

中试规模局部块冰式冷冻浓缩苹果醋芳香成分的变化

门戈阳¹, 钟瑞敏^{1,2}, 廖彩虎², 邓泽元¹, 肖仔君², 劳永达²
(1. 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西南昌 330047)
(2. 韶关学院英东食品科学与工程学院, 广东韶关 512005)

摘要: 本文通过 50 L 渐进式部分块冰冷冻浓缩中试设备浓缩苹果醋, 并采用气质联用方法对浓缩前后的苹果醋及其夹带冰的芳香风味成分变化进行了比较研究。在苹果醋浓缩过程中, 前期阶段控制结晶浓缩罐冷媒夹层温度和搅拌速度为 $-12.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 300 r/min; 当结晶罐内壁冰层达到 0.50 cm 厚度时, 结晶浓缩罐冷媒夹层温度降至 $-16.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 搅拌速度提高为 500 r/min, 直至冷冻浓缩结束。50.00 kg 苹果原醋经过 11 h 冷冻浓缩可得到 9.50% 的高浓度浓缩液 21.70 kg 和 0.66% 低浓度的夹带冰 27.84 kg, 浓缩比为 2.13 倍, 浓缩率达到 92.24%; 苹果醋浓缩液芳香物质总损失率仅为 3.12%, 其中特征成分苯甲醛、辛酸、4-乙苯酸-2-丁基酯、苯乙醇与乙酸苯乙酯的损失率则介于 3.33~7.47%。采用相似的两阶段参数控制将剩余夹带冰解冻液经再次冷冻浓缩, 回收的主要是有机酸溶质, 而对其微量残余的芳香物质则无明显浓缩效果。

关键词: 苹果醋; 芳香物质; 局部块冰式冷冻浓缩; 夹带冰

文章编号: 1673-9078(2016)11-222-227

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.11.034

Changes in Aromatic Composition of Apple Vinegar with Application of Partial Block Freeze-concentration: A Pilot Study

MEN Ge-yang¹, ZHONG Rui-min^{1,2}, LIAO Cai-hu², DENG Ze-yuan¹, XIAO Zi-jun², LAO Yong-da²
(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)
(2. Henry Fok College of Food Science and Technology, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China)

Abstract: A partial block freeze-concentration apparatus (50 L) was applied to concentrate apple vinegar in a pilot study, and the aromatic composition changes in the vinegar and ice samples before and after the concentration process were compared using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). During this process, the refrigerant interlayer temperature and stirring rate of the freeze concentrator at the beginning stage were controlled at $-12.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 300 r/min, respectively. When the ice on the inside wall of the crystallizing tank reached a thickness of 0.50 cm, the refrigerant interlayer temperature and stirring rate were changed to $-16.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 500 r/min, respectively, which were maintained until the end of the concentration process. After 11 h, 21.70 kg of concentrated apple vinegar with 9.50% content and 27.84 kg block ice with 0.66% entrainment could be obtained from the initial 50.00 kg apple vinegar. The concentration index and solute yield were 2.13 and 92.24%, respectively. The total loss of aromatic compounds from the block ice was just 3.12%, and the loss rates of characteristic components, such as benzaldehyde, octanoic acid, 4-ethylbenzoic acid butan-2-yl ester, phenylethyl alcohol, and acetic acid 2-phenylethyl ester, were in the range of 3.33~7.47%. However, when the recovery liquid from thawed ice was re-concentrated using similar two-step controlling parameters, the main components recovered were the solutes (e.g. organic acids), but no significant concentration effect was observed in the trace amounts of residual aromatic components.

