

静电场对葡萄糖溶液和蔗糖溶液冰晶生长的影响

高文宏, 陈秋妍, 王启军, 孙大文, 曾新安, 韩忠

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 为了探讨静电场对糖溶液冷冻过程冰晶生长的影响, 本文采用自行设计的静电场辅助冷冻实验台, 以不同浓度 (5、50、100、150 g/L) 的葡萄糖溶液和蔗糖溶液作为研究对象, 在样品冷冻过程中施加不同强度 (分别为 0、4、6、8、10 kV 外加电压) 的静电场。以过冷温度和相变时间为考察参数, 分析静电场对糖溶液冰核产生和冰晶成长的影响。结果表明: 不同强度的静电场对糖溶液冰晶生长的影响不同, 且其影响与溶液浓度有关。对于 5 g/L、50 g/L 葡萄糖溶液和 5 g/L 蔗糖溶液, 较高强度 (6 kV 和 8 kV) 静电场有促进冰核产生的影响; 对于 150 g/L 葡萄糖溶液和蔗糖溶液, 较高强度 (6 kV) 静电场可能对冰核产生有促进的影响。静电场对葡萄糖溶液和蔗糖溶液的冰晶成长都有抑制水分子扩散运动的不利影响。

关键词: 静电场; 冷冻; 溶液; 过冷; 成核; 结晶

文章编号: 1673-9078(2017)10-21-29

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.10.004

Effects of Electrostatic Field on Ice Crystals Formation of Glucose and Sucrose Solution

GAO Wen-hong, CHEN Qiu-yan, WANG Qi-jun, SUN Da-wen, ZENG Xin-an, HAN Zhong

(School of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The self-designed and electrostatic field-assisted freezing-equipment was used to investigate the effects of electrostatic field on ice nucleation and crystals growth in freezing process using different concentrations (5, 50, 100, 150 g/L) of glucose and sucrose solution. Different electrostatic field intensity (0, 4, 6, 8, 10 kV) was applied during the process of freeze, and super cooling temperature and phase transformation time were used as the evaluation parameters. The results showed that the effects of different electrostatic field intensity on ice growth of glucose and sucrose solution were different, which was concerned with solution concentrations. Higher electrostatic field intensity (6 kV and 8 kV) could promote the formation of ice nucleation for 5 g/L, 50 g/L glucose solution, as well as 5 g/L sucrose solution, and the higher electrostatic field intensity (6 kV) might be favorable to ice nucleation formation for 50 g/L glucose and sucrose solution. Consequently, the electrostatic field had an unfavorable effect on the diffusion of water molecules in glucose and sucrose solution in the process of ice crystals growth.

Key words: electrostatic field; freeze; solution; supercooling; nucleation; crystallization

冷冻作为保存食品的有效技术, 冷冻过程中形成冰晶的大小及分布决定着冷冻食品的品质。由于传统冷冻过程中形成冰晶的尺寸较大, 对食品组织会产生不可逆的损害, 造成冷冻食品品质下降, 因此新型冷冻应运而生, 如超高压冷冻、超声波冷冻、微波冷冻、磁场冷冻和静电场冷冻等。这些冷冻技术都着重于调整或者控制冰晶形成路径 (包括冰核产生阶段与冰晶生长阶段), 目的在于改善冰晶特性^[1-5]。其中, 静电

收稿日期: 2017-05-23

基金项目: 广东普通高校国际暨港澳台“食品智能质控与过程技术装备创新平台”合作创新平台项目 (2015KGJHZ001); 广东省科技计划项目 (2016 A020210008); 农产品保鲜物流共性技术创新团队项目 (2016LM2154)

作者简介: 高文宏 (1970-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品质量与安全

场冷冻的机理尚未研究透彻, 虽然发现了高压静电场对水分子的极化作用能促进冰核的产生, 但这结论尚存争议^[6-8]; 相对于无静电场条件, 孙伟等研究发现 1×10^5 V/m 静电场下水的过冷温度上升约 2°C , Orłowska 等研究发现 1×10^6 V/m 静电场下水的过冷温度上升 3.12°C ; 而 Stan 等研究过冷水滴均相成核时, 外加 1.6×10^5 V/m 静电场却没观察到促进成核的影响。因此, 静电场冷冻对食品液相的影响仍需更多的实验研究探讨。

