

不同冷冻分馏技术对刺葡萄酒乙醇浓缩效果和效率的影响

庄席福^{1,2,3}, 李瑞波^{1,2}, 覃民扬³, 黄秋梅³, 房玉林⁴, 兰义宾^{5,6},
王军^{5,6}, 陈红玲³

(1 广州市富百乐发展有限公司, 广东 广州 511400; 2 崇义富百乐发展有限公司, 江西 赣州 341300;
3 江西君子谷野生水果世界有限公司, 江西 赣州 341300; 4 西北农林科技大学 葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100;
5 中国农业大学 食品科学与营养工程学院, 葡萄与葡萄酒研究中心, 北京 100083;
6 农业农村部葡萄酒加工重点实验室, 北京 100083)

【摘要】【目的】提出新的冷冻浓缩机制, 为提升葡萄酒的浓缩效果和提高浓缩效率提供参考。【方法】将稀溶液冷冻成固体, 利用理想微固体熔点和溶质含量的负相关关系, 避免或减小冻结体系的固体结构和溶质分布对传热传质的影响, 以融解分馏实现高效浓缩。以乙醇体积分数 12.0% 的刺葡萄酒为研究对象, 通过破碎离心法、特定方位设置热源+导流通道、外部加热+导流通道等冷冻分馏技术进行分馏, 测定融解比率(V_m)、馏分浓度(C_m)、浓缩倍数(C_n)、累积溶质回收率(R_n)及其过程耗时(T_n)等指标, 判断不同冷冻分馏方法的浓缩效果和效率, 并与传统冻融法进行对比。【结果】当融解比率(V_m)为 0.1 时, 破碎离心法、特定方位设置热源+导流通道、外部加热+导流通道 3 种新冷冻分馏方法的馏分浓度(以乙醇体积分数计)分别为 42.36%, 34.26%, 34.15%, 浓缩倍数分别为 3.53, 2.86 和 2.85, 累积溶质回收率分别为 35.30%, 28.55% 和 28.46%, 过程耗时分别为 0.25, 25.60 和 60.80 min, 而传统冻融法的馏分浓度为 20.30%, 浓缩倍数为 1.69, 累积溶质回收率为 16.92%, 过程耗时为 251.20 min。与传统冻融法相比, 高浓缩阶段新冷冻分馏方法的馏分浓度(C_m)、浓缩倍数(C_n)、累积溶质回收率(R_n)均显著升高, 过程耗时均显著降低。【结论】与传统冻融法相比, 所建立的新冷冻分馏方法的浓缩效果和效率得到了显著提升, 在葡萄酒产业发展中极具应用潜力, 其中以破碎离心法表现最为优异。

【关键词】 葡萄酒; 冷冻分馏; 冷冻浓缩; 浓缩效果; 浓缩效率; 刺葡萄

【中图分类号】 S663.109; TS262.6

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2027)03-0147-09

Effects of different freeze fractionation technologies on ethanol concentration performance and efficiency of Spine Grape wine

Zhuang Xifu^{1,2,3}, Li Ruibo^{1,2}, Qin Minyang³, Huang Qiumei³, Fang Yulin⁴,
Lan Yibin^{5,6}, Wang Jun^{5,6}, Chen Hongling³

(1 Bella Crafts (Guangzhou) Ltd., Guangzhou, Guangdong 511400, China; 2 Bella Crafts (Chongyi) Ltd., Ganzhou, Jiangxi 341300, China; 3 Jiangxi Gentleman Valley Wild Fruit World Co., Ltd., Ganzhou, Jiangxi 341300, China; 4 College of Enology, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 5 Center for Viticulture and Enology, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 6 Key Laboratory of Viticulture and Enology, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100083, China)

Abstract: 【Objective】 This study aims to propose a new freeze concentration mechanism, providing a re-

[收稿日期] 2026-06-11 [修回日期] 2026-08-02

[作者简介] 庄席福(1966—), 男, 江西崇义人, 高级工程师, 主要从事冷冻浓缩技术和机电工程研究。E-mail: tony@bellacrafts.com

ference for enhancing concentration performance and efficiency of wine. 【Method】 This study froze dilute solutions into solids. By utilizing negative correlation between the melting point of ideal micro-solids and solute concentration, the effects of solid structure and solute distribution within freeze systems on heat and mass transfer were avoided or reduced, and efficient concentration was achieved via melting fractionation. Taking Spine Grape wine with an ethanol volume fraction of 12.0% as the research object, fractionation was implemented via freeze fractionation methods including crushing centrifugation, specific directional heat source installation paired with diversion channels, and external heating combined with diversion channels. Indicators covering melting ratio (V_m), fraction concentration (C_m), concentration multiple (C_n), cumulative solute recovery rate (R_n), and process time (T_n) were measured to determine the concentration performance and efficiency of different freeze fractionation methods, and comparisons were made with traditional freeze-thawing method. 【Result】 At a melting ratio (V_m) of 0.1, the ethanol volume fractions of fractions acquired by the three new methods were 42.36%, 34.26%, and 34.15%, respectively. These methods achieved corresponding concentration multiples of 3.53, 2.86 and 2.85, cumulative solute recovery rates of 35.30%, 28.55% and 28.46%, and process times of 0.25, 25.60 and 60.80 min respectively. The traditional freeze-thawing method attained an ethanol volume fraction of 20.30%, a concentration multiple of 1.69, a cumulative solute recovery rate of 16.92% and a process time of 251.20 min. Compared to the traditional freeze-thawing method, the new freeze fractionation methods significantly improved the fraction concentration (C_m), concentration multiple (C_n) and cumulative solute recovery rate (R_n), and markedly reduced the process time in high concentration stage. 【Conclusion】 Compared to the traditional freeze-thawing method, the newly developed freeze fractionation methods demonstrated significant improvements in both concentration performance and efficiency. It has great application potential in the wine industry, among which the crushing centrifugation method exhibited the best overall performance.

