

# 鸭蛋蛋壳传质特性研究

张益鹏 王树才 王石泉

华中农业大学工学院, 武汉 430070

**摘要** 鸭蛋壳的传质特性是影响咸鸭蛋腌制速率和品质的重要因素,为探索咸鸭蛋腌制过程中 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 的传质机制,以去除蛋清蛋黄且清洗干净的鲜鸭蛋空壳为材料,研究鸭蛋壳传质速率随腌制液( $\text{NaCl}$ 溶液)质量分数、溶液温度和腌制时间的变化规律。结果表明:腌制液质量分数对鸭蛋壳传质速率的影响显著,在其他腌制条件相同时,腌制液质量分数为临界饱和时,鸭蛋壳的传质速率最大;一定范围内,腌制温度对鸭蛋壳传质速率的影响不显著;蛋壳传质速率随时间呈先增后减趋势。

**关键词** 咸蛋; 鸭蛋壳; 传质速率; 渗透压

**中图分类号** TS 253.4 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2014)02-0123-05

咸蛋作为中国传统特色食品,在蛋制品消费市场占有很大比例,其蛋白鲜嫩、蛋黄丰润,口味极佳<sup>[1]</sup>。作为中国再制蛋的重要品种,咸蛋的加工工艺主要有草灰法、盐泥法、盐水浸渍法等,其中以盐水浸渍法最适合大规模机械化腌制<sup>[2]</sup>。国内外学者对咸蛋的生产制作工艺进行了深入的研究,王晓拓等<sup>[2]</sup>认为渗透压是咸蛋腌制的重要动力学基础,并采用脉动压力、超声波等工艺措施,通过提高咸蛋的内外等效渗透压差大大提高咸蛋的腌制速率。刘良忠等<sup>[3]</sup>通过在腌制液中添加酸性或碱性添加剂,显著地提高了咸蛋的腌制速率。蛋壳作为影响咸蛋腌制过程中离子传质的重要因素,其传质特性直接影响了咸蛋的腌制速率和品质<sup>[4-12]</sup>。因此,研究蛋壳的传质特性对于进一步阐明咸蛋腌制过程中离子的传质机制,改进咸蛋生产工艺具有重要意义。笔者以鲜鸭蛋蛋壳为研究对象,通过建立蛋壳传质模型,研究蛋壳传质过程中 $\text{NaCl}$ 传质速率随腌制液( $\text{NaCl}$ 溶液)质量分数、溶液温度和腌制时间的变化规律,进一步阐述咸蛋腌制过程中的动力学机制,为咸蛋生产工艺的进一步改进提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

大小均匀的鲜鸭蛋 120 枚,购于华中农业大学

集贸市场。随机选取 100 枚用作腌制温度 20 °C、基于  $\text{NaCl}$  溶液质量分数(10%、15%、20%、25%及饱和)变化的传质试验,另 20 枚用作腌制液质量分数为 20%、基于温度(25、30 °C)变化的传质试验。

### 1.2 试验方法

1) 试验装置模型的制作。将试验鸭蛋洗净,仔细检查剔除破损蛋,用注射器从鸭蛋小头抽取蛋内容物,反复用清水清洗蛋壳内壁,再用蒸馏水清洗,用冰点渗透压仪检测清洗液渗透压,直到清洗液渗透压浓度小于 0.007 mol/L,表明蛋壳内壁清洗干净,样本标号,再次向蛋壳内注入蒸馏水,用环氧树脂将注射器封在蛋壳上,制成试验装置(图 1)。将试验装置置于腌制液中腌制,定期通过注射器取

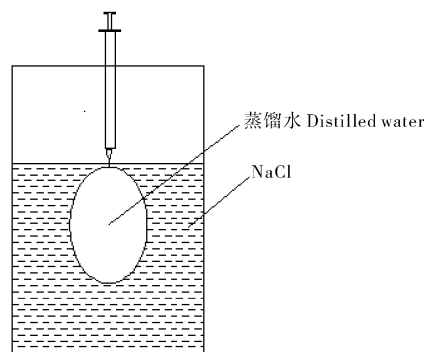


图 1 蛋壳传质模型

Fig. 1 Eggshell model of the penetration

收稿日期: 2013-05-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071578)和华中农业大学基础研究专项(52902-0906202243)

