

电场对含水物料中水分子作用的研究进展*

丁昌江 梁运章[†]

(内蒙古大学离子束与静电工程实验室 呼和浩特 010021)

摘要 电场解冻、电渗透脱水、高压电场干燥三方面的应用研究越来越受到人们的关注,是静电研究的一些新领域,为脱水与解冻工作开辟了一条新途径.大量实验表明这三方面应用研究具有物料不升温、很好的保持物料有效成分和不污染环境等许多优点.文章综述了近年来这三方面研究在国内外的进展与应用成果,认为它们的共性都是电场对含水物料中水分子作用的结果,并且对此进行了分析.

关键词 电场,解冻,电渗透,干燥

Action of an electric field on the water molecules of moist materials

DING Chang-Jiang LIANG Yun-Zhang[†]

(Laboratory of Ion Beam and Static Electricity Bioengineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract The study of thawing by an electric field, electro-osmotic dehydration and high voltage drying is a new field in electrostatics that is attracting much attention as it provides a new way for dehydration and thawing. Experiments show that the application has many merits, such as no rise in temperature of the material, no damage to the nutritional ingredients and non-pollution of the environment. Recent advances in China and abroad are summarized, and it is pointed out that the common factor is the action of the electric field on the water molecules.

Key words electric field, thawing, electro-osmosis, drying

1 前言

从摩擦起电的发现开始,电现象和电技术的研究走过了数百年的历程,形成了一个与众多学科有千丝万缕联系的古老而年轻的研究和应用体系.随着现代社会的飞速发展,电的应用也越来越广泛了,如高压直流电场用于食醋的催陈^[1]、米酒的陈酿^[2]、果蔬的保鲜^[3]等食品方面,电除尘^[4]、电摄影^[5]、静电生物效应^[6],涉及到各个方面,静电技术的每一个分枝都足以形成一个相对完整的体系,都具有其鲜明的特点.水有许多特殊的性质,如水中具有大的分子团,当水为冰的状态时,会成为具有活性

的中空六边形多面体构造,即使升温使水在0℃以上融化,六边形的构造信息依然被“记忆”等等,近年来引起人们的关注,因此人们用各种手段来揭示水的奥秘^[7].下面将介绍电场解冻、电渗透脱水、高压电场干燥三方面的应用研究情况,可以看出这都是电场对含水物料中的水分子作用,它们之间有着紧密的联系,具有物料不升温、很好的保持物料有效成分、不污染环境的优点,将会对静电的应用注入新鲜的血液,在不久的将来会成为崭新的一页.

* 国家自然科学基金(批准号 59377327)资助项目

2003-08-10 收到初稿 2003-11-05 修回

[†] 通讯联系人. 电话 0471-4994128

2 电场解冻

长期以来,利用冷冻来实现食品的流通是世界各国采用的主要方法之一。但是,随着生活质量的提高,人们对冻结食品在食用之前必须进行长时间的解冻,对融溶完成后还无法恢复到较佳的新鲜状态越来越不满意,因此新鲜食品大受青睐,冷冻食品的推广困难重重。目前,常用的解冻方法主要是通过对流、传导或辐射等外部加热法,低频、高频和微波等的介电感应内部加热法以及真空解冻等。实践证明,普通加热的方法深入速度慢,易引入二次污染,不利于食品本身鲜度的保持,颜色、重量或营养成分都远不及冻前水平;介电感应加热对物料本身和操作条件有较高要求,内部解冻易出现明显不均匀和局部过热现象;而建立和维护真空系统费用过高。因此近年来,人们对食品解冻过程的静电加速作用开始了新的探讨,作为一种新型的低温解冻方法,高压静电场越来越受到人们的重视。