Key words: wine; freeze fractionation; freeze concentration; concentration performance; concentration efficiency; Spine Grape

冷冻浓缩是一种在低温常压下进行的浓缩技术,浓缩过程可避免蒸发浓缩的挥发和热损伤^[1-3],有效减少料液风味、营养、热敏性物质的损失。现有的冷冻浓缩方法有两种浓缩实现机制:一种是通过冷冻除冰实现浓缩;另一种是利用冻融实现浓缩。

冷冻除冰浓缩是将稀溶液中的水冻结成冰晶并将其分离出来,从而使溶液浓度增加,这种方法主要利用的是冰与水溶液之间的固液相平衡原理^[1-3]。按照结晶方式不同,冷冻除冰浓缩分为悬浮结晶冷冻浓缩法和渐进式冷冻浓缩法。冷冻除冰浓缩可提高葡萄汁糖度并保留其风味、营养和热敏性物质,在葡萄酒酿造领域具有独特的应用价值^[4]。冷冻除冰浓缩的研究和应用十分广泛,如苹果汁浓缩^[5]、乳糖中的蛋白质和乳糖回收^[6]、香醋陈化^[7]、荔枝果酒酿制^[8]及浓缩乳^[9-10]、椰子水^[11]、冷萃咖啡^[12]和桂花露^[13]的生产,也可用于环保^[14-16]等领域。冷冻除冰浓缩的主要缺点是浓缩浓度受限,且随着浓度增高固液分离越发困难,还有不可避免的溶质损失和成本高等问题^[3]。

冻融浓缩也称块状冷冻浓缩,亦即当溶液完全

冻结后,利用解冻阶段优先融出高浓度溶液而达到浓缩的方法。现有报道中,对冻融浓缩机制是从溶质洗脱和扩散等方面进行解释的。如Brimblecombe等^[17]认为不同溶质的洗脱程度不同;Nakagawa等^[18]利用冷冻基质中的溶质洗脱进行浓缩操作;Moreno等^[19]认为,解冻与冻结的方向会影响溶质洗脱和溶质回收率;Orellana-Palma等^[20]认为溶质浓度变化归因于洗脱现象;Dantas等^[21]认为分子大小和浓度会影响溶质的流动。在葡萄酒酿造中,Bredun等^[22]采用冻融从酿酒副产物中回收生物活性物质。冻融浓缩是在低融解速率下的融解^[23],存在耗时长、效率低等工业化痛点问题。

近年来,关于上述两种冷冻浓缩机制的研究和应用报道较多。如多级浓缩^[24]、两种机制浓缩方法组合^[25-27]或者与其他技术组合应用^[28-29]等,但是这些方法都存在浓缩效果和效率受限等问题。针对冷冻浓缩技术的现状,本研究从固体结构和溶质分布对传热传质干扰影响的视角,认为稀溶液冷冻成的固体是由无数“理想微固体”组成的体系,并由此提出冷冻分馏新机制,即将稀溶液冷冻成固体后,

利用理想微固体熔点与溶质含量的负相关关系,通过避免或减小冻结体系的固体结构和溶质分布对传热和传质的干扰,进行融解分馏实现浓缩。本研究旨在突破现有冷冻浓缩技术在浓缩效果和效率上的瓶颈,为葡萄酒酿制中的冷冻浓缩提供新的理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

试验材料选用乙醇体积分数12.0%的刺葡萄酒,酒样由江西君子谷野生水果世界有限公司



图1 自(改)制离心分馏装置

Fig. 1 Self-modified centrifugal fractionation apparatus

1.3 试验方法

1.3.1 破碎法 稀溶液冷冻成固体后,为避免或减小溶质分布和固体结构对传热传质的影响,对其进行破碎处理。固体破碎后,一方面热量传递面积增大,提高了传热效率;另一方面破坏了固体结构对溶质传递的阻碍。破碎冷冻浓缩方法的具体操作是:先将稀溶液冷冻成的固体或固液混合体中的固体进行破碎,向破碎后的固体传递热量进行融解,分段留取融解馏分,将符合目标浓度的浓溶液留取备存,不符合目标浓度的馏分进行再浓缩。向破碎固体传递热量的方法可以采用传导、对流、辐射,或者以能量介质(如气体)穿透碎冰等方式。融解馏分的分离方式可以采用自然流出、负压抽取或离心分离等方法。

对比试验中,采用“破碎+离心分离”(简称破碎离心)方法。具体操作方法为:将刺葡萄酒样依据试验要求(具体见后面的试验设计)送入冷冻设备中,并冷冻成符合要求的冰体;取出冰体并在粉碎机中

生产。

1.2 仪器与设备

低温冷冻柜(DW-60W151Eu1型),海尔集团;分析天平(FA2204B型),上海天美科学仪器有限公司;增压泵(DP-521型),山东中聚电器有限公司;恒温水浴锅(DK-26型),北京中仪国科科技有限公司。另有25 mL附温比重瓶、500 mL蒸馏瓶、食品级粉碎机。自(改)制离心分馏装置(电机额定电压220 V、功率250 W、转速1 400 r/min,离心旋转框篮直径25 cm、高度21 cm)见图1,自制特定方位热源融解分馏装置见图2。

