


國立中興大學食品暨應用生物科技學系
Department of Food Science and Biotechnology
National Chung Hsing University

碩士學位論文
Master Thesis

漸層式冷凍濃縮最適條件之探討
The Optimization Condition of Progressive Freeze
Concentration

國立中興大學 
指導教授：傅以中 博士
Advisor: Yi-Chung Fu, Ph D

研究生：歐靖詠
Graduate Student: Jing-Yung Ou

中華民國一零二年六月
(June, 2013)

國立中興大學食品暨應用生物科技學研究所

碩士學位論文

題目：漸層式冷凍濃縮最適條件之探討

姓名：歐靖詠

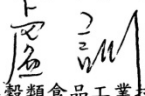
學號：7100043004

經 口 試 通 過 特 此 證 明

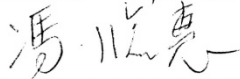
論文指導教授


國立中興大學食品暨應用生物科技學系 副教授

論文考試委員


中華穀類食品工業技術研究所 所長

論文考試委員


國立宜蘭大學食品科學系 副教授



中華民國 一零二 年 六 月 二十八 日

謝 誌

首先，感謝我的恩師—傅以中博士這兩年來的指導與栽培，當實驗遇到困難時，老師總是耐心與我討論，引領我突破瓶頸，解決問題，培養我獨立思考的能力，讓我在這學習的路程中獲益匪淺；在百忙之中，對我撰寫的論文仔細審閱、細心批改，論文始得順利完成。感謝老師當年讓我加入生物資源加工研究室，在這歡樂又愉悅的大家庭中完成學業，感謝之情，永銘於心，僅於卷首，以表謝忱。

於論文審查與口試期間，承蒙盧訓博士、馮臨惠博士撥冗審視、對論文初稿細心審閱、詳加斧正，並提出許多有利於實驗的建議，使論文內容更加充實完備，在此致上最真摯的感謝。

實驗室的學長姊、學弟妹—珮堯、千琇、舒閔、琇文、學芬、敏用、雅鈞、永欣，還有和我一起努力奮鬥的好伙伴洛琪，感謝你們在實驗上給我的協助與提點以及生活上的關心與照顧，安排聚餐和活動，讓我適時舒壓和放鬆；還有實驗室可愛的Orden和Hero陪伴我，讓生活增添幾分樂趣；另外感謝我的好友文頻、仁辰、婉瑤在這段期間的關懷與照顧，陪我走過所有的低潮，分擔我的憂愁與煩惱，分享我的喜悅和歡樂，讓我得以成長學會獨立；還有所有幫助、照顧我的同學，有你們的支持與陪伴才能讓我的研究生涯更加多采多姿。亦要謝謝我的跳舞老師兼好友閃妹以及一起跳舞的同伴們，讓我在實驗忙碌之餘，還可以運動放鬆調劑身心。同時，要特別感謝裕文，謝謝你這段期間的體恤與照顧，成為我心靈上的支柱，讓我得以順利完成學業。

最後，對我最摯愛的家人獻上萬分的感謝，謝謝你們平時溫暖的關愛與鼓勵，讓我更加堅強勇敢，由衷的感謝你們。

謹以此論文獻給我最親愛的家人、師長、及親友們，這份榮耀與喜悅是屬於你們的。

目錄

中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
第一章 前言.....	4
第二章 文獻回顧	5
一、 濃縮.....	5
(一) 濃縮之介紹	5
(二) 濃縮之方法	5
二、 冷凍濃縮	8
(一) 冷凍濃縮之原理	8
(二) 冷凍濃縮之共熔點	8
(三) 冷凍濃縮果汁之沿革	8
(四) 冷凍濃縮之方法	10
(五) 冷凍濃縮之應用	11
三、 漸層式冷凍濃縮	17
(一) 機器設備	17
(二) K值	17
(三) 影響因子	17
四、 蔓越莓.....	19
(一) 蔓越莓之介紹	19
(二) 蔓越莓之營養成分	19
(三) 蔓越莓之功能性成分	19
(四) 蔓越莓功能特性	24
(五) 蔓越莓產品現況及未來發展	25
(六) 加工方式對蔓越莓之影響	25
第三章 材料與方法	26
一、 試驗材料	26
(一) 葡萄糖液	26
(二) 蔓越莓原汁	26
二、 實驗藥品	26

(一) 標準品	26
(二) 分析實驗藥品	26
(三) 儀器設備	26
三、 實驗方法及條件	27
(一) 待測液調配	27
(二) 冷凍設備條件設定	27
(三) 葡萄糖液冷凍濃縮實驗流程	28
(四) 蔓越莓汁冷凍濃縮實驗流程	29
四、 分析方法	35
(一) 糖度測定	35
(二) 檸檬酸(citric acid)測定	35
(三) 吸光值測定	35
(四) 計算K值	35
第四章 葡萄糖液進行冷凍濃縮之探討	36
第一節 探討不同管徑在不同轉速下的濃縮變化	36
一、 目的	36
二、 結果與討論	36
(一) 管徑 4.5 cm	36
(二) 管徑 6.5 cm	36
(三) 管徑 8 cm	37
三、 結論	37
第二節 不同轉速及管徑大小的K值變化對冷凍濃縮效率之影響	41
一、 目的	41
二、 結果與討論	41
(一) 不同管徑之K值變化情形	41
(二) 冰中和液體中溶質含量比例的變化情形	42
(三) 不同管徑在不同轉速下冰中和液體中糖度與體積的變化	43
三、 結論	44
第三節 非連續式冷凍濃縮與連續式冷凍濃縮之比較	52
一、 目的	52

二、 結果與討論	52
(一) K值探討	52
(二) 液相及冰相溶質含量比例探討	52
(三) 冰中和液體中糖度與體積的變化	53
三、 結論	53
第五章 蔓越莓果汁進行冷凍濃縮之探討	57
第一節 蔓越莓汁二次冷凍濃縮之探討	57
一、 目的	57
二、 結果與討論	57
(一) 液體中可溶性固形物之變化探討	57
(二) 液體中檸檬酸變化之探討	57
(三) 液體中吸光值倍數變化之探討	58
(四) K值探討	58
(五) 冰中糖度、檸檬酸、吸光值之探討	58
三、 結論	59
第二節 不同溫度下進行蔓越莓汁二次冷凍濃縮之探討	65
一、 目的	65
二、 結果與討論	65
(一) 液體中可溶性固形物含量變化之探討	65
(二) 液體中檸檬酸含量變化之探討	65
(三) 液體中吸光值倍數變化之探討	65
(四) K值探討	66
(五) 冰中糖度、檸檬酸、吸光值之探討	66
(六) 綜合比較	66
三、 結論	67
第六章 總結	73
參考文獻	74

表目錄

表 2-1 各種濃縮方法優缺點之比較.....	7
表 2-2 比較懸浮式和漸層式間的優缺點.....	16
表 2-3 蔓越莓基本營養成分.....	21
表 5-1 第一次濃縮與第二次濃縮冰中之各成分含量比較.....	64
表 5-2 不同溫度下第一次濃縮與第二次濃縮冰中呈色物質含量.....	72



圖目錄

第二章

圖 2-1 固液共熔點相圖	9
圖 2-2 懸浮式和漸層式比較圖	13
圖 2-3 懸浮式冷凍濃縮裝置圖	14
圖 2-4 漸層式冷凍濃縮裝置圖	15
圖 2-5 原花青素結構圖	22
圖 2-6 花青素結構圖	23

第三章

圖 3-1 玻璃管柱	30
圖 3-2 管柱浸入冷凍液	31
圖 3-3 冷凍濃縮測定葡萄糖液濃縮最適條件之實驗流程圖	32
圖 3-4 蔓越莓多次冷凍濃縮流程	33
圖 3-5 改變冷凍溫度濃縮蔓越莓果汁	34

第四章

圖 4-1 管徑 4.5 cm 在不同轉速下的糖度變化之濃縮狀況	38
圖 4-2 管徑 6.5cm 在不同轉速下的糖度變化之濃縮狀況	39
圖 4-3 管徑 8 cm 在不同轉速下的糖度變化之濃縮狀況	40

圖 4-4 不同管徑在不同轉速下之 K 值變化	45
圖 4-5 管徑 4.5 cm 在不同轉速下液相及冰相中的溶質含量比例	46
圖 4-6 管徑 6.5 cm 在不同轉速下液相及冰相中的溶質含量比例	47
圖 4-7 管徑 8 cm 在不同轉速下液相及冰相中的溶質含量比例	48
圖 4-8 管徑 4.5 cm 在不同轉速下之糖度與體積比較	49
圖 4-9 管徑 6.5 cm 在不同轉速下之糖度與體積比較	50
圖 4-10 管徑 8cm 非連續式濃縮在不同轉速下之糖度與體積比較 ...	51
圖 4-11 非連續式與連續式冷凍濃縮之 K 值比較	54
圖 4-12 管徑 8 cm 連續式與非連續式在不同轉速下液相及冰相中的 溶質含量比例之比較	55
圖 4-13 管徑 8cm 連續式濃縮在不同轉速下之糖度與體積比較	56

第五章

圖 5-1 第一次濃縮與第二次濃縮的可溶性固形物含量比較	60
圖 5-2 第一次濃縮與第二次濃縮的檸檬酸濃度比較	61
圖 5-3 第一次濃縮與第二次濃縮之吸光值倍數比較	62
圖 5-4 第一次濃縮與第二次濃縮之 K 值比	63

圖 5-5 不同溫度下第一次濃縮與第二次濃縮的糖度比較.....68

圖 5-6 不同溫度下第一次濃縮與第二次濃縮的檸檬酸含量比較.....69

圖 5-7 不同溫度下第一次濃縮與第二次濃縮的吸光值倍數比較.....70

圖 5-8 不同溫度下第一次濃縮與第二次濃縮之 K 值比較.....71



中文摘要

冷凍濃縮為在低溫下進行的濃縮方式，可減低熱對產品造成的不良影響，可用於液體食品的濃縮。近年來，隨著人們的生活水平逐漸提高，以及對健康的重視度上升，消費者對於果汁中的營養成分及風味品質等要求增高，高品質果汁的需求量增多。用此方式製造濃縮果汁可最大程度的保留其營養成分及風味物質，因此，應深入研究探討此方法，以改善濃縮果汁之品質。

本實驗利用非連續式的漸層冷凍濃縮對葡萄糖液進行濃縮，探討不同管徑大小的管柱及不同轉速條件下，葡萄糖液濃度及分配係數 K 值的變化，找出此法之最適條件，並比較非連續及連續式之差異，最後，再實際利用探討出的最適條件對蔓越莓果汁進行冷凍濃縮，並探討不同初始濃度及不同溫度下，蔓越莓汁中各成分濃度變化情形。

比較不同管徑結果顯示，管徑 8 cm 的分配係數之 K 值最小，最小值在轉速 300-400 rpm 間，固形物含量在轉速 300 rpm 時，可獲得很好的濃縮效果。非連續式及連續式漸層濃縮，在本實驗的操作條件下，並無明顯差異。

以蔓越莓果汁進行非連續式冷凍濃縮，實驗結果顯示，濃縮效果和初始濃度呈反比，初始濃度低，其濃縮效果較好。而兩次濃縮後的結果，固形物含量上升為 192%，檸檬酸濃度上升為 250%，呈色物質吸光值上升為 198%。

冷凍液的溫度由 -10°C 降低為 -15°C ，結果顯示，兩次濃縮後，溶液中可溶性固形物含量、檸檬酸濃度、吸光值分別增加為 232 %、280 % 和 272 %，因此，降低溫度雖會使溶液中可溶性固形物、檸檬酸濃度和呈色物質含量皆增高，但觀察 K 值變化，顯示 -15°C 的 K 值大於 -10°C (溶質在冰相中的含量提高，溶質在液相中的損失量增多)。溫度會影響濃縮效果，可深入探討，取得適當的溫度條件。

關鍵字：冷凍濃縮、漸層式冷凍濃縮、蔓越莓汁

Abstract

Freeze concentration is a concentrated method conducted at low temperatures. It reduce the negative influence from heat on products and it can be applied on the concentration of fluid food. In recent years, with the rising living standards and greater emphasis on health, consumers have higher demands for nutrients, flavor and quality of fruit juice, and the needs of high-quality fruit juice has increased. The concentrated fruit juices produced with this method preserve their nutrients and flavor substances at the highest level. Therefore, further researches on this method should be conducted in order to improve the quality of concentrated fruit juices.

This experiment applied discontinuous freeze concentration by layer crystallization on glucose concentration. It investigates the changes of glucose concentration and the distribution coefficient K in tube of various diameters and at different rotations speed (rpm) of mixer in order to determine the optimum conditions for this method and compare the differences between the discontinuous and continuous methods. Moreover, with cranberry juice produced by freeze concentration method in optimum conditions, this study discusses the concentration changes of each ingredient in cranberry juice with different starting concentration and at various temperatures.

The result of comparing tubes with different diameters indicates that tubes with 8 cm diameter have the smallest distribution coefficient K , and when its smallest value is at rotation speed of mixer at 300-400 rpm, and the solid content is at 300 rpm, the concentration is of the best effect. Under the operation conditions in this experiment, the discontinuous and the continuous progressive freeze concentration methods have no obvious differences.

This study used discontinuous progressive freeze concentration method on making concentrated cranberry juice, and the result showed an inverse ratio between the concentration efficiency and the starting concentration; low starting concentration has better concentration efficiency. The result indicates that in juice obtained with double concentration, the quantity of its fruit solids increased to 192%, its citric acid elevated to 250%, and the absorbance of its pigment increased by 198%.

When the temperature of the refrigerant decreased from -10°C to -15°C , the result suggested that after double concentration, the soluble solids, the citric acid and the absorbance of its pigment in solution increased to 232%, 280% and 272%, respectively, and both concentration values are higher than the values at -10°C . The observation showed that decrease of temperatures caused higher concentration of the soluble solids, citric acid and the absorbance of its pigment but distribution coefficient K has higher value at -15°C than at -10°C . Therefore, temperature will affect the concentration efficiency, we can study the factor in depth to obtain the proper temperature conditions.

National Chung Hsing University

Keywords: freeze concentration, progressive freeze concentration, cranberry juice

前言

傳統濃縮果汁所使用的濃縮方式為加熱蒸發濃縮，此濃縮方法的濃縮效率高，可大量製造生產果汁，但因為其加工溫度高，加工過程中，易產生不良的化學性反應，破壞果汁中的營養成分、顏色、風味、香味等物質。

近年來，隨著人們的生活水平逐漸提高，以及對健康的重視度上升，消費者對於果汁中的營養成分及風味品質等要求也增高，高品質果汁的需求量增多。

冷凍濃縮之加工過程是在低溫下進行，可減低熱對果汁造成的不良影響，用此方式製造濃縮果汁可最大程度的保留其營養成分及風味物質，因此，應深入研究探討此方法，以改善濃縮果汁之品質。

冷凍濃縮方式主要分為兩種，懸浮式冷凍濃縮以及漸層式冷凍濃縮，兩者最大的差異在於冰晶生成的方式不同，前者會形成大量的小冰晶，最後再將冰晶分離排除，達到濃縮目的。後者冰晶層層推疊，形成單一冰晶體。

目前，懸浮式冷凍濃縮已經應用在食品工業上，可連續式生產，但其缺點為冰晶分離困難，且設備複雜耗損能量大。而漸層式冷凍濃縮冰晶分離容易，且設備較簡單，能量耗損較低，可改善懸浮式的缺點，但還在實驗階段，還無應用於食品工業上的實例，故本實驗利用葡萄糖液作為模擬液，進行漸層式冷凍濃縮，改變管徑、轉速等因子進而探討此方法之最適條件。

最後，利用探討出來的最適條件實際應用在蔓越莓果汁的濃縮上，並探討不同初始濃度及不同冷凍液溫度下，對果汁內各成分濃縮效果的變化和影響。

第一章

文獻回顧

一、濃縮(Concentration)

(一) 濃縮之介紹

濃縮為食品加工上很重要的一項操作，其原理是將溶液中的溶劑去除，使溶液中的溶質濃度增加，為溶質和溶劑部分分離的過程。

此操作可提高製品的濃度，故可增加製品的保藏性，亦可提高其包裝、儲藏和運輸性能，也可藉由改變製品的物性，得到較佳的製品，達到多種目的。

食品工業的濃縮操作廣泛運用在果醬、餡料、調味料、甜味料、番茄醬、咖啡、及果汁的製造上。

(二) 濃縮之方法

常見的濃縮方法主要有三種，蒸發濃縮、膜濃縮以及冷凍濃縮。

1. 蒸發濃縮

蒸發濃縮是利用溶質和溶劑間沸點的差異，通過加熱溶液使溶劑汽化，藉此來分離溶質和溶劑，達到濃縮的目的。

此法可在常壓、減壓、或加壓下進行，透過壓力改變沸點，達到不同的濃縮效果，現今食品工業已很少使用常壓蒸發濃縮，為了得到品質良好的產品，常利用真空蒸發濃縮法，藉降低壓力來降低沸點，其優點為可防止製品的著色與熱分解、廢蒸氣可再利用、提高蒸發能力、製品較不易變質(饒，2012)。

蒸發濃縮相較於膜濃縮和冷凍濃縮而言，因其傳熱效率高，濃縮效率快速，目前在食品工業中運用廣泛，但此法需要消耗大量的能量，且加工時，溫度較高，容易破壞溶液中的熱敏感性物質，造成溶液中的營養流失，顏色風味改變等不良影響。(Polydera, 2003)。

2. 膜濃縮

膜濃縮是在溶液中，使用天然或合成之選擇性半透膜，施予滲透壓以上的壓力，使水或溶劑由高濃度透過半透膜往低濃度方向移動，將原溶液中的水或溶劑排除，以達到濃縮的目的。(鄔、陳，2012)

此過程不發生相變化，能量耗損較少，又因不涉及加熱，固可保留較多的營養成分與香氣成分，亦無加熱臭的生成，適合熱敏感性物料的濃縮。但此法的缺點是其半透膜易受到汙染或堵塞，需時常清理或更換半透膜，半透膜的使用和其濃縮效率有很大的關係。(Miyawaki et al., 2005)

3. 冷凍濃縮

在液體冷凍降溫時，其溶液中的溶劑首先析出結晶，形成固液兩相系的混合物，液相中溶質濃度隨著溶劑之析出的結晶量愈多而逐漸提高，將此混合物中之晶體分離後，即可獲得濃度較高的溶液，此操作稱為冷凍濃縮。

由於其操作過程皆在低溫下進行，食品中的成分無受到熱的破壞，製品在色、香、味等方面皆得到最大程度的保留，品質相當良好，適用於熱敏感性物質的濃縮。但其操作設備成本較高，濃縮程度也有所限制(Deshpande, 1984)。

表 2-1 各種濃縮方法優缺點之比較

	優點	缺點
蒸發濃縮	<ol style="list-style-type: none"> 1. 傳熱效率高，濃縮效率快速 2. 產量大 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 耗損能量大 2. 高溫破壞物質成分，品質下降
膜濃縮	<ol style="list-style-type: none"> 1. 不發生相變化，能量耗損較少 2. 無涉及加熱反應，可保留較多的營養與香氣成分 	半透膜易受到汙染或堵塞，影響濃縮效率
冷凍濃縮	<ol style="list-style-type: none"> 1. 不需加熱，耗能量較低 2. 低溫下進行，食品中的成分無受到熱的破壞，製品在色、香、味等方面皆得到最大程度的保留，品質相當良好 	濃縮程度受到限制，產量較少

二、冷凍濃縮

(一) 冷凍濃縮之原理

冷凍濃縮的原理是利用溶液降溫時，溶劑在凝固點下的平衡關係，使溶劑從溶液中析出結晶，再去除晶體，以達到濃縮的目的。

但採用此方法濃縮時，其溶液的濃度也有其限制，溶液中溶質的濃度不可以超過共熔點的濃度，若超過此濃度，冷凍後的結果變為溶質轉化成晶體析出，這樣不僅無法提高溶液中溶質的濃度，反而會降低溶質的濃度，因此，此溶液中的溶質濃度應低於共熔點的濃度，這樣冷凍後的結果即水分析出形成冰晶，而隨著冰晶析出的同時，剩下的溶液中溶質濃度也提高，此即冷凍濃縮的基本原理。

(二) 冷凍濃縮之共熔點 (圖 2-1)

溶液的結冰過程與純液體不一樣，純液體如純水在 0°C 結冰時，其水的溫度並不會下降，直到全部水結冰之後溫度才下降，這說明純液體有一個固定的結冰點。

而溶液卻不同，它不是在某一固定溫度完全凝結成固體，而是在某一溫度時，晶體開始析出，隨著溫度的下降，晶體的數量不斷增加，直到最後，溶液才全部凝結。因此，溶液並不是在某一固定溫度時凝結，而是在某一特定溫度範圍內凝結。

當冷卻時，開始析出晶體的溫度稱為溶液的冰點。而溶液全部凝結的溫度叫做溶液的凝固點，因為凝固點就是融化的開始點，對於溶液來說也就是溶質和溶劑共同熔化的點，所以又叫做共熔點。可見溶液的冰點與共熔點是不相同的。共熔點才是溶液真正全部凝成固體的溫度(許, 2002)。

(三) 冷凍濃縮果汁之沿革

自 50 年代末，學者們開始深入研究與探討冷凍濃縮這項加工操作，在 1972 年，Huige 和 Thijssen 等人成功地利用 Oswald 熟化效

應設置了一個裝置，使冰晶溶解後再結晶，冰晶不斷地增大，並且建立了一個數學模型，用以表示冰晶生長率、晶種大小以及晶種添加量之間的關(HUIGE, 1972)。至此，冷凍濃縮技術開始被應用於工業化的生產，依此理論建造了 Gresco 冷凍濃縮設備，應用於在食品工業中果汁、牛奶、咖啡萃取物、葡萄酒等液態食品的濃縮。