张益鹏, 硕士研究生, 研究方向: 机电一体化, E-mail: wszgr19870622@163.com

通信作者: 王树才, 博士, 教授, 研究方向: 食品加工技术与装备, E-mail: wsc01@mail.hzau.edu.cn

蛋内液体检测浓度。操作方法:随机选取新鲜完好的鸭蛋 100 枚,制作蛋壳传质模型,分别浸入质量分数为 10%、15%、20%、25% 及饱和(26.4%)的 NaCl 溶液中,每组 20 个,固定,避免蛋壳漂浮,放入恒温箱,温度设定为 20 ℃。另取 20 枚鲜鸭蛋制作传质模型,进行温度场(25、30 ℃)试验,每组 10 个,腌制液质量分数 20%。

2)成分检测<sup>[11]</sup>。蛋壳传质模型内部溶液质量分数的变化一定程度上能够反映蛋壳的传质速率,试验通过测定蛋壳传质模型内部溶液 NaCl 质量分数的变化,反映鸭蛋壳传质特性。渗透浓度采用冰点渗透压计(德国 Gonotec)测得,依据公式 1 即渗透浓度(mol/L)=每千克溶剂中溶解的溶质质量×2/溶质的摩尔质量<sup>[5]</sup>,将渗透浓度转换为质量分数。该公式适用于计算低质量分数溶液,高质量分数溶液的渗透浓度的实际测量值要低于理论计算值,表 1 为几种标准校准液的渗透浓度与质量分数实际测

量值、理论计算值的对应关系。由表 1 可知,计算误差随溶液质量分数的增加而增大。因此,试验前必须校准渗透浓度计算公式。

表 1 几种标准校准液的对应参数

Table 1 Value of the osmometer standards

渗透浓度/(mol/L) Osmolarity	计算值/% Calculated value	实际值/% Actual value	误差/% Error
0.100	0.29	0.31	5.31
0.200	0.58	0.62	6.61
0.300	0.87	0.94	7.30
0.400	1.16	1.25	7.76
0.500	1.44	1.57	8.09
0.600	1.72	1.88	8.29
0.700	2.00	2.19	8.43

表 2 为质量分数为 0.31%~5.00% 的 NaCl 溶液用冰点渗透压计测得渗透浓度。由以上数据分段拟合可得渗透浓度  $\pi$  与质量分数  $W$  转换公式 2,即  $W = 0.0314\pi - 0.00005, R^2 = 1.0000$  和  $W = -4 \times 10^{-4} \pi^3 - 6 \times 10^{-5} \pi^2 + 0.319\pi - 3 \times 10^{-4}, R^2 = 0.9998$ 。

表 2 不同质量分数的 NaCl 溶液与其对应的渗透浓度

Table 2 The actual value of osmometer standards and concentration of NaCl solution

质量分数/% Concentration	渗透浓度/ (mol/L) Osmolarity	质量分数/% Concentration	渗透浓度/ (mol/L) Osmolarity	质量分数/% Concentration	渗透浓度/ (mol/L) Osmolarity	质量分数/% Concentration	渗透浓度/ (mol/L) Osmolarity
0.31	0.100	2.40	0.767	3.30	1.062	4.20	1.364
0.62	0.200	2.50	0.803	3.40	1.095	4.30	1.397
0.94	0.300	2.60	0.838	3.50	1.128	4.40	1.430
1.25	0.400	2.70	0.867	3.60	1.162	4.50	1.466
1.57	0.500	2.80	0.900	3.70	1.198	4.60	1.501
1.88	0.600	2.90	0.934	3.80	1.230	4.70	1.530
2.19	0.700	3.00	0.965	3.90	1.262	4.80	1.568
2.20	0.703	3.10	0.997	4.00	1.294	4.90	1.599
2.30	0.736	3.20	1.029	4.10	1.328	5.00	1.640

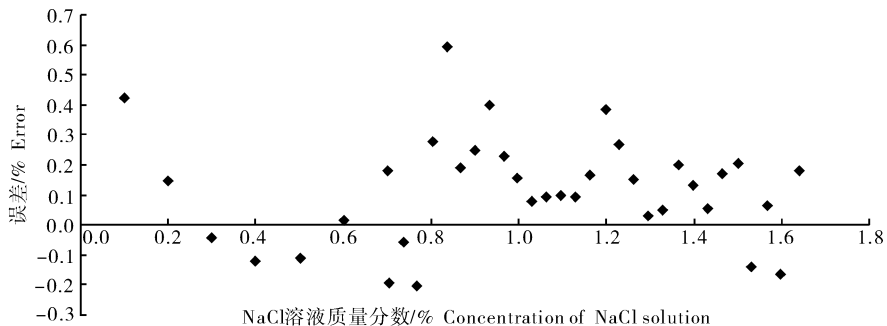


图 2 修正公式计算误差

Fig. 2 Calculation error of the formula

公式 1 适用于渗透浓度低于 0.700 mol/L 的 NaCl 溶液,公式 2 适用于渗透浓度介于 0.700~1.640 mol/L 的 NaCl 溶液。拟合公式计算误差在 1.0% 以内。