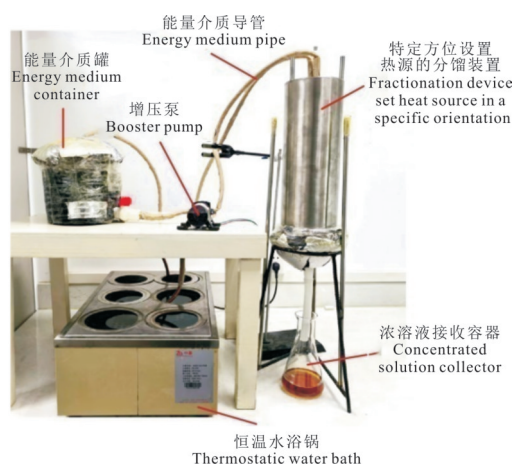
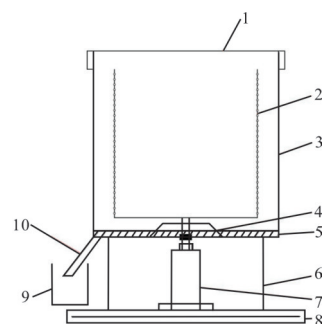


图2 自制特定方位热源融解分馏装置

Fig. 2 Self-made melting fractionation apparatus equipped with directional heat sources

破碎成可以通过孔径约3 mm(8目)筛网的碎冰;冰体破碎后,快速送入破碎离心分馏装置中进行融解分馏。图3为破碎离心分馏装置结构示意图,操作时碎冰从控温环境中获得热量进行融解分馏。



1. 上盖;2. 旋转离心框篮;3. 装置外壁;4. 挡板;5. 隔热层;6. 保护罩;7. 电动机;8. 分离装置底座;9. 溶液接收装置;10. 溶液导管。
1. Upper cap;2. Rotating centrifugal basket;3. Outer wall;4. Baffle plate;5. Thermal insulation layer;6. Protective cover;7. Motor;8. Base;9. Solution collector;10. Solution conduit.

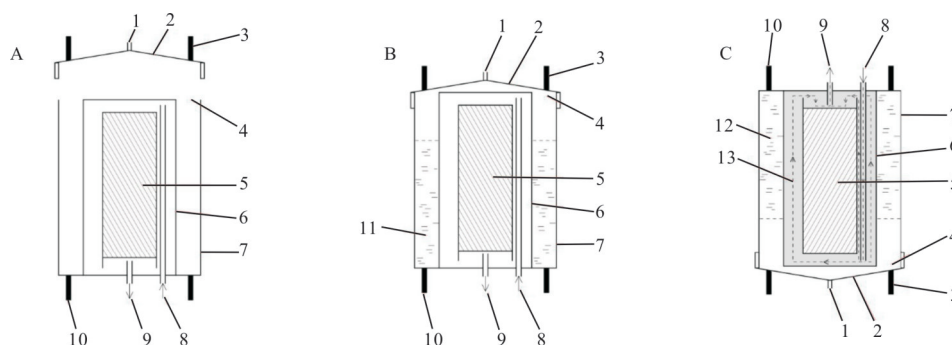
图3 破碎离心分馏装置结构示意图

Fig. 3 Schematic structure of crushing centrifugal fractionation apparatus

1.3.2 特定方位设置热源 在冰体溶质含量高的特定方位设置热源,使该区域保持合适的能量密度,可提高浓缩效率。这里所述的特定方位是一个方向性区域,从稀溶液冷冻成冰体时的冷却面看,其特定方位是指从冷却面出发向着冰体并离开冷却面方向的区域。除与冷却面相邻且溶质含量低的冰层以外的冰体区域均可设置热源,此即在特定方位设置热源的冷冻浓缩方法,该方法可以通过调整和控制特定区域热源数量和密度,或者通过改变特定方位热源热量的传递面积等方法,使受热区域保持合适的能量密度,提高冷冻浓缩的效果和

效率。

图4所示为从特定方位向冰体传递热量的分馏装置,其中图4-A为分馏装置的结构示意图;图4-B是将稀溶液注入分馏装置后,将分馏装置送入制冷设备中进行冷冻时的分馏装置切面示意图,此时分馏装置夹套容器的开口朝上;图4-C为分馏装置内的稀溶液冷冻成固体并移出冷冻设备后,倒立放置在平台上时分馏装置的切面示意图,此时分馏装置夹套容器的开口朝下。从特定方位向冰体传递热量进行冷冻分馏时,需首先在分馏装置外面套装上一个隔热套,以保证热量从特定方位向冰体传递。



1. 溶液出口;2. 容器上盖;3. 支撑脚;4. 圆桶夹套容器口;5. 隔热材料;6. 加热器外壁;7. 圆桶夹套容器;8. 能量介质入口;9. 能量介质出口;10. 支撑脚;11. 稀溶液;12. 稀溶液冷冻成的固体;13. 能量介质。

1. Solution outlet;2. Upper cap of container;3. Support feet;4. Opening of the jacketed cylinder container;5. Thermal insulation material;6. Outer wall of heater;7. Jacketed cylinder container;8. The inlet for energy medium;9. The outlet for energy medium;10. Support feet;11. Dilute solution;12. Solids formed by frozen dilute solution;13. Energy medium.

