

用压汞法计算冻干物料的表面分形维数

陈三强¹, 刘永忠^{1,*}, 程光旭¹, 黄昌斌²

(1. 西安交通大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710049

2. 西安交通大学理学院, 陕西 西安 710049)

摘 要: 本文阐述了通过压汞测试获得冻干物料孔隙分布特性表面分形维数的方法, 以冷冻干燥牛肉和火鸡肉为例计算了表面分形维数。研究表明: 采用压汞法能够简便和合理地获得冻干物料的表面分形维数, 可采用表面分形维数对冻干物料内部孔隙结构的粗糙和复杂程度特性进行定量描述。冻干物料的表面分形值主要与物料的孔隙分布特性有关, 小孔的体积份额越大, 物料的表面分形维数也越大。

关键词: 压汞法; 分形维数; 冷冻干燥; 多孔介质

Computation on Surface Fractal Dimension of Freeze-dried Product by Mercury Porosimetry

CHEN San-qiang¹, LIU Yong-zhong^{1,*}, CHENG Guang-xu¹, HUANG Chang-bin²

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

2. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to characterize quantitatively the microstructure of freeze-dried material, the computational method of surface fractal dimension through mercury intrusion is introduced. The surface fractal of freeze-dried materials, taking beef and turkey for examples, are calculated respectively. The results show that it is easy and reasonable to obtain the surface fractal of freeze-dried materials by mercury porosimetry, and surface fractal can be employed to characterize roughness and complexity of the pore distribution in freeze-dried materials. The surface fractal depends intimately upon the pore distribution of freeze-dried material. The more the volume fraction of micro-pores in freeze-dried material is, the larger the surface fractal dimension will be obtained.

Key words: mercury intrusion; surface fractal dimension; freeze-drying; porous media

中图分类号 TS201.1

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2004)07-0025-04

含湿物料经冷冻干燥后, 形成典型的多孔介质。由于冻干物料的多样性和孔隙拓扑结构的复杂性, 一般难于用常规方法对其孔隙结构分布特性进行定量表征和描述。对于具有自相似微观孔隙结构的多孔介质, 可采用分形维数来标度和规范这些无规则系统。多孔介质表面分形维数 D 是不规则孔隙结构的粗糙和复杂程度的量度, 其数值介于 2~3 之间, D 为 2 时, 表示所测孔隙结构为光滑平面; D 值越大表示孔隙的表面形貌就越粗糙、越复杂^[1,2]。因此, 为了定量描述冻干物产内部孔隙结构特征, 可利用表面分维来定量描述其孔隙表面的形貌特征, 这对于定量表征冻干物料的微观孔隙结构特征具有重要意义。

本文阐述了利用压汞法测量多孔物料孔隙分布的原

理和求取表面分维的方法, 分析了压汞法测量孔隙分布对物料表面分维计算的影响因素, 并以冻干牛肉和火鸡肉的压汞实验数据为例, 计算了表面分形维数。

1 压汞法与表面分形维数

1.1 压汞法测量多孔物料表面分形维数原理

通常汞不会浸润并平铺于物料表面。只有在外力的作用下, 汞才能进入多孔物料的孔隙中。采用压汞法测量多孔物料的孔径分布时, 当所加压力一定时, 侵入物料内部汞液所能进入的孔隙尺度是一定的。假设孔隙为圆柱形, 所施加于汞的压力与被测物料孔径之间满足 Washburn 方程^[2,3]:

收稿日期 2003-10-14 *通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20206026)

作者简介: 陈三强(1979-), 男, 硕士研究生, 研究方向为化工分离工程。

$$P_i = - \frac{2m_l \cos \theta}{r_i} \quad (1)$$

其中 P_i 为所施加的压强, MPa; m_l 为汞的表面张力, N/m; θ 为汞液与孔壁的接触角; r_i 为圆柱形孔隙的半径, m。

采用压汞法测量多孔物料孔隙结构时, 施加压力 P_i 和进汞量 V_i 可通过压汞过程的热力学关系与表面分维 D 关联, 从而可以得到多孔物料表面分形维数 D 的表达式^[4]:

$$\sum_{i=1}^n \bar{P}_i \Delta V_i = C' r_n^2 \left(\frac{V_n}{r_n} \right)^D \quad (2)$$

其中 \bar{P}_i 、 ΔV_i 分别为第 i 次压汞操作的压力和进汞量; r_n 为第 n 次进汞所对应的孔隙半径; V_n 为总的进汞量; D 为表面分维; C' 为常数。