近年來，隨著生活水平的提高，以及對健康的重視度上升，消費者對於高品質果汁的需求量增多，因此，如何提高並改善果汁的風味成分、營養成分以及感官品質變成為果汁加工過程中很重要的探討因子。

果汁傳統的濃縮方法為加熱蒸發濃縮，此加工方法溫度高，易破壞果汁中的營養成分以及風味物質，造成營養價值下降及感官風味等品質降低，故不適用於高品質果汁製造(Polydera, 2003)。

冷凍濃縮可被應用在果汁加工中，利用此方法濃縮果汁，因加工過程皆在低溫下，其可避免化學性或生物性反應產生，營養價值較不易流失，並可最大程度地保有果汁的顏色(Ramos, 2005)。

目前，冷凍濃縮在果汁加工的應用隨著科技及濃縮設備的進步，有很大的發展及進步空間，如何能更有效的濃縮出高品質果汁是我們所探討的目標。

(四) 冷凍濃縮之方法

冷凍濃縮主要有兩種方法，依據其冰晶生成的方式不同，分別為冰晶懸浮式冷凍濃縮(Suspension crystallisation)以及漸層式冷凍濃縮(Progressive freeze concentration)。

1. 冰晶懸浮式冷凍濃縮(Suspension crystallisation)

此方法包括三個主要步驟，冰晶生成、冰晶生長、最後將冰晶從溶液中移除，每一個步驟都需要利用特別設計的機器來達成目的，此法的機器設備主要有刮面式熱交換器、結晶再生塔、分離冰晶洗滌塔，首先，原料液通過刮面式熱交換器，原料液在熱交換器的內管柱中形成冰晶，在藉由刮板轉動將冰晶刮下，刮下的小冰晶被送往結晶再生塔，小冰晶在此塔中緩慢生長成大冰晶，最後將固體冰晶送往洗滌塔

將冰晶與母液分離，即產生濃縮液。

此系統中可產生高純度的冰晶，冰晶生成的量較多，其溶液的濃縮程度較高，且可連續操作，目前已被運用在食品工業中，大多應用在果汁的濃縮上，但因其產生數量眾多的冰晶，故在操作上，分離冰晶較為困難，且此法在濃縮過程中的三種主要機器設備皆需動能推動運轉，消耗較多的能量，故運用在食品工業上還是有許多的限制。

2.漸層式冷凍濃縮(Progressive freeze concentration)

加工過程中，溶液接觸到低溫交換面後，溶液中的水分子附著在低溫接觸面上，在接觸面上形成一層冰晶，冰晶生成的方式為層層堆疊，利用此方法濃縮完畢後，只會產生單一個大冰晶，再將冰晶移除，即可達到濃縮效果。

此濃縮方法在分離冰晶與濃縮液時，其操作較懸浮式簡單，且其濃縮設備簡單，消耗能量少，可節省濃縮成本。但其濃縮液產量較少，且冰晶的純度較低，故目前在實驗階段中，還無應用在食品工業上大量生產的實例。

(五) 冷凍濃縮之應用

近年來，由於實驗設備加工機具的改進，冷凍濃縮技術逐漸發展應用在工業上，處理液體濃縮。

1.廢水處理：

Holt 將冷凍濃縮應用在廢水處理上，發現和傳統的焚化方式相比，可節省 75% 的能源消耗，減少 80% 的燃燒氣體消耗，且在低溫下進行操作，可減少危害性廢氣產生，可有效且安全地處理廢水。(Holt, 1999)

2.海水淡化：

Rich 和 Mandri 以及 Mangin 等人利用此法淡化海水，發現可降低海水中的鹽度到 0.5g/Kg 以下，達到一般飲水飲用標準。(Rich et al., 2012)

3.液體食品濃縮：

Zhang 和 Hartel 運用在脫脂牛奶濃縮，牛奶中固形物含量從 10% 濃縮至 1(Zhang, 1996)，Liu 和 Miyawaki 等人可將無果肉番茄汁濃縮從 20% 濃縮至 40%，將咖啡萃取物由 16% 濃縮至 30% (Liu, 1999)。



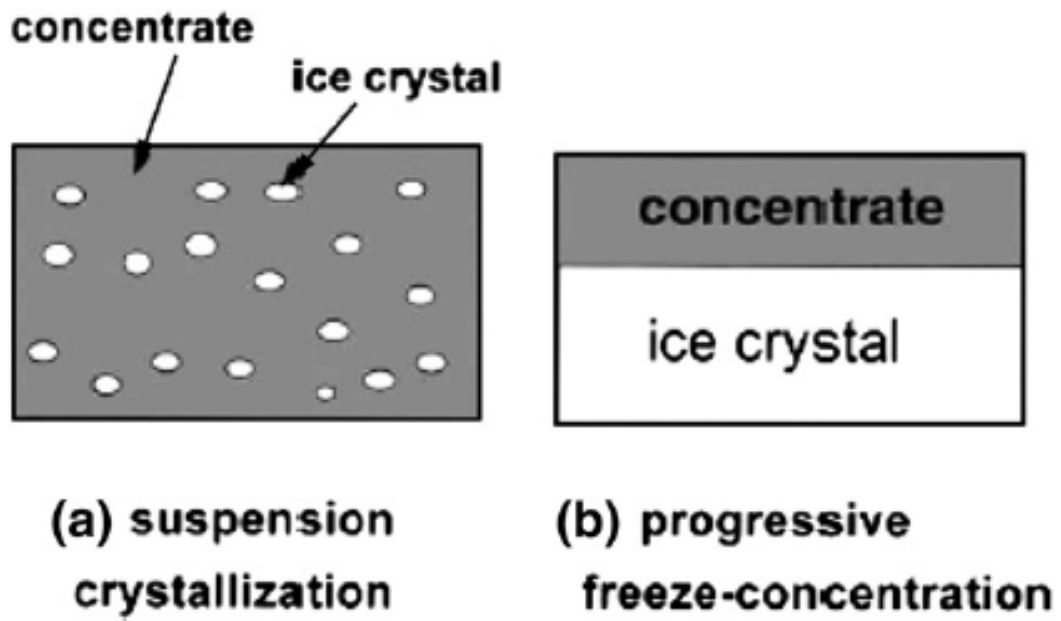


圖 2-2 懸浮式和漸層式比較圖(Miyawaki , 2005)

National Chung Hsing University

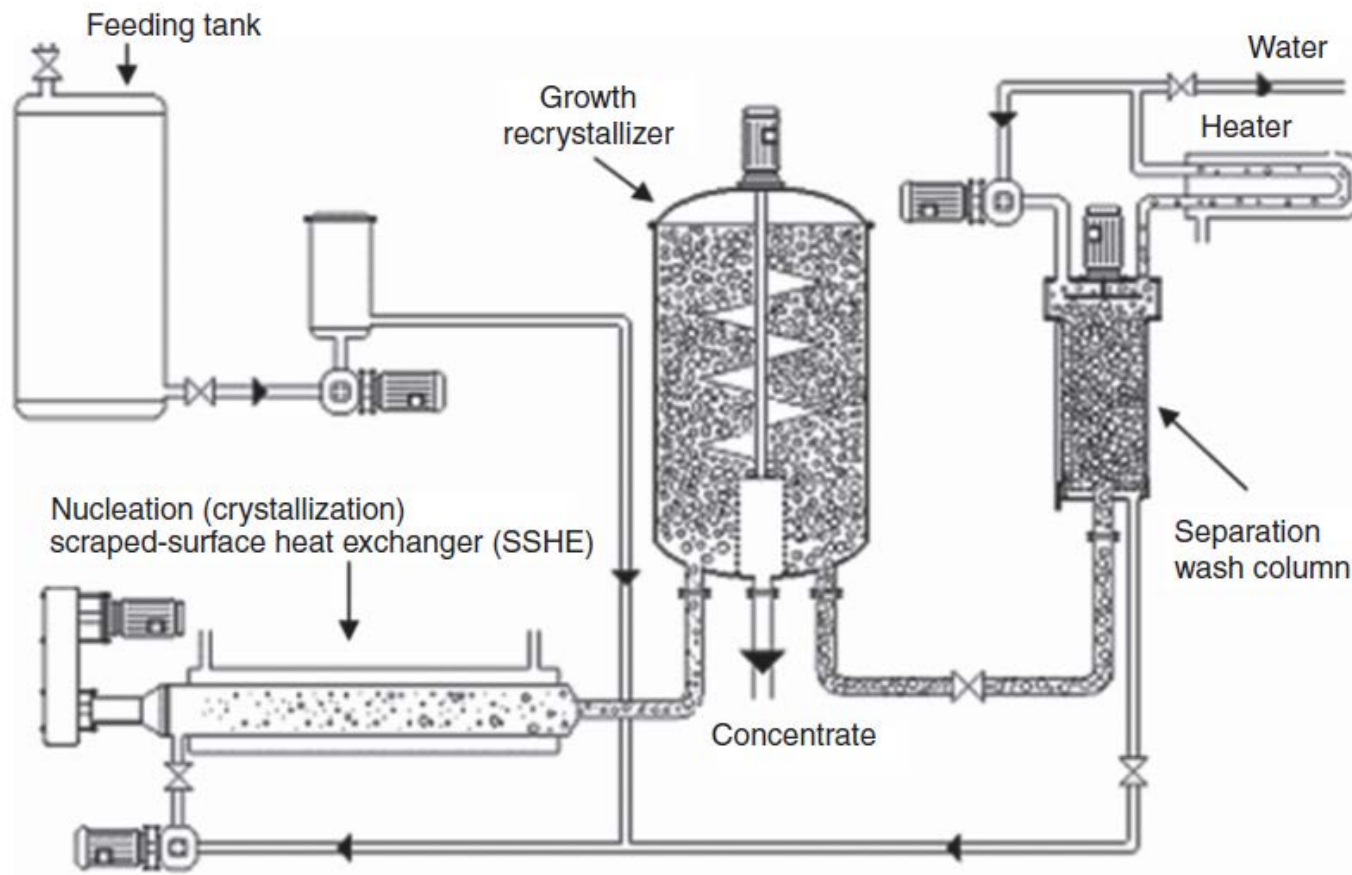


圖 2-3 懸浮式冷凍濃縮裝置圖(Sanchez et al., 2009)

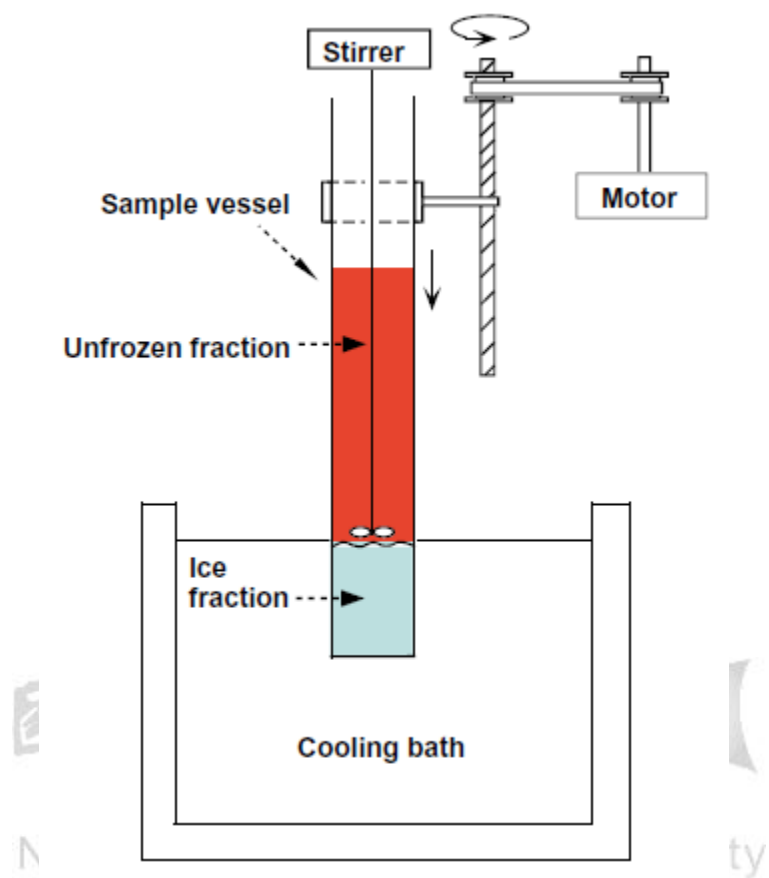


圖 2-4 漸層式冷凍濃縮裝置圖(Miyawaki et al., 2011)

表 2-2 比較懸浮式和漸層式間的優缺點

	懸浮式冷凍濃縮	漸層式冷凍濃縮
優點	1. 高純度的冰晶 2. 冰晶生成的量較多，溶液的濃縮程度較高	1. 分離冰晶簡單 2. 濃縮設備簡單，消耗能量少
缺點	1. 分離冰晶困難 2. 消耗較多的能量	1. 冰晶純度較低 2. 產量較少

三、漸層式冷凍濃縮

漸層式冷凍濃縮解決了懸浮式冷凍濃縮冰晶分離不易的問題，且機器設備簡單，消耗能量較少，為一具有潛力之新技術。但其濃縮效果較低，形成的冰晶純度較低，冰晶中包含許多溶質，造成溶質損失。

此方式目前還在實驗階段，尚未運用於食品工業上大量生產，近年來，許多學者深入研究探討此種冷凍濃縮方式，探討此方式之最適合濃縮條件，期望解決濃縮效果低和冰晶純度低的問題。

(一) 機器設備

其機器設備組成主要有：圓柱型容器、低溫浴、攪拌器三種物件，溶液置於管柱內，攪拌器置於溶液中，在冰液界面上轉動攪拌，管柱緩慢地浸入低溫浴中，管柱底部接觸低溫浴，溶液中的水分在管柱底部形成冰晶，隨著管柱緩慢下降，冰晶層逐漸增厚，液體中溶質濃度增加，最後將濃縮液與冰晶分離，完成濃縮。

(二) K值

K 值為溶質分配在冰相及液相中的分配係數，為冷凍濃縮效率之重要參考指標，K 值計算方式如下：

$$K = \frac{C_s}{C_l}$$

Cs:冰中的溶質濃度

Cl:溶液中的溶質濃度

理想的濃縮狀況為溶質在液相中的濃度高，在冰相中的濃度低，故 K 值小，代表其濃縮過程的分配率較佳。

(三) 影響因子

濃縮過程中，有許多變因會影響濃縮之效率，許多研究根據不同因子作探討：

1.溶液成分:

溶液中不同種類的成分會影響凝固點改變，各種成分間互相影響，

冰相及液相間的質傳和熱傳受影響，故濃縮效果也會有所改變(Liu, 1997)。

2. 溶液初始濃度

溶液濃度會影響滲透壓大小，若初始濃度愈高，溶液中的滲透壓愈高，溶質從冰傳到溶液中的速率下降，溶質被侷限在冰中量增多，溶質損失增加，影響濃縮效力。(Miyawaki et al., 2011)

3. 管柱下降速率

管柱下降，底部接觸低溫浴形成冰晶層，故管柱下降的速率會影響溶液接觸低溫浴的時間，熱傳縮率改變，溫度下降速率受影響(Liu, 1997)。

4. 低溫浴溫度

溫度會影響冰晶生成速率，溫度下降，冰晶生成速率上升，冰晶形成速率若過快，快於溶質從冰中移出的質傳速率，會被侷限在冰中，K 值上升，溶質損失量增多(Jusoh, 2008)。

5. 攪拌轉速

攪拌轉速會改變液體流動速率，加速熱量傳導，且會干擾冰晶生成，影響溶質質傳速率，轉速愈快，溶質愈不易被侷限在冰中，K 值下降，濃縮效果較佳(Jusoh, 2008)。

6. 過冷現象

濃縮過程中，液體的溶質濃度改變時，凝固點改變，易產生過冷現象，溫度低於凝固點後還未結冰，稱為過冷現象，若此時劇烈晃動溶液或溶液中有雜質出現，樹突狀冰晶瞬間形成，大量溶質被侷限在冰中，濃縮效率受到影響。(Flesland, 1995)

以有研究出解決此問題之方法，Liu 在管柱底部設計一多孔狀的冷卻板，由於板子傳熱速度增快，水分子在洞孔處的溫度較低，故冰核在洞孔處形成，冰核形成後，剩下的水分子可依附在此冰晶處生長，故可改善過冷現象發生。(Liu, 1998)

除此法可避免過冷現象發生外，還有研究顯示，可先在管柱底部

結一層薄冰，冰晶以先形成，後續的水分子直接依附在冰晶層上生長，亦可避免過冷現象發生。(Liu, 1999)

四、蔓越莓

(一) 蔓越莓之介紹

蔓越莓又稱小紅莓、蔓越橘，是杜鵑花科越橘屬(*Vaccinium macrocarpon*)的常綠小灌木矮蔓藤植物，蔓越莓生長在潮濕的沼澤或沙地。果實為2-5 cm 之卵圓形漿果，在北美洲已有悠久的種植歷史，蔓越莓吃起來重酸微甜，可做為水果食用，具有水分含量高(86.5%)熱量低、富含多種維生素和礦物質等優點在北美的一些地區被大量種植，收穫的果實用來做成果汁、果醬等。(郭, 2011)

(二) 蔓越莓之營養成分

蔓越莓中碳水化合物含量為 12.7 g/100g，蛋白質含量為 0.4 g/100g，脂質含量為 0.2g/100g，含有大量的維生素 C 含量約為 13.5mg/100g，佔一天人體所需含量的 16%，維生素 C 具有很高的還原性，為抗氧化劑，且可預防壞血病，促進生長發育。

(三) 蔓越莓之功能性成分

1.原花青素

一種酚類化合物，主要為表兒茶素和表沒食子兒茶素的低聚體或多聚體，蔓越莓中含有大量的原花青素，其成分含量約為 34.3mg/100g，有許多研究資料顯示，此成分具有抗細菌黏附的特性，因為蔓越莓中的原花青素具有獨特的分子結構，可與細菌的纖毛的外源性凝集素相接觸，使細菌無法與細胞受體結合，透過這種競爭型抑制作用有效避免細菌黏附在內模組織上，使存在尿液及泌尿道中的細菌不易附著在尿道管壁上，可有效預防尿道炎、膀胱炎。且此成分具有很強的抗氧化力，可清除體內有害的自由基。(Stapleton et al., 2012)

2.花青素

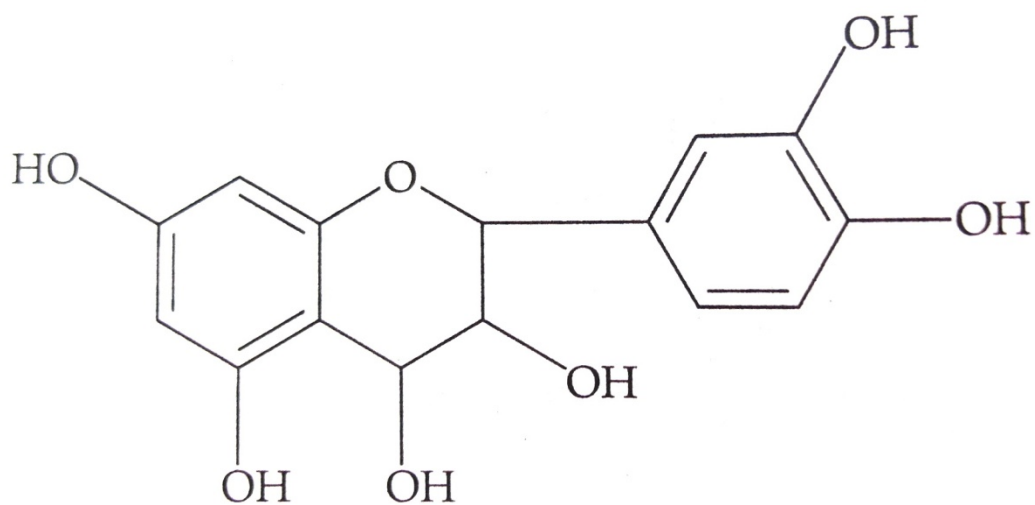
酚類化合物，為蔓越莓中的主要色素成分之一，為一深紅色色素，在蔓越莓中含量約為 0.77mg/100g，具有抗氧化、清除自由基、抗菌等多種功效。



表 2-3 蔓越莓基本營養成分

營養成分	含量(g/100g)	比例(%)
能量	197.37 KJ	0.55
碳水化合物	12.67	4.20
膳食纖維	4.60	12.30
脂肪	0.21	0.15
Vitamin A	1.8×10^{-5}	9.00
Vitamin C	1.33×10^{-2}	16.00

註：比例是指人體一天所需營養比例（郭，2011）



黃烷-3,4-二醇(flavan-3,4-diol)



圖 2-5 原花青素基本單體(馮, 2007)