Key words: apple vinegar, aromatic compound, block freeze-concentration, ice entrainment

收稿日期: 2015-12-15

基金项目: 广东省公益研究与能力建设专项 (2015A010107018); 国家级大学生创业实践项目 (201410576002, 201310576-004)

作者简介: 门戈阳 (1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事营养与食品卫生研究

通讯作者: 钟瑞敏 (1967-), 男, 工学博士, 教授, 主要从事食品低温处理与精深加工研究

冷冻浓缩是在冰点温度下操作的浓缩技术,与蒸发浓缩技术相比,在有效回收热敏性液态物料的天然芳香风味物质、蛋白质、多糖、多酚和水溶性维生素等生物活性成分方面具有极大的优势^[1]。根据溶液中冰核形成和冰晶去除的不同方式,冷冻浓缩可分为悬浮式和渐进式两大技术体系^[2]。悬浮式冷冻浓缩是基于 Ostwald 冰晶成长机理的技术,国外已有 30 年应用历史,但以装备复杂著称,是各类浓缩装备中最昂贵的一种,在生产投资上受到一定限制^[3,4]。渐进式冷冻浓缩与传统的悬浮式冷冻浓缩的操作原理不同,是溶液在结晶罐内形成大冰晶层,随着冰层的增厚,溶液得到浓缩^[5]。渐进式冷冻浓缩的一个显著特点是设备结构相对简单,操作控制方便,冰晶在结晶罐中形成一个片状或环状体,固/液界面小,更有利于冰晶与浓缩液的分离,在国内外已成为低温浓缩技术的重要发展方向,并演化出管式、降膜式、部分块冰式和整体块冰式等基于不同操作方式的渐进式冷冻浓缩技术,在咖啡提取液、茶液、果汁、葡萄酒、牛奶与乳清液等液态食品浓缩以及药物成分分离和海水脱盐等领域开展了广泛的研究^[1,5-10]。

苹果醋是醋饮料、调味品和功能食品行业广泛使用的重要原料,2014 年我国果醋年产量已接近 15 万吨。苹果原醋受苹果原汁总糖含量及工业醋酸菌酒精耐受度的双重限制,浓度一般在 5% 左右,其余的水则占了其绝大部分体积,在贮存运输过程中要占用大量的包装桶和仓库容积,运输成本也居高不下。如果苹果醋能实现浓缩后进行贮运,将节省可观的包装材料及仓库建设投入,并显著降低运输成本,为企业带来显著的经济效益。然而,国内外有关苹果醋浓缩的研究报导非常匮乏。

苹果醋的主要成分是挥发性醋酸,其次是其它有机酸、多酚类、矿物质和挥发性芳香物质,是典型的热敏性物料,如果采用蒸发浓缩或真空浓缩,醋酸、多酚和芳香物质将严重损失。此外,根据前期实验研究表明,由于醋酸分子量太小,反渗透等膜浓缩技术也不适合苹果醋的低温浓缩。本实验采用自行设计的

中试型多功能渐进式冷冻浓缩机组对苹果醋进行了局部块冰式冷冻浓缩试验,采用气质联用方法对浓缩前后的浓缩果醋及其夹带冰的芳香物质进行比较分析,旨在探讨浓缩苹果醋工业化生产的可行性。

1 材料与方法

1.1 原料



图 1 中试型多功能冷冻浓缩机组

Fig.1 Multifunctional pilot-scale freeze-concentration apparatus

苹果原醋(浓度 4.47%, 2015 年 8 月由某果醋饮料公司提供,冷库贮存)、氯化钠(AR, 西陇化工股份有限公司)和叔丁醇(HPLC 纯, 99.5%, 成都艾科达化学试剂有限公司)。

1.2 实验仪器与设备

多功能冷冻浓缩机组(韶关学院广东高校粤北特色食品工程技术开发中心自行设计)、德图温度记录仪(174H, 德图仪表(深圳)有限公司)、数显集热式磁力搅拌器(DF101B, 金坛市大地自动化仪器厂)、高精度折光仪(RX-5000 α , 日本 ATAGO)和固相萃取头(50/30 μm DVB/CAR/PDMS 57328-U, SUPELCO Analytical, 美国)、气质联用仪(GCMS QP-5000, 日本岛津)。