3)测定含盐量的取样方法。质量分数梯度测定中 10%、15%、20%、25% 及饱和溶液取样时间每天为 08:50、09:50、10:50、14:00、15:00,测量 16 d;温度梯度取样时间为每晚 19:00,25、30 ℃,测量 5 d。

## 2 结果与分析

### 2.1 蛋壳内部溶液质量分数随时间的变化关系

20 °C 时不同质量分数的腌制液中,对每组样品测量结果求均值,得到蛋壳内部溶液质量分数随时间变化曲线(图 3)。由图 3 可知,腌制液未饱和前,蛋壳内部溶液质量分数随腌制时间、腌制液质量分

数的增加而增加;饱和腌制液中蛋壳内部 NaCl 溶液的质量分数变化速率与质量分数为 20% 的腌制液相近。腌制 16 d 后,质量分数为 10%、15%、20%、25%、饱和的腌制液中,对应的蛋壳内部 NaCl 溶液质量分数均值分别为 1.6%、2.3%、3.3%、3.8%、3.2%。蛋壳内部 NaCl 溶液质量分数随时间变化方程见表 3。

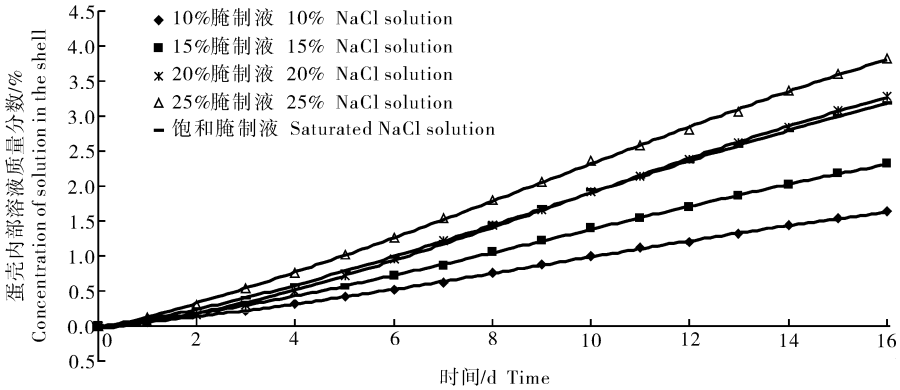


图 3 蛋壳内部溶液质量分数随时间变化规律

Fig. 3 The concentration of the liquid in the eggshell changing in time

表 3 蛋壳内部 NaCl 溶液质量分数随时间变化方程

Table 3 The formula of the concentration changing in time

腌制液质量分数/% Concentration of NaCl solution	变化方程 Equation with time	R <sup>2</sup>
26.4(饱和) Saturated	$y = -5 \times 10^{-6} x^3 + 0.0001x^2 + 0.0008x - 0.0011$	0.999 7
25	$y = -4 \times 10^{-6} x^3 + 0.0001x^2 + 0.0014x - 0.0019$	0.999 6
20	$y = -6 \times 10^{-6} x^3 + 0.0002x^2 + 0.0004x - 0.0010$	0.999 5
15	$y = -3 \times 10^{-6} x^3 + 0.0001x^2 + 0.0006x - 0.0009$	0.999 7
10	$y = -2 \times 10^{-6} x^3 + (7E-05)x^2 + 0.0004x - 0.0005$	0.999 7

### 2.2 蛋壳内部溶液质量分数与腌制液质量分数的关系

图 4 为在不同质量分数 NaCl 溶液中,腌制 16 d 后蛋壳内部溶液的质量分数。由图 4 可知,同一腌制条件下,不同蛋壳的传质速率不同。蛋壳自身特性是导致相同腌制条件下咸蛋咸度差异的主要原因。如质量分数为 25% 的腌制液中,8 号蛋内部溶液质量分数为 3.58%,12 号蛋内部溶液质量分数为 3.02%;20% 的腌制液中,3 号蛋内部溶液质量分数为 2.48%,8 号蛋内部溶液质量分数为 3.06%。