为获得物料的表面分维 D , 设

$$W_n = \sum_{i=1}^n \bar{P}_i \Delta V_i \quad (3a)$$

$$Q_n = \frac{V_n^{1/3}}{r_n} \quad (3b)$$

将(3)代入(2)可得

$$\frac{W_n}{r_n^2} = C' Q_n^D \quad (4)$$

对(4)式两边取对数, 得

$$\ln \left(\frac{W_n}{r_n^2} \right) = D \ln Q_n + C \quad (5)$$

式中, C 为常数。

由式(5)可见, 以 $\ln Q_n$ 为横坐标, $\ln \left(\frac{W_n}{r_n^2} \right)$ 为纵坐标,

由方程(5)关联压汞过程的施加压力和进汞体积, 所得到的直线斜率即为该多孔物料的表面分维 D 。采用上述过程求解, 可根据压汞实验数据直接获得多孔物料的表面分形维数, 避免了文献[4]中所述的迭代循环拟合过程, 可大大减少计算量。

1.2 表面分维计算的影响因素

1.2.1 接触角

汞液与多孔物料的接触角是压汞法计算表面分维的重要参数之一。 θ 值对压汞法计算孔径具有很大的影响。对于特定被测物料, 一般可认为接触角是一恒定值, 通常取 $130^\circ \sim 150^\circ$ 之间。当外加压力相同时, 由于接触角 θ 分别取 130° 和 150° 所计算的孔径偏差可

达 35%。影响接触角准确性的主要因素是多孔物料孔隙的表面粗糙度和孔隙结构的几何性质。在实际应用中, 由于实验数据缺乏, 接触角往往根据经验估取, 这对于不同物料孔隙特性分维计算可能造成较大误差。

1.2.2 孔隙结构的变形与坍塌

理论上, 压汞法对于任何固体结构的多孔物料都是适用的。在采用压汞法测量物料孔隙结构时, 其基本前提是压汞过程中物料的孔隙结构是刚性的。然而在较高压力下进汞时, 往往会导致多孔物料中相应的小孔隙坍塌或变形, 破坏了在此压力下不符合 Washburn 方程进汞条件的孔隙通道, 导致了所测小孔体积的萎缩。研究表明^[3], 用压汞法和氦吸附法测量合成石墨孔体积时, 当压力不超过 20 MPa 时, 两种方法得到的孔体积是相当一致的; 当压力超过上述压力时, 汞的侵入体积增加, 表明孔隙结构遭到破坏。因此, 利用压汞法测量多孔物料的孔径分布时, 所确定的汞压范围应考虑多孔物料固体骨架的刚度。而对于冷冻干燥的食品物料, 其孔径主要集中在 $0.1 \sim 150.0 \mu\text{m}$ 之间, 因此最大外加压力仅需 7.35 MPa, 故孔隙坍塌的影响在压汞法测冻干物料时可以忽略。

1.2.3 孔间的屏蔽效应

当外加压力增加时, 可认为相应的进汞量为对应孔隙尺度的体积。但事实上由于多孔物料的内部拓扑结构和孔道连接的复杂性, 汞液并非按照先大孔后小孔的次序侵入。当物料内部大孔四周连通都为小孔时, 就可能造成符合 Washburn 方程条件下进汞的孔隙得不到进汞的小孔屏蔽效应。为了消除孔隙间的屏蔽效应对物料分形维数计算的影响, Li Shao-feng 等^[5]认为表面分维可以通过综合气体吸附法和压汞法的特点而获得既消除小孔对大孔的影响, 又排除了表面张力作用的混合公式来求取。对于孔隙结构相对简单的纤维状多孔物料, 该效应可近似忽略。

2 冻干物料表面分维计算实例

2.1 冻干牛肉的分维计算

2.1.1 样品的制备与测试方法

本文采用市售新鲜秦川牛里脊部位肉获得冻干牛肉样品。将新鲜牛肉沿垂直纤维方向切片, 厚度为 10 mm。然后在 GDS-0.5 型冷冻干燥机上进行冷冻干燥, 干燥条件为: 预冻结至 -30°C , 保持 15 min; 随后降低干燥室压力, 并维持在 100 MPa; 采用辐射加热方式, 搁板温度为 60°C , 在干燥过程中冷阱温度保持 -40°C 以下。