1.3 实验方法

1.3.1 苹果原醋的渐进式块冰冷冻浓缩

表 1 苹果醋冷冻浓缩操作过程控制参数

Table 1 Operation parameters for apple vinegar freeze-concentration

冷冻浓缩	参数设定	浓缩操作(对象)	
		果醋浓缩(苹果原醋)	回收浓缩(夹带冰)
冷冻阶段	第一阶段冷媒夹层温度/ $^{\circ}\text{C}$	-12.0	-5.0
	第一阶段搅拌速度/(r/min)	300	300
	第二阶段冷媒夹层温度/ $^{\circ}\text{C}$	-16.0	-10.0
	第二阶段搅拌速度/(r/min)	500	500
解冻阶段	解冻温度/ $^{\circ}\text{C}$	20.0	20.0

苹果醋的冷冻浓缩采用工程技术开发中心自主设计的中试型多功能冷冻浓缩机组,如图1所示。本实验使用该机组中的50 L 渐进式局部块冰冷冻浓缩单元进行。

温度记录仪分别安装在冷冻浓缩单元结晶罐中料液中心位置和冷媒夹层以实时记录相应的温度。利用前期试验的优化工艺,对苹果原醋进行局部块冰式冷冻浓缩,并对夹带冰解冻后进行回收浓缩,工艺流程如图2所示。

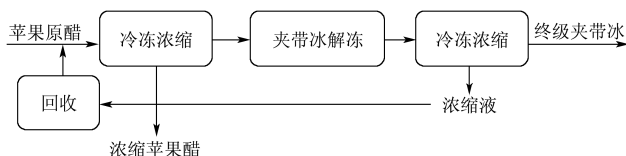


图2 苹果醋冷冻浓缩的工艺流程

Fig.2 Flowchart of freeze-concentration process for apple vinegar

每次将50.00 kg 初始温度为5.0 °C需浓缩的料液泵入结晶罐,然后设置并启动冷冻阶段降温程序,每小时测一次浓度,当料液浓度达到目标值时,先放出收集浓缩液,然后转为解冻阶段,将结晶罐中冰环完全解冻,收集解冻液。冷冻浓缩前后各部分料液样品用电子秤称重;料液浓度变化采用高精度折光仪测定。每次冷冻浓缩操作完成后导出全程的料液温度和夹层冷媒温度记录。每批浓缩做两次平行。冷冻浓缩控制参数如表1所示。

1.3.2 苹果醋的浓缩效果的计算

(1) 浓缩比 $CI^{[1]}$: 定义为冷冻浓缩液可溶性固形物浓度与浓缩前初始溶液的可溶性固形物浓度之比。

$$CI = C_c / C_o$$

其中, CI : 浓缩比; C_c : 冷冻浓缩液中可溶性固形物浓度(%) ; C_o : 浓缩前初始溶液中可溶性固形物浓度(%)。

(2) 浓缩分配系数 P : 指夹带冰可溶性固形物浓度与冷冻浓缩液可溶性固形物浓度之比。

$$P = C_i / C_c$$

其中, P : 浓缩分配系数; C_i : 夹带冰中可溶性固形物浓

度(%) ; C_c : 冷冻浓缩液中可溶性固形物浓度(%)。

(3) 浓缩率 $Y(\%)^{[1]}$: 指冷冻浓缩液中溶质质量占浓缩前初始溶液中溶质质量之比。

$$Y = m_c / m_o \times 100\%$$

其中, Y : 浓缩率; m_c : 冷冻浓缩液中溶质质量(kg) ; m_o : 浓缩前溶液中溶质质量(kg)。

1.3.3 芳香物质 GC-MS 分析

(1) 固相微萃取。将苹果醋浓缩样品稀释复原至原醋的浓度,苹果原醋和夹带冰解冻液样品则不作稀释,各取5 mL,加入0.1 mL 叔丁醇做内标,1 g NaCl 于15 mL 顶空瓶中,在数集热式磁力搅拌器50 °C 下平衡10 min,然后将萃取头插进顶空瓶萃取40 min。

(2) GC-MS 分析。程序升温:40 °C 保持2 min,以5 °C/min 的速率升至80 °C,以3 °C/min 的速率升至120 °C,再以10 °C/min 升至230 °C,保持5 min。色谱条件: Rxi-5SilMS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 石英毛细管柱,传输线230 °C,载气 He,流速1 mL/min,分流进样,分流比10:1。质谱条件: 电离方式 E1,离子源温度250N °C,质量扫描范围50 U~450 U,发射电流100 μA,检测电压1.4 kV。采用随机自带的 NIST14S.lib 质谱库检索结果鉴定,含量采用峰面积归一化法和内标含量计算。