用高压电场对冷冻食品的低温解冻,解冻速度快,解冻后食品温度分布均匀,汁液流失少,能有效防止食品的油脂酸化,且高压电场对微生物具有抑制和灭菌作用,有利于食品品质,是一种很有前途的解冻方法。这方面日本走在了前列,1991年6月名为Tatsukiyo Ohtsuki的日本学者在美国申请了静电解冻方法和装置专利(专利名称是Process for Thawing Foodstuffs,专利号为5 034 236)主要用于肉类解冻^[8],这方面在日本已经形成了产业化,相应提供的实验结果显示,在-3—3℃下金枪鱼片、牛肉片的解冻时间仅为同样温度下的1/4—1/3,而且解冻后无明显的汁液流失现象,几种微生物指标明显低于对照^[9]。方敏等人应用从国外引进的高压电场解冻装置,在开发了冻肉高压静电复鲜新技术的基础上,对复鲜肉还可以按冷却肉的生产方式进行再加工,理化及微生物等指标的测定结果来看,解冻复鲜肉可顺利地按冷却肉地生产方式再加工,在生产销售过程中质量与冷却肉十分接近,新鲜度良好,鲜味物质增加,风味变好,嫩度也有所改善^[10]。

方胜等人采用冻透的蒸馏水作为试验材料,以电场强度为200kV/m,环境5℃为试验条件与相同温度和等量下的自然解冻作比较。经过多次重复试验,结果表明,未加电场的自然解冻冰块脱离冰水共溶区的时间需要约22h,而冰块在电场处理下脱离冰水共溶区仅需要14h,且两者的融点相差不大^[9]。

谢晶等人用马铃薯为研究对象,研究了不同场强对食品冻结、解冻过程和解冻后质量的影响,主要考察冻结曲线、解冻曲线、质地特性、液汁流失几方面。研究发现高压直流电场场强对马铃薯冻结,及其以后的无电场解冻过程、冻结食品在电场下解冻过程都有很大影响,无电场慢冻的马铃薯在场强200kV/m的电场下解冻仅为无电场下解冻所需时间的60%,速冻马铃薯在200kV/m的电场下解冻为无电场下解冻所需时间的77%,不同场强对马铃薯解冻的质地特性、液汁流失影响较小,但有一个趋势即场强增大会使解冻后的质地提高,液汁流失下降^[11,12]。内蒙古大学农业物理工程技术研究中心通过对高压电场对冰块、豆腐和猪肉解冻试验研究,发现在相同条件下,针板电极比平板电极的解冻速度快;在相同的有效输出电压的条件下,交流高压比直流高压的解冻速度快。

高压电场解冻机理初步认为,水是由氢键结合而成的,具有一定极性水分子团结构的液体,始终处于依靠氢键的分子聚合和解散的动态平衡中,它的排列和运动状态随时发生着变化。当外加电场的微能量作用时,这种分子聚合和解散的平衡可能被打破,而趋于解散大于聚合的状态之中,同时也使得水分子团结构以及由此构成的冰层结构随着起关键作用的氢键的崩溃而发生较大的变化,即冰逐步过渡到仅保持85%氢键的水的状态^[9]。

3 电渗透脱水

21世纪,能源将是困扰人类的重大问题之一。因此,节能是目前工业应用技术发展的主要目标。干燥是耗能最多的工业操作之一,在发达国家,热力脱水加工约占全国工业能耗的9%—25%,在欧洲和美国,有报道称干燥能耗约为每年 1.6×10^{11} MJ。因此,作为干燥的预处理技术,脱水就非常重要了,脱水越彻底,则总的来说消耗的能源就越少。多年来,科学家们致力于脱水技术的研究,通过他们的不懈努力,电渗透脱水技术作为新兴的固液分离技术逐渐被发展和应用^[13]。

对于电渗透脱水的研究已经有了相当长的历史。早在1803年,俄国科学家Peucc就发现了电渗透现象,即分散介质在外加电场作用下,相对于固定的固体表面作定向电极运动的现象。1931年, Schwerin利用电渗透现象进行了泥炭脱水的应用实验,但是由于电渗透应用在理论和技术上还有一