图4 在特定方位设置热源的分馏装置原理结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of fractionation apparatus with directional heat source layout

1.3.3 设置导流通道 一般情况下,稀溶液注入容器送入冷冻设备冷冻时,在表面和接近容器壁区域所形成的冰层,其溶质含量较冷冻材料内的溶质含量更低,冰层的密实度更高,这种固体结构会对热量传递(传热)和溶质传递(传质)构成阻碍。在冷冻材料上设置导流通道,可以减小固体结构和溶质分布对传质的影响,提高冷冻分馏的效果和效率。设置导流通道的方法有:在冷冻材料上直接加工出若干个导流通道,或者在冷冻材料上插入导流装置,或者在冷冻材料受热后的溶液流出方向对密实固体层进行破坏,或者预设导流通道或有导流功能的导流装置。热量传递方式包括从冰体外部向冰体传递热量,或者从冰体的其他方向对冰体传递热量。

在冷冻材料上设置导流通道的分馏试验中,本研究采用外部加热和在特定方位设置热源两种加热方式,用图4所示分馏装置进行试验。在进行外部加热+导流通道的分馏时,将稀溶液注入分馏装置

送入冷冻设备中完成冷冻;冷冻完成后将分馏装置移出冷冻设备置于控温环境中,并用直径6 mm的不锈钢棒在冷冻材料的溶液流出面上,向冰体均匀插出8个穿透冰体的孔洞作为导流通道;分馏装置从控温环境中获得热量进行融解分馏(此期间分馏装置中的特定方位热源不工作)。在进行特定方位设置热源+导流通道的分馏时,将稀溶液注入分馏装置送入冷冻设备中完成冷冻,在冷冻材料上设置导流通道(方法如前)后,给分馏装置套装一个隔热套,并按照图2所示连接好能量介质导管,利用能量介质从特定方位向冷冻材料传递热量进行融解分馏。

1.3.4 传统冻融 冻融浓缩也称块状冷冻浓缩法,其在溶液完全冻结后,利用解冻阶段优先融出高浓度溶液进行浓缩。采用图4装置进行传统冻融时,刺葡萄酒冻结成冰体后装置被移出冷冻设备,不对装置内的冰体进行任何固体结构的破坏或改造(图4装置中的特定方位热源不工作),仅从控温环境中获得热量进行融解分馏。

1.3.5 试验设计 采用相同的试验材料,在浓度、体积及温度条件一致的前提下,通过破碎离心法、特定方位设置热源+导流通道、外部加热+导流通道等冷冻分馏试验,与传统冻融法进行对比。试验中,冷冻温度设定为-30℃,融解温度为18℃,每种试验单次处理的刺葡萄酒体积均为2.8 L,乙醇体积分数均为12.0%。

冷冻分馏过程中,本研究以融解比率(V_{in})作为分段留取融解馏分的分段依据,分析比较各分段的馏分浓度(C_m)、浓缩倍数(C_n),以及 n 个分段的累积溶质回收率(R_n)及其过程耗时(T_n)等,判断不同冷冻分馏方法的浓缩效果和效率。刺葡萄酒的馏分浓度采用“密度瓶法”测量,以20℃时的乙醇体积分数计。

融解比率(V_{in})为 n 段馏分的累积体积占稀溶液初始体积的比例, V_{in} 的计算公式为:

$$V_{in} = \frac{(V_1 + V_2 + \cdots + V_n)}{V_0}。$$

(1)

式中: $V_1, V_2, \cdots, V_n$ 为各分段所接收到的馏分体积; $V_1 + V_2 + \cdots + V_n$ 为 n 段馏分的累积体积; V_0 为稀溶液凝固前的初始体积。

浓缩倍数(C_n)是各分段馏分的馏分浓度(以乙醇的体积分数计, C_m)与稀溶液初始浓度(初始乙醇体积分数 C_0)的比值。 C_n 的计算公式为:

$$C_n = \frac{C_m}{C_0}。$$

(2)

式中: C_m 为第 n 段馏分的浓度; C_0 为稀溶液凝固前的初始浓度。

累积溶质回收率(R_n)是 n 段馏分的累积溶质质量与稀溶液初始溶质质量的比值,以百分比表示。 R_n 的计算公式为:

$$R_n = \frac{(M_1 + M_2 + \cdots + M_n)}{M_0} \times 100\%。$$

(3)

式中: $M_1, M_2, \cdots, M_n$ 为各分段所接收到馏分的溶质质量; $M_1 + M_2 + \cdots + M_n$ 为 n 段馏分的累积溶质质量; M_0 为稀溶液凝固前的初始溶质质量。

1.4 数据处理与统计分析

每种方法重复测定5次,结果以“平均值±标准差”表示。采用最小显著差数法进行显著性测验($P<0.05$)。

2 结果与分析

2.1 不同冷冻分馏方法对刺葡萄酒馏分浓度的影响

表1显示,当融解比率为0.1时,破碎离心法获得的刺葡萄酒馏分浓度(以乙醇体积分数计,下同)为42.36%,特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道分馏方法的刺葡萄酒馏分浓度分别为34.26%和34.15%,传统冻融冷冻浓缩法的刺葡萄酒的馏分浓度为20.30%。当融解比率为0.2时,破碎离心法及特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道分馏方法获得的刺葡萄酒馏分浓度分别为42.10%,29.54%和29.04%,传统冻融冷冻浓缩法的刺葡萄酒馏分浓度为18.88%。此时3种冷冻分馏方法浓缩段的馏分浓度均显著高于传统冻融浓缩,表明在融解比率为0.1和0.2时,3种冷冻分馏技术浓缩段的馏分浓度均有显著提升。随着融解比率的持续增高,3种冷冻分馏方法和传统冻融法所产生的馏分浓度均随着分馏进程的持续而下降,且3种冷冻分馏方法的下降趋势更为剧烈,说明冷冻分馏的浓缩行为主要集中在高浓缩阶段。