2 结果与讨论

2.1 苹果醋的冷冻浓缩

苹果醋主要成分是有有机酸,而有机酸中约92%是小分子醋酸,为了既获得苹果原醋的高浓度目标产物,又尽可能降低终级夹带冰中溶质的浓度,提高溶质利用率,我们结合前期试验的情况,首先对苹果原醋进行冷冻浓缩,收集浓缩比超过2倍的浓缩液,然后对解冻的夹带冰进行了回收浓缩,同时探讨夹带冰的回收利用价值和最终处置方式。浓缩过程料液温度和浓度变化如图3所示,相应的浓缩效果见表2。

表2 苹果醋浓缩及夹带冰回收浓缩效果

Table 2 Concentration effect of apple vinegar and block ice freeze-concentration

冷冻浓缩	初始溶液质量/kg	C_o /%	浓缩液质量/kg	C_c /%	夹带冰质量/kg	C_i /%	CI	P	Y %
苹果原醋的浓缩	50.00	4.47	21.70	9.50	27.84	0.66	2.13	0.07	92.24
夹带冰回收浓缩	50.00	0.66	21.52	1.25	28.13	0.22	1.89	0.18	81.52

在苹果原醋浓缩的第一阶段,冷媒夹层温度控制在-12.0 °C,以获得适宜的降温速度,当苹果醋温度下降至其冰点(-2.0 °C)和过冷点(-3.2 °C)区域时,结晶罐内外壁温差稳定控制非常关键。因为该温度区域开始形成冰晶,而不同形态的冰晶将决定挟裹溶质

的数量,因此需尽可能消除过冷的影响^[2,12]。为了防止形成枝状冰晶导致夹带过多的醋酸,需保持一定的搅拌速度,以消除冰液界面浓差极化。当冰晶环厚度达到0.50 cm 厚度时,苹果醋浓度有明显上升,同时其冰点也会下降,此时可转为第二阶段,冷媒夹层温

度设置为-16.0 °C，并提高搅拌速度，约 11 h 后，冰环厚度达到 8.23 cm，苹果醋浓度达到 9.50%。在局部块冰冷冻浓缩工艺中，当冰层达到一定厚度后如果继续进行冷冻浓缩，由于冰层传热系数小，将提高能耗成本和延长浓缩时间，反而降低浓缩效率。此时终止浓缩过程，放出浓缩液(21.70 kg)，然后解冻剩余夹带冰环。浓缩结束时苹果醋浓缩液和剩余夹带冰环的状态如图 4 所示。苹果醋的浓缩结束时冰相和浓缩液相之间的溶质分配系数达到 0.07，夹带冰中的溶质浓度为 0.66%，浓缩率达到 92.24%，是一种比较理想的浓缩效果。如果想获得更高浓度的浓缩苹果醋基料，可将 9.50%苹果醋进行二级浓缩，可在结晶浓缩罐壁重新形成薄冰层并启动浓缩进程，从理论上可提高浓缩效率，降低生产成本，值得在后面的工作中继续探索。

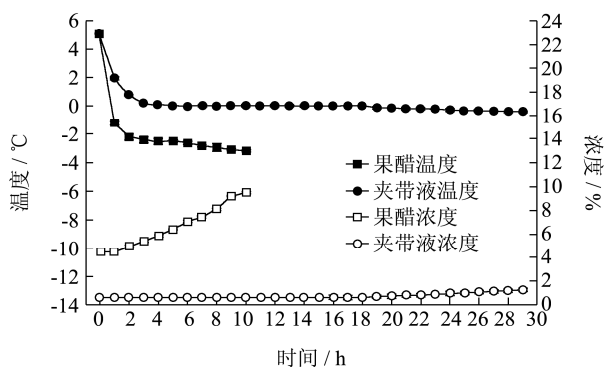


图 3 苹果原醋冷冻浓缩及夹带回收浓缩温度与浓度变化曲线

Fig.3 Temperature and concentration profiles during freezing stages for apple vinegar and recovery freeze-concentration