些难点,因此长期以来未能得到广泛的应用.然而近年来,由于科学技术进步和城市工业废水中的污泥处理问题的突出,电渗透技术得到了长足发展.目前发展的电场污泥脱水主要有两种电场,即竖直电场^[14]和水平电场^[15].1978年,Yukawa建立了恒压条件下电渗透脱水模型,为电渗透脱水的实际应用奠定了基础.1989年,日本铃木等人首次将电渗透脱水应用于食品领域.李里特等把电渗透脱水用于食品植物蛋白的固液分离中,取得了较好的效果,得出以下特点:(1)电渗透脱水的驱动力不同于机械过滤的压榨力,过滤介质不会受到严重的破坏和堵塞;(2)通过调整电渗透的电压和电流,很容易控制脱水的速度和效率;(3)胶体中的水分用电渗透具有较高的脱水效率;(4)电渗透脱水容易与机械脱水相结合,进一步提高脱水效率;(5)电渗透的应用受到物料电特性的影响^[16].对食品蛋白的电渗透脱水的条件与模型及机理进行了分析.电渗透原理由动电现象而来.基于 Helmholtz 模型,Debye-Huckel 提出了脱水浆料层中电渗透液体流速公式^[17,18]:

$$U_E = \frac{D\zeta E}{k\mu\pi} \left(\frac{1}{300} \right)^2,$$

式中 U_E 为脱水浆料层中液体电渗透流速, D 为液体的介电常数, k 为粒子形状系数, μ 为液体粘度, E 为脱水层电场强度.

电渗透脱水最大的问题在于从理论上就不能彻底地脱去所有水分,脱水达到一定阶段后,水分降低,固体物料不再导电,电流不能通过.因此电渗透脱水技术的应用受到物料电特性的限制,必须加强电渗透脱水的速率和效率.内蒙古大学农业物理工程技术研究中心通过低压直流电场对含水量大的泥块、豆渣进行脱水试验研究,发现电渗透脱水与外加电压、物料厚度、物料种类、物料横截面积等多种因素有关. Rabie 等在 1994 年通过对电极反接,在消耗相同电能的情况下,电渗透脱水量可增加 20%—40%. Yoshida 对膨润土层进行了压力脱水、电渗透脱水以及电渗透结合压力脱水的对比实验,发现电渗透与机械脱水结合脱水速率及脱水量都大于单独的脱水方法^[19].李里特采用电极短路、交变电场、电渗透脱水与机械脱水相结合、多段电极或在电极与物料处加去极化物质等都可提高电渗透速率提高电渗透流量,降低物料的最终含水量^[18].1999年,Orsal 等将电渗透脱水和机械压榨结合起来运用于生物原料的脱水,并且已经有了实际应用^[20].

4 高压电场干燥

干燥是从含水物料中去除水分或其他挥发成分的操作,是古老而通用的耗能操作之一.从农产品、食品、化工、陶瓷、医药、矿产加工到纸浆、木材加工、生物材料、保健品等,几乎所有的产业都有干燥操作^[21,22].目前,随着干燥技术应用日益广泛,干燥面临的问题也越来越多,越来越复杂,主要有:对干燥原理的研究不足;干燥产品的质量低;能耗较高、热效率低.高压电场干燥技术由此产生并发展.高压电场干燥技术是一种全新的干燥技术,这种干燥技术对干燥产品的质量有很好的保证.

日本的浅川在 1976 年发现了“浅川效应”,即在高压电场下,水的蒸发变的十分活跃,施加电压后水的蒸发速度加快,并认为电场消耗的能量很小^[23]. Bajgai 和 Hashinaga 在 2001 年通过高压电场对菠菜叶干燥的试验研究,结果表明,高压电场干燥使物料不升温,速度快,能很好的保存叶绿素 a 和 b 的优点^[24].内蒙古大学农业物理工程技术研究中心在梁运章教授的领导下,经过十多年的潜心研究而发明了一项高新实用技术——高压电场干燥技术,现已获得了专利(专利号为 ZL 99 2 11064.5),已经实现了产业化^[25].该技术通过对各种物料,包括葡萄糖酸钠溶液^[26]、西洋参、金霉素^[27]、胡萝卜片^[28]等多种物料的高压电场干燥研究,发现高压电场干燥具有能耗低、不污染环境、干燥均匀、物料不升温、还可杀灭细菌的优点,且能很好的保存物料的有效成分,并首先对机理进行了探讨,水分子是极性分子,水分子之间靠氢键缔合成分子团,还存在着电偶极矩的相互作用,在高压电场的作用下,一方面水分子运动速率加快,携带的能量提高,促进了氢键的断开;另一方面使偶极矩受电场力的作用下,被拉入电场强度最大的区域中去,并求得在电场作用下多孔性物料中的水分运动的速度为

$$v = \varepsilon_s E \zeta / \eta,$$

式中 v 为水分运动的速度, ε_s 为水的相对介电常数, E 为外加电场强度, η 为粘度系数.