表 1 刺葡萄酒在不同冷冻分馏方法时的分段馏分浓度(以乙醇体积分数计, C_m)

Table 1 Stage-wise fraction concentrations (calculated as ethanol volume fraction, C_m) of Spine Grape wine under different freeze fractionation methods

分段序号 Stage No.	融解比率 Melting ratio	分段馏分浓度(C_m)/%			
		Fraction concentrations in each stage (C_m)			
		破碎离心 Crushing centrifugation	特定方位设置热源+导流通道 Directional heat source+ diversion channels	外部加热+导流通道 External heating+ diversion channels	传统冻融 Traditional freeze- thawing method
1	0.1	42.36±0.45 a	34.26±0.26 b	34.15±0.48 b	20.30±0.45 c
2	0.2	42.10±0.20 a	29.54±0.42 b	29.04±0.44 b	18.88±0.31 c
3	0.3	24.91±0.37 a	23.80±0.37 b	21.50±0.37 c	20.63±0.42 c
4	0.4	8.39±0.33 c	16.30±0.46 b	17.18±0.38 b	20.13±0.67 a
5	0.5	1.60±0.16 c	11.01±0.47 b	12.19±0.43 b	16.79±0.39 a

注:同一行内数据后标不同小写字母表示相互间差异显著($P<0.05$)。下同。
Note: Different lowercase letters in the same row indicate significant differences ($P<0.05$). The same below.

2.2 不同冷冻分馏方法对馏分浓缩倍数的影响

不同冷冻分馏方法对馏分浓缩倍数(C_n)的影响如表 2 所示。由表 2 可见,当融解比率为 0.1 时,破碎离心、特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道等冷冻分馏方法所得馏分的浓缩倍数分别为 3.53,2.86 和 2.85,而传统冻融的浓缩倍数只有 1.69。当融解比率为 0.2 时,破碎离心、特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道等冷冻分馏方法的浓缩倍数分别是 3.51,2.46 和 2.42,而传统冻融的馏分浓缩倍数只有 1.57,3 种冷

冻分馏法的浓缩倍数与传统冻融浓缩均有显著差异。随着融解比率的增高,各分馏方法的浓缩倍数均逐渐下降,相对而言传统冻融法的浓缩倍数下降趋势较缓。当融解比率达到 0.5 时,3 种冷冻分馏浓缩方法的浓缩倍数分别是 0.13,0.92 和 1.02,传统冻融浓缩法的浓缩倍数是 1.40。在融解比率为 0.4 和 0.5 时,传统冻融浓缩法的浓缩倍数显著大于 3 种冷冻分馏法。该结果表明,在高浓缩阶段,3 种冷冻分馏法的浓缩倍数远超传统冻融法,其浓缩效果较传统冻融有显著提升。

表 2 刺葡萄酒在不同冷冻分馏方法的分段馏分浓缩倍数(C_n)

Table 2 Stage-wise concentration multiples(C_n)of Spine Grape wine under different freeze fractionation methods

分段序号 Stage No.	融解比率 Melting ratio	分段馏分浓缩倍数(C_n) Fraction concentration multiples(C_n)in each stage			
		破碎离心 Crushing centrifugation	特定方位设置热源+导流通道 Directional heat source+ diversion channels	外部加热+导流通道 External heating + diversion channels	传统冻融 Traditional freeze- thawing method
1	0.1	3.53±0.04 a	2.86±0.02 b	2.85±0.04 b	1.69±0.04 c
2	0.2	3.51±0.02 a	2.46±0.04 b	2.42±0.04 b	1.57±0.03 c
3	0.3	2.08±0.03 a	1.98±0.03 b	1.79±0.03 c	1.72±0.04 c
4	0.4	0.70±0.03 c	1.36±0.04 b	1.43±0.03 b	1.68±0.06 a
5	0.5	0.13±0.01 c	0.92±0.04 b	1.02±0.04 b	1.40±0.03 a

2.3 不同冷冻分馏方法过程耗时的比较

由表 3 可见,当融解比率为 0.1~0.3 时,破碎离心、特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道 3 种冷冻分馏方法的过程耗时均显著小于传统冻融浓缩法,且均以破碎离心的耗时最短,其次是特定方位设置热源+导流通道方法。当融解比率为 0.4~0.5 时,破碎离心、特定方位设置热源+导流通道 2 种冷冻分馏方法的过程耗时仍显著小于传统冻融浓缩法,外部加热+导流通道冷冻分馏方法的过程耗时与传统冻融浓缩法差异不显著。其中当融解比率为 0.1 时,各种分馏方法的过程耗时

均最小,其中破碎离心、特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道的过程耗时分别为 0.25,25.60 和 60.80 min,而传统冻融需要 251.20 min。由此可见,在高浓缩阶段,新的冷冻分馏过程耗时远低于传统冻融法。在高浓缩阶段,如融解比率为 0.1 和 0.2 时,传统冻融法耗时分别是破碎离心、特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道方法的 1 004.80,9.81,4.13 倍和 129.33,4.85,2.07 倍。从浓缩效率上看,3 种冷冻分馏浓缩方法较传统冻融法有显著提高。

表 3 刺葡萄酒在不同冷冻分馏方法的过程耗时(T_n)

Table 3 Process time(T_n)of Spine Grape wine under different freeze fractionation methods