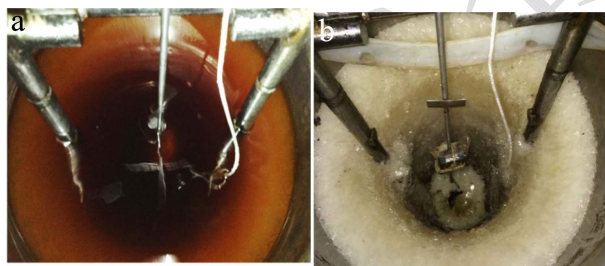


图 4 苹果原醋浓缩结束时浓缩醋液 (a) 和剩余夹带冰环 (b) 的状态

Fig.4 State images of mother liquid (a) and block ice (b) after freeze-concentration

将结晶罐中的夹带冰环解冻收集，其浓度为 0.66%，相当于果醋饮料含酸量的 2 倍，因此仍然具有回收价值。将多次回收液汇合成 50.00 kg 重新进行回收冷冻浓缩。由于回收液冰点仅为 0.4 °C 左右，所以第一阶段设置温度为-5.0 °C，以便在结晶罐内壁先形成较纯的冰晶，否则，如果形成枝状冰晶夹带溶质严重将影响浓缩效果。形成明显冰晶层后转为第二阶段-10.0 °C，经过约 29 h 后溶液浓度达到 1.25%，终止

浓缩，回收浓缩液 21.52 kg，溶质回收率接近 81.52%。该回收液可与苹果原醋按比例混合进入下一个冷冻浓缩循环。剩余的终级夹带冰解冻后回收量为 28.13 kg，浓度 0.22%。