National Chung Hsing University

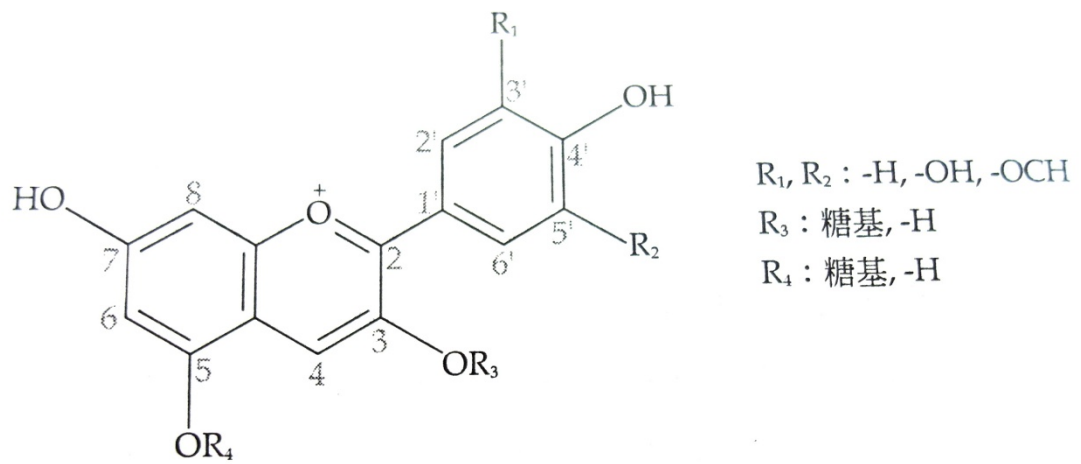


圖 2-6 花青素基本結構圖(馮, 2007)

3.黃酮醇

蔓越莓中含有許多黃酮醇類化合物，總含量約為 4mg/100g，略帶黃色，也是蔓越莓中的主要色素之一，與花青素的功能相似，具抗氧化、抗自由基等作用。

4.酚酸

蔓越莓中主要的酚酸為苯甲酸和苯丙烯酸(肉桂酸)，其中苯甲酸的含量是 4.37mg/100g，有研究發現，酚酸具有抗氧化、抑制血小板聚集、抗菌等功能。

(四) 蔓越莓功能特性

1.預防尿道感染

蔓越莓最獨特的功效為能有效的預防尿道感染，尿道感染 89-90% 是由大腸桿菌引起的，蔓越莓中的許多成分可改變尿道環境中的酸鹼值，使大腸桿菌不易在此處生長，且具抗菌黏附特性，從而預防尿道感染(Stapleton et al., 2012)。

2.抗幽門螺旋桿菌

許多研究顯示，蔓越莓中的原花青素、酚酸、白藜蘆醇等物質具抗菌功效，能抑制幽門螺旋桿菌，對預防胃潰瘍、胃癌、十二指腸潰瘍等有很好的效果(Ora Burger & Neeman, 2000)。

3.抗氧化、抗腫瘤

2007 年美國衛生部比較了常用水果的抗氧化能力，蔓越莓高居榜首，蔓越莓中的黃酮類化合物、酚類化合物，在體內體外試驗中皆具有抗氧化功能，由其以黃酮醇和原花青素對動脈粥狀硬化有預防作用(XIAOJUN YAN, 2002)。這些抗氧化成分可清除人體內的自由基和變異細胞，對預防癌症有很好的效果。

(五) 蔓越莓產品現況及未來發展

美國加拿大是蔓越莓主要生產國，近年來，美國的蔓越莓工業發達十分迅速，大量出口外銷，由於蔓越莓果實不耐運送，容易被壓傷損壞，造成損失，故蔓越莓通常以加工後的產品如果醬、果乾、果汁等進行銷售，真對蔓越莓的生產銷售主要分三類，第一類即新鮮水果的生產，占5%，第二類是濃縮果醬、調味品等，占35%，第三類是果汁生產，占60%，以果汁產品銷售量最大（楊，2009）。

(六) 加工方式對蔓越莓之影響

蔓越莓中含有大量的營養成分，如維生素C、原花青素、花青素等，在蔓越莓加工處理的過程中，這些成分易受到環境酸鹼值或溫度的影響，高溫會破壞這些功能性成分，影響產品的外觀顏色、風味、營養價值，降低蔓越莓產品之品質。因此，如何在加工過程中避免這些營養成分的流失值得探討研究(Caminiti et al., 2011)。

National Chung Hsing University

第二章

實驗材料與方法

一、 試驗材料

(一) 葡萄糖液

Dextrose Monohydrate(一水合葡萄糖): minimum 99% , 購自 ROQUETTE 股份有限公司。

(二) 蔓越莓原汁

品名:Kirkland Signature

產地:美國

成分:水、蔓越莓汁、糖、維生素 C

二、 實驗藥品

(一) 標準品

1. citric acid: 購自 Sigma-Aldrich, minimum 99.5% (#251275,St.Louis,Mo,USA)。

(二) 分析實驗藥品

1. NaH_2PO_4 (Sodium dihydrogen phosphate): minimum 99% , 購自台灣默克股份有限公司。

2. 濃縮抗凍劑(Antifreeze/coolant):SHELL ZONE , 購自台中市。

(三) 儀器設備

1. 震盪器 (Vortex mixer) : SK-20265 TS-IT , 購自 Shin Kwang , 新北市。
2. 低溫循環水槽(Refrigerated circulating Bath):BL-720 , 購自裕德科技有限公司(YIH DER)。

3. 手持式屈折計(Portable refractometer): TOGO。
4. 溫度感測器(Thermometer): TYPE K CENTER 307/308。
5. 馬達(Diaphragm pump): MODEL NO. P-135(5228), 購自 TRIWIN。
6. 微電腦酸鹼度計(pH meter): Suntex SP-2300, 購自上泰儀器有限公司, 台中市。
7. 分光光度計(Spectrophotometer): Hitachi U-2000, 購自益弘儀器股份有限公司, 台中市。
8. 玻璃管: 特定尺寸玻璃管, 購自伸球企業有限公司, 台中市。
9. 數位直流攪拌機(DC stirrer): EYELA Z-1100, 購自尚偉股份有限公司

三、實驗方法及條件

(一) 待測液調配

1. 葡萄糖液: 稱取水合葡萄糖 112.15 g, 以去離子水將其均勻溶解, 定量至 1L, 糖度為 10° Brix, 放入 4°C 冰箱保存備用。
2. 蔓越莓果汁: 市售 KIRKLALD 蔓越莓果汁, 於 4°C 冰箱保存備用。

National Chung Hsing University

(二) 冷凍設備條件設定

1. 低溫循環槽:
倒入調配過後的抗凍冷卻液於低溫循環水槽中, 並設定溫度為 -10°C。
2. 玻璃管柱:
取少許的去離子水, 加入特定管徑之玻璃管(4.5 cm、6.5cm、8cm) 中, 先貼上一層隱形膠帶標示要觀察的位置, 再用橡皮筋在玻璃管上作記號, 標示高度, 扣除一開始去離子水層的高度, 每條橡皮筋間相距一公分。(見圖 3-1)
3. 待測液高度:
固定待測液高度為 6 cm, 管徑 4.5 cm, 6.5cm, 8cm 之待測液體積分別為 96 mL, 200 mL, 302 mL。固定高度後, 待測液的體積比為 1:2:3, 可觀察不同管徑(不同體積)下冷凍濃縮的效果。

(三) 葡萄糖液冷凍濃縮實驗流程

先以葡萄糖液進行非連續式冷凍濃縮，找出最適玻璃管徑大小，以及最適攪拌轉速等條件，爾後再比較與連續式冷凍濃縮之間的差異性。

1. 非連續式

- (1) 待低溫循環槽中的冷卻液達到設定的溫度。
- (2) 將上述玻璃管置於低溫循環水槽內，待玻璃管內的去離子水層結冰。
- (3) 取出準備好的葡萄糖液，降溫至零度 C 以下(接近凝固點)，倒入玻璃管中。
- (4) 玻璃管浸入冷凍液中，以去離子水冰層當作起始點，每隔三十分鐘移動一次玻璃管柱，使其下降 0.5 cm。(見圖 3-2)
- (5) 設定直流攪拌機的轉速，攪拌翼置於玻璃管中，在管柱與冷凍液的交界面。
- (6) 啟動攪拌機，開始計時，每三十分鐘記錄一次，取模擬液樣品 1 mL，震盪均勻後，記錄其濃度，實驗流程共 3.5hr。
- (7) 冷凍濃縮完畢後，將剩下的濃縮液倒出，測量其體積和濃度。
- (8) 剩下結冰的部分，待其融化完畢，測量濃度。

2. 連續式

- (1) 待低溫循環槽中的冷卻液達到設定的溫度。
- (2) 另取 -10°C 之冷凍液 900mL，倒入 2L 燒杯中。
- (3) 將上述裝有冷卻液的燒杯置入低溫循環水槽中，當作內槽，拿夾子夾住燒杯兩端往下拉並固定，以抵抗浮力作用，避免燒杯不平衡搖晃。
- (4) 玻璃管浸入內槽冷凍液中，待玻璃管內的去離子水層結冰後，再調整管柱，使管柱底部與冷凍液接觸，以去離子水冰層為起始點。
- (5) 取出準備好的葡萄糖液，降溫至零度 C 以下(接近凝固點)，倒入玻璃管中。
- (6) 取 2.5 mm 的滴定管，架在內槽上，接上循環管路，使滴定管中

充滿-10°C 冷凍液。

(7)調整滴定管中冷凍液流速為 0.3 mL/s，使冷凍液緩緩滴入內槽中，依照此速度，三十分鐘後，液面上升 0.5 cm。

(8)設定直流攪拌機的轉速，攪拌翼置於玻璃管中，在管柱與冷凍液的交界面。

(9)啟動攪拌機，開始計時，每三十分鐘記錄一次，取樣品 1 mL，震盪均勻後，記錄其濃度，實驗流程共 3.5hr。

(10)冷凍濃縮完畢後，將剩下的濃縮液倒出，測量其體積和濃度。

(11)剩下結冰的部分，待其融化完畢，測量濃度。

(四) 蔓越莓汁冷凍濃縮實驗流程

利用葡萄液濃縮試驗出的最適管徑大小和轉速進行蔓越莓汁冷凍濃縮試驗：

1. 多次濃縮

以蔓越莓果汁進行非連續冷凍濃縮，濃縮兩次，分別測第一次濃縮與第二次濃縮後的糖度、檸檬酸含量、吸光值、濃縮液及冰塊的體積，並記錄之。(圖 3-4)

第一次濃縮後，剩下的溶液體積不足以到達 6 cm 的高度，因此進行兩次重複的實驗，將兩次濃縮後剩下的液體混合為一管，再以此管進行後續的第二次濃縮。

2. 改變冷凍液溫度

改變冷凍液的溫度，由 -10°C 下降至 -15°C，進行兩次濃縮，分別測量第一次濃縮與第二次濃縮後的糖度、檸檬酸含量、吸光值、濃縮液及冰塊的體積，並記錄之。(圖 3-5)



圖 3-1 玻璃管柱

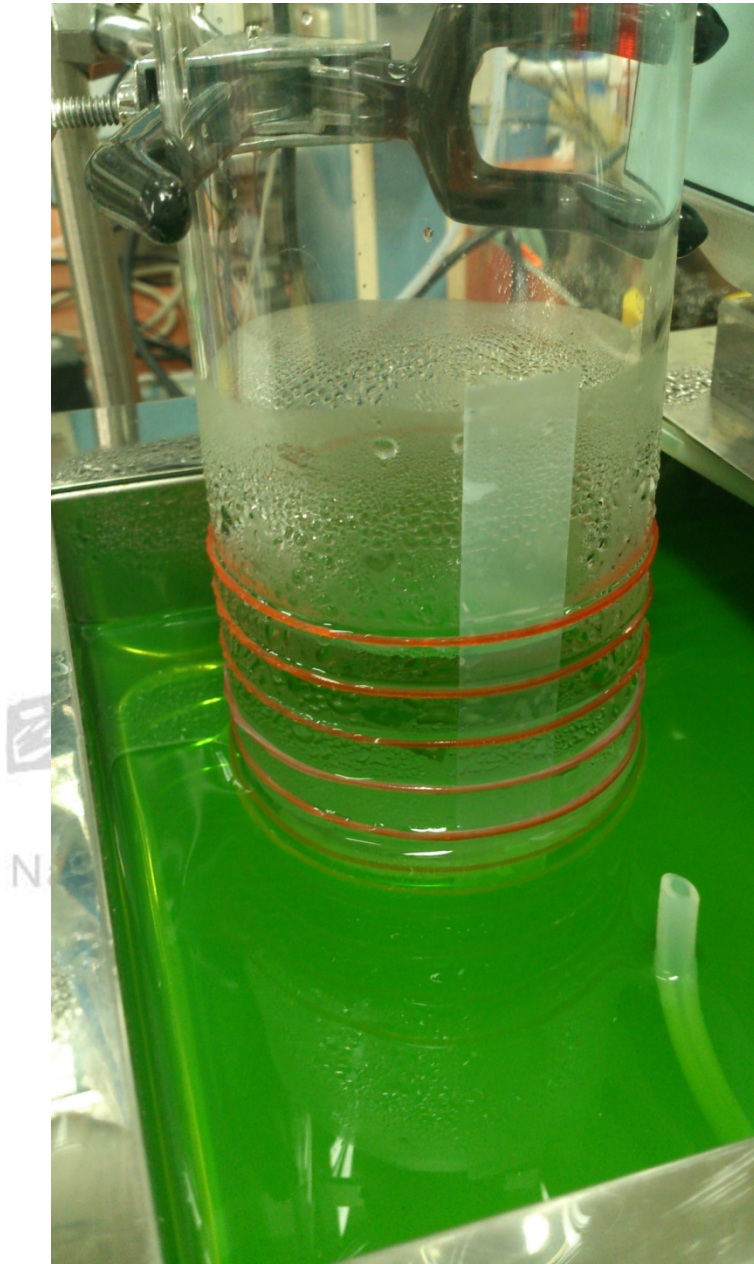


圖 3-2 管柱浸入冷凍液中

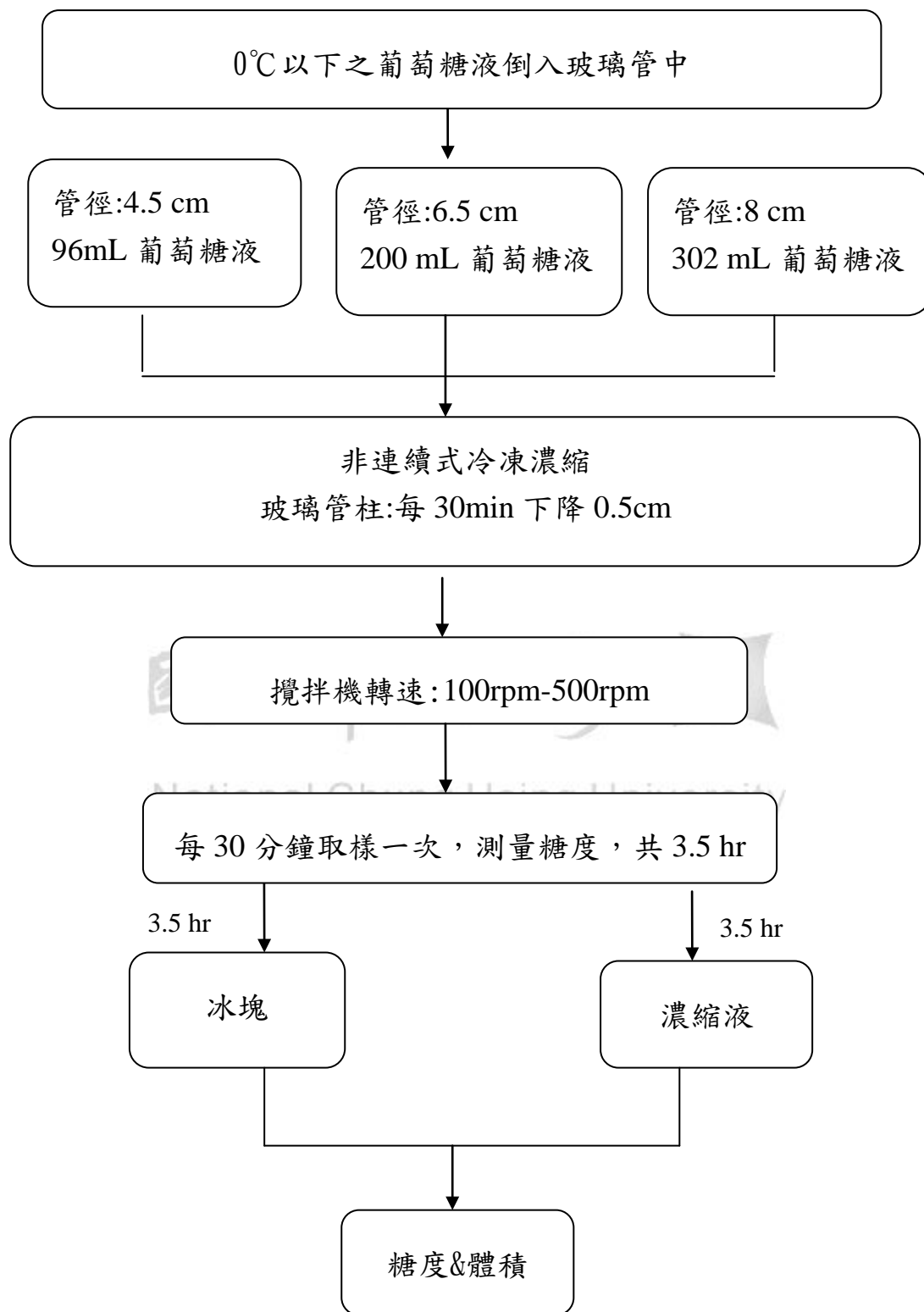
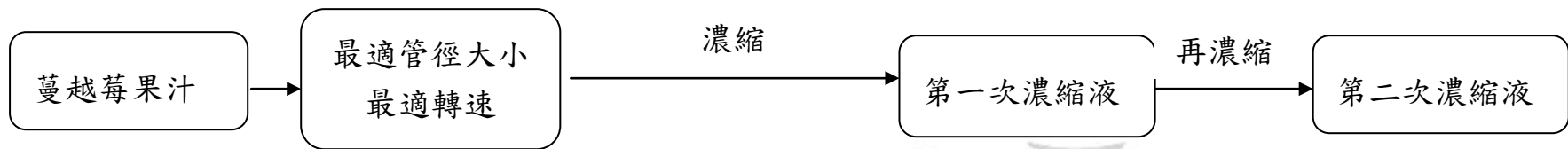


圖 3-3 冷凍濃縮測定葡萄糖液濃縮最適條件之實驗流程圖



國立中興大學 
National Chung Hsing University

圖 3-4 蔓越莓多次冷凍濃縮實驗流程

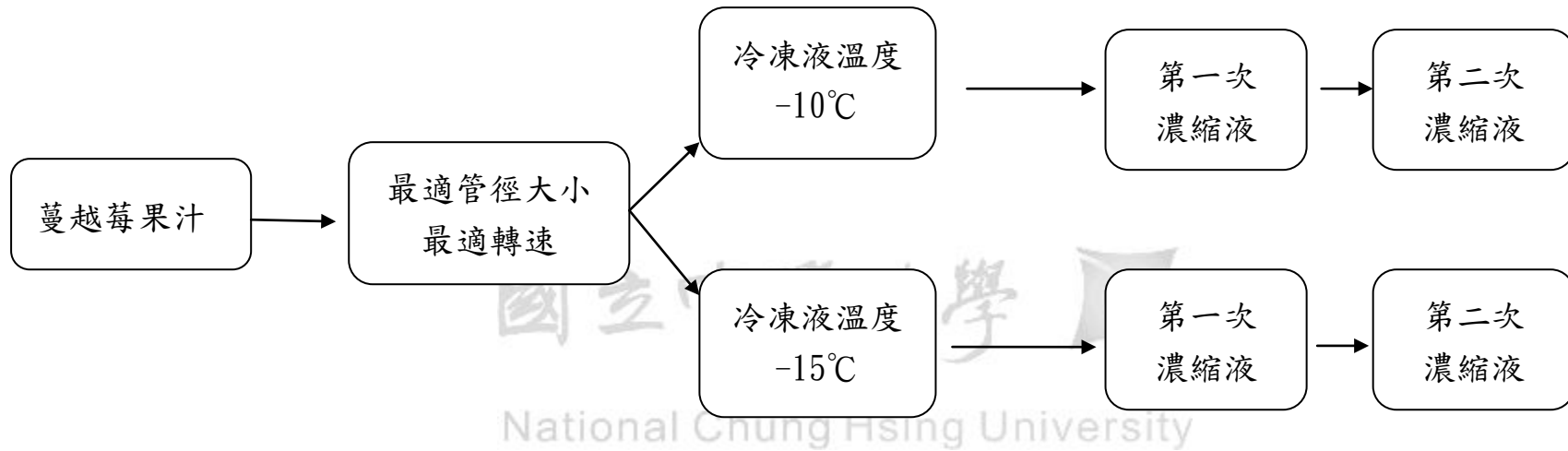


圖 3-5 改變冷凍液溫度濃縮蔓越莓果汁

四、分析方法

(一) 糖度測定

- 1.校正糖度計。
- 2.定時取 1 mL 的樣品，震盪均勻後，取一滴樣品滴在糖度計上，測量其糖度並記錄，剩下的樣品倒回玻璃管中，繼續濃縮。

(二) 檸檬酸(citric acid)測定

- 1.定時取 1mL 的樣品，震盪均勻後，以 0.22 μm 濾膜過濾，使用 HPLC 測定檸檬酸。

- 2.分析條件

Column : Phenomenex Synergi 4 μm Polar-RP
(250 \times 4.6 mm I.D.,4 μm)