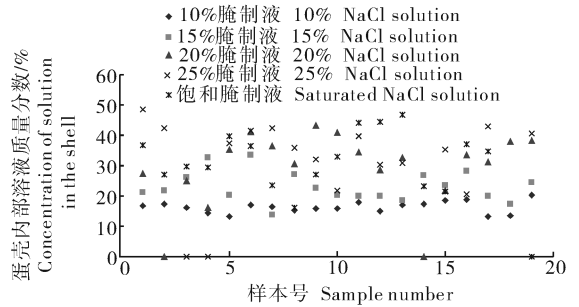


图 4 腌制 16 d 后蛋壳内部溶液质量分数

Fig. 4 The concentration of the liquid in the eggshell after 16 days

腌制液不同质量分数下鸭蛋壳传质速率差异显著性分析表明,腌制液 NaCl 的质量分数对鸭蛋壳的传质速率影响显著,即在  $\alpha = 0.05$  水平下,腌制液 NaCl 质量分数为 10%、15%、20%、25%、26.4% (饱和) 时,蛋壳内溶液 NaCl 质量分数分别为 1.63%、2.30%、3.26%、3.80%、3.24%,  $F = 1$ ,其传质速率随腌制液 NaCl 的质量分数增加而增加,临近饱和(质量分数 25%)时达到极值;其他腌制条件相同,腌制液 NaCl 质量分数为 20% 和饱和(质量分数 26.4%) 时,鸭蛋壳传质速率差异不大,这是由饱和腌制液食盐晶体结晶,晶体堵塞蛋壳传

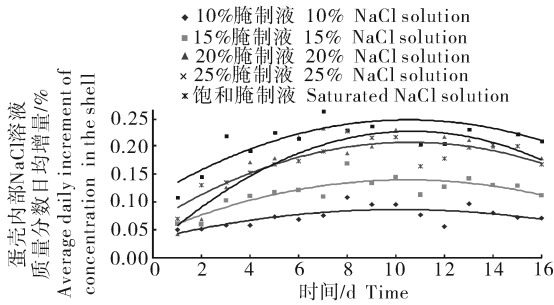


图 5 蛋壳内部溶液 NaCl 质量分数  
日均增量随时间变化关系

Fig. 5 The average daily increment  
of the changing in time

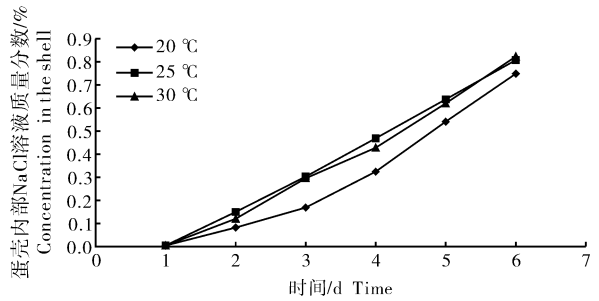


图 6 不同腌制温度下蛋壳内部溶液质量分数  
随时间的变化规律(样本均值)

Fig. 6 Concentration changing in time in different  
temperature(the sample average)

质通道造成的。

在相同腌制条件下,鸭蛋蛋壳的传质速率随腌制时间逐渐增加,达到最大值后又逐渐变慢。原因是腌制前期由于蛋壳表面存在污秽,表皮层空隙及气孔内存在空气等,导致腌制初期没有形成一个稳定的离子传输通道;随着腌制时间的延长,蛋壳表面污秽、气孔内气泡逐渐溶解,蛋壳孔隙结构形成稳定离子传输通道,传质速率达到最大;之后,蛋壳内 NaCl 溶液质量分数升高(由于腌制液体积远大于蛋壳容积,因此忽略腌制液质量分数变化),蛋壳内外溶液质量分数差变小,传质速率逐步下降。腌制液质量分数为 10%、15%、20%、25% 及饱和,腌制温度为 20 °C 时,蛋壳内溶液的 NaCl 质量分数日均增量 0.102%、0.145%、0.204%、0.239%、0.199% (图 5),假定腌制液质量分数分别为  $X_1$ 、 $X_2$ ,对应的蛋壳内部溶液质量分数日均增量分别为  $Y_1$ 、 $Y_2$ ,则基本有(满足除饱和溶液外的腌制液)  $X_1/X_2 = Y_1/Y_2$ ,此结果符合范特霍夫定律:  $\pi = cRT$ ,由此可知,蛋壳渗透的动力学基础是蛋壳内外渗透压压差。

### 2.3 蛋壳渗透率与腌制温度的关系

根据范特霍夫定律可知,稀溶液的渗透压与溶液的浓度和绝对温度成正比。因此推断,一定范围内的温度波动对渗透压的影响较小。不同腌制温度下鸭蛋壳传质速率差异显著性分析表明,其他腌制条件相同,腌制温度分别为 20、25 和 30 °C 时,蛋壳的传质速率差异不显著(图 6),即在  $\alpha = 0.05$  水平下,腌制温度为 20、25、30 °C,蛋壳内溶液的 NaCl 质量分数分别为 0.240 1%、0.258 9%、0.263 8%,  $F = 0.48$ 。研究认为,适当腌制温度内,温度每提高 1 °C,渗透压提高 0.30%~0.35%<sup>[2]</sup>。