若将食品冷冻过程抽象为液相水溶液结冰过程, 则在这液相系统中, 除了主体成分水之外, 多数小分子成分一般为盐和糖。关于盐溶液的研究, 孙伟等发现外加交变电场影响 0.9% NaCl 溶液过冷温度的主要原因是在电场作用下离子的重复迁移, 而非纯水中水

分子的偶极极化^[9]；但是关于糖溶液的研究尚未见有报告。在常见食品中，本身含有或用作食品添加剂且结构简单的小分子糖一般为葡萄糖和蔗糖。参照现行食品法规对葡萄糖和蔗糖含量的规定-冷冻食品中含有0.5%~13%的糖^[10-13]，因此本实验选用葡萄糖溶液和蔗糖溶液为对象，研究静电场和浓度对糖溶液冰晶生长的影响。

1 材料及方法

1.1 实验设备

1.1.1 实验体系

本实验使用的实验体系为自行设计制作，可分为低温实验台、高压静电场发生装置和测量系统三部分。

1.1.2 低温实验台

如图1所示，实验中的低温环境由半导体制冷器（FD-100W-12V，秦皇岛市福电子制冷公司）提供。样品容器主体由有机玻璃材料制成，是内腔为6 mm×6 mm×5 mm的方形容器。容器一处侧面上有一个小孔，小孔内径大小定制为测温探头的直径大小，因此容器中样品不会从小孔中流出。容器底面是PET（聚对苯二甲酸乙二酯）薄膜，为增加导热效率而采用厚度小的底面。为保证实验的低温环境，除了垂直于制冷器传导面的空间，其他区域都填充了聚乙烯保温材料。

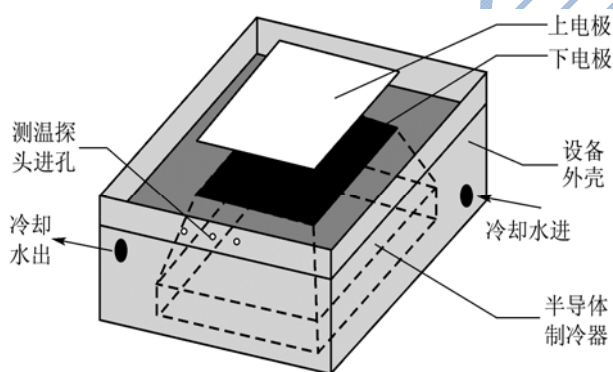


图1 低温试验台示意图

Fig.1 Schematic diagram of low-temperature experimental equipment

1.1.3 高压静电场发生装置

高压静电场发生装置由位于低温试验台上的电极板和可调高压电源两部分组成。提供电场的两块电极板在水平位置平行放置。上方电极板使用铜板，厚度为1 mm，长度和宽度都为30 mm；下方电极板则利用半导体制冷器的金属层表面，将其连接地极即可。两电极板之间的距离为5 mm。可调高压电源可产生0~15 kV的直流电压。在设备测试阶段中，当外加电

压大于10 kV时，就出现了放电现象，甚至会触发电源自身的保护系统，导致实验无法采用更高的外加电压。

由于处在电场影响环境中的各种物质的介电常数不同，以及样品与上电极板之间的空气层有削弱电场强度的影响，因此试验中实际的电场强度小于表观电场强度，且可能比表观电场强度（表观电场强度=外加电压/电极板间距）小一个数量级^[14]。实际电场强度需要复杂的模拟计算，而且在已报道的静电场冷冻研究中电场强度多是表观电场强度，因此为了客观可比较的效果，本实验均以外加电压大小来描述电场强度，文字描述时将外加电压称为电场条件。

1.1.4 测量系统

样品温度用荧光光纤温度传感器（FOTS-DINA-2060）测定。荧光光纤探头具有本质安全，高压绝缘，抗电磁干扰的特点，可避免电场作用对温度传感器测量精度的影响。荧光光纤温度传感器和计算机联用，实时测量温度。通过传感器把温度数据传输至计算机，并利用与传感器配套的软件自动显示并记录样品温度的变化情况。数据采集的时间间隔为0.3 s。