Mobile phase : 20mM Sodium phosphate pH2.5

Flow rate : 1.0 mL/min

Pump :Hitachi L-2130, Japan

Detector : UV/VIS detector,Soma S-3740

Wavelength :210 nm

Injection volumn : 20 μL

Standard : Citric acid

(三) 吸光值測定

定時取 1mL 的樣品，使用分光光度計，在波長為 520 nm 下測其吸光值，計算樣品吸光值倍數。

(四) 計算K值

為冷凍過程中，溶質於在冰相和液相中的分配係數

$$K=C_s/C_l$$

C_s:溶質在冰像中的濃度

C_l:溶質在液相中的濃度

第三章

葡萄糖液做為模擬液進行冷凍濃縮

第一節 探討不同管徑在不同轉速下的濃縮變化

一、目的

本實驗的目的在探討利用不同的管徑冷凍濃縮葡萄糖液，在不同的轉速下，隨著時間變化的濃縮情形，比較各不同管徑間的濃縮差異，探究造成濃縮差異的原因。

二、結果與討論

本實驗所利用的冷凍濃縮方法為參考(Miyawaki, 2011)的模型結構而設計出來的，大致上主要結構相同，唯有改變管柱下降的方式，以每三十分鐘移動管柱下降 0.5 cm (非連續下降) 取代參考文獻中的連續等速率下降，因管柱下降的速率非常緩慢，需要用到非常精密的馬達控制，但此種馬達價格昂貴，故本實驗採取非連續法，在冷凍液溫度為 -10°C 下，冷凍濃縮葡萄糖液，並固定各管徑中的溶液高度為 6 cm，濃縮過程總共 3.5 hr，每三十分鐘取一次樣品，以糖度計測量其可溶性固形物含量，觀察其濃縮情況為何。

(一) 管徑 4.5 cm (圖 4-1)

由圖 4-1 顯示，葡萄糖液初始可溶性固形物含量為 10°Brix ，開始進行濃縮 1.5 hr 後，其各轉速間的固形物含量並無顯著的差異，但在濃縮進行 2 hr 後，轉速 100 rpm 與其他轉速間出現了明顯的差異，其固形物含量明顯地較低，3.5 hr 後，濃縮完畢，轉速 100 rpm 濃縮液的固形物含量最低，只有 14°Brix ，而隨著轉速愈高，濃縮液的固形物含量也愈高，在轉速 500 rpm 時，可達到 16.4°Brix 。

(二) 管徑 6.5 cm (圖 4-2)

由圖 4-2 顯示，濃縮過程中，轉速為 500 rpm 時，濃縮液的固形物含量相較於其他轉速來說，皆是最底的，濃縮完畢後，濃縮液只有

13.6 °Brix，而轉速 100 rpm 的固形物含量則是最高，為 15 °Brix，轉速為 200-400 rpm 時，濃縮液的固形物含量並無太大差別。

(三) 管徑 8 cm (圖 4-3)

圖 4-3 中顯示，濃縮過程中，轉速 500 rpm 的濃縮液相較於其他轉速而言，其固形物含量明顯較低，濃縮完畢後，濃縮液只有 12.6 °Brix，而低轉速的固形含量也較高。

三、結論

由以上結果顯示，葡萄糖液經由管徑 4.5 cm 冷凍濃縮後，與管徑 6.5 cm 和 8 cm 的結果完全相反，管徑 4.5 cm 在高轉速 500 rpm 下的固形物含量是最高的，而在低轉速下則較低，管徑 6.5 cm 和 8 cm 在高轉速 500 rpm 下的固形物含量都是最低的，在低轉速下則較高。

由參考文獻(Chen, 1988)中指出，溶液中冰晶的形成是很複雜的，牽扯到許多影響因子，包括冰晶的生成速率，溶液的濃度，以及溶液的流動速率等等，溶質在固相及液相間的分配移動，會改變固相和液相界面的凝固點溫度及濃度進而影響其濃縮效果，在管徑 4.5 cm 的濃縮情況，推測可能是因為管徑較小，溫度傳導較快，當轉速變大的時候，液體流動速率加快，溫度傳導也加快，使溶質被侷限在冰中的含量減少，在液體中的含量增加 (Jusoh, 2008) 故轉速愈高，固形物含量愈多，但 6.5 cm 和 8 cm 的管徑較大，溫度傳導本來就比較慢，當轉速增加到 500 rpm 時，液體流動速率加快，溫度傳導也加快，但溫度傳導速度相較於 4.5 cm 仍太慢，轉速干擾冰晶生成的效應加大，因此，轉速過高，會破壞冰晶的生成，冰晶生成量減少，濃縮效果即降低，故在 500 rpm 時，管徑 6.5 cm 和 8 cm 的固形物含量都較低轉速低。

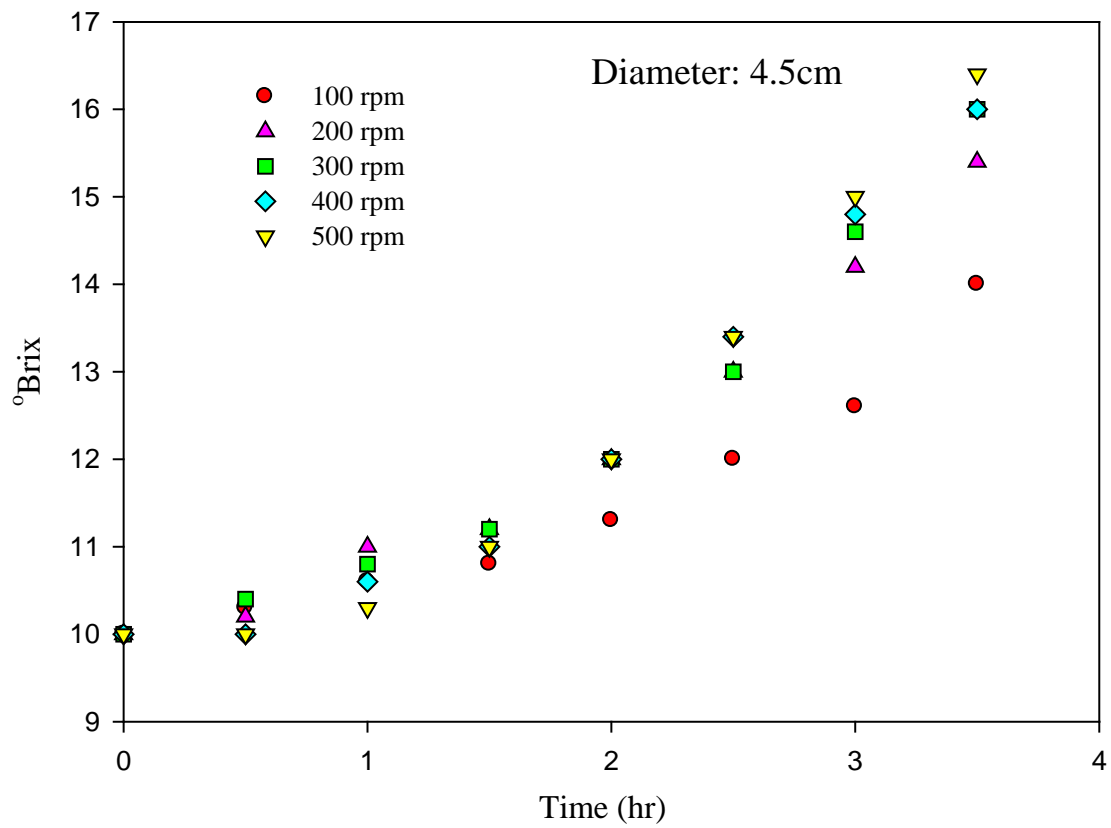


圖 4-1 管徑 4.5 cm 在不同轉速下的糖度變化之濃縮狀況

Fig 4-1 Change of degree of Brix on different rotation rate in the concentrated condition (Diameter: 4.5cm)

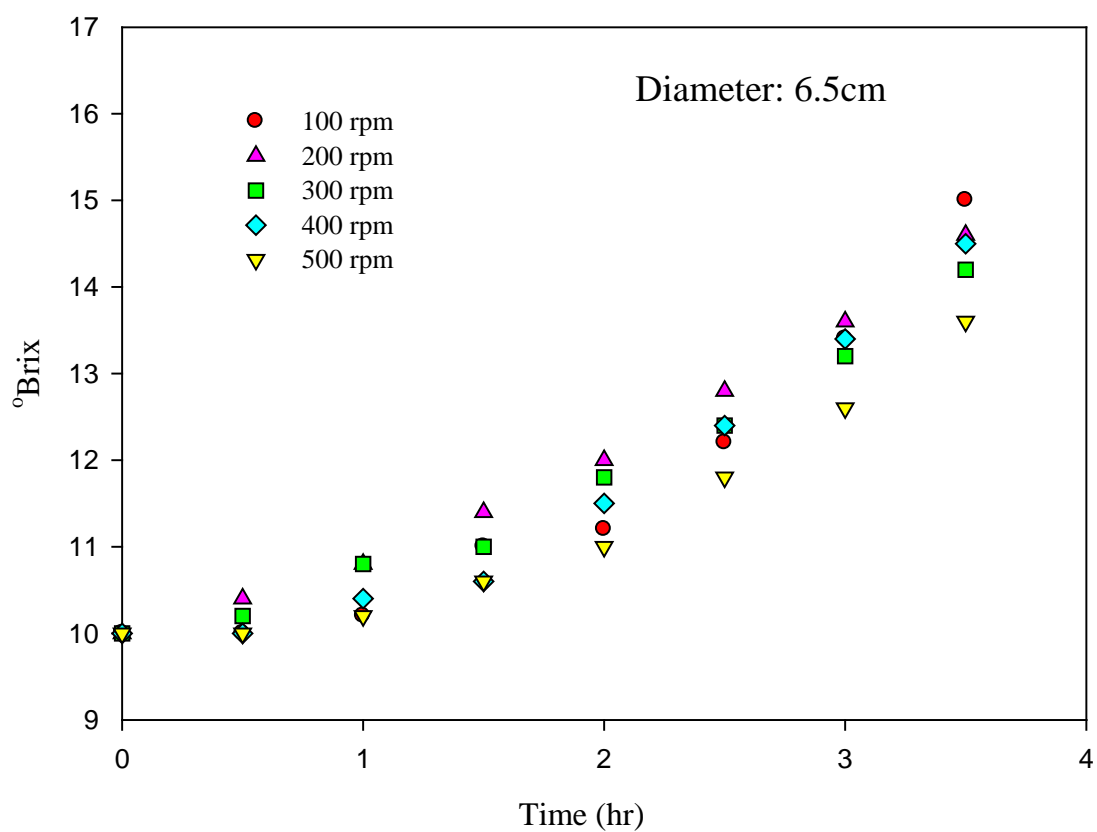


圖 4-2 管徑 6.5cm 在不同轉速下的糖度變化之濃縮狀況

Fig 4-2 Change of degree of Brix on different rotation rate in the concentrated condition (Diameter: 6.5cm)

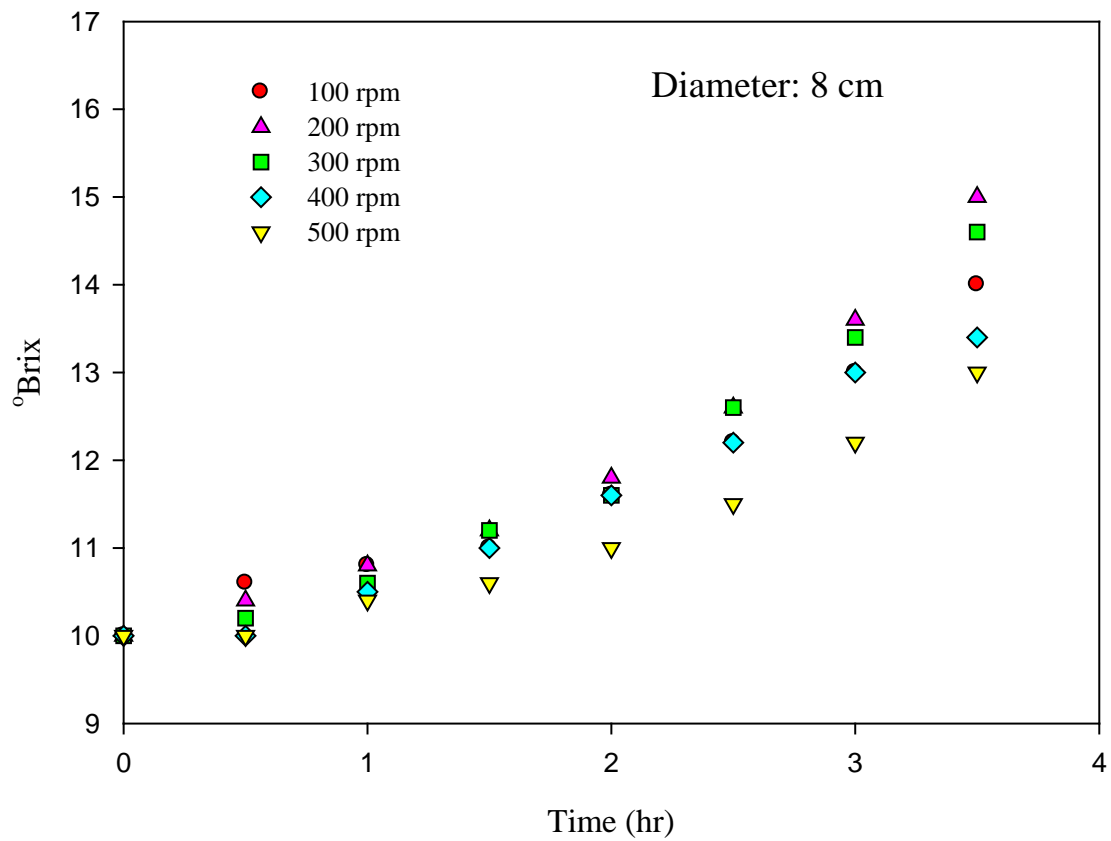


圖 4-3 管徑 8 cm 在不同轉速下的糖度變化之濃縮狀況

Fig 4-3 Change of degree of Brix on different rotation rate in the concentrated condition (Diameter: 8 cm)

第二節 不同轉速及管徑大小的K值變化對冷凍濃縮效率之影響

一、目的

K 值為冷凍濃縮過程中，溶質在冰相與液相間的分配係數， $K=C_s/C_l$ ，(C_s : 溶質在冰相中的濃度; C_l : 溶質在液相中的濃度)在探討冷凍濃縮時，常用來判斷濃縮情況是否良好。K 值愈小代表溶質在冰相中的濃度愈小，在液相中的濃度愈大，愈符合理想的濃縮狀況。

本實驗主要目的在探討改變冷凍濃縮過程中的轉速與管徑大小因子時，其 K 值的變化，並進一步找出冷凍濃縮最適化條件。

二、結果與討論

本實驗所利用的冷凍濃縮方法和第一節提到的相同，冷凍液溫度 -10°C 下，利用葡萄糖液進行濃縮，採非連續式，並固定溶液高度為 6 cm，濃縮過程 3.5 hr，濃縮完畢後以糖度計測量其濃縮液及冰的固形物含量用以計算 K 值，並測量濃縮液的體積和冰的體積與 K 值互相比較。

(一) 不同管徑之K值變化情形

由圖 4-4 中顯示出不同管徑在不同轉速下的 K 值變化情形，在轉速 100 rpm 時，三種管徑(4.5 cm, 6.5 cm, 8 cm)的 K 值大約都在 0.4 左右，而管徑愈大，相對來說，其 K 值愈低，而隨著轉速增加，K 值也逐漸下降，代表轉速愈高，溶質在冰中的濃度愈小，溶質留在液體中的濃度增加，當轉速到達 400 rpm 時，管徑 6.5 cm 和 8 cm 的 K 值皆在最低點，而超過 400 rpm 後，K 值出現上升的趨勢，推測造成此現象的原因可能是因為轉速過高，干擾冰晶形成，冰晶形成不易，因此溶液的濃度也沒有提高，和 400 rpm 時的溶液濃度比起來，反而略為下降，故 K 值出現上升趨勢。管徑 4.5 cm 的 K 值則是隨著轉速增加而下降，並沒有出現上升趨勢，推測是因管徑較小，傳熱較迅速，較不會干擾冰晶生成。

管徑 8 cm 的 K 值，無論在何種轉速下皆較 6.5 cm 和 4.5 cm 來得低，故於後續實驗將進一步探討利用此管徑來濃縮的情形。

(二) 冰中和液體中溶質含量比例的變化情形 (圖 4-5、4-6、4-7)

由於 K 值是冰中濃度和液體中濃度的比值，其計算方式已包含冰和液體的體積在內，看不出溶質含量的變化，若將濃度乘以體積，即可算出實際上溶質在冰中及液體中成分含量。

由於不同管徑之初始體積皆不相同，故除去體積的影響後，其初始溶質含量亦不相同，故將算出來的成分含量再除以總含量(Solid content ratio)即可觀察在不同管徑中溶質在冰中比例和液體中比例的變化情形。

1. 管徑 4.5 cm 之探討 (圖 4-5)

圖 4-5 顯示，在轉速為 100 rpm 時，經過 3.5 hr 的冷凍濃縮後，最後溶質在冰中的含量約佔總含量的 45%，在液體中的含量約佔 55%，隨轉速增加，溶質在冰中含量下降，在 500 rpm 時，只剩 30%，液體中的溶質增加到 70%。

2. 管徑 6.5 cm 之探討 (圖 4-6)

圖 4-6 顯示，在轉速為 100 rpm 時，經過 3.5 hr 的冷凍濃縮後，最後溶質在冰中的含量約佔總含量的 45%，在液體中的含量約佔 55%，和管柱 4.5 cm 情況相似，但從 200 rpm 後，冰中含量下降幅度增加，而液體中的含量也大幅上升，到 500 rpm 時，冰中只剩 15% 的溶質，液體中增加到 85%。

3. 管徑 8 cm 之探討 (圖 4-7)

圖 4-7 顯示，在轉速為 100 rpm 時，經過 3.5 hr 的冷凍濃縮後，最後溶質在冰中的含量約佔總含量的 30% 到轉速 500 rpm 已下降至 10%，而液體中的溶質含量則從 70% 增加到 90%。

4. 綜合比較

由以上結果顯示，轉速上升，溶質在冰中的含量下降，溶質在液體中的含量上升，而管徑愈小，溶質在冰中的含量愈多，在液體中的含量愈少，此現象不是我們所期盼的，造成此現象的可能原因推測是因為管徑小，溫度傳導增快，結冰速度亦增快，導致溶質被侷限在冰中的含量增加 (Chen,1998)。相較之下，管徑 8cm 液體中的溶質含量最

高，且被侷限在冰中的溶質含量最少。

(三) 不同管徑在不同轉速下冰中和液體中糖度與體積的變化(圖 4-8、4-9、4-10)

冷凍濃縮最主要是利用低溫的方式，使溶液中的水結成冰晶，再將冰晶移除，達到去除水分的濃縮效果，移除的冰量愈多，代表濃縮效果愈好，因此，冷凍濃縮的最適化條件探討，除了上述討論的 K 值外，最後濃縮液的體積及冰塊體積變化也是很重要的參考依據。

1. 管徑 4.5 cm 之探討(圖 4-8)

由圖 4-8 中顯示，隨著轉速提高，管徑 4.5 cm 中液體的固形物含量也升高，且比其他管徑的糖度都還要高，可達到 16.4 °Brix，其濃縮後的冰塊體積也超過了整體體積的 60%，可移除的水分體積多，冰中的固形物含量最低，大約在 3-4 °Brix 之間，相較於其他管柱並無太大的差異，如此看來濃縮效果似乎不錯，但是本實驗每 30 分鐘移動管柱下降 0.5 cm，所以管柱皆固定高度為 6 cm，因為固定高度的關係，因此管徑只能濃縮約 100 mL 的液體，最後的濃縮液體積只有整體體積的 40% 不到，只剩下 38 -42 mL，處理的量非常少，產量太低，若要提高其產量的話，需要好幾根管柱做並聯才行，本實驗沒有再深入探討此情況，可做為日後研究的發展方向。

2. 管徑 6.5 cm 之探討 (圖 4-9)

由圖 4-9 中顯示，隨著轉速提高，管徑 6.5 cm 中液體的固形物含量反而降低，相較於 4.5 cm，其液體中的固形物含量較低，冰塊中的固形物含量則是隨著轉速提高而降低，和 4.5 cm 情況相同，以冰中固形物含量的最低點來看，濃縮後的冰塊體積只剩下整體的 40% 左右，可移除的水分體積減少，但和管徑 4.5 cm 相比，最後濃縮液體積可提升至 50%-60%，約有 110-125 mL 的濃縮液，其可處理的量較大，產量較高。

3. 管徑 8 cm 之探討(圖 4-10)

由圖 4-10 中顯示，隨著轉速提高，管徑 8cm 中液體的固形物含量變化情形和其他管徑不同，固形物含量並無持續上升或下降，而是出現了先上升後下降的情況，且在轉速 300 rpm 時，有非常明顯的轉折

點，超過 300 rpm 後，液體固形物含量明顯下降，從 14.8°Brix 下降到 12.6°Brix，且濃縮後的冰塊體積也從 46% 下降到 30%，而冰中的固形物含量變化，從 300 rpm 後差異不大，大約維持在 3°Brix 左右，由這些現象看來，管徑 8 cm 在冷凍濃縮時的最適轉速是 300rpm，其最後濃縮液的體積約 54%，產量有一半以上，也不算太低，換成實際體積來看，約有 170mL 的濃縮液。