郭军等人利用上述工业设备进行免疫初乳乳清的干燥,结果表明高压电场干燥对 IgG 的含量和免疫活性无显著影响,取得了较满意的结果^[29],说明高压电场干燥技术还可用于生物制品的干燥.高压电场干燥问题越来越引起人们的注意,李里特和翁明对这方面也有做了一些试验研究,他们对凝胶^[30]

和菜叶^[31]进行了在高压电场中干燥的初步试验研究,取得了比较满意的结果。

5 基础研究

近年来电场解冻、电渗透脱水、高压电场的应用研究取得了快速的重要进展,有的达到了实用化阶段,虽然以上三项研究都已申请了专利,但还存在着许多缺陷,日本学者的静电解冻装置专利仅提供了解冻的环境温度、解冻效果,未提及具体电源情况,如直流或交流、输出电压、场强等,以及解冻品的冻结工艺,电渗透装置主要适合污泥脱水等极少数的方面,还没有在更大领域内得到充足开发,静电干燥装置虽已达到了产业化水平,但还未得到全面的推广。这些都还需要科学工作者去进一步的工作来消除缺陷,使之更加完善。在机理研究方面开展的均不理想,特别是电场解冻方面的机理研究还很少。其实,这三方面作用对象都是水,水分子有其特殊的结构:氧原子和两个氢原子的结合角为 105° ,受外界作用影响时,容易发生变化;氧原子的负电性较大,氢原子的电子受氧原子的吸引,负极中心与正电荷中心不重合,整个分子为极性分子,水分子之间除范德瓦尔斯力外,还可由弱的氢键结合为大的水分子团,这种水分子团具有间隙较大的结晶构造,水分子团的这种构造是一种动态结合,其稳定存在时间只有 10^{-12} s左右,不断有水分子加入某个水分子团,又有水分子离开水分子团,即 $(\text{H}_2\text{O})_n \leftrightarrow m\text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2\text{O})_{n-m}$,而水分子团的大小只是个平均数。在室温中,一般水的分子团大小约为30—40个水分子。非均匀电场和电渗透电场中的能量主要是以携带能量离子或电子的形式存在的。在电场的作用下,携带能量的离子或电子和含水物料中的水分子发生能量沉积、质量沉积和电荷交换三方面合一的效应。由于这些离子或电子的质量非常轻,且在电场对含水物料水分子作用过程中不占主要位置,所以这个效应可以忽略。一方面载能离子进入含水物料后,与溶质分子和水分子相互作用,逐渐把动能传给溶质分子和水分子,直至离子的动能完全散失并在物料中停止下来,即入射离子能量的传递和沉积过程,从而使水分子的能量加大,促进水分子中氢键的断开,使分子团变成单个的水分子;另一方面离子和水分子发生电荷交换,使水分子的携带离子的能力增加,即使水分子携带的电荷数增加,在电场作用下,水分子所受的电场力增加,这两方面的作用使种子内水分子

团的动态平衡向右发展,进而加速了脱水或解冻。

电流体动力学是以电场和流体中的自由电荷及束缚电荷之间相互作用为主要研究对象的一个边缘领域,涉及电场中电流体或质点的行为。我们认为这三方面的应用研究范围都在电流体动力学的研究范围之内,可以用电流体动力学的某些知识来解决它的机理问题。

以上只是定性分析,今后的研究方向应从定性的研究向定量的研究方向转化;从对现象的研究向对机理的研究方向转化;从单一现象的机理研究向统一共性的机理方向转化,并逐步形成以实验为基础,以数学、物理学为理论基础的研究体系,达到对电场和物料中水分子相互作用的机理量化、明确化、深入化,从而使理论指导实验,使之能更好的在国民经济中发挥作用。

