

液体食品的渐进冷冻浓缩

刘 凌 宫胁长人

摘 要 渐进冷冻浓缩利用冰层从容器的一端向另一端成长而使液相溶质浓缩。其特征是在系统中只形成单个冰结晶,这样从浓缩液中分离冰晶比常规的冷冻浓缩方法容易的多。渐进冷冻浓缩用于葡萄糖溶液、番茄汁的浓缩取得了较好的浓缩效果。用冰-液相之间的溶质表观分配系数可科学地评价冷冻浓缩效果,并分析比较不同性质溶液的冷冻浓缩特性。

关键词 渐进冷冻 冷冻浓缩 分配系数 过冷

Progressive Freeze Concentration of Liquid Food

Liu Ling

(Department of Food Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou, 450002)

Miyawaki Osato

(Department of Applied Biological Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo, 113, Japan)

ABSTRACT Progressive freeze concentration concentrates solute of liquid phase by means of the ice layer moving from one side of vessel to the other side. It is characterized by having a single ice crystal in the system so that the separation of the ice crystal from the concentrated solution is very easy compared with the conventional methods of freeze concentration. Progressive freeze concentration was applied to the solution of glucose and tomato juice and got better effects. The effects of freeze concentration can be evaluated scientifically by apparent partition coefficient of a solute between ice and liquid phases. Also, the characteristics of freeze concentration in the solutions with different properties are analyzed and compared.

Key words progressive freeze, freeze concentration, partition coefficient, supercooling

冷冻浓缩具有低能耗,加工温度低可阻止不良化学变化和生物化学变化,风味、香气和营养损失小等优点,已被应用于果汁、咖啡、啤酒、果酒和乳品类液体食品的浓缩^[1,2]。目前工业生产上采用的冷冻浓缩系统由冰核生成器、结晶器和冰晶分离器组成^[3]。被浓缩液首先在冰核生成器中生成含有许多微小冰晶的低温溶液,而后送到结晶器中通过奥斯特瓦尔德(Ostwald)效应长成冰晶,浓缩液从结晶器底部送出,冰晶表面附着的浓缩液在冰晶分离器中用水冲洗回收,冲洗液再送回进料端。在这种系统中,关键技术是怎样使冰晶在结晶器中长得足够大而有效地分离冰晶和溶质。众多学者对冰晶在结晶器中的生长机理已进行过深入研究并确证过冷和二次晶核化是阻碍冰晶长大的主要因素^[4,5]。

在以前的文章中^[6~9],我们已提出用渐进冷冻作为液体食品冷冻浓缩的方法,其基础建立在与上面所描述的常规冷冻浓缩完全不同的概念之上。在渐进冷冻中,冷冻浓缩发生于冰相从样品容器的一端向另一端成长的过程中。在这种方法里,冷冻浓缩在移动的冰前沿进行且只形成单个冰晶,易于浓缩液与冰晶的分离。

本文用渐进冷冻浓缩法浓缩葡萄糖溶液和番茄汁,探讨操作条件对冷冻浓缩效果的影响及评价模式。

1 理论基础

在渐进冷冻浓缩中，浓缩的机理是从移动的冰前沿即冰液相界面排斥溶质分子。液相和冰相间的表观分配系数（ K ）可定义为下式：

$$K = C_S / C_L \quad (1)$$

这里 C_S (wt%)和 C_L (wt%)分别是冰相和液相的溶质浓度。在渐进冷冻浓缩过程中，若溶液体积为 V_L 时，冰相中又增加一个微小体积（ $-dV_L$ ），同时假定在液相内充分混合并忽略冰相内的混合扩散，根据溶质的质量平衡可得到下式：

$$C_L V_L = -C_S dV_L + (C_L + dC_L)(V_L + dV_L) \quad (2)$$

(2)式展开：

$$C_L V_L = -C_S dV_L + C_L V_L + V_L dC_L + C_L dV_L + dC_L dV_L$$

忽略 $dC_L dV_L$ 项并代入(1)式得：

$$(1-K) dV_L / V_L = -dC_L / C_L \quad (3)$$

该式积分后变为：

$$(1-K) \ln(V_L / V_0) = \ln(C_0 / C_L) \quad (4)$$

这里 C_0 (wt%)是被浓缩液的初始浓度， V_0 是被浓缩液的初始体积。

通过实验得到渐进冷冻浓缩过程中不同时点的 V_L 和 C_L 代入(4)式，再经线性回归即可求得 K 值。 K 值是0到1之间的值，当 $K=1$ 时表示浓缩根本没有发生；当 $K=0$ 时表示浓缩达到理想状态。