4.綜合比較

隨著轉速增加，各個管徑冰中的固形物含量皆隨之降低，而在 300 rpm 後變化趨緩，差異不大，管徑 8 cm 冰中所含的固形物含量最低。

以整體的液體糖度來看，管徑 4.5 cm 的固形物含量最高，平均在 15-16°Brix 間，管徑 6.5 cm 平均則在 14-15°Brix 間，而管徑 8cm 有明顯轉折點，在 300 rpm 時，為 14.8°Brix，由此看來，管徑 4.5 cm 的濃縮液固形物含量比管徑 8 cm 在 300 rpm 時略高一些

冰的體積以管徑 4.5 cm 最多，約有 60% 以上皆可形成冰，管徑 6.5 cm 冰的體積約只有 40%，管徑 8 cm 在 300 rpm 時，冰的體積約可達 46%。

液體體積以管徑 4.5 cm 最少，只剩下不到 40% 的液體，表示濃縮一次只能產生約 38-42 mL 的濃縮液，儘管其結冰體積最多，固形物含量略高於其他管徑，但其最後的濃縮液體積產量非常低，與其他管徑相差甚遠，管徑 6.5 cm 有 55% 以上的液體，約 110-125 mL 產量較 4.5 cm 高出很多，管徑 8 cm 在 300 rpm 時，液體體積也有 55% 左右，約 170 mL 比 4.5 cm 及 6.5 cm 的產量高出很多。

三、結論

三種管徑，4.5 cm、6.5 cm、8 cm 固定液體高度為 6 cm，其體積分別為 96 mL、200 mL、302 mL 進行非連續式冷凍濃縮後的結果顯示，管徑 8 cm 的 K 值較其他兩個管徑小，且 K 值最低點落在 300-400 rpm，超過 400 rpm 後，K 值出現上升趨勢。而管徑 8 cm 冰中的溶質成分含量最小，液中的成分含量最高，相較於其他兩管柱而言，濃縮情況較佳，比較冰中及液體中的體積和固形物含量結果顯示，以管柱 8 cm，轉速 300 rpm 的情況下，其冷凍濃縮效果最佳。

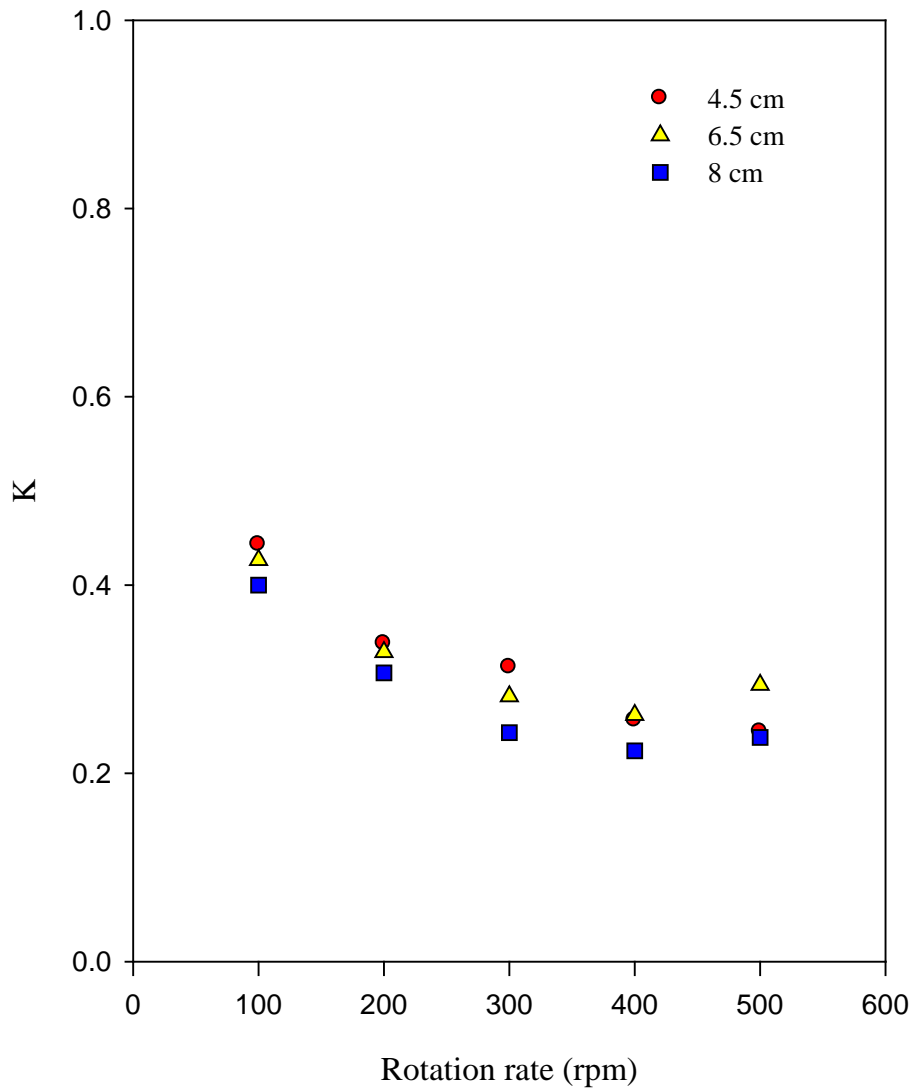


圖 4-4 不同管徑在不同轉速下之 K 值變化

Fig 4-4 Change of K value (partition coefficient) on different rotation rate in different diameter of tube

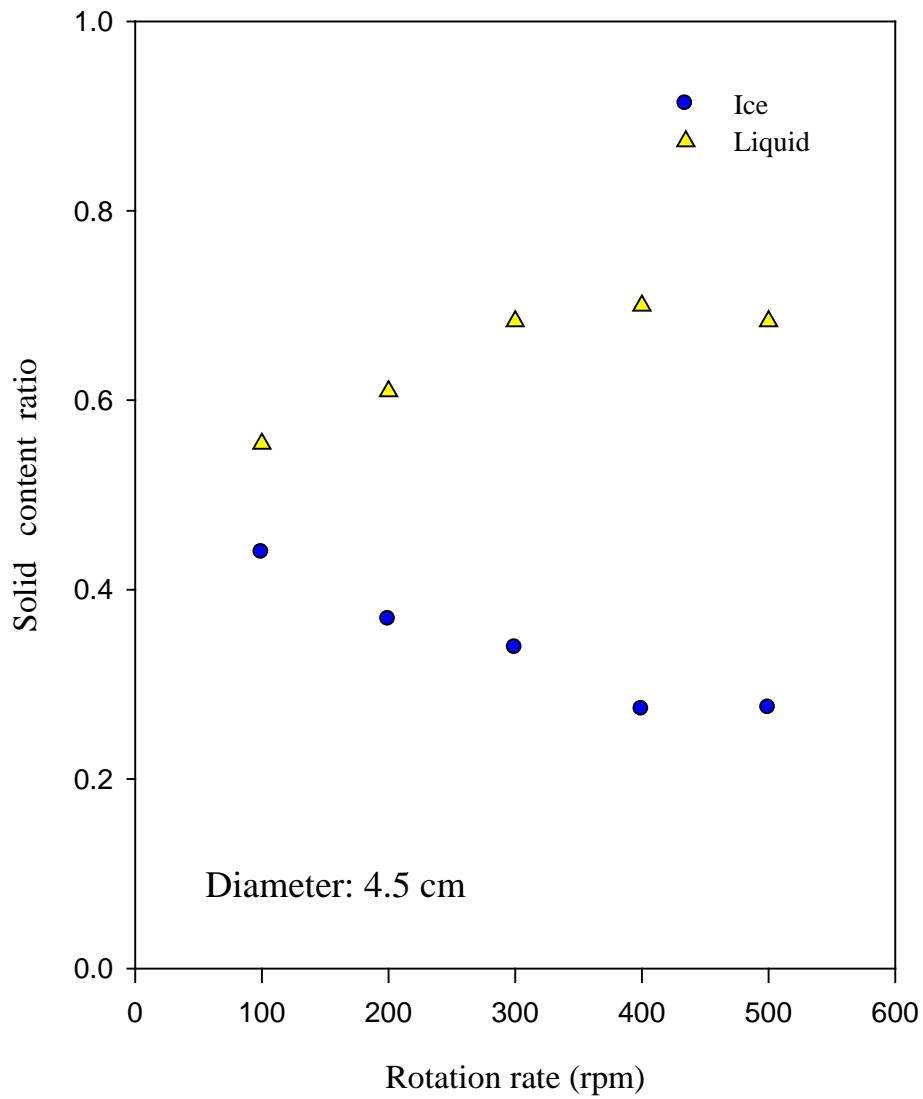


圖 4-5 管徑 4.5 cm 在不同轉速下液相及冰相中的溶質含量比例

Fig 4-5 The solute in solution and solute in ice ratio on different rotation rate
(Diameter: 4.5 cm)

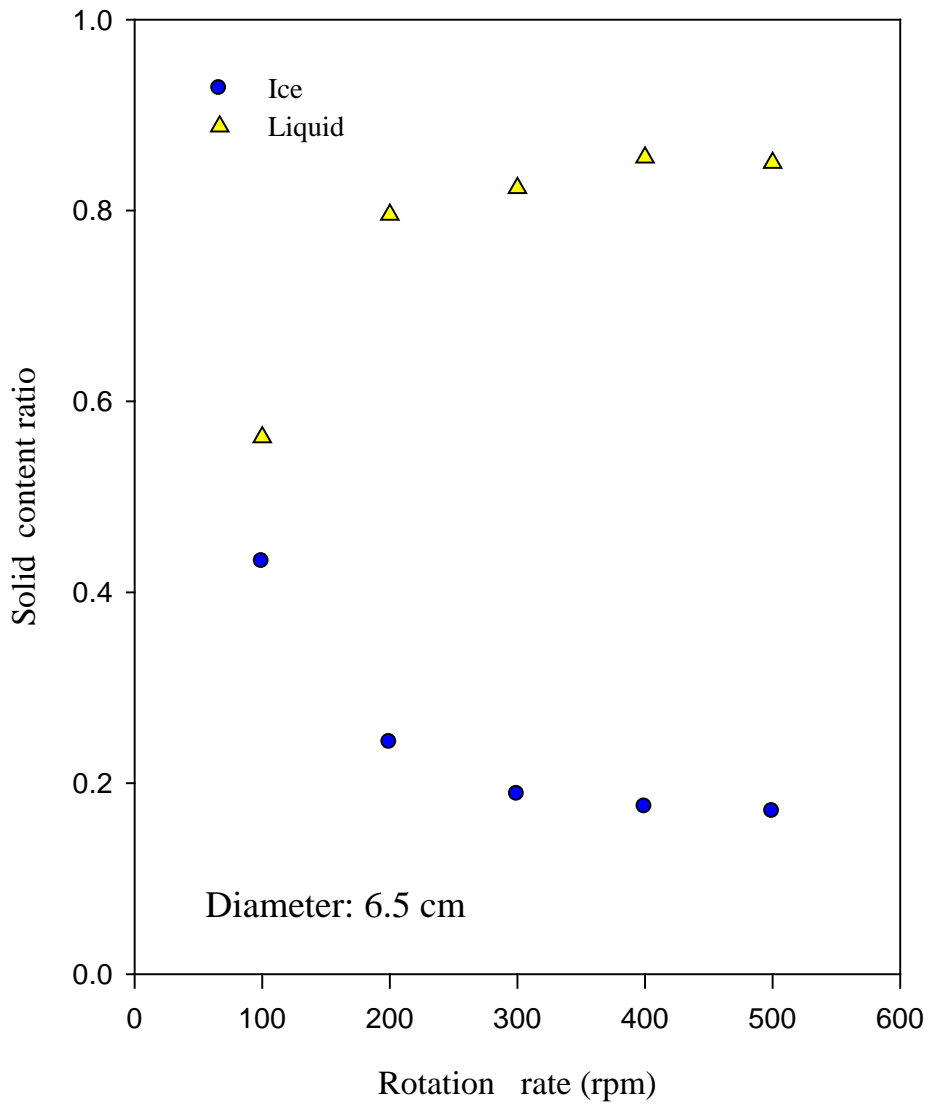


圖 4-6 管徑 6.5 cm 在不同轉速下液相及冰相中的溶質含量比例

Fig 4-6 The solute in solution and solute in ice ratio on different rotation rate
(Diameter: 6.5 cm)

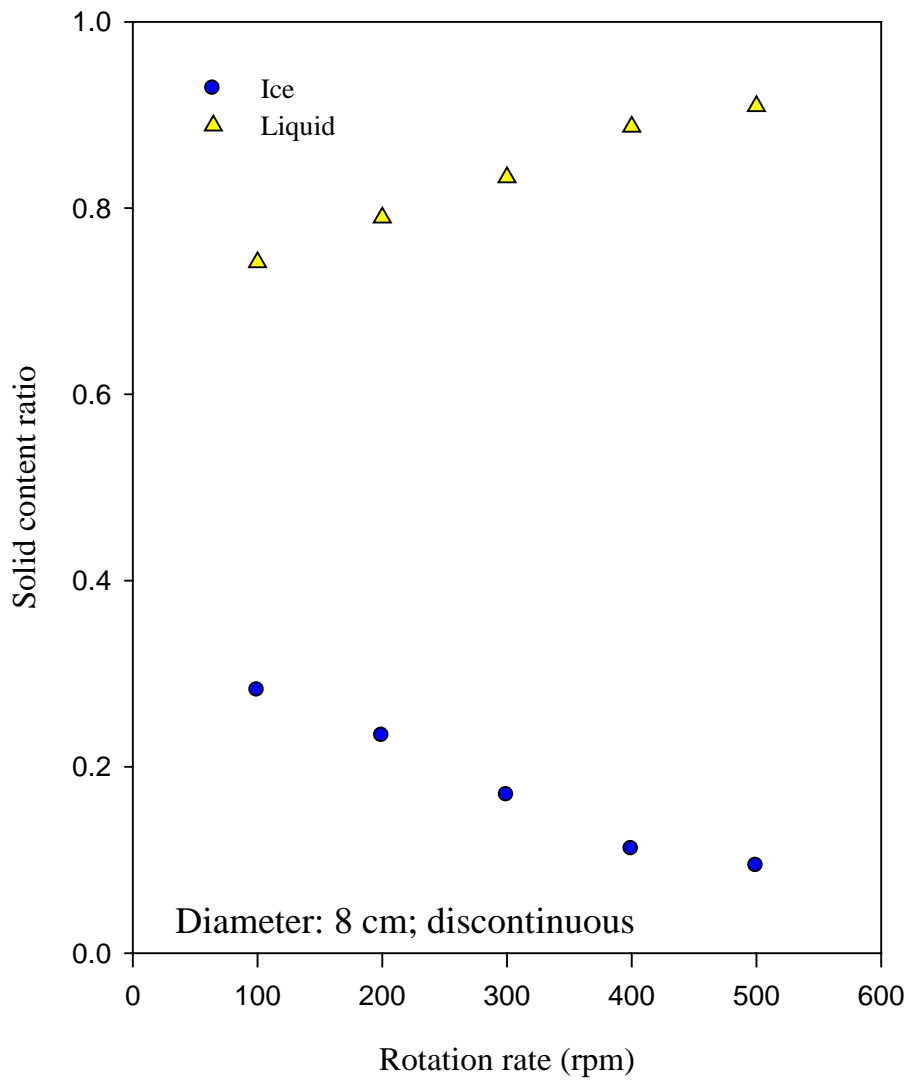


圖 4-7 管徑 8 cm 非連續式濃縮在不同轉速下液相及冰相中的溶質含量比例

Fig 4-7 The solute in solution and solute in ice ratio on different rotation rate during discontinuous freeze concentration process (Diameter: 8 cm, discontinuous)

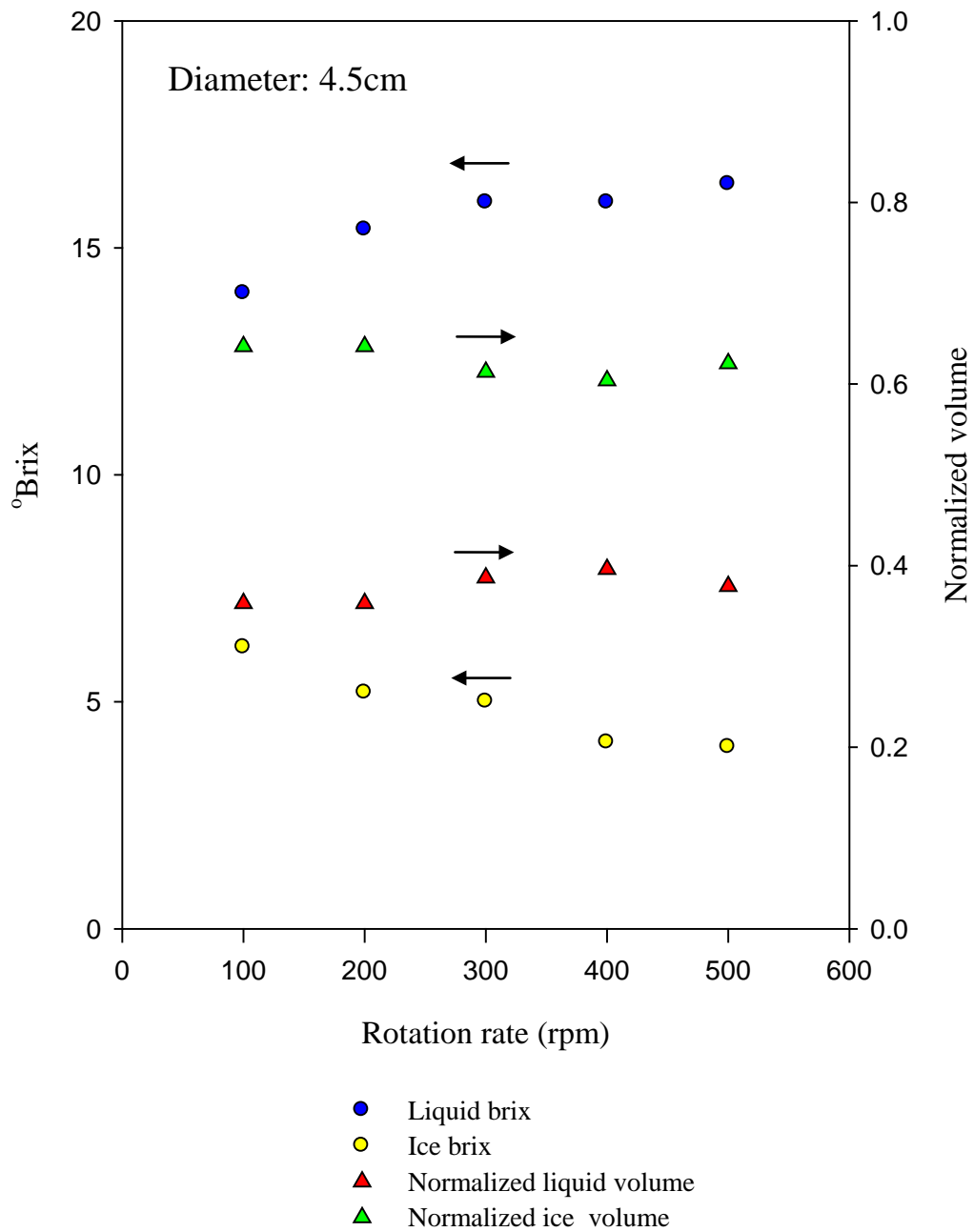


圖 4-8 管徑 4.5 cm 在不同轉速下之糖度與體積比較

Fig 4-8 Compare the degree of Brix with normalized volume on different rotation rate (Diameter: 4.5 cm)

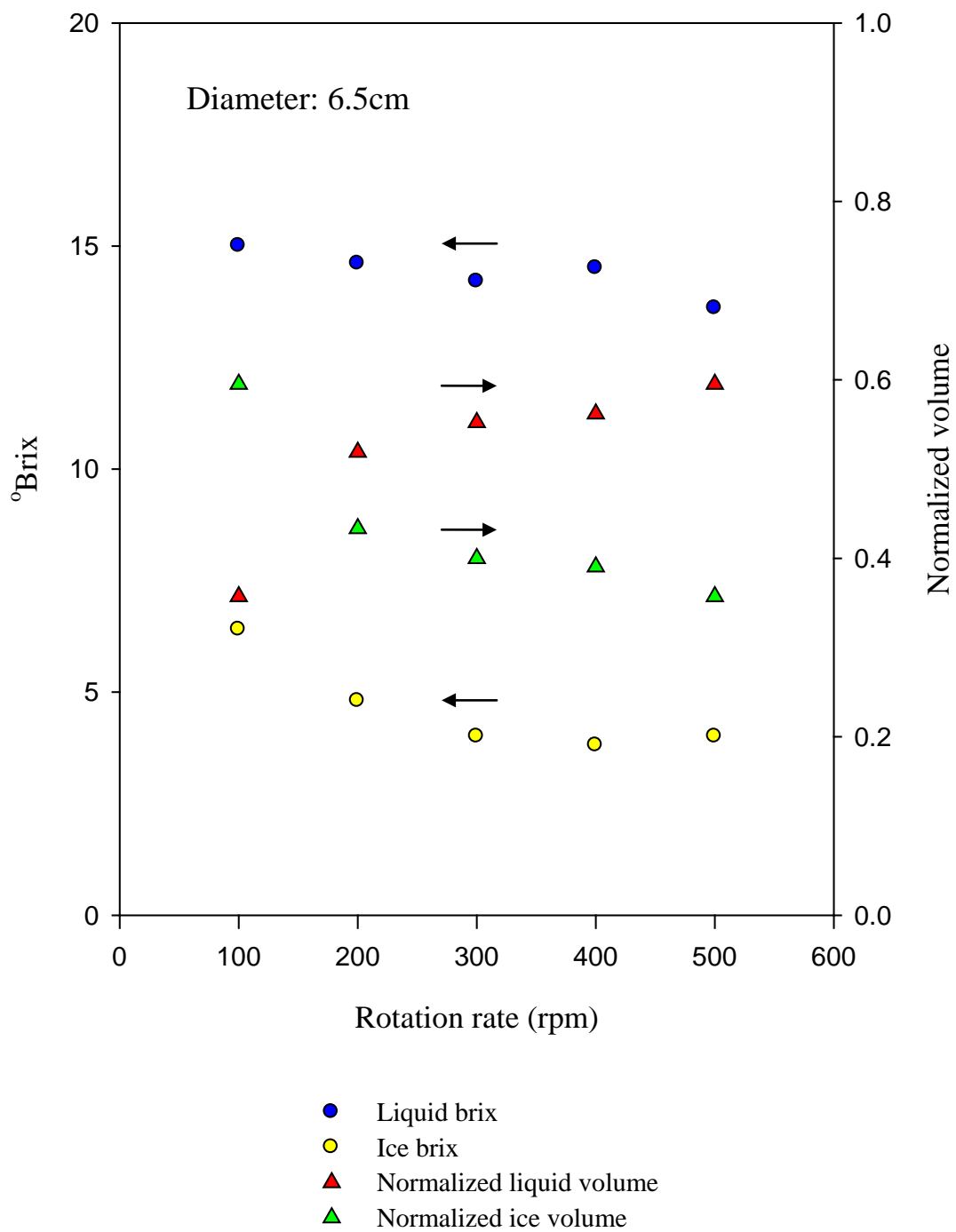


圖 4-9 管徑 6.5 cm 在不同轉速下之糖度與體積比較

Fig 4-9 Compare the degree of Brix with normalized volume on different rotation rate (Diameter: 6.5 cm)