1.2 实验材料

葡萄糖（分析纯，上海伯奥生物科技有限公司）和蔗糖（分析纯，广州化学试剂厂）。

1.3 实验方法

1.3.1 实验步骤

配制5 g/L、50 g/L、100 g/L和150 g/L葡萄糖溶液和蔗糖溶液，并置于6℃冰箱冷藏备用。为排除初始温度对实验结果的影响，先将样品和容器置于1℃的环境下预冷。每次实验取140 μL葡萄糖溶液加入容器中，并开启可调高压电源调至所需电压，设定半导体制冷器的温度为-30℃，进行样品降温，同时由测量系统记录温度数据。实验过程中外加电压调节范围为4~10 kV，间隔2 kV；无静电场条件的实验不需开启高压电源，直接降温冷冻。每个电场条件的试验重复至少5次。

1.3.2 数据分析方法

实验数据在SPSS Statistics 17.0中进行处理，采用两样本的Kolmogorov-Smirnov非参数检验方法，检验两个独立样本的经验分布函数位置和形状参数的差异大小。Kolmogorov-Smirnov检验得出的概率 p 值与显著性水平比较，当 p 值小于0.05时，认为两个样本为不同的分布，其差异显著，以不同的字母表示；反之则认为两个样本来自同一分布，其差异不显著，以

相同的字母表示。

2 结果与讨论

2.1 浓度对糖溶液冰晶生长的影响

2.1.1 浓度对糖溶液冰核产生的影响

实验采集的温度变化数据波动较大，所以实验结果以均值和标准差的组合来表示。溶液温度从开始降到一定的温度后才回升到溶液的熔点温度，这是溶液冷冻的过冷现象，对应时间段内的最低温度称为过冷温度。一般认为溶液温度降到过冷温度后形成晶核，即冰核产生，因此过冷温度是冰核产生的一个重要参数。溶液的过冷温度越高，反映溶液越容易产生冰核。

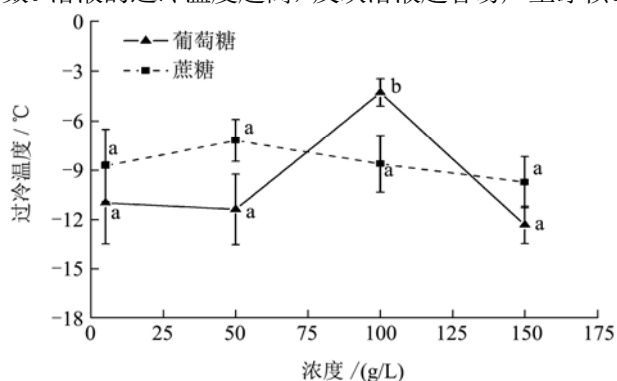


图2 无静电场时浓度对葡萄糖溶液和蔗糖溶液过冷温度的影响

Fig.2 Influences of concentration on supercooling temperature of glucose solution and sucrose solution during freezing without electrostatic field

注：图中不同小写字母表示不同浓度条件下的差异显著 ($p < 0.05$)。

无静电场时，不同浓度的葡萄糖溶液和蔗糖溶液的过冷温度如图2所示。100 g/L 葡萄糖溶液过冷温度显著高于其他浓度葡萄糖溶液过冷温度。5 g/L 和 50 g/L 葡萄糖溶液过冷温度分别有 2.49 °C 和 2.14 °C 的波动；100 g/L 和 150 g/L 葡萄糖溶液过冷温度分别有 0.84 °C 和 1.13 °C 的波动。蔗糖溶液浓度从低至高对应的过冷温度分别为 -8.73 °C、-7.19 °C、-8.61 °C 和 -9.73 °C，过冷温度波动超过 1.26 °C。50 g/L 蔗糖溶液过冷温度较高，而 150 g/L 蔗糖溶液过冷温度较低，但各浓度蔗糖溶液过冷温度的差异不显著。

葡萄糖溶液过冷温度与浓度的关系与葡萄糖分子周围的水合层有关。因为葡萄糖分子与水分子的糖-水氢键和水分子之间的水-水氢键都是定向的，所以水合水分子是有序排列的。由此推断，葡萄糖水合层可以增强溶液整体的有序性，对冰核产生有促进的影响。根据分子动力学模拟研究可知，葡萄糖溶液浓度小于