分段序号 Stage No.	融解比率 Melting ratio	过程耗时(T_n)/min Process time(T_n)			
		破碎离心 Crushing centrifugation	特定方位设置热源+导流通道 Directional heat source+ diversion channels	外部加热+导流通道 External heating+ diversion channels	传统冻融 Traditional freeze- thawing method
1	0.1	0.25±0.01 a	25.60±1.14 b	60.80±2.28 c	251.20±4.97 d
2	0.2	1.95±0.07 a	52.00±1.00 b	122.20±2.59 c	252.36±4.89 d
3	0.3	6.46±0.46 a	81.20±2.28 b	202.80±4.92 c	257.00±4.53 d
4	0.4	42.80±2.28 a	124.40±3.29 b	285.40±4.10 c	284.20±3.56 c
5	0.5	81.40±2.30 a	179.40±3.91 b	369.40±4.04 c	376.20±4.15 c

2.4 不同冷冻分馏方法对溶质回收率的影响

刺葡萄酒在不同冷冻分馏方法下的累积溶质回收率(R_n)如表 4 所示。由表 4 可见,随融解比率的

增大,各种分馏方法的累积溶质回收率均呈升高趋势;在相同的融解比率下,破碎离心、特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道的累积溶

质回收率均显著大于传统冻融法;破碎离心、特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道 3 种冷冻分馏方法相比,相同的融解比率下均以破碎离心的累积溶质回收率最大,且均显著大于其余 2 种方法,而特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道法的累积溶质回收率整体较为接近。当融解比率达到 0.5 时,破碎离心、特定方位设置热

源+导流通道和外部加热+导流通道 3 种冷冻分馏方法的累积溶质回收率分别为 99.47%,95.76% 和 95.05%,而传统冻融法的累积溶质回收率仅有 80.61%。说明与传统冻融法相比,3 种冷冻分馏方法的浓缩效果和效率均得到了显著提升,其中以破碎离心法表现最为优异。

表 4 刺葡萄酒在不同冷冻分馏方法的累积溶质回收率(R_n)
Table 4 Cumulative solute recovery rate(R_n) of Spine Grape wine under different freeze fractionation methods

分段序号 Stage No.	融解比率 Melting ratio	累积溶质回收率(R_n)/% Cumulative solute recovery rate (R_n)			
		破碎离心 Crushing centrifugation	特定方位设置热源+导流通道 Directional heat source+ diversion channels	外部加热+导流通道 External heating+ diversion channels	传统冻融 Traditional freeze- thawing method
1	0.1	35.30±0.37 a	28.55±0.26 b	28.46±0.41 b	16.92±0.36 c
2	0.2	70.38±0.50 a	53.15±0.45 b	52.66±0.28 b	32.66±0.49 c
3	0.3	91.16±0.23 a	72.99±0.37 b	70.58±0.27 c	49.84±0.16 d
4	0.4	98.13±0.16 a	86.58±0.12 b	84.89±0.47 b	66.61±0.61 c
5	0.5	99.47±0.13 a	95.76±0.42 b	95.05±0.64 b	80.61±0.55 c

3 讨 论

本研究应用新的冷冻浓缩机制,即在稀溶液冷冻成固体后,避免或减小冻结体系的固体结构和溶质分布对传热传质的影响,通过融解及分段留取馏分实现了高效可控的浓缩。从浓缩效果和效率上看,破碎离心法的浓缩效果和效率最好,特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道的浓缩效果和效率次之,传统冻融的浓缩效果和效率最差,表明破碎离心浓缩是最优异的方案。这是因为在破碎离心浓缩方法中,冰体破碎越小,破碎后的微小冰体就越接近“理想微固体”的特征。在一定压力下,固态物质与液态物质相平衡时的温度称为该物质的凝固点^[30]。根据稀溶液热力学理论,溶质的存在会导致溶液凝固点下降。稀溶液凝固点降低的定量计算公式为: $\Delta T_f=K_f b^{[31]}$,其中 ΔT_f 为稀溶液凝固点的降低值, K_f 为溶剂的经验凝固点降低常数, b 为溶质浓度。该公式表明,稀溶液的凝固点与溶质浓度存在负相关关系,溶质浓度越高,其凝固点越低。然而,含溶质水溶液冷冻成固体的过程,并非简单的热力学平衡过程,而是一个复杂的动力学过程。稀溶液冷冻成固体后,冻结体系内部呈非均匀分布状态:不同“微小区域”可能形成不同的溶质含量和固体结构,冻结体系的固体结构和溶质分布对其内部的传热和传质形成了干扰。现实中稀溶液冷冻成的固态体系,其熔点并不是一个固定的温度点,而是在一个温度区间中。当固体的“微小

区域”足够小,致使其固体结构和溶质分布对传热传质的干扰可以忽略不计,该“微小区域”就是本研究所说的“理想微固体”。这时“理想微固体”的熔点与凝固点是一个温度点,其溶质含量越高,熔点越低,即理想微固体熔点与溶质含量呈负相关关系。向冻结体系(稀溶液冷冻成的固体)传递热量时,达到熔点的“理想微固体”会融化,而未达到熔点的“理想微固体”不融化。可见,本研究提出的冷冻浓缩机制,其本质是利用不同“理想微固体”间的熔点差异进行分馏(或称熔点分馏)操作,提高目标物质组分在馏分中的浓度。本研究为解决葡萄酒的“纯度”和“浓度”问题提供了新的理论和技术路径,在葡萄酒的产业发展中极具应用潜力。