2.2 冷冻浓缩苹果醋芳香物质比较分析

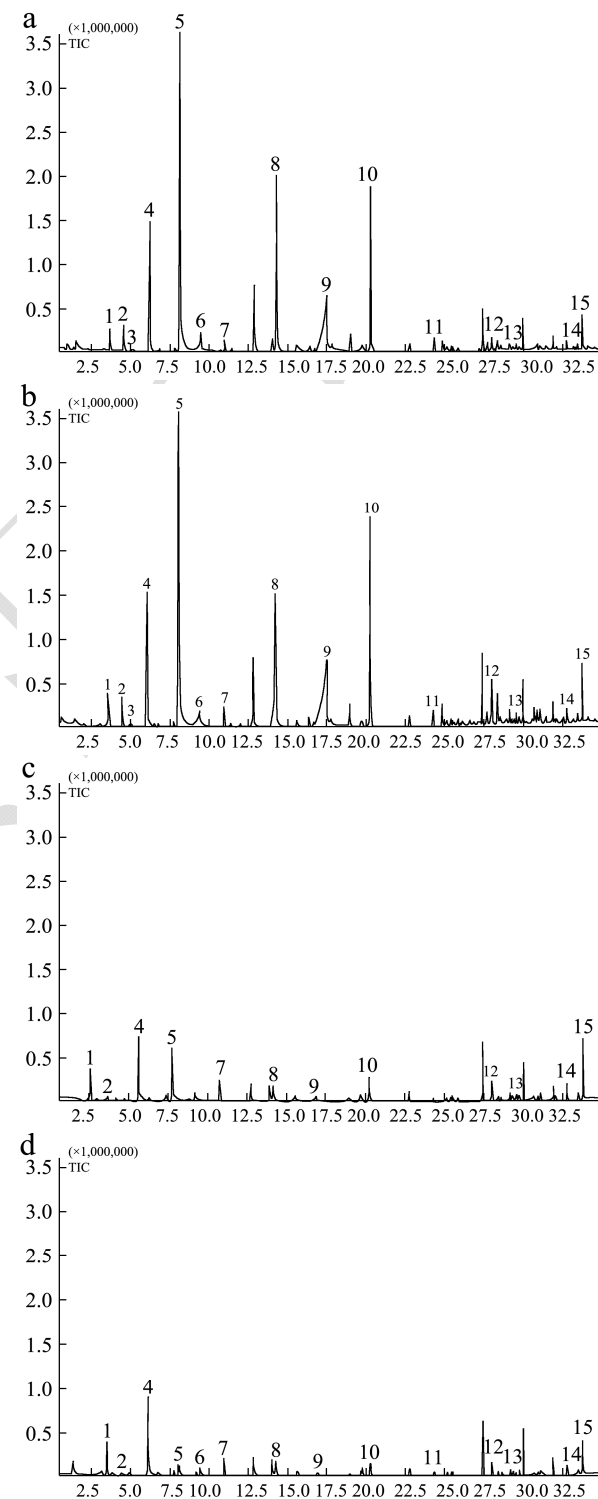


图 5 苹果醋冷冻浓缩前后芳香物质气相色谱离子流图

Fig.5 Change in the volatile compound profiles of apple vinegar during the freeze-concentration process

注: a, 原醋; b, 9.50%浓缩醋; c, 0.66%夹带冰; d, 0.22%夹带冰。

通过比较分析苹果原醋浓缩和夹带液回收浓缩前后的芳香物质变化情况, 可以评价苹果醋冷冻浓缩对产品质量的影响。我们选取了苹果原醋(4.47%)、苹果醋浓缩液(9.50%)、夹带冰解冻液(0.66%)以及夹带冰回收浓缩的终级夹带冰解冻液(0.22%)等样品进行了芳香物质的GC/MS比较分析。各样品的气相色谱离子流图如图5所示。表3列出了基于内标浓度计算出来的各样品的芳香物质浓度变化情况。苹果原醋主要芳香物质有14种, 其中酯类6种、醇类2种、醛类2种、酸类2种与酚类2种。含量较高的特征成分有苯甲醛、辛酸、4-乙苯酸-2-丁基酯、苯乙醇和乙酸苯乙酯, 其它成分含量相对较低, 分析结果与其它文献基本相同^[13]。

在苹果原醋的浓缩液中, 芳香成分总损失率为3.12%, 其中特征成分苯甲醛、辛酸、4-乙苯酸-2-丁基酯、苯乙醇和乙酸苯乙酯的损失率介于3.33~7.47%。国外一些针对果汁等的渐进式整体结冰冷冻浓缩(浓缩倍数2左右)的研究中, 其芳香物质损失率可达到8%~20%^[14], 说明苹果醋采用渐进式冷冻浓缩的效果还是比较理想的。值得注意的是苹果醋中保留指数相对大、但含量较低的芳香成分损失率相对较高, 介于8.33%~22.22%。可能是因为这些保留指数较大的芳香物质极性相对高些, 在冷冻浓缩过程中易于被夹带进入冰晶层中。如表3所示, 将苹果醋浓缩后的夹带冰解冻液进行最后的回收浓缩, 发现0.22%终级夹带冰的芳香物质和浓缩前0.66%浓度夹带液的含量基本接近, 无明显差异, 说明对0.66%浓度的夹带液的回收浓缩实现的主要是对有机酸等成分的回收, 而对微量的残余芳香物质不易实现同时回收。

表3 苹果醋冷冻浓缩前后及其夹带冰芳香物质含量变化

Table 3 Changes in the aromatic composition of vinegar and ice samples before and after concentration

峰号	化合物名称	相似度/%	保留时间/min	含量/($\mu\text{g/L}$)				损失/%
				原醋 (4.47%)	浓缩果醋 (9.50%)	夹带冰 (0.66%)	夹带冰 (0.22%)	
1	叔丁醇(内标)	90	3.55	81	81	81	81	-
2	乙酸-3-甲基丁酯	97	4.48	44	151	6	4	3.82
3	乙酸-2-甲基丁酯	96	4.59	7	21	0	0	0.00
4	4-乙苯酸-2-丁基酯	81	5.84	829	1487	120	123	7.47
5	苯甲醛	99	8.09	1198	2726	19	16	0.69
6	己酸	97	9.33	51	162	6	0	3.57
7	2-乙基-1-己醇	97	10.97	36	66	8	7	10.81
8	苯乙醇	98	14.20	732	1192	54	52	4.33
9	辛酸	97	17.45	966	2526	15	19	0.59
10	乙酸苯乙酯	97	20.29	585	1190	48	35	3.88
11	丁香酚	89	24.32	42	66	6	0	8.33
12	2,4-二叔丁基苯酚	95	28.02	97	77	10	10	11.49
13	雪松醇	94	29.74	19	21	6	5	22.22
14	邻苯二甲酸二异丁酯	97	32.76	28	26	4	4	13.33
15	邻苯二甲酸二丁酯	98	33.77	98	130	15	14	10.34
合计				4733	9841	317	289	3.12