33 g/L 时，形成糖-水氢键的水分子数量少于水分子总数的 3%^[15]，因此葡萄糖分子之间相距较远。当溶液浓度高于 100 g/L，不仅糖分子水合层随机重叠，而且还可能有葡萄糖分子之间的糖-糖氢键形成^[16,17]。

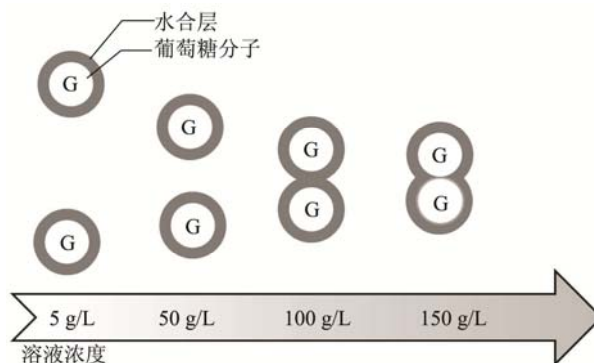


图3 葡萄糖溶液浓度与水合层关系的示意图

Fig.3 Schematic diagram of the relationship between concentration and hydration layer of glucose solution

总而言之，葡萄糖溶液浓度和水合层的关系如图3所示。因此，5 g/L 和 50 g/L 葡萄糖溶液中水合水分子的数量少，水合层对溶液整体有序性影响小，促进冰核产生的影响小，过冷温度也低。由于水合层影响小，则产生冰核时水合层外水分子的随机性比例大，因此过冷温度波动大。在 100 g/L 葡萄糖溶液中，水合水分子的数量较多，水合层增强溶液整体有序性，促进冰核产生，过冷温度上升。在 150 g/L 葡萄糖溶液中，糖-糖氢键取代了部分糖-水氢键，水合层增强溶液整体有序性的影响程度减小，对冰核产生的促进影响也减小，过冷温度不高。在 100 g/L 和 150 g/L 葡萄糖溶液中，由于水合水分子数量多，水合层影响大，则产生冰核时水合层外水分子的随机性比例小，因此过冷温度波动小。

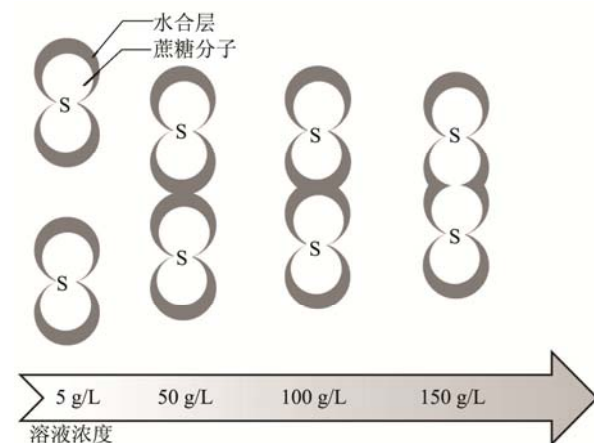


图4 蔗糖溶液浓度与水合层关系的示意图

Fig.4 Schematic diagram of the relationship between concentration and hydration layer of sucrose solution

与葡萄糖溶液类似，蔗糖溶液过冷温度与浓度的关系与蔗糖分子周围的水合层有关。若将溶液浓度从糖分子浓度转化为碳环浓度来描述，则碳环浓度相同的蔗糖溶液与葡萄糖溶液的水合层影响相似。由此推断蔗糖溶液浓度和水合层的关系（如图 4）以及对冰核产生的影响：5 g/L 蔗糖溶液中水合水分子数量少，水合层增强溶液整体有序性的影响小，但也可能促进冰核产生；50 g/L 蔗糖溶液类似于 100 g/L 葡萄糖溶液，水合水分子数量较多，但水合层可能重叠，水合层增强溶液整体有序性的影响不大，对冰核产生稍微有促进的影响，过冷温度稍微上升；由于水合层重叠，蔗糖分子间形成糖-糖氢键，甚至蔗糖分子内形成糖-糖氢键，因此 100 g/L 和 150 g/L 蔗糖溶液中水合层促进冰核产生的影响减小，过冷温度不会上升。