对刺葡萄酒冷冻成的固体进行破碎,或设置导流通道等方法,本质上是从固体结构层面打破(或减小)馏分分离时的阻碍,强化溶质的传递能力。对碎冰进行离心分离则是借助离心力强化溶质的传递,同时对冰体的破碎增加了热量的传递面积,直接强化了热量的传递。当融解比率为 0.1 时,破碎离心法、特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道的过程耗时分别为 0.25,25.60 和 60.80 min,而传统冻融法为 251.20 min,此时传统冻融法的过程耗时是破碎离心法的 1 004.80 倍,也分别是特定方位设置热源+导流通道、外部加热+导流通道法的 9.81 和 4.13 倍。表明破碎和设置导流通道等措施,强化了传热传质过程,显著提高了冷冻分馏的浓缩效果和效率。

传统冻融现象深刻影响了相关领域研究人员的思维,本研究提出的冷冻浓缩机制及试验结果,打破了传统冻融浓缩给人们在融解分离方面所形成的思维定势。如 Nakagawa 等^[18]认为,解冻阶段优先融出高浓度溶液是溶质由冷冻相向液相洗脱引起的。三木康平等^[25]对冷冻除冰浓缩中得到的冰体进行溶质回收操作时,将冰体破碎后直接与高浓度液体接触来解冻,使首先融解出来的高浓度液体与冰体中的浓溶液(两者显然存在浓度差)混合,而未采用直接留取融解馏分的方式回收溶质,并认为与高浓度液体接触,使封在冰体内液体的流路被融化并开放,封在冰体内的浓液体能够在抑制冰晶融化的同时有效地流出。该方法与 Nakagawa 等^[18]的解冻方式(通过冰体与液体接触)相同。

本研究所提的破碎法、特定方位设置热源和冷冻材料上设置导流通道等冷冻分馏方法,已完成生产中试以及工业层级的应用。利用冷冻分馏方法生产的高酒度葡萄酒,不仅富集了其中的各种营养、健康物质和生物活性物质,还具有烈酒的特点,填补了葡萄酒酿造工艺的空白。

4 结 论

针对现有冷冻浓缩技术存在的浓缩效果差和浓缩效率低的不足,提出了一种全新的理论路径和技术手段。以乙醇体积分数 12.0% 的刺葡萄酒为研究对象,通过破碎离心法、特定方位设置热源+导流通道、外部加热+导流通道等新型冷冻分馏与传统冻融法分馏效果的对比,证实所提出的新冷冻分馏方法的浓缩效果和效率得到了显著提升,其中,破碎离心法的浓缩效果和效率最好,特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道次之,传统冻融法最差。从过程耗时上看,在融解比率为 0.1 时,传统冻融法的过程耗时是破碎离心法的 1 004.80 倍,是特定方位设置热源+导流通道和外部加热+导流通道的 9.81 和 4.13 倍。研究结果表明,利用理想微固体的熔点和溶质含量存在的负相关关系,避免或减小冻结体系的固体结构和溶质分布对传热传质的干扰,或利用强化传质传热技术,通过冷冻分馏可以实现高效和可控的浓缩。本研究在浓缩机制上的创新,为葡萄酒的冷冻浓缩提供了一条高效可控的技术路径。

[参考文献]

[1] 扎基·伯克. 食品加工工程与技术[M]. 康大成,译. 北京:中

国轻工业出版社,2020:431-433.

Berk Z. Food process engineering and technology[M]. Kang D C,trans. Beijing:China Light Industry Press,2020:431-433.

[2] 王如福,李汴生. 食品工艺学概论[M]. 北京:中国轻工业出版社,2016:119.

Wang R F, Li B S. Introduction to food technology[M]. Beijing:China Light Industry Press,2016:119.

[3] 冯翥. 食品工程原理[M]. 中国轻工业出版社,2019:603.

Feng B. Principles of food engineering [M]. Beijing: China Light Industry Press,2019:603.

[4] 孙卉卉,马会勤,陈尚武. 冰冻浓缩对低糖葡萄汁及葡萄酒品质的影响[J]. 食品科学,2007(5):86-89.

Sun H H, Ma H Q, Chen S W. Effect of freeze concentration on the quality of low-sugar grape juice and wine[J]. Food Science, 2007(5):86-89.

[5] Yoda T, Miyaki H, Saito T. Freeze concentrated apple juice maintains its flavor[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 12679.

[6] Uald Lamkaddam I, Vega E, Colón J, et al. Progressive freeze concentration of cheese whey for protein and lactose recovery [J]. International Dairy Journal, 2023, 139: 105572.

[7] 丁青芝,费诗璐,郑圆,等. 一种微氧狭缝超声协同冷冻浓缩催陈香醋的方法:CN202310624096. 8[P]. 2023-08-29.

Ding Q Z, Fei S L, Zheng Y, et al. Method for aging vinegar by synergistic freeze concentration with micro-oxygen narrow-slot ultrasound: CN202310624096. 8[P]. 2023-08-29.

[8] 段飞霞,田静,莫晓慧. 一种紫糯麦荔枝酒及其制备方法: CN202310525631. 4[P]. 2023-08-08.

Duan F X, Tian J, Mo X H. Purple waxy wheat lychee wine and preparation method thereof: CN202310525631. 4[P]. 2023-08-08.

[9] 牛天娇,祁凌,韩相龙,等. 一种高倍营养奶及其制备方法: CN202411412314. 2[P]. 2024-11-08.

Niu T J, Qi L, Han X L, et al. High-concentration nutritious milk and preparation method thereof: CN202411412314. 2[P]. 2024-11-08.

[10] 任向东,牛世祯,徐超,等. 乳制品及其制备方法: CN202411850119. 8[P]. 2025-01-14.

Ren X D, Niu S Z, Xu C, et al. Dairy product and preparation method thereof: CN202411850119. 8[P]. 2025-01-14.