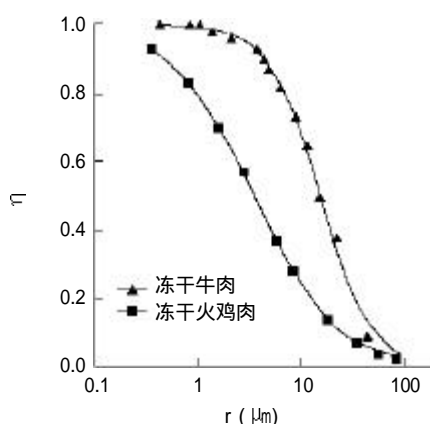
为了获得冻干牛肉的孔隙分布特征, 采用美国 Micromeritics 公司生产的 9310 型全自动压汞仪得到冻干牛肉的进汞 P 、 V 数据。该压汞仪的孔径测定范围为:

表1 冻干牛肉和冻干火鸡肉的孔径分布、孔隙率和表面分维

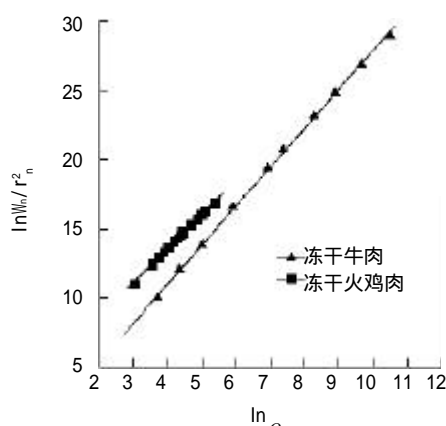
	< 1mm	1~10mm	10~100mm	> 100mm	孔隙率	表面分维 D
冻干牛肉	1 %	31 %	68 %	0	~0.44	2.487
冻干火鸡肉	21 %	54 %	23 %	2 %	0.74	2.854

30Å~150μm, 允许最高压力为207MPa, 分辨能力为0.001MPa。根据冻干牛肉进汞压力P及对应的进汞体积V的数据, 由Washburn方程可得到相应的孔径r, 如图1所示。在测试计算中汞的表面张力 μ_1 取0.48N/m, 接触角 θ 取130°。

2.1.2 表面分形维数的计算

图1 孔隙体积累积率 η 与孔径尺寸r关系

由图1所示冻干牛肉进汞压力P及对应的进汞体积V的数据, 通过式(3)可分别求得中间变量 W_n 、 Q_n 的数值, 以 $\ln Q_n$ 为自变量, $\ln(\frac{W_n}{r_n^2})$ 为函数, 通过式(5)进行直线拟合, 如图2所示, 所获得直线斜率即是冻干牛肉的表面分维值, 本文的牛肉样品的表面分维值 $D=2.487$ 。

图2 $\ln W_n/r_n^2 \sim \ln Q_n$ 的关系

2.2 冻干火鸡肉的分维计算

根据文献[6]中给出的冻干火鸡肉孔径分布特征数

据, 可计算冻干火鸡肉的表面分维以作对比分析。

由文献[6], 冻干火鸡肉的孔隙体积累积率 η 与孔径分布r的关系见图1。在计算中汞的表面张力 μ_1 也取0.48N/m, 接触角 θ 同样取130°。根据Washburn方程, 由孔径 r_i 可得到施加压力 P_i ; 根据孔隙体积累积率 η 、孔隙率和样品的表观体积, 可获得相应的进汞体

积 V_i 。采用与上一节同样的计算方法可得到 $\ln(\frac{W_n}{r_n^2})$ 与

$\ln Q_n$ 的函数关系, 如图2所示。由图2可见, 冻干火鸡肉的数据也拟合为一直线, 通过求取该直线的斜率可得到冻干干燥火鸡肉的表面分维 $D=0.284$ 。

2.3 结果的分析与讨论

由以上的计算可知, 由于多孔物料自身的孔径分布特性是影响表面分维值的决定因素, 因此冻干牛肉和冻干火鸡肉的表面分维存在较大差别。这可以从物料孔径分布特性方面进行分析。结合图1所示的冻干物料孔径分布特性曲线, 可得到冻干牛肉和冻干火鸡肉的孔容分段孔径分布, 其统计数据如表1所示。

由表1可见, 在相对一致的观测尺度下, 冻干火鸡肉比冻干牛肉具有更宽的孔径分布范围, 并具有较小的平均孔径尺寸。在孔径10μm以下, 冻干火鸡肉的孔隙体积份额占到75%, 而冻干牛肉的孔隙体积份额仅占32%, 即冻干火鸡肉的孔径分布主要集中在10μm以下, 大量小孔的存在是造成冻干物料孔隙结构复杂的主要原因, 这也是冻干火鸡肉分形维数较大的主要原因。