2 材料和方法

2.1 实验材料与设备

D-(+)-葡萄糖：Nacalai Tesque, (Kyoto)。

葡萄糖检测盒(F-kit)：购自Boehringer Mannheim Yamanouchi(Tokyo)。

番茄汁：日本Kagome株式会社提供。

分光光度计：Beckman DU-65。

2.2 装置和实验步骤

图1所示为渐进冷冻浓缩装置图，其由一个不锈钢试料筒（直径48 mm，高197.5 mm）、冷浴（-10℃）和将样品筒以恒定速率（0.16～2.37 cm/h）降到冷浴中的驱动系统组成。样品筒内装有搅拌桨（30～1400 r/min）来搅动冰液界面附近的溶液，在样品筒外侧装有加热线圈以控制冰前沿，避免冻结界面上升到要求高度以上。

将待浓缩试料预冷却至5℃后倒入试料筒中开始冻结与浓缩。取样时，停止浓缩过程，分别对液相和冰相进行取样。对于不同取样时间的试样，每次都重复整个浓缩过程。

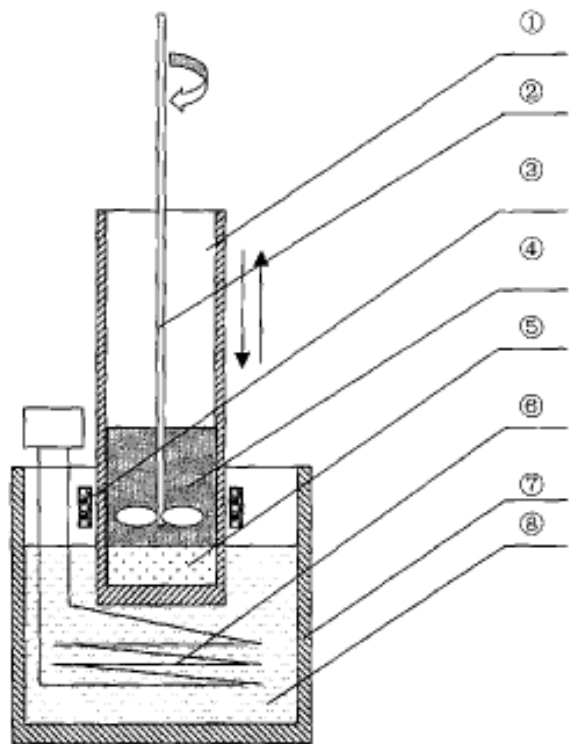


图1 渐进冷冻浓缩实验装置

可调降下速度的不锈钢料筒	可调速搅拌桨	
可调加热线圈	液相	冰相
可调温冷却器	冷媒槽	冷媒

2.3 检测方法

葡萄糖溶液试样用F-kit葡萄糖检测盒处理后，由310 nm波长下的吸光度测定结果计算其浓度值；番茄汁则用重量法得到其浓度值。

3 结果和讨论

图2显示在上述试验条件下进行渐进冷冻浓缩时，液相和冰相中溶质浓度（ C_L 、 C_S ）的变化情况。从图中可以清楚地看出，冰相中的溶质浓度远远低于液相中的溶质浓度。同时液相的溶质浓度随着冰层厚度的增加而增大，最终浓度达18.8%。这些都表明浓缩过程进行顺利。

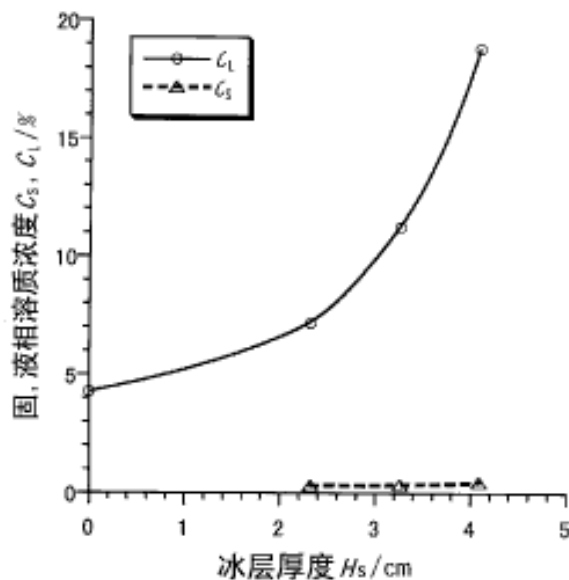


图2 固、液相溶质浓度随冰层厚度变化的情况
浓缩试料为4.3%番茄汁，冰前沿移动速度0.5 cm/h，搅拌速度600 r/min。

图3显示在上述试验条件下进行浓缩时，液相和冰相中溶质浓度 (C_L 、 C_S) 的变化。结果表明随着冰层厚度的增加，搅拌速度高时浓缩比大，冰相溶质浓度低，浓缩效果好；而不加搅拌时，冰相与液相溶质浓度基本相同且不随冰层厚度的增加而变化，也就是说浓缩没有发生。将此结论按(4)式整理，结果如图4所示。