[11] 王云峰,陈豪峰,廖素纯. 一种浓缩椰子水自动化生产工艺: CN202510056594. 6[P]. 2025-03-18.

Wang Y F, Chen H F, Liao S C. Automated production process for concentrated coconut water: CN202510056594. 6[P]. 2025-03-18.

[12] 付兴飞,胡发广,喻好好,等. 一种快速冷萃咖啡的制备方法: CN202510660851. 7[P]. 2025-06-20.

Fu X F, Hu F G, Yu H H, et al. Preparation method for rapid cold brew coffee: CN202510660851. 7[P]. 2025-06-20.

[13] 张倩,陈洪国,邹晶晶,等. 一种桂花纯露浓缩方法: CN202510774512. 1[P]. 2025-09-19.

Zhang Q, Chen H G, Zou J J, et al. Concentration method for osmanthus hydrosol: CN202510774512. 1[P]. 2025-09-19.

- [14] Najim A. A review of advances in freeze desalination and future prospects[J]. npj Clean Water, 2022, 5: 15.
- [15] 王鹏, 瞿艳军, 汪伟伟, 等. 一种将磷化工废水资源化的工艺及装置: CN202310021868. 9[P]. 2023-04-25.
Wang P, Qu Y J, Wang W W, et al. Process and device for resource utilization of phosphorus chemical wastewater: CN202310021868. 9[P]. 2023-04-25.
- [16] 杜晓慧, 高龙, 刘畅, 等. 处理放射性废液的方法和系统: CN202211537898. 7[P]. 2024-05-14.
Du X H, Gao L, Liu C, et al. Method and system for treating radioactive waste liquid: CN202211537898. 7 [P]. 2024-05-14.
- [17] Brimblecombe P, Clegg S L, Davies T D, et al. Observations of the preferential loss of major ions from melting snow and laboratory ice[J]. Water Research, 1987, 21(10): 1279-1286.
- [18] Nakagawa K, Nagahama H, Maebashi S, et al. Usefulness of solute elution from frozen matrix for freeze-concentration technique[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88(5/6): 718-724.
- [19] 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: 158-166.
- [20] Orellana-Palma P, Petzold G, Pierr L, et al. Protection of polyphenols in blueberry juice by vacuum-assisted block freeze concentration [J]. Food and Chemical Toxicology, 2017, 109: 1093-1102.
- [21] Dantas A, Orellana-Palma P, Kumar D, et al. Block freeze concentration by centrifugation and vacuum increases the content of lactose-free milk macronutrients [J]. Journal of Food Science, 2022, 87(12): 5317-5329.
- [22] Bredun M A, Prestes A A, Panceri C P, et al. Bioactive compounds recovery by freeze concentration process from wine-making by-product [J]. Food Research International, 2023, 173: 113220.
- [23] Yee P L, Wakisaka M, Shirai Y, et al. Effects of single food components on freeze concentration by freezing and thawing technique[J]. Japan Journal of Food Engineering, 2003, 4(3): 77-83.
- [24] Da Silva Haas I C, De Espindola J S, De Liz G R, et al. Gravitational assisted three-stage block freeze concentration process for producing enriched concentrated orange juice (*Citrus sinensis* L.): multi-elemental profiling and polyphenolic bioactives [J]. Journal of Food Engineering, 2022, 315: 110802.
- [25] 三木康平, 荒川慶彦, 井上勇. 凍結濃縮方法及凍結濃縮装置: JP2011-541A[P]. 2011-01-06.
Miki K, Arakawa Y, Inoue I. Cryoconcentration method and freeze concentration apparatus: JP2011-541A[P]. 2011-01-06.
- [26] Hernández E, Santos A, Pazmiño N, et al. Two strategies for freeze desalination of seawater by progressive and block techniques[J]. Desalination and Water Treatment, 2021, 215: 1-9.
- [27] 陈芹芹, 毕金峰, 刘海瀛, 等. 冻融联合冷冻浓缩技术制备枣多糖的方法: CN202510223324. X[P]. 2025-07-08.
Chen Q Q, Bi J F, Liu H Y, et al. Method for preparing jujube polysaccharides by freeze-thaw combined with freeze concentration technology: CN202510223324. X[P]. 2025-07-08.
- [28] Pérez-Bermúdez I, Guerra-Valle M, Beldarrain-Iznaga T, et al. Ultrasound as a novel separation technique in block freeze concentration applied to peppermint (*Mentha piperita* L.) infusion[J]. Journal of Food Science, 2025, 90(3): e70157.
- [29] 程丽娜, 涂聪, 余元善, 等. 变频超声辅助的液态物料冷冻浓缩装置及方法: CN202510103478. 5[P]. 2025-04-11.
Cheng L N, Tu C, Yu Y S, et al. Freeze concentration device and method for liquid materials assisted by variable-frequency ultrasound: CN202510103478. 5[P]. 2025-04-11.
- [30] 孟阿兰, 杨宇, 刘杰. 物理化学[M]. 4版. 北京: 中国轻工业出版社, 2019: 92-93.
Meng A L, Yang Y, Liu J. Physical chemistry[M]. 4th ed. Beijing: China Light Industry Press, 2019: 92-93.
- [31] 彼得·阿特金斯, 胡里奥·普瓦拉, 詹姆斯·基勒, 等. 物理化学[M]. 侯文华, 译. 11版. 北京: 高等教育出版社, 2021: 157.
Atkins P, Paula J, Keeler J. Physical chemistry[M]. Hou W H, trans. 11th ed. Beijing: Higher Education Press, 2021: 157.

(责任编辑:温晓平)