## 3 讨论

采用去除蛋清、蛋黄后的空蛋壳研究蛋壳的传质特性,避免了蛋清和蛋黄对传质的干扰,同时使试验容易精确测定 NaCl 溶液通过蛋壳的渗透量,为研究腌制液浓度、温度、腌制时间等多种外部条件对渗透传质的影响创造了条件。试验结果表明,鸭蛋蛋壳的传质速率随腌制液 NaCl 溶液质量分数的增大而增大,与蛋壳内外的渗透压差正相关;达到饱和时,由于蛋壳表面和内部空隙出现 NaCl 结晶,传质速率下降,饱和腌制液中,鸭蛋蛋壳的传质速率与腌制液 NaCl 溶液质量分数为 20% 时相近;咸蛋腌制液的 NaCl 溶液质量分数最佳值为临界饱和。在小范围内温度的变化对渗透影响不显著。不同质量分数的腌制液中,在腌制前 10 d 呈均匀增加,以后渗透速率明显减少。进一步的研究表明,此后蛋清中的 NaCl 大量向蛋黄渗透是造成蛋黄出油的主要原因。传质过程是传质动力和阻力双重作用的结果,增加蛋壳内外的渗透压差和减小蛋壳的传质阻力均可以提高蛋壳的传质速率。本文仅将蛋壳作为整体研究其渗透特性及其影响因素,进一步的研究可以通过蛋壳多孔介质、微通道和半透膜结构,研究传质阻力的影响因素以及蛋壳气孔在蛋壳表面的占空比、蛋壳膜的选择性渗透特性等微观结构对渗透传质的影响以及考察蛋黄和蛋清之间的传质特性,对缩短咸鸭蛋的腌制时间,提高蛋黄出油率和咸鸭蛋品质具有重要指导意义。

### 参 考 文 献

- [1] 马美湖. 禽蛋制品生产技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 22-23.

- [2] 王晓拓,高振江.脉动压技术腌制鸡蛋工艺优化[J].食品科学,2010(8):97-101.
- [3] 刘良忠,姜春杰,文友先,等.缩短咸蛋加工时间及改善咸蛋品质的研究[J].食品科技,2003(1):36-37.
- [4] 张凯.鸭蛋壳的力学特性及多孔超微结构的渗透特性研究[D].武汉:华中农业大学工学院,2012.
- [5] 任发政.咸蛋的腌制机理及其加工方法[J].农产品加工,2009(5):24-25.
- [6] 中国药品生物制品检定所.中国药品检验标准操作规程[M].北京:中国医药科技出版社,2005:242-243.
- [7] 荣建华,张正茂,冯磊,等.咸蛋盐水腌制动力学研究[J].农业工程学报,2007,2(2):263-266.
- [8] 张春敏.影响咸蛋加工传质相关因素的试验研究[D].北京:中国农业大学工学院,2005.
- [9] 张春敏,张世湘,吴薇,等.咸蛋渗透传质与品质的研究[J].食品科技,2005(2):26-28.
- [10] 吴玲,孙静,乐立强,等.KCl部分替代NaCl腌制咸蛋效果的比较研究[J].食品科学,2011(13):5-10.
- [11] 刘伟,范爱武,黄晓明.多孔介质传热传质理论与应用[M].北京:科学出版社,2006:9.
- [12] 蒲跃进,徐小娟,梁振华,等.鸭蛋清洗对咸蛋加工的影响[J].食品科技,2012(6):76-79.

## Studies on the osmotic characteristics of duck's eggshell

ZHANG Yi-peng WANG Shu-cai WANG Shi-quan

*College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*

**Abstract** The duck eggshell is an important factor affecting the salting time and quality of the salted duck egg. For further mass transfer mechanism of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  in the process of pickled eggs, changes of duck's eggshell mass transfer rate with curing liquid mass fraction of NaCl, temperature and time was researched. The experiment from single factor showed that effect of the mass fraction of NaCl in the pickling liquid on duck's eggshell mass transfer rate is significant, the most appropriate value of NaCl mass fraction is critical saturation. In a certain range, effect of temperature on the mass transfer rate of duck's eggshell is not significant. The structure characteristics of duck's eggshell are important factors to influence the mass transfer rate in the summer and winter, the eggshell mass transfer rate with time was first increased and then decreased.

**Key words** salted egg; duck eggshell; mass transfer rate; osmotic pressure

(责任编辑:陆文昌)