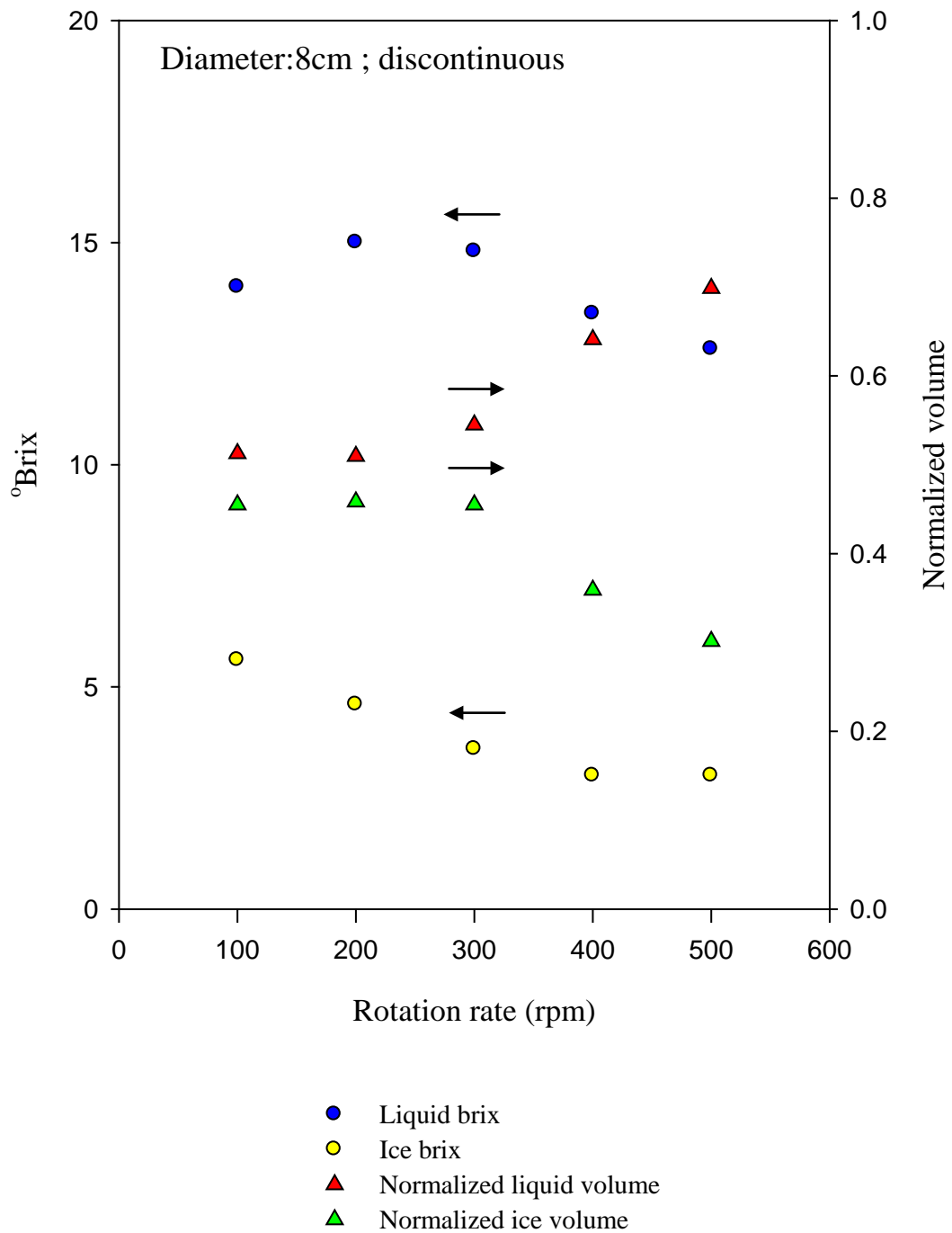


圖 4-10 管徑 8cm 非連續式濃縮在不同轉速下之糖度與體積比較

Fig 4-10 Compare the degree of Brix with normalized volume on different rotation rate during discontinuous freeze concentration process (Diameter: 8cm, discontinuous)

第三節 非連續式冷凍濃縮與連續式冷凍濃縮之比較

一、目的

在前幾次的實驗中，是利用非連續式的方式進行冷凍濃縮，每三十分鐘將管柱向下移動 0.5 cm，濃縮過程進行 3.5 hr，最後探討出當管徑為 8 cm 且轉速在 300 rpm 下時，為冷凍濃縮的最適合條件。

本實驗採用連續式冷凍濃縮，不移動管柱，相對地，利用冷凍液上升來取代管柱下降，每三十分鐘，液面上升 0.5 cm，如此一來，可達到將管柱浸在冷凍液中的目的，仍有冷凍效果，且液面上升的速率是連續不間斷的，故稱此方式為連續式冷凍濃縮。

此實驗目的在於探討非連續式冷凍濃縮與連續式冷凍濃縮，這兩種方式之間是否有所差異。

二、結果與討論

在前幾次的實驗中，已探討出冷凍濃縮的最適合管徑為 8 cm，因此，本此實驗直接選用管徑 8 cm 管柱來做連續式濃縮試驗，探討不同轉速間的濃縮差異，利用糖度計測量其濃縮液和冰中的固形物含量，用以計算 K 值和溶質在液相及冰相中的含量比例，最後，再比較不同轉速下冰中和液體中糖度與體積的變化。

(一) K值探討 (圖 4-11)

由圖 4-11 中顯示，在低轉速時，此兩種方法的 K 值皆在 0.4 左右，隨著轉速增加，K 值逐漸下降，在 400 rpm 時，連續式的 K 值為最低點約 0.2，但在 400 rpm 後，K 值也出現了略微上升的現象，此現象和非連續式相同，兩者間的 K 值變化並無太大差異。

(二) 液相及冰相溶質含量比例探討 (圖 4-12)

由圖 4-12 中顯示，連續式濃縮液體中的溶質含量在轉速較低的 100-200 rpm 時，比非連續式來得高，差異性比較大，但在轉速 300 rpm 後，其溶質含量幾乎相同，約佔整體含量的 80% 以上，無太大差異。

在冰中的溶質含量也是一樣的情況，在轉速 300 rpm 後其成分含量約佔整體含量 15-16%，並無太大差異。

(三) 冰中和液體中糖度與體積的變化 (圖 4-13)

由圖 4-13 中顯示，連續式冷凍濃縮溶液中的固形物含量出現了先上升後下降的情況，此情況和非連續式濃縮相同，但相較非連續式而言，其固形物含量的轉折點出現在轉速 200 rpm 的時候，為 14.8 °Brix，當轉速高於 200 rpm 之後，液體固形物含量明顯下降，轉速到 500 rpm 的時候，固形物含量只剩下 11.6 °Brix，而冰塊的體積也是從 200 rpm 後開始下降，從 43% 下降到 25%。冰中的固形物含量從 200 rpm 後，大約在 3-4 °Brix 之間。

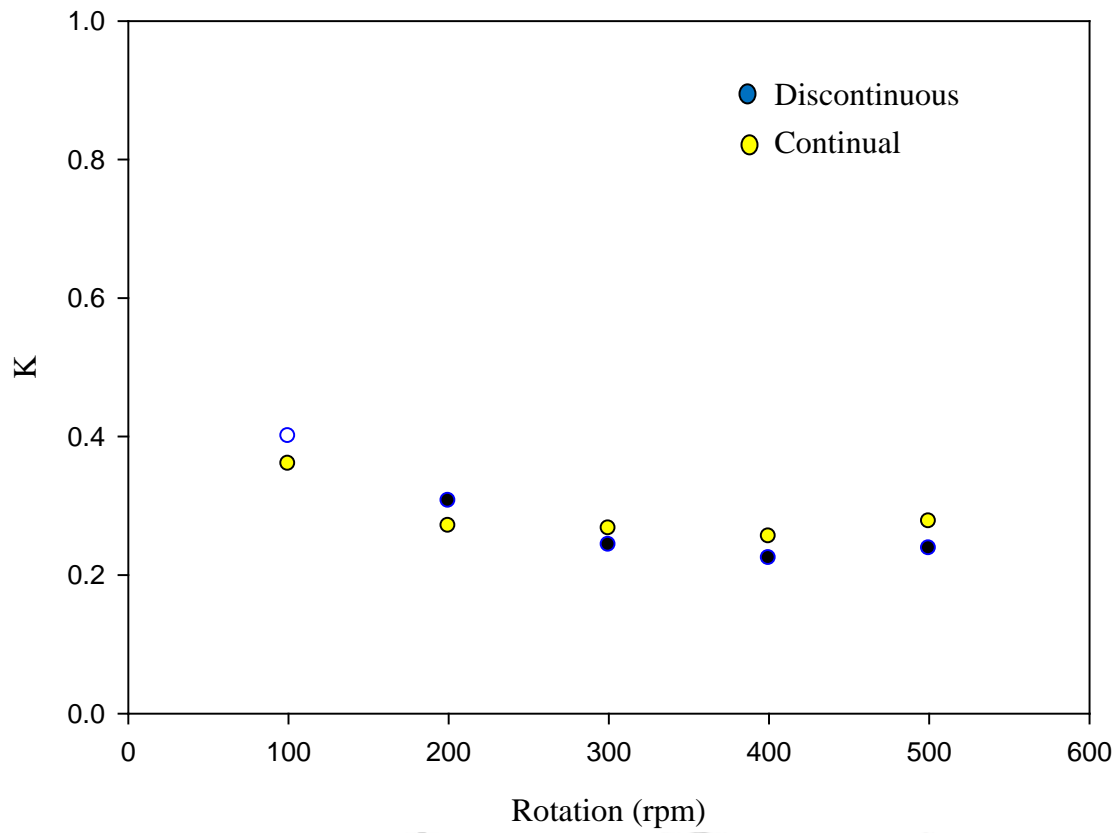
觀察糖度與體積變化的結果中得知，非連續式冷凍濃縮和連續式濃縮兩種方式最主要的差異在於其轉折點從原本的轉速 300 rpm 變為 200 rpm，比較圖 4-13 和圖 4-10 之間的差異，在轉折點後的變化趨勢並無太大的差別。

造成此現象的原因推測是因為非連續式冷凍濃縮一開始就將管柱浸入冷凍液中 0.5 cm，要將所有浸入冷凍液的液體降溫至其凝固點，而連續式濃縮則是每秒冷凍液都會上升一點，管柱每秒都會浸入冷凍液中一些，相對而言，非連續式一次要處理的溶液體積較多，連續式一次只需處理少量的溶液使其降溫，故非連續式濃縮要使溶液降溫會比連續式來得慢一些，所以，其所需的轉速要比連續式冷凍濃縮來得高一些，如此才能使其溶液降到所需的溫度。

三、結論

從 K 值來看，非連續式和連續式之間並無太大的差異，K 值最低點落在轉速 300-400 rpm 之間，而從液相及冰相中的溶質探討來看，在轉速 300 rpm 後差異性也不大，在糖度與體積的比較圖中，連續式冷凍濃縮在轉速 200 rpm 後的變化和非連續式在 300 rpm 後的變化情形並無太大的差異。

整體來看，利用非連續的方式使管柱下降進行冷凍濃縮，和利用連續的方式使液面上升進行濃縮並無太大的差異，而連續式冷凍濃縮雖然不需移動管柱使其下降，但此方式是利用每秒滴入少量的冷凍液在低溫循環槽的內槽中來使冷凍液上升，在溫度控制上較為困難，冷凍液必須隨時保持良好的循環，避免造成溫度不均勻的狀況，因此，操作上反而不方便，因此，在後續的實驗中，還是以非連續式冷凍濃縮為主。



National Chung Hsing University

圖 4-11 非連續式與連續式冷凍濃縮之 K 值比較

Fig 4-11 Compare the K value with discontinuous and continual freeze concentration

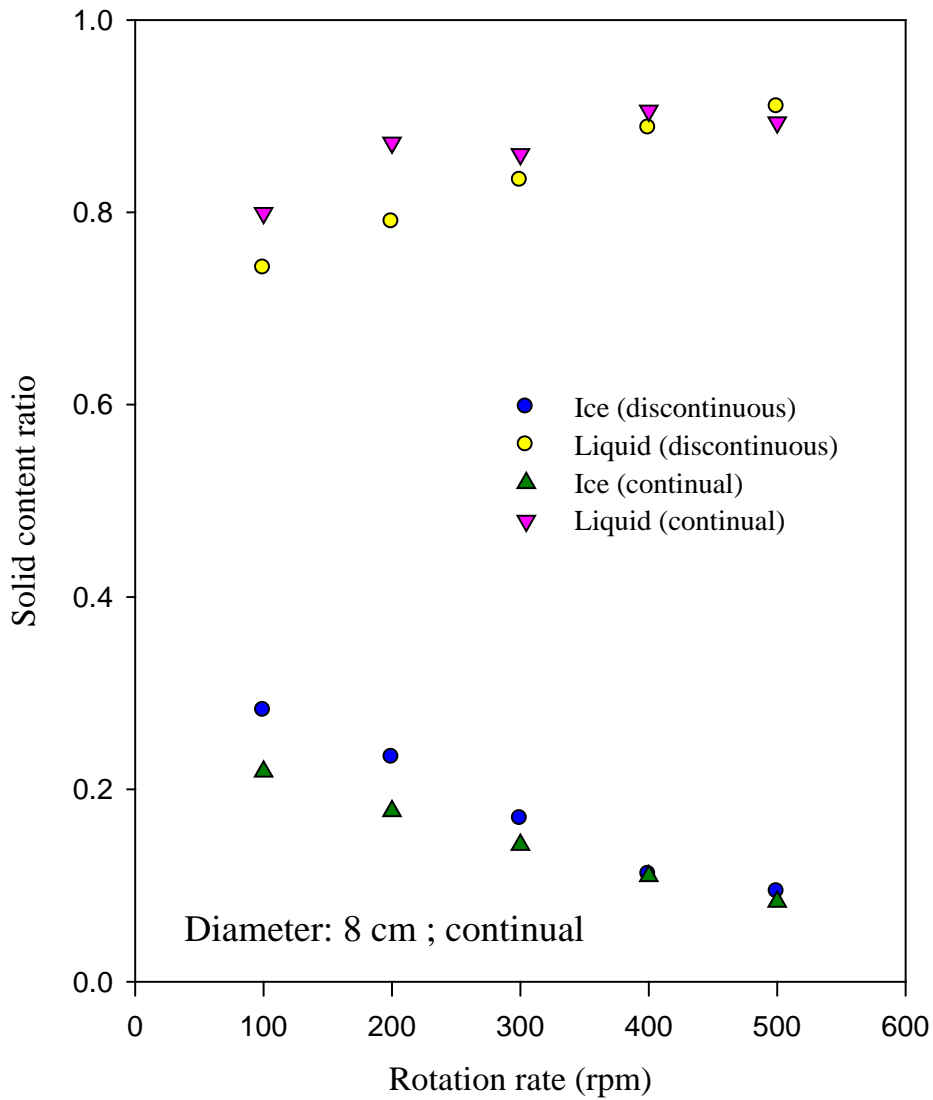


圖 4-12 管徑 8 cm 連續式與非連續式在不同轉速下液相及冰相中的溶質含量比例之比較

Fig 4-12 Compare The solute in solution and solute in ice ratio on different rotation rate during continual freeze concentration with discontinuous process
(Diameter: 8 cm ,continual and discontinuous)

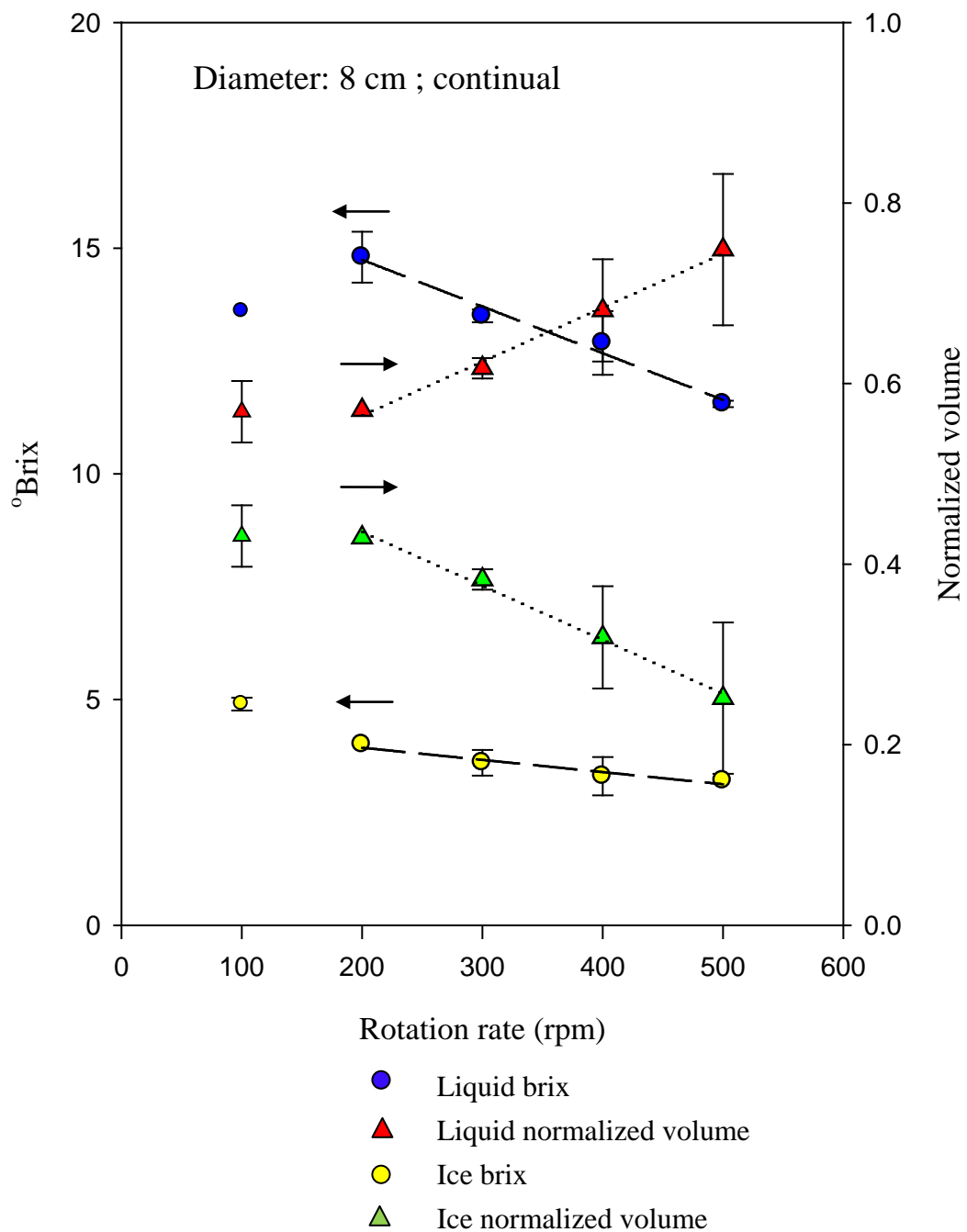


圖 4-13 管徑 8cm 連續式濃縮在不同轉速下之糖度與體積比較

Fig 4-13 Compare the degree of Brix with normalized volume on different rotation rate during continual freeze concentration process (Diameter: 8 cm, continual)

第四章

蔓越莓果汁冷凍濃縮

第一節 蔓越莓汁二次冷凍濃縮之探討

一、目的

在先前的冷凍濃縮實驗中，利用葡萄糖液來做試驗，已經探討出非連續式的濃縮方法之最適合濃縮條件，在本次實驗中，要以市售的蔓越莓果汁作為待測液，利用先前探討出的最適合條件，管徑 8 cm 且轉速為 300 rpm 下，進行二次濃縮，第一次濃縮與第二次濃縮的初始濃度不同，探討兩者之間濃度條件不同下之差異。