3 结论

在苹果原醋的渐进式局部块冰式冷冻浓缩过程中, 为了避免过厚冰层降低生产效率和提高能耗成本, 在冰层达到一定厚度显著影响传热效率时可结束冷冻浓缩, 并可获得9.50%浓度的高浓度果醋基料, 芳香风味总损失率仅为3.12%。浓缩苹果醋复原成浓缩前的初始浓度, 感官风味与苹果原醋比较无明显差异。

剩余夹带冰解冻液经再次冷冻浓缩回收的主要是有机酸溶质, 而对其残余的微量芳香物质无明显浓缩效果。为此, 苹果醋浓缩夹带冰在实际生产中既可采用冷冻浓缩方式回收, 也可在不考虑回收芳香物质的前提下采用蒸发冷凝技术直接回收其中的醋酸等溶质。

参考文献

[1] Aider M, Halleux D. Cryoconcentration technology in the

- bio-food industry: Principles and applications [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 42(3): 679-685
- [2] Sánchez J, Ruiz Y J, Auleda M, et al. Review freeze concentration in the fruit juices industry [J]. *Food Sci. Tech. Int.*, 2009, 15(4): 303-315
- [3] Fujioka R, Li P W, Dodbiba G, et al. Application of progressive freeze concentration for desalination [J]. *Desalination*, 2013, 319(5): 33-37
- [4] Petzold G, Aguilera J M. Ice morphology: Fundamentals and technological applications in foods [J]. *Food Biophysics*, 2009, 4(4): 378-396
- [5] Williams P M, Ahmad M, Connolly B S, et al. Technology for freeze concentration in the desalination industry [J]. *Desalination*, 2015, 356(3): 314-327
- [6] Miyawaki O, Kato S, Watabe K. Yield improvement in progressive freeze concentration by partial melting of ice [J]. *J. Food Eng.*, 2012, 108(3): 377-382
- [7] Moreno F L, Hernández E, Raventós M, et al. A process to concentrate coffee extract by the integration of falling film and block freeze-concentration [J]. *J. Food Eng.*, 2014, 128(1): 88-95
- [8] Sánchez J, Hernández E, Auleda J M, et al. Freeze concentration of whey in a falling-film based pilot plant: Process and characterization [J]. *J. Food Eng.*, 2011, 103: 147-155
- [9] 曾杨.荔枝冷冻浓缩技术研究[D].广州:华南理工大学,2010
ZENG Yang. Study on freeze concentration of Litchi [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010
- [10] Sa'nchez J, Herna'ndez E, Auleda J.M, et al. Review: Freeze concentration technology applied to dairy products [J]. *Food Sci. Tech.*, 2011, 17(1): 5-9
- [11] Moreno F L, Raventós M, Hernández E, et al. Block freeze-concentration of coffee extract: Effect of freezing and thawing stages on solute recovery and bioactive compounds [J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 120(1): 158-166
- [12] Miyawaki O, Liu L, Shirai Y, et al. Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration [J]. *Journal of Food Engineering*, 2005, 69(1): 107-113
- [13] Alberti A, Santos P T, Zielinski A A, et al. Impact on chemical profile in apple juice and cider made from unripe, ripe and senescent dessert varieties [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 65(1): 436-443
- [14] Moreno F L, Quintanilla-Carvajal M X, Sotelo L I, et al. Volatile compounds, sensory quality and ice morphology in falling-film and block freeze concentration of coffee extract [J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 166: 64-71