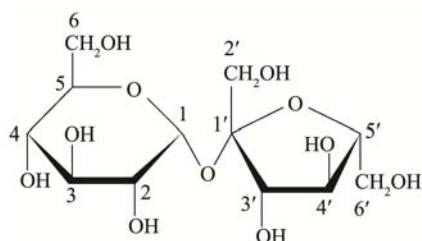


图 5 蔗糖的分子结构式

Fig.5 The Structural formula of sucrose

另外，蔗糖分子的统计模拟研究发现，位于糖苷键附近以及糖环上的氧原子形成氢键的能力都很弱，原因都与其位置难以靠近有关；只有 C3 和 C3' 相连的氧原子（见图 5）形成氢键能力较强^[18]。因此蔗糖分子及其水合层具有一定的空间限制，不利于水分子聚集成核。由于蔗糖分子的空间限制削弱其水合层促进冰核产生的影响，导致溶液浓度较高时蔗糖分子及其水合层的影响以不利影响为主，因此 150 g/L 蔗糖溶液过冷温度较低。

2.1.2 浓度对糖溶液冰晶生长的影响

冰晶的生长包括了冰核产生和冰晶成长两个阶段。根据文献[6]中的方法，以溶液温度到达过冷温度作为开始，直到温度降至比熔点温度还低 5 °C 的时间作为完成相变时间，简称相变时间。相变时间可以表示冰晶成长的时间长短。

不同浓度葡萄糖溶液和蔗糖溶液的相变时间如图 6 所示。5 g/L 和 100 g/L 葡萄糖溶液相变时间分别为 76.77 s 和 84.62 s，两者差异不显著；50 g/L 和 150 g/L 葡萄糖溶液相变时间分别为 53.43 s 和 58.32 s，两者差异也不显著。随着蔗糖溶液浓度增加，相变时间逐渐缩短。只有 100 g/L 和 150 g/L 蔗糖溶液相对 5 g/L 蔗糖溶液而言，相变时间缩短显著，缩短幅度分别为 13.53% 和 18.95%。相变时间的变化与过冷温度的变化

不同。一方面，相变时间与过冷温度有关，100 g/L 葡萄糖溶液的过冷温度高，其相变时间也长。另一方面，相变时间变化与糖分子影响冰晶成长时水分子扩散运动有关。

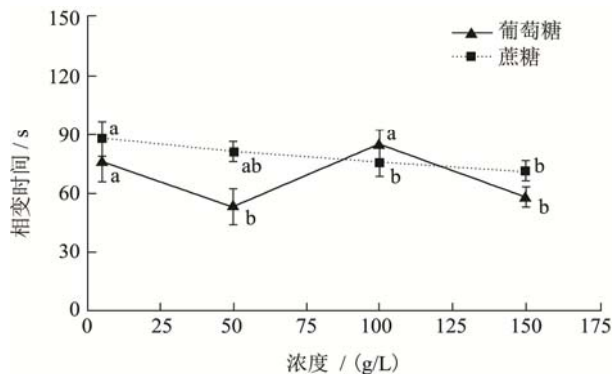


图 6 无静电场时浓度对葡萄糖溶液和蔗糖溶液相变时间的影响

Fig.6 Influences of concentration of glucose and sucrose solution on phase transformation time without electrostatic field

注：图中不同小写字母表示不同浓度条件下的差异显著 ($p < 0.05$)。

根据葡萄糖溶液的分子动力学研究，当溶液浓度增加时，分子扩散系数减小^[19-21]，可得知葡萄糖分子会抑制水分子扩散运动，导致冰晶成长被抑制，相变时间延长。因此，相对于 50 g/L 葡萄糖溶液，虽然 150 g/L 葡萄糖溶液过冷温度低了 0.95 °C，但后者的相变时间却比前者的稍延长了 9.15%。由于分子动力学研究的溶液浓度均为 50 g/L 以上，因此 5 g/L 与 50 g/L 葡萄糖溶液相变时间差异的原因推测为少量水合水分子的存在反而促进冰晶成长。

类似于葡萄糖分子，蔗糖分子也抑制水分子扩散运动^[22,23]。由于蔗糖分子的水合能力比葡萄糖分子的水合能力弱^[24]，因此蔗糖分子的抑制影响较小，即蔗糖分子对冰晶成长的抑制影响较小。此外，蔗糖分子的空间限制对水分子扩散运动也有