二、結果與討論

其主要的實驗流程和操作方法和前幾次實驗相同，在冷凍液溫度 -10°C 下，進行非連續式冷凍濃縮，固定高度為 6 cm，濃縮過程 3.5 hr，每三十分鐘取樣一次，利用糖度計測量其可溶性固形物含量，另外，在同時測量果汁中的檸檬酸含量和吸光值變化進行探討。

第一次濃縮後，剩下的溶液體積不足以到達 6 cm 的高度，因此進行兩次重複的實驗，將兩次濃縮後剩下的液體混合為一管，再以此管進行後續的第二次濃縮。

(一) 液體中可溶性固形物之變化探討

由圖 5-1 中顯示，第一次濃縮的初始糖度為 11.4°Brix ，經過 3.5 hr 濃縮後的糖度變為 16.4°Brix ，上升 5°Brix ，濃度上升率約為 44%，而第二次濃縮初始糖度為 16.4°Brix 經過 3.5 hr 濃縮後的糖度變為 22°Brix ，糖度上升 5.6°Brix ，濃度上升率約為 34%，濃度上升率下降，由此可得知，可溶性固形物初始濃度愈高，其濃縮效果變差。兩次濃縮後的固形物含量可上升為 192%，濃度上升接近兩倍。

(二) 液體中檸檬酸變化之探討

由圖 5-2 中顯示，第一次濃縮的初始濃度為 2.672 mg/mL ，經過

3.5 hr 濃縮後，濃度變為 4.765 mg/mL，上升 2.093 mg/mL，濃度上升率約為 78%，而第二次濃縮初始濃度為 4.765 mg/mL，經過 3.5 hr 濃縮後的濃度變為 6.726 mg/mL，濃度上升 1.961 mg/mL，濃度上升率約為 41%，濃度上升率下降，由此可知，其檸檬酸初始濃度愈高，濃縮效果也愈差。兩次濃縮後的檸檬酸含量可上升為 250%，濃度上升兩倍以上。

圖中顯示，在濃縮一開始的前 30 分鐘內，濃度上升變化較大，推測是因為一開始將蔓越莓汁倒入管柱中時，管柱內的果汁與管柱外部的冷凍液只隔一層玻璃，且管柱也以保持在低溫狀態，故當果汁一接觸到管柱時，熱交換迅速，結冰速度快，形成的冰晶量較多，排除的水分多，故濃度迅速上升，而 30 分鐘後，冰晶形成量增加，因冰層阻隔，熱傳較一開始來得慢，且熱傳速度較穩定，濃度呈現穩定上升的趨勢。

(三) 液體中吸光值倍數變化之探討

本實驗將蔓越莓果汁先經過全光譜掃描後，在波長 520 nm 下有最大吸光值，可藉此波長下的吸光值判斷蔓越莓果汁中的呈色物質如花青素、原花青素等的含量變化。

由圖 5-3 中顯示，第一次濃縮 3.5 hr 後，吸光值倍數從 1 上升至 1.42，倍數成長 1.45 倍，第二次濃縮 3.5 hr 後，吸光值倍數從 1.45 再變為 1.98，倍數成長 1.36 倍，成長倍數下降，由此可知，初始濃度較低，其濃縮效率較好。兩次濃縮後的呈色物質吸光值可上升 1.98 倍。

(四) K 值探討

由圖 5-4 中顯示，第一次濃縮後計算出來得 K 值為 0.262，而第二次濃縮後計算出來的 K 值為 0.3，K 值略高於第一次濃縮，初始濃度愈高，其 K 值愈高，其濃縮效率愈差，此結果與文獻(Miyawaki, 2011) 中的結果相符。

(五) 冰中糖度、檸檬酸、吸光值之探討

冷凍濃縮完後，才將冰取出，觀察冰中含量的變化，故無法觀察在

時間上的變化差異。

由表 4-1 中顯示，第一次濃縮完後，其冰中可溶性固形物含量為 4.3 °Brix，第二次則上升到 6.6 °Brix，檸檬酸含量則由 1.155 mg/mL 上升為 1.818 mg/mL，吸光值倍數由 0.364 上升為 0.561，第二次濃縮後其冰中各成分的含量皆高於第一次濃縮，初始濃度愈高，其被侷限在冰中的成分含量愈多，此結果和文獻中的結果相符，推測是因為初始濃度愈高，其液體滲透壓愈大，溶質愈不易從冰中傳導到液體中，故溶質被包埋在冰中的量增多(Miyawaki ,2011)。

三、結論

由以上結果顯示，濃縮效果和初始濃度呈反比，初始濃度高，其濃縮效果不佳，初始濃度低，濃縮效果較佳，故初始濃度高低對於冷凍濃縮的濃縮效果亦有影響。

兩次濃縮後，其可溶性固形物含量可上升為 192%，濃縮效果接近兩倍，檸檬酸濃度可上升為 250%，呈色物質吸光值共上升 1.98 倍，皆上升約兩倍左右。

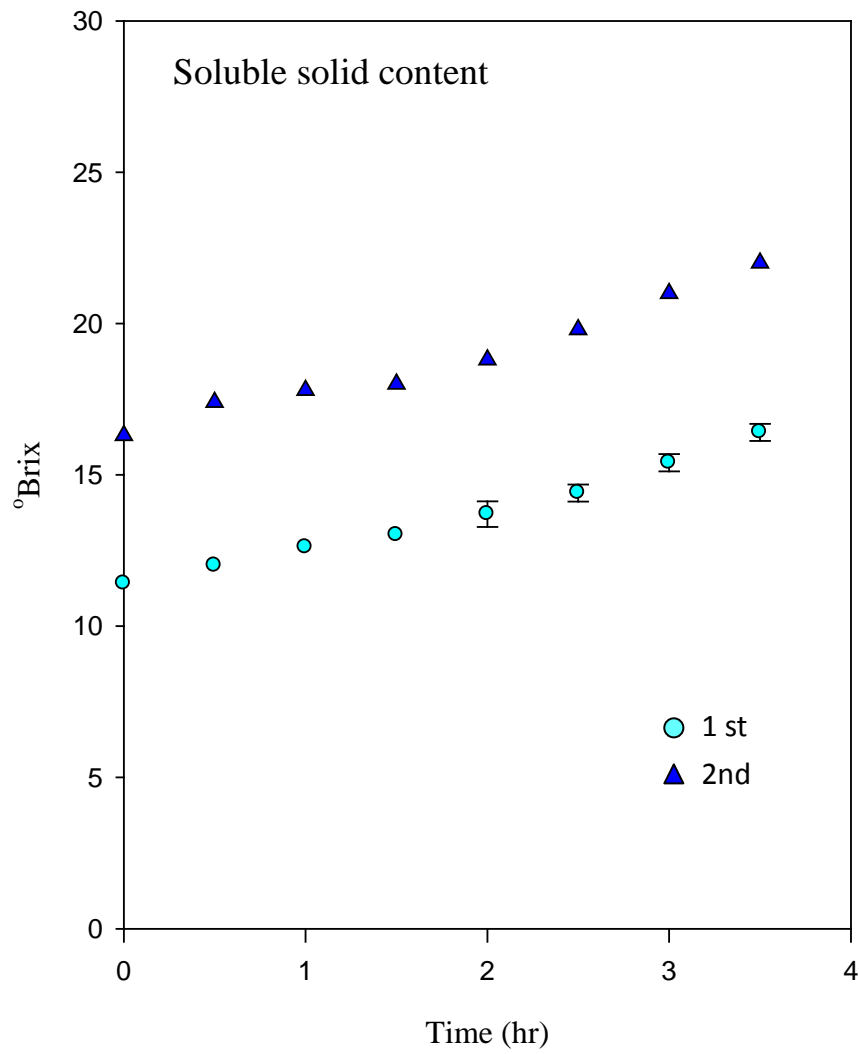


圖 5-1 第一次濃縮與第二次濃縮的可溶性固形物含量比較

Fig 5-1 Compare the Soluble solid content in first concentration with second concentration

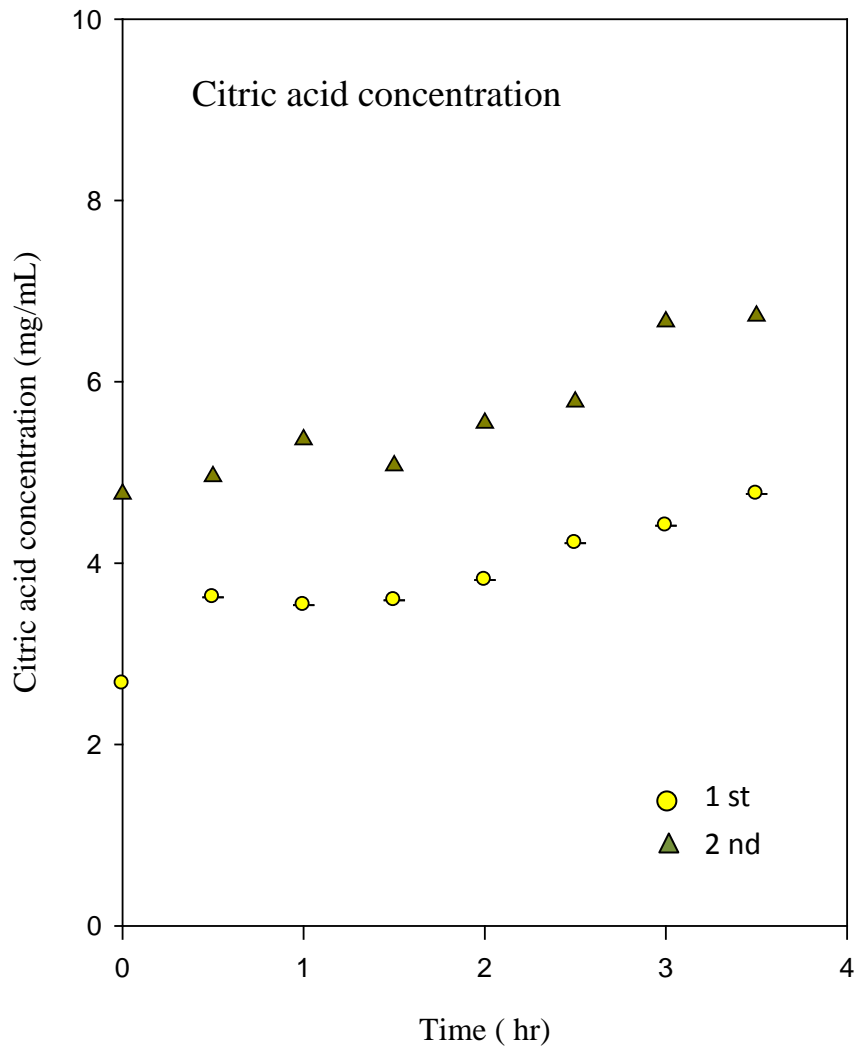


圖 5-2 第一次濃縮與第二次濃縮的檸檬酸濃度比較

Fig 5-2 Compare the citric acid concentration in first concentration with second concentration

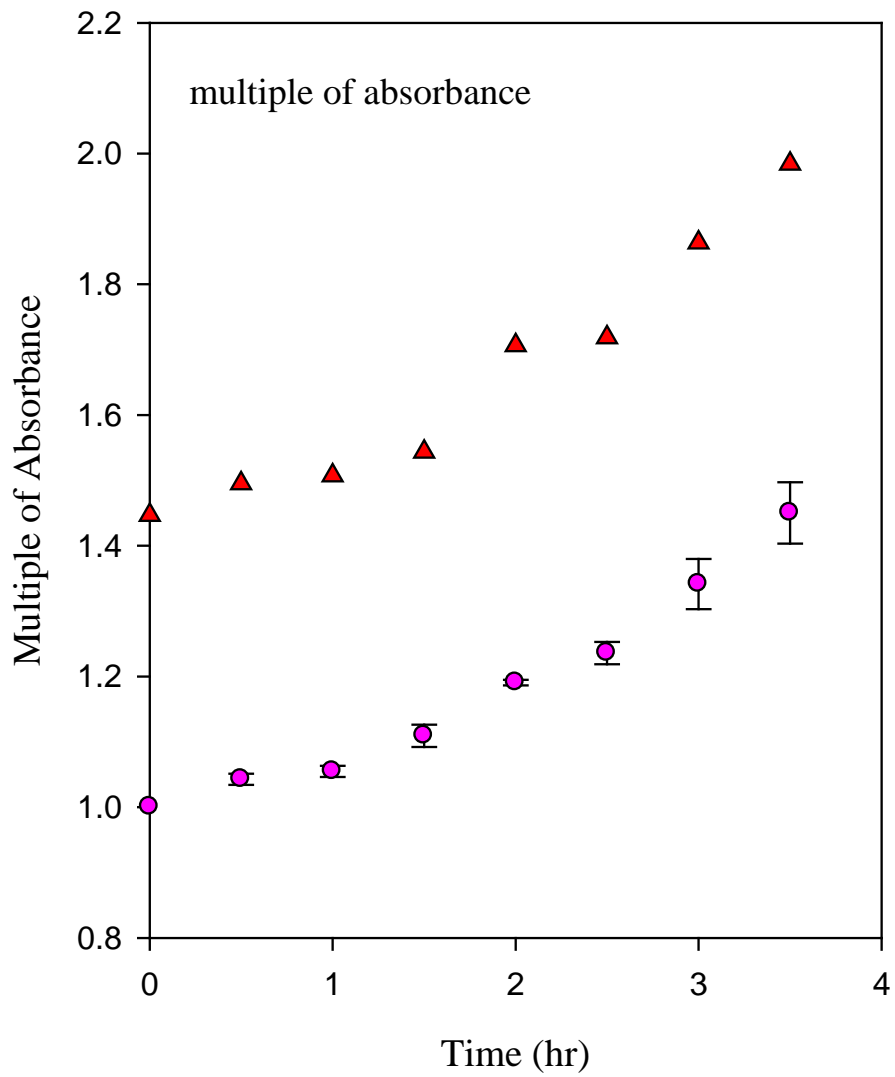


圖 5-3 第一次濃縮與第二次濃縮之吸光值倍數比較

Fig 5-3 Compare the multiple of absorbance in first concentration with second concentration

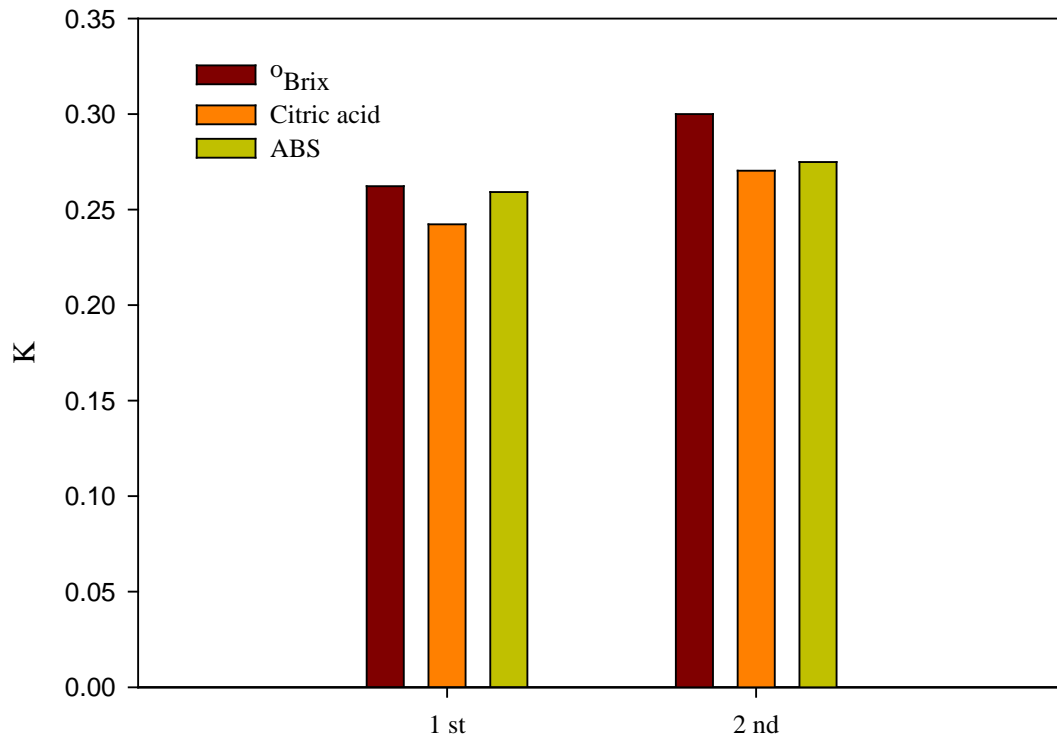


圖 5-4 第一次濃縮與第二次濃縮之 K 值(分配係數)比較

Fig 5-4 Compare the K value (partition coefficient) in first concentration with second concentration

表 5-1 第一次濃縮與第二次濃縮冰中之各成分含量比較

Table 5-1 Compare of ingredient content in ice in first concentration with second concentration

	Soluble solid content(°Brix)	Citric acid content(mg/mL)	Multiple of Absorbance
First concentration	4.3	1.155	0.364
Second concentration	6.6	1.818	0.561

第二節 不同溫度下進行蔓越莓汁二次冷凍濃縮之探討

一、目的

在前一節的實驗中，皆在冷凍液溫度為 -10°C 下進行冷凍濃縮，在本次實驗中，改變冷凍液的溫度，進行二次濃縮，探討不同溫度條件下，兩者濃縮情形之差異。

二、結果與討論

實驗操作條件和先前相同，唯有改變冷凍液溫度，使用管徑 8 cm 管柱，固定高度為 6 cm，轉速 300 rpm，冷凍液溫度為 -15°C 下，進行非連續式冷凍濃縮，共 3.5 hr，測量可溶性物質含量、檸檬酸含量及吸光值變化進行探討。

(一) 液體中可溶性固形物含量變化之探討

由圖 5-5 中顯示，在 -15°C 下，第一次濃縮之可溶性固形物初始量為 11.4°Brix ，經過 3.5 hr 濃縮後，變為 17.3°Brix ，和 -10°C 相比較，發現在濃縮時間 2 hr 前，其濃縮曲線幾乎重疊，無顯著差異，2 hr 後才出現些微差異， -15°C 的可溶性固形物量逐漸高於 -10°C 。

在 -15°C 下，第二次濃縮之可溶性固形物初始量為 17.3°Brix ，濃縮後變為 26.4°Brix ，上升了 9.1°Brix ，濃度上升率約為 53%，而 -10°C 濃度上升率只有 34%，在相同濃縮時間內，其可溶性固形物濃度上升速率較 -10°C 快。

(二) 液體中檸檬酸含量變化之探討

由圖 5-6 中顯示，在 -15°C 下，第一次濃縮之檸檬酸初始含量為 2.672 mg/mL ，濃縮後變為 5.017 mg/mL ，和 -10°C 下的檸檬酸濃縮曲線相比，無顯著差異。

在 -15°C 下，第二次濃縮之檸檬酸初始含量為 5.017 mg/mL ，濃縮後變為 7.479 mg/mL ，上升 2.462 mg/mL ，濃度上升率約為 49%，而 -10°C 濃度上升率為 41%，在相同濃縮時間內，其檸檬酸濃度上升速率較 -10°C 快。

(三) 液體中吸光值倍數變化之探討

本實驗將蔓越莓果汁先經過全光譜掃描後，在波長 520 nm 下有

最大吸光值，可藉此波長下的吸光值判斷蔓越莓果汁中的呈色物質如花青素、原花青素等的含量變化。

由圖 5-7 中顯示，在 -15°C 下，第一次濃縮之吸光值倍數由 1 上升至 1.69，相同濃縮時間下，其吸光值上升的速率比 -10°C 快。

在 -15°C 下，第二次濃縮之吸光值初始倍數為 1.69，濃縮完後變為 2.72，相同濃縮時間下，其吸光值上升速率也比 -10°C 快。

(四) K 值探討

由圖 5-8 中顯示，在 -15°C 下，第一次濃縮後的 K 值為 0.3006，第二次濃縮後的 K 值為 0.3409，初始濃度愈高，其 K 值愈高，此情況和 -10°C 相同，而兩種不同溫度條件下的 K 值比較， -15°C 的 K 值皆高於 -10°C ，冷凍液溫度愈低，其 K 值愈高，此結果和文獻 (Jusoh, 2008) 中的結果相符。

(五) 冰中糖度、檸檬酸、吸光值之探討

由表 5-3 中顯示，溫度 -15°C 下，第一次濃縮完後，其冰中可溶性固形物含量為 5.2°Brix ，第二次則上升到 9°Brix ，檸檬酸含量則由 1.332 mg/mL 上升為 2.419 mg/mL ，吸光值倍數由 0.443 上升為 0.744，第二次濃縮後其冰中各成分的含量皆高於第一次濃縮，初始濃度愈高，其被侷限在冰中的成分含量愈多，此結果和 -10°C 汁濃縮變化情形相同。

在 -15°C 下，其冰中的各成分含量皆較 -10°C 多，此結果顯示，當冷凍液溫度降低，其冰晶生長速率加快，快於溶質從冰中傳導到液體中的速率，因此，溶質被侷限在冰中的含量成分增加 (Jusoh, 2008)。

