响[J]. *现代食品科技*, 2010, 26(5): 459-462.
- [24] 韩光赫, 倪明龙, 曾庆孝, 等. 浸渍冷冻载冷剂的冻结点分布与渗透性[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(8): 111-115.
- [25] 胡晓亮, 王易芬, 郑晓伟, 等. 抗冻剂在水产品冻藏中的应用研究[J]. *中国农学通报*, 2015, 31(35): 38-42.
- [26] 杨毅华, 李鹏梅. 天然抗冻剂在水产品中的应用研究[J]. *食品工业科技*, 2009, 30(7): 329-333.
- [27] 辛美丽. 三元载冷剂性能及草鱼块浸渍冻结研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012: 15-28.
- [28] GALETTO C D, VERDINI R A, ZORRILLA S E. Freezing of strawberries by immersion in CaCl_2 solutions[J]. *Food Chem*, 2010, 123(2): 243-248.
- [29] 陈康, 戴志远, 沈清, 等. 响应面法提取南极磷虾磷脂及其分子种组成的测定[J]. *南方水产科学*, 2017, 13(3): 104-112.
- [30] 王瑶, 李琪, 李平兰. 响应面法优化植物乳杆菌 LPL-1 产细菌素发酵条件及细菌素理化性质分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(22): 101-109.
- [31] 李莎莎, 曹煜成, 胡晓娟, 等. 响应面法优化芽孢杆菌 (*Bacillus sp.*) A4 的培养参数[J]. *南方水产科学*, 2017, 13(5): 85-93.
- [32] 宁俊丽, 龙霞, 黄先智, 等. 响应面法优化鸭油超声波提取工艺[J/OL]. *食品与发酵工业*, 2018, 8: 1-9.