参 考 文 献

- [1] 蒋耀庭,孙英.中国调味品,1999(7):14[Jiang Y T, Sun Y. Chinese Condiment, 1999(7):14(in Chinese)]
- [2] 增新安.酿酒,2002,29(1):70[Zeng X A. Liquor Making, 2002,29(1):70(in Chinese)]
- [3] 方胜,李里特.食品科学,1997(1):5[Fang S, Li L T. Food Science, 1997(1):5(in Chinese)]
- [4] 梁运章,于永芳.静电研究与进展.呼和浩特:内蒙古大学出版社,1992[Liang Y Z, Yu Y F. Study and Progress of Static Electricity. Hohhot: Inner Mongolia University Press, 1992(in Chinese)]
- [5] 鲍重光.静电技术原理.北京:北京理工大学出版社,1993[Bao Z G. The Principle of Dielectric Technology. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1993(in Chinese)]
- [6] 梁运章.物理,1995,24(1):39.[Liang Y Z. Wuli(Physics), 1995,24(1):41(in Chinese)]
- [7] 李里特,关东胜.食品工业科技,1998,19(1):71[Li L T, Guan D S. Science and Technology of Food Industry, 1998,19(1):71(in Chinese)]
- [8] Ohtsuki T. 1991, Process for thawing food stuffs. U. S. Patent 5 034 236, July 23
- [9] 方胜,李英杰,陆守道.食品工业科技,1999,20(1):29[Fang S, Li Y J, Lu S D. Science and Technology of Food Industry, 1999,20(1):29(in Chinese)]
- [10] 方敏,沈月新.上海水产大学学报,2000,9(3):214[Fang M, Shen Y X. Journal of Shanghai Fisheries University, 2000,9(3):214(in Chinese)]
- [11] 谢晶,华泽钊.食品科学,2000,21(11):14[Xie J, Hua Z Z. Science of Food, 2000,21(11):14(in Chinese)]
- [12] 谢晶,华泽钊.上海理工大学学报,2000,22(3):199[Xie J, Hua Z Z. J. University of Shanghai for Science and Technology, 2000,22(3):199(in Chinese)]

- [13] 夏彬 李里特 李修渠等. 食品科技 ,2000(5) :10 [Xia B , Li L T , Li X Q *et al.* Food Science and Technology ,2000(5) : 10(in Chinese)]
- [14] Chen H , Mujumdar A S , Raghavan G S V. Drying Technology ,1996 ,14(10) :435
- [15] 周家祥 余鹏 刘铮等. 化工学报 ,2001 ,52(7) :635 [Zhou J X , Yu P , Liu Z *et al.* Journal of Chemical Industry and Engineering 2001 ,52(7) :635(in Chinese)]
- [16] 李里特. 农业工程学报 ,1995 ,11(3) :155 [Li L T. Transaction of the CSAE ,1995 ,11(3) :155(in Chinese)]
- [17] 李里特. 食品与发酵工业 ,1996(1) :8 [Li L T. Food and Fermentation Industries ,1996(1) :8(in Chinese)]
- [18] 李里特 李修渠 薛文通. 食品科学 ,1999(3) :18 [Li L T , Li X Q , Xue W T. Food Science ,1999(3) :18(in Chinese)]
- [19] Yoshida H. Drying Technology ,1993 ,11(4) :787
- [20] Orsal V , Vraghavan G S *et al.* Drying Technology ,1999 , 17(3) :523
- [21] 潘永康. 现代干燥技术. 北京 :化学工业出版社 ,1998. 880 [Pan Y K. Modern Drying Technology. Beijing :Chemical Industry Press ,1998. 880(in Chinese)]
- [22] 曹崇文. 农产品干燥机理 ,工艺和技术. 北京 :中国农业大学出版社 ,1998. 224. [Cao C W. The Mechanism ,Technics and Technology of Produce Drying. Beijing :Chinese Agricultural University ,1998. 224(in Chinese)]
- [23] Asakawa Y. Nature ,1976 261(5) :20
- [24] Bajgai T R , Hashinaga F H. Drying Technology ,2001 ,19 (9) :2331
- [25] 梁运章 丁昌江. 科学技术与工程 2003 ,3(2) :196 [Lang Y Z , Ding C J. Science Technology and Engineering ,2003 ,3 (2) :196(in Chinese)]
- [26] 曹瑞雪 那日 梁运章等. 化工进展(增刊) ,2000 ,19(11) : 53 [Cao R X , Na R , Liang Y Z *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress(Supplement) ,2000 ,19(11) :53(in Chinese)]
- [27] 梁运章. 化工进展(增刊) ,1999 ,18(10) :33 [Liang Y Z. Chemical Industry and Engineering Progress(Supplement) , 1999 ,18(10) :33(in Chinese)]
- [28] 梁运章 那日 白亚乡等. 物理 2000 ,29(1) :39 [Liang Y Z , Na R , Bai Y X *et al.* Wuli (Physics) ,2000 ,29(1) :39(in Chinese)]
- [29] 郭军 田立杰 董贵成等. 中国乳品工业 ,2001 ,29(6) :4 [Guo J , Tian L J , Dong G C *et al.* China Dairy Industry , 2001 ,29(6) :4(in Chinese)]
- [30] 李里特 刘志会 李发德. 食品与机械 ,2000(2) :14 [Li L T , Liu Z H , Li F D. Food and Machinery ,2000(2) :14(in Chinese)]
- [31] 翁明 耿艳霞. 西安交通大学学报 ,2001 ,35(3) :316 [Weng M , Geng Y X. Journal of Xi'an Traffic University ,2001 ,35 (3) :316(in Chinese)]