由于分形维数可表征多孔物料内部结构粗糙程度, 分形维数越大, 则物料内部的结构越复杂^[1]。因此, 可以用表面分形维数对冻干物料内部的孔隙特性进行定量地刻画和描述; 冻干物料的表面分维值主要与物料的孔隙分布特性有关, 小孔的体积份额越大, 物料的表面分维也越大。

3 结 论

由于冻干物料孔隙拓扑结构的复杂性和多样性, 通常难于用常规方法对其孔隙结构分布特性进行定量表征和描述。本文阐述了利用测量多孔物料孔隙分布的压汞法获得冻干物料表面分维的计算方法, 通过表面分形维数来定量表征冻干物料的孔隙结构特性, 并讨论了压汞测量中接触角、孔隙结构坍塌和孔间屏蔽等因素对物料分形维数计算的影响。以冻干牛肉和冻干火鸡肉为例, 计算了冻干物料的表面分形维数, 研究表明: 采用压汞

豆渣细胞壁中伸展蛋白纯化的研究

刘晶晶, 邓泽元, 于化泓

(南昌大学食品科学教育部重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘 要: 本文主要研究了通过 CM-纤维素柱和 Sephadex G-75 柱色谱纯化豆渣细胞壁中的伸展蛋白。用 CM-纤维素柱色谱纯化豆渣细胞壁蛋白时, 得到 3 个组分; 对某个组分进一步采用 Sephadex G-75 柱色谱纯化。并对这些组分进行氨基酸含量及分子量测定, 再根据各组分的氨基酸含量及其分子量来初步鉴定属于伸展蛋白的组分。

关键词: 豆渣; 伸展蛋白; 纯化

Study on Extensin Purification from the Cell Wall of Soybean Dregs

LIU Jing-jing, DENG Ze-yuan, YU Hua-hong

(The Key Laboratory of Food Science of MOE, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: The extensins extracted from the cell wall of soybean dregs were purified by CM-cellulose and Sephadex G-75 chromatography. Three components were attained from the cell wall proteins of soybean dregs by CM-cellulose chromatography. The amount of amino acid and molecular mass of these components were determined through Amino Acid Analysis Instrument and SDS-PAGE, respectively. The compound belonging to extensin was identified according to the amount of amino acid and molecular mass of these components obtained.

Key words: soybean dregs; extensin; purification

中图分类号: TS201.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)07-0028-04

植物细胞壁是由纤维素和果胶交联的蛋白质、多糖及其它无机成分构成的复合体。而伸展蛋白是高等植物初生细胞壁中一类最重要的结构糖蛋白, 它可在各种病

原物侵染的植物中积累, 也可被各种诱导因子所诱导^[1]。因此它的合成在不同植物和不同诱导条件下是不同的, 在番茄悬浮培养细胞能合成两种不同类型的伸展蛋白^[2], 而烟草愈伤组织仅能合成一种伸展蛋白^[3]。

伸展蛋白的主要特点是它的羟脯氨酸(Hyp)含量一般为蛋白质的 30%~40%, 且羟脯氨酸的克分子含量约为丝氨酸克分子含量的 4 倍。其它较高含量的氨基酸有丝

收稿日期: 2003-10-08

基金项目: 教育部优秀青年教师课题资助(1819)

作者简介: 刘晶晶(1978-), 女, 硕士研究生, 研究方向为营养与功能食品。

法能够简便和合理地获得冻干物料的表面分形维数, 可以用表面分形维数对冻干物料内部孔隙结构的粗糙和复杂程度特性地行定量描述; 冻干物料的表面分维值主要与物料的孔隙分布特性有关, 小孔的体积份额越大, 物料的表面分维也越大。

参考文献:

- [1] MS Rahman. Physical meaning and interpretation of fractal dimensions of fine particles measured by different methods [J]. J of Food Engineering, 1997, 32: 447-456.
- [2] Carlos A, Leon y Leon. New Perspectives in mercury porosimetry [J]. Advances in Colloid & Interface Science, 1998,

76-77: 341-372.

- [3] S J 格雷格, K S W 辛. 吸附、比表面和孔隙率[M]. 高敬琮, 刘希尧, 译. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [4] Daoquan Zhang, Shaofen Li. Determination of the surface fractal dimension for porous media by mercury porosimetry [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 1383-1386.
- [5] Fumin Wang, Shaofen Li. Determination of the surface fractal dimension for porous media by capillary condensation [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 1598-1602.
- [6] C Judson King, Wing K Lam, Orville C Sandall. Physical properties important for freeze-drying poultry meat [J]. Food Technology, 1968, 22: 1302-1308.