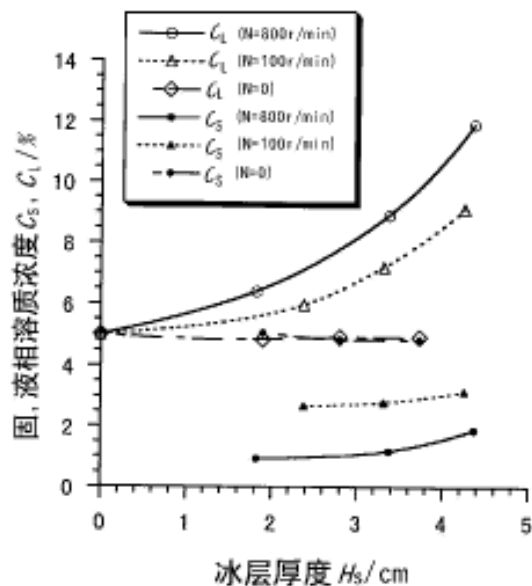


图3 不同搅拌速度下，固、液相溶质浓度
随冰层厚度的变化

浓缩试料为5%葡萄糖溶液，冰前沿移动速度1 cm/h，搅拌速度分别为0、100、800 r/min。

由图4可知,液相中葡萄糖相对浓度的倒数 (C_O/C_L) 的自然对数值与未冻结相相对体积 (V_L/V_O) 的自然对数值组成的数组，呈现良好的线性关系。证实了 (4) 式的假设正确，且 (1) 式所定义的表观分配系数K可以通过该直线的斜率求得。由线性回归结果得到，在搅拌速度分别为0、100、800 r/min时，相应的K值分别为1、0.58、0.44，相关系数R均高于0.99。K值对浓缩效果的描述与图3显示的实验结果是一致的。即无搅拌时K=1浓缩没有发生，随着搅拌速度的增加K值降低，浓缩效果变好。这组实验结果说明靠近冰液界面的传质对渐进冷冻浓缩效果有很大影响。原因可认为：随着渐进冷冻浓缩的进行，在固液界面也就是冻结界面附近的液相侧，会出现溶质浓度的局部升高，高于溶液整体浓度的现象。这一现象会增大界面处物质移动阻力,从而导致浓缩效果的降低。通过设置在冻结界面附近的搅拌浆搅动，可以破坏这一边界层，并提高冻结界面附近物质移动速度。

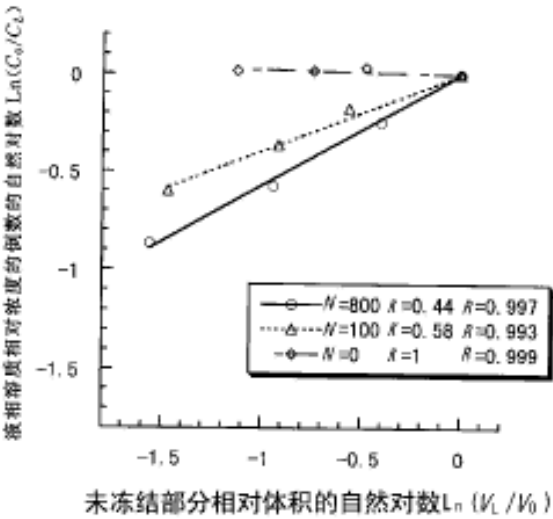


图4 不同搅拌速度下的表观分配系数
实验条件同图3。

浓缩试料为5%葡萄糖溶液，搅拌速度1 400 r/min，冰前沿移动速度分别为0.5、2 cm/h。

图5显示了对葡萄糖溶液进行渐进冷冻浓缩时，冻结前沿移动速度对液相、固相溶质浓度的影响。较低的冻结前沿移动速度可得到较高的冷冻浓缩比以及较纯净的冰结晶。冰前沿移动速度为2及0.5 cm/h时，得到的表观分配系数K为0.517和0.043（见图6）。