· 物理新闻和动态 ·

探测环绕碳纳米管运动电子的轨道磁矩

环绕碳纳米管 (CNT)运动的传导电子应轨道磁矩. 轨道磁矩影响 CNT 的磁化率以及磁电阻等物性 或者说 影响 CNT 在外场下的电子能态. 不过 在已往的实验中上述轨道磁矩从未被探测过. 最近 来自美国康奈尔大学原子和固态物理实验室的 Minot 等以他们的新实验证明 环绕 CNT 壁作轨道运动的电子 其轨道磁矩的幅值大致与理论预言相符 它等于单电子环行所产生的电流与环路面积的乘积.

假定电子的环行速度是 v_F ,CNT 的直径是 D 则电子的轨道磁矩 $\mu_{orb} = Dev_F/4$,其中 e 是电子电荷. 当一根小能隙的 CNT 悬挂在源极和漏极之间 便形成了一个量子点. 量子点中处于导带的电子数可以通过另外的门电压 V 控制. 在低温下(例如 $T = 1.5K$) ,量子点的“库仑阻塞 - 输运”性质(微分电导作为 V_g 和外场的函数)取决于它的电子能态 ,

$$\varepsilon(n B_{//}) = \frac{E_g^0}{2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} n^2 \pm \mu_{orb} B_{//} ,$$

其中 n 是能级标号 E_g^0 是零外场下的能隙 m^* 是有效质量 L 是 CNT 作为量子点的有效长度 $B_{//}$ 是沿 CNT 轴向的磁场分量 ,+(-)号相应于顺时针(逆时针)方向电子的轨道运动.

在外磁场的作用下 顺时针旋进的电子变得更为自由 而环绕方向相反的另一半电子则变得更为局域. 对一根 $D \sim 2.6nm$ $E_g^0 \sim 36meV$ 的 CNT 实验者通过实验的 $d\varepsilon/dB_{//}$ 导出的 μ_{orb} 约为 $0.7meVT^{-1}$ 这个值约为玻尔磁子 μ_B ($9.27 \times 10^{-5}eVT^{-1}$) 的 10 倍. Minot 等的新结果使得用外场控制 CNT 的能级成为可能 进而为有关的基础研究和应用研究打开了新视野.

(中国科学院理化技术研究所 戴闻 编译自 Minot E D *et al.* Nature 2004 428 536)