(六) 綜合比較

由以上結果顯示，當冷凍液的溫度降低，其第一次濃縮的固形物含量及檸檬酸變化並無明顯差異，而較明顯的差異出現在第二次濃縮，此時溫度影響效應較大，溫度愈低，溶液中的固形物含量和檸檬酸濃度愈高。當溫度降到 -15°C 時，蔓越莓果汁中的呈色物質如花青素等在第一次濃縮和第二次濃縮的吸光值皆高於 -10°C 。

探討兩種不同溫度下的 K 值及冰中成分含量變化，發現溫度降低，其 K 值上升，且被侷限在冰中的成分含量增加 (Jusoh, 2008)。

因此，雖然在相同時間內，降低溫度會使可溶性固形物、檸檬酸和吸光值的濃度上升率提高，但以 K 值來看，溶質在冰相中的含量提高，溶質損失量增多。

三、結論

冷凍液溫度降低，結冰量增多，液體中的可溶性固形物、檸檬酸及吸光值皆上升，達到較高的濃縮程度。但相對而言，被侷限在冰中的成分也增多，K 值隨溫度下降而升高。

溫度會影響濃縮效果，可在 K 值和濃縮程度兩個相對的結果上深入探討，取得適當的溫度條件。



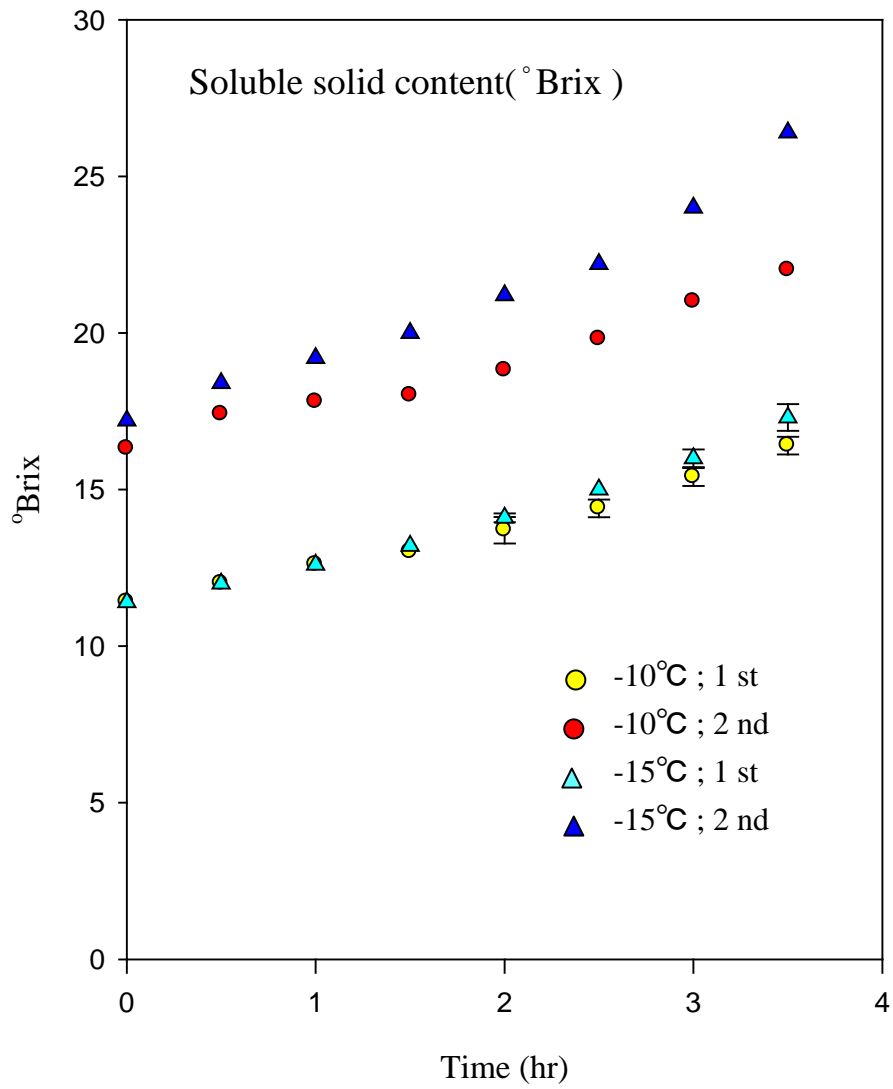


圖 5-5 不同溫度下第一次濃縮與第二次濃縮的糖度比較

Fig 5-5 Compare the Soluble solid content in first concentration with second concentration in different temperature

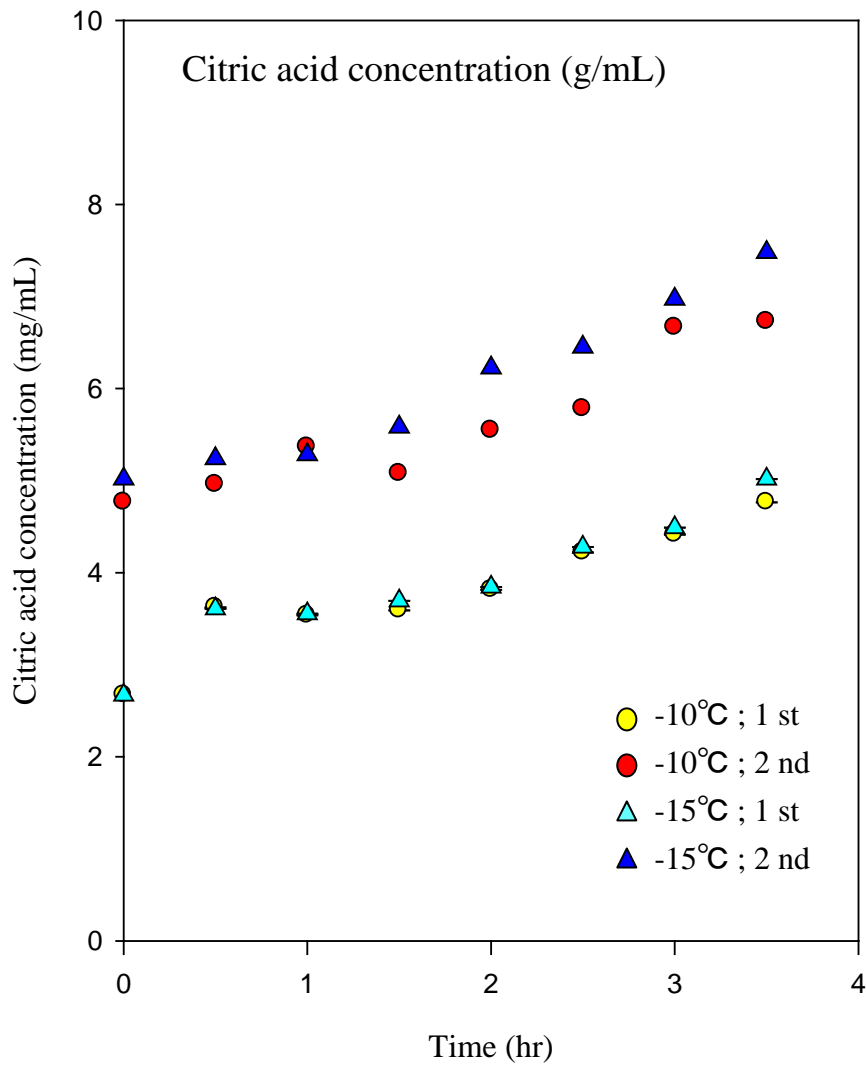


圖 5-6 不同溫度下第一次濃縮與第二次濃縮的檸檬酸含量比較

Fig 5-6 Compare the citric acid concentration in first concentration with second concentration in different temperature

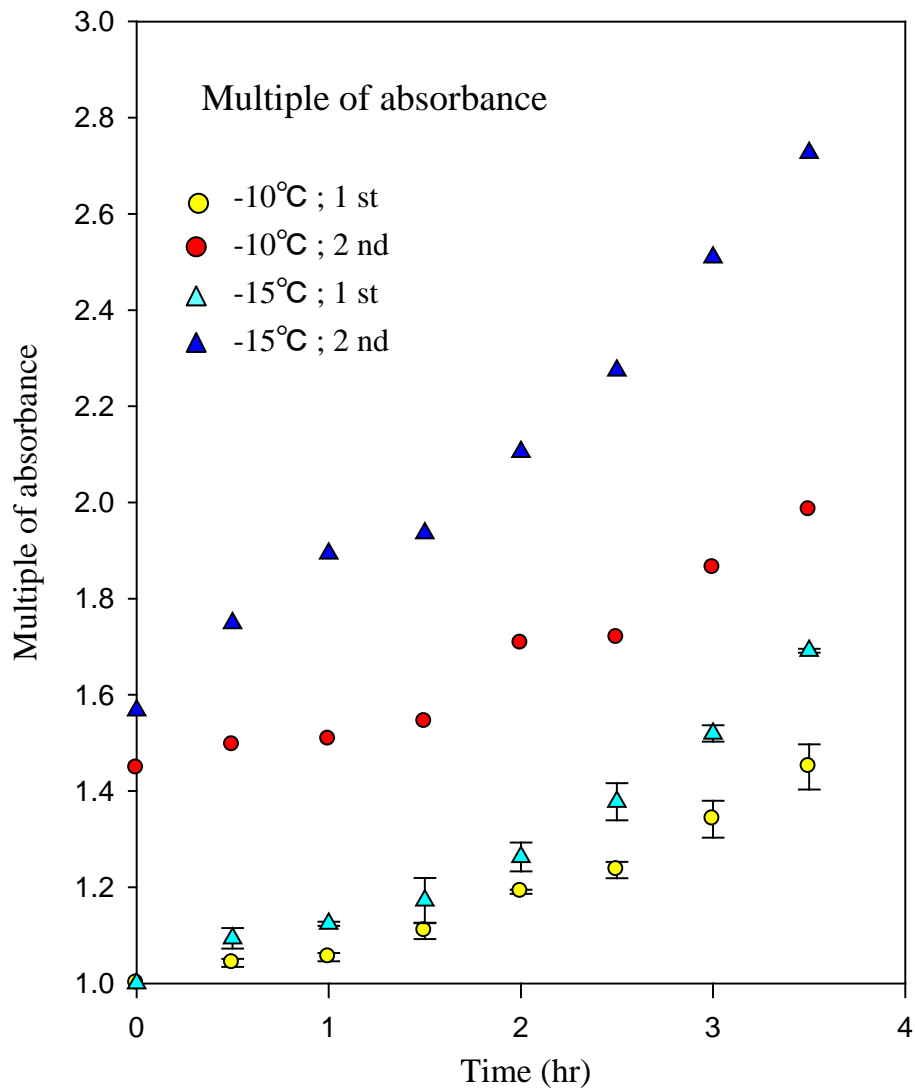


圖 5-7 不同溫度下第一次濃縮與第二次濃縮的吸光值倍數比較

Fig 5-7 Compare the multiple of absorbance in first concentration with second concentration in different temperature

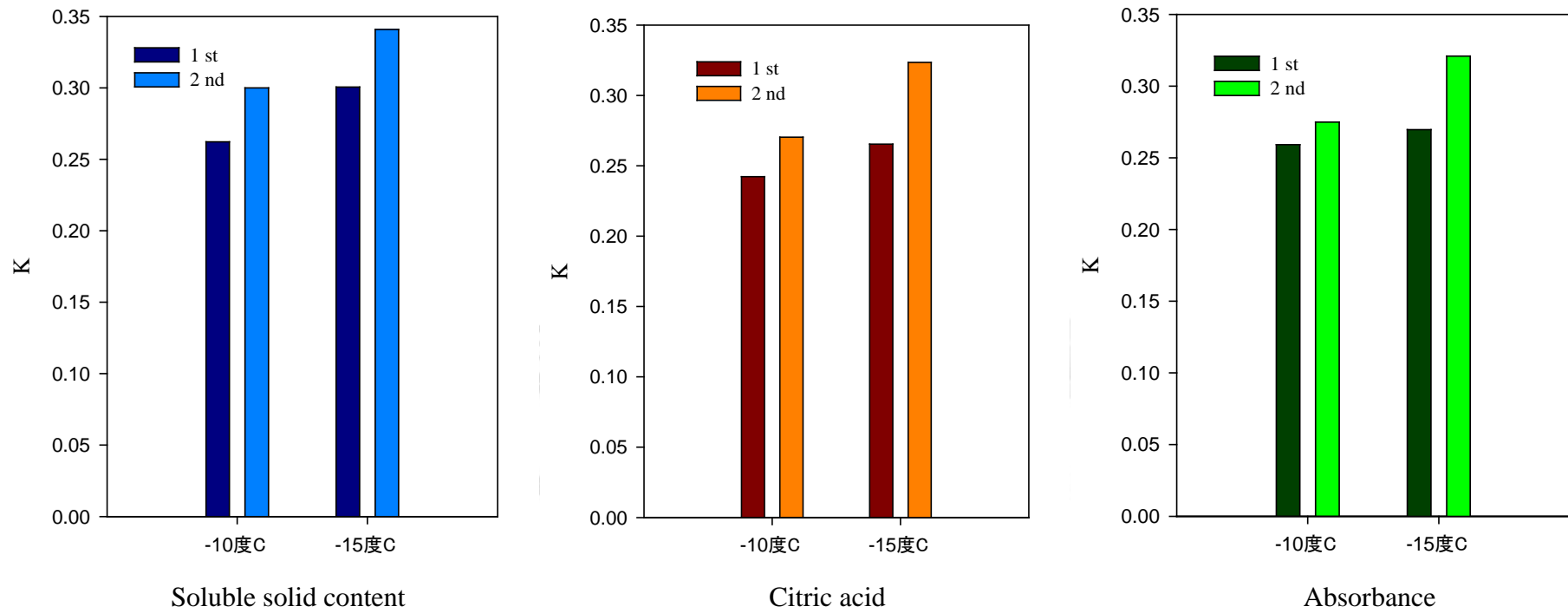


圖 5-8 不同溫度下第一次濃縮與第二次濃縮之各成分 K 值(分配係數)比較

Fig 5-8 Compare the K value (partition coefficient)of every components in first concentration with second concentration in different temperature

表 5-2 不同溫度下冰中第一次濃縮與第二次濃縮之各成分含量比較
 Table 5-3 Compare of ingredient content in ice in first concentration with second concentration in different temperature

	The number of times of concentration	Soluble solid content(°Brix)	Citric acid content(mg/mL)	Multiple of Absorbance
-10°C	First	4.3	1.155	0.364258
	Second	6.6	1.818	0.56082
-15°C	First	5.2	1.332	0.442912
	Second	9	2.419	0.744462

第五章

總結

本篇實驗以葡萄糖液作為模擬液，進行漸層式冷凍濃縮，探討改變不同管徑和轉速之變因下，對於葡萄糖液的濃縮效果，實驗結果顯示，管徑 8 cm 分配係數之 K 值最小，最小值在轉速 300-400 rpm 間。溶質在冰中及溶液中的含量比例，管徑 8cm 液體中的溶質含量最高，約 70-90%，被侷限在冰中的溶質含量最少約 10-30%。探討液體中的糖度與體積變化，管徑 8cm 液體的固形物含量在轉速 300 rpm 時，可獲得很好的濃縮效果。非連續式與連續式漸層濃縮，在本實驗的操作條件下，並無明顯差異。

以蔓越莓果汁進行非連續式冷凍濃縮，實驗結果顯示，濃縮效果和初始濃度呈反比，初始濃度低，其濃縮效果較好。而兩次濃縮後的結果，固形物含量上升為 192%，檸檬酸濃度上升為 250%，呈色物質吸光值上升 198%。

冷凍液的溫度由 -10°C 降低為 -15°C ，結果顯示，兩次濃縮後，溶液中可溶性固形物含量、檸檬酸濃度、吸光值分別增加為 232%、280% 和 272%，因此，降低溫度雖會使溶液中可溶性固形物、檸檬酸濃度和呈色物質含量皆增高，但觀察 K 值變化，顯示 -15°C 的 K 值大於 -10°C (溶質在冰相中的含量提高，溶質在液相中的損失量增多)。溫度會影響濃縮效果，可深入探討，取得適當的溫度條件。

參考文獻

- 林淑瑗、饒家麟、顏裕鴻、王聯輝、蔡碧仁、鄔文盛、蕭泉源、林麗雲、陳時欣合著：實用食品加工學。華格那出版社（2012）。
- 許世杰：間氯酚與對氯酚之固液相平衡研究。國立中央大學化學工程與材料工程研究所碩士論文(2002)。
- 顏國欽、劉展罔、韓建國、劉冠汝、李嘉展、陳建元、孫芳明、蘇敏昇、馮惠萍、謝秋蘭、饒家麟、梁弘人、林聖敦、江伯源、李政達、盧更煌、周志輝合著：食品化學。華格納出版社(2007)。
- 杨静慧、李建科、杨恩芹、刘玉冬、刘艳军、黄俊轩：蔓越莓栽培歷史、現況及發展趨勢（2009）。天津農學院學報。
- 伊喜玲、段雪英、肖穎：蔓越莓的營養與保健作用（2003）。China

Academic

- 郭佳、丁庆波：蔓越莓的營養與功能特性概述(2011)。 *Academic periodical of farm product processing*.
- Caminiti, Irene M., Noci, Francesco, Muñoz, Arantxa, Whyte, Paul, Morgan, Desmond J., Cronin, Denis A., & Lyng, James G. (2011). Impact of selected combinations of non-thermal processing technologies on the quality of an apple and cranberry juice blend. *Food Chemistry*, 124(4), 1387-1392.
- Deshpande, S. S.Cheryan, M.Sathe, S. K.Salunkhe, D. K. (1984). Freeze concentration of fruit juices. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 20(3), 173-248. doi: 10.1080/10408398409527389
- Flesland, Ola. (1995). Freeze Concentration by Layer Crystallization. *Drying Technology*, 13(8), 1713-1739.
- Holt, Steve. (1999). <The role of freeze concentration in waste water disposal.pdf>. *Filtration and Separation*, 34-35.
- HUIGE, H.A.C.THIJSSEN. (1972). <Production of large crystals by continuous ripening in a stirrer tank.pdf>. *Crystal growth*, 483-487.
- Ling Liu, Osato Miyawaki. (1997). <Progressive Freeze-Concentration of Model Liquid Food.pdf>. *Food Science Technology*, 348-352.
- Ling Liu, Osato Miyawaki. (1998). <prevention of initial supercooling in progressive freeze concentration.pdf>. *Biosci. Biotechnol, Biochem*, 2467-2469.
- Ling Liu, Osato Miyawaki. (1999). <Progressive freezeconcentration of tomato juice.pdf>. *Food Science Technology*, 108-112.

- M. Jusoh, R. Mohd Yunus, and M. A. Abu Hassan. (2008). <effect of flow rate and cooler temperature on progressive freeze concentration.pdf>. *Engineering and Technology*.
- Miyawaki, Osato, Kato, ShoWatabe,Kanako. (2011). Yield improvement in progressive freeze-concentration by partial melting of ice. *Journal of Food Engineering*, 108(3), 377-382. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.09.013
- Miyawaki, Osato, Liu, Ling, Shirai, Yoshito, Sakashita, Shigeru, & Kagitani, Kazuo. (2005). Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. *Journal of Food Engineering*, 69(1), 107-113. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.07.016
- Ora Burger , Itzhak Ofek , Mina Tabak , Ervin I. Weiss , Nathan Sharon ,, & Neeman, Ishak. (2000). <A high molecular mass constituent of cranberry juice inhibits.pdf>. *Immunology and Medical Microbiology*, 295-301.
- Ping Chen, Xiao Dong Chen & Kevin W. Free. (1988). <Solute Inclusion in Ice Formed From Sucrose Solutions on a sub-cooled surface.pdf>. *Journal of Food Engineering*, 1-13.
- Polydera, A. C.Stoforos, N. G.Taoukis, P. S. (2003). Comparative shelf life study and vitamin C loss kinetics in pasteurised and high pressure processed reconstituted orange juice. *Journal of Food Engineering*, 60(1), 21-29.
- Ramos, F. A.Delgado, J. L.Bautista, E.Morales, A. L.Duque, C. (2005). Changes in volatiles with the application of progressive freeze-concentration to Andes berry (*Rubus glaucus* Benth). *Journal of Food Engineering*, 69(3), 291-297. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.07.022
- Rich, Anouar, Mandri, Youssef, Mangin, Denis, Rivoire, Alain, Abderafi, Souad, Bebon, Christine, . . . Veessler, Stéphane. (2012). Sea water desalination by dynamic layer melt crystallization: Parametric study of the freezing and sweating steps. *Journal of Crystal Growth*, 342(1), 110-116.
- Sanchez, J., Ruiz, Y., Auleda, J. M., Hernandez, E., & Raventos, M. (2009). Review. Freeze Concentration in the Fruit Juices Industry. *Food Science and Technology International*, 15(4), 303-315. doi: 10.1177/1082013209344267
- Stapleton, A. E., Dziura, J., Hooton, T. M., Cox, M. E., Yarova-Yarovaya, Y., Chen, S., & Gupta, K. (2012). Recurrent urinary tract infection

and urinary *Escherichia coli* in women ingesting cranberry juice daily: a randomized controlled trial. *Mayo Clin Proc*, 87(2), 143-150.

XIAOJUN YAN, BRIAN T. MURPHY, GERALD B. HAMMOND, JOE A. VINSON, CATHERINE C. NETO. (2002). <Antioxidant Activities and Antitumor Screening of Extracts from.pdf>. *Agricultural and food chemistry*, 5844-5849.

Zhang, Richard W. Hartel. (1996). A Multilayer Freezer for Freeze Concentration of Liquid. *Journal of Food Engineering*, 23-38.