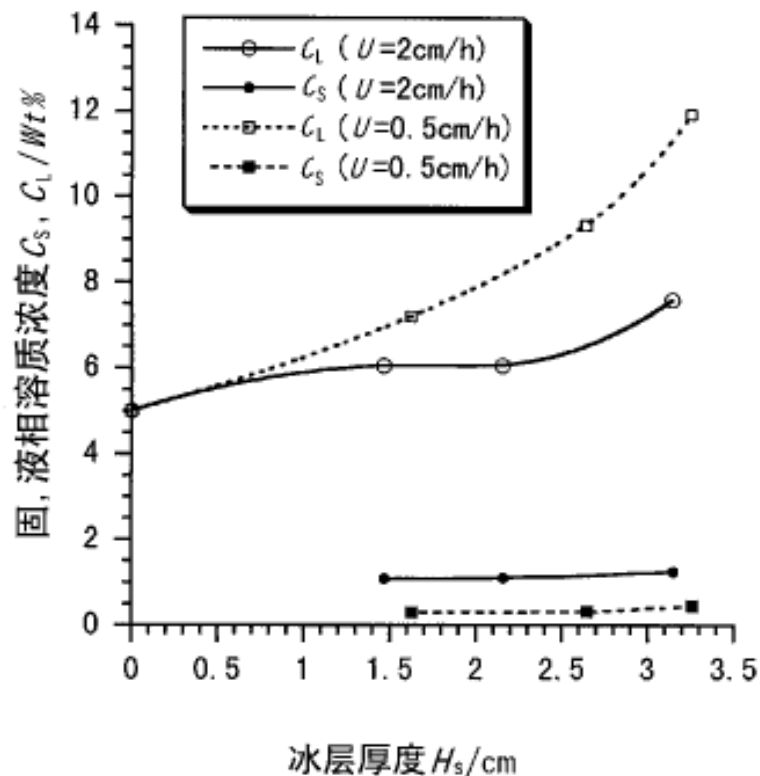


图5 不同冰前沿移动速度下，固、液相溶质浓度随冰层厚度的变化

图6显示当冰前沿移动速度较低时K值相应较低。也就是说，冻结进行到同等冰层厚度时，冰晶成长速度愈慢，液相浓度愈高，固相溶质浓度愈低，得到的浓缩效果愈好。原因可认为是急速冻结时，迅速形成树枝状结晶构造，使界面非常粗糙，从而增大了进入冰晶相中溶质的比率。图6与图4相同，由液相中葡萄糖相对浓度倒数的自然对数值 $\ln(C_O/C_L)$ 与未冻结相相对体积的自然对数值 $\ln(V_L/V_O)$ 组成的数组，呈现良好的线性关系。

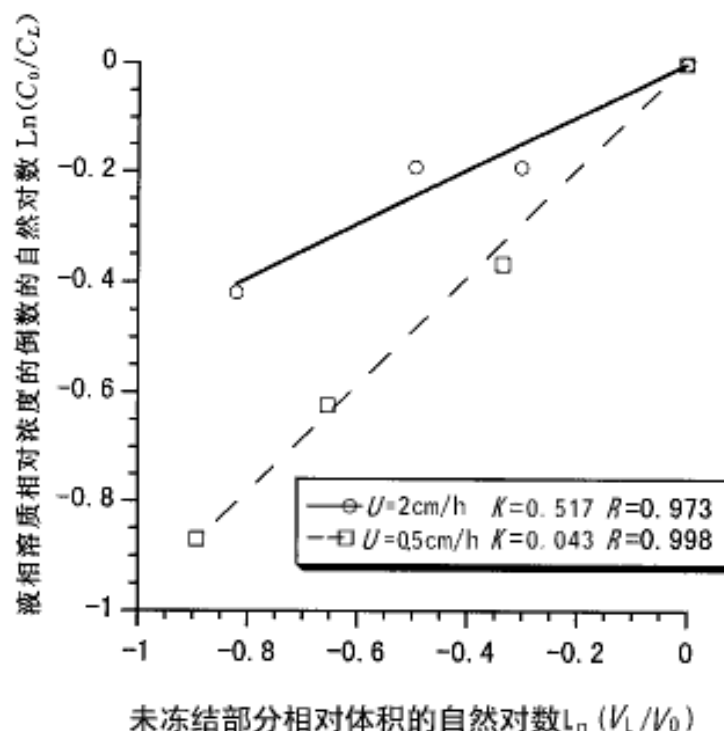


图6 不同冰前沿移动速度下的表观分配系数
实验条件同图5。

图7显示重量百分比为5%的葡萄糖溶液和4.3%的番茄汁，在冰前沿移动速度0.5 cm/h的条件下，K值随搅拌速度的变化情况。对番茄汁进行渐进冷冻浓缩时，搅拌速度从600 r/min开始K值就已接近于0，达到了较为理想的浓缩效果。而葡萄糖溶液则在搅拌速度高达1 400 r/min时才能获得较为理想的浓缩效果。说明番茄汁比葡萄糖溶液容易被浓缩。原因可能是因为番茄汁中含有纤维素等不溶于水的物质，同时多糖类、蛋白质等胶体凝聚物又极易与水分离。

综上所述，较高的界面搅拌速度、较低冰前沿移动速度有利于改善渐进冷冻浓缩效果。固液界面的表观分配系数K可用于评价浓缩效果，比较被浓缩液的冷冻浓缩特性。

在常规冷冻浓缩方法中，最重要的是生成大冰晶使之容易从浓缩液相中分离出来。而在渐进冷冻浓缩中，浓缩过程只生成单个大冰晶。这样，非常有利于冰晶与浓缩液的分离。渐进冷冻浓缩有望应用于要求营养和风味成分损失小的高质量液体食品的浓缩，形成的冰晶还可用作降温冷源，充分利用能源。

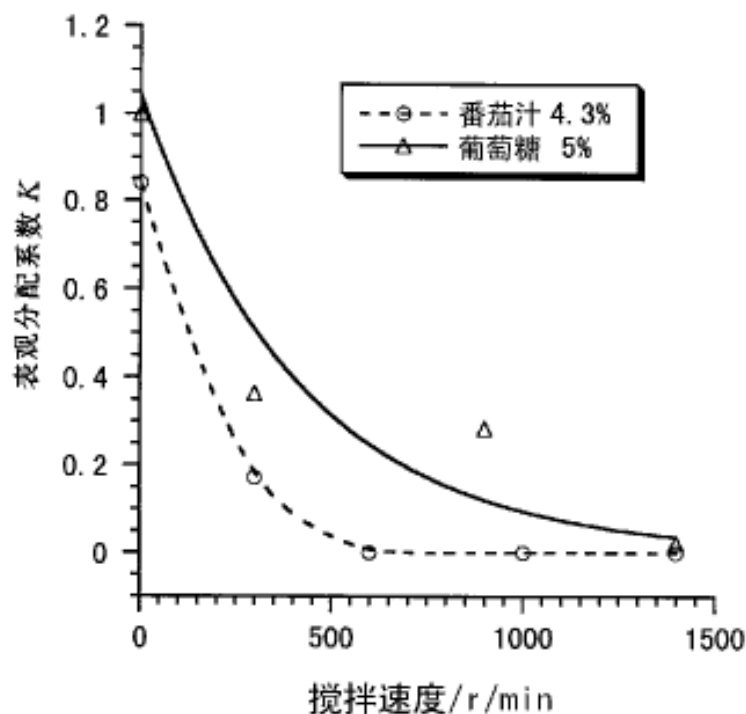


图7 渐进冷冻浓缩葡萄糖溶液、番茄汁时，表观分配系数随搅拌速度的变化。
冰前沿移动速度为0.5 cm/h。

作者简介：刘凌 学士，讲师

作者单位：刘凌 郑州轻工业学院食品工程系，郑州，450002

宫胁长人 东京大学大学院农学生命科学研究科仪器工学研究室，东京，113

参考文献

- 1 Deshpande S S, Bolin H R, Salunkhe D K. Food Technol., 1982, 36(5): 68 ~ 82
- 2 Hartel R W. J. of Food Engineering, 1993, 20: 101 ~ 120
- 3 Huige N J J, Thijssen H A C. J. of Crystal Growth, 1972, 13/14: 483 ~ 487
- 4 Sirai Y, Nakanishi K, Matsuno R et al. J. Food Sci., 1989, 50(2): 401 ~ 406
- 5 Hartel R W, Chung M S. J. of Food Engineering, 1993, 18: 281 ~ 296
- 6 Liu Ling, Miyawaki O, Nakamura K. Food Sci. Technol. Int., Tokyo, 1997, 3: 348 ~ 352
- 7 Miyawaki O, Liu Ling, Nakamura K. International Symposium on Water Management 7. Helsinki, Finland, 1998, 76 ~ 79
- 8 Miyawaki O, Liu Ling, Nakamura K. J. Food Sci., 1998, 63(4): 1 ~ 3
- 9 刘凌, 宫胁长人, 中村厚三. 日本化学工学会29届年会, 食品工学论文集5, 1997, 77 ~ 80

收稿时间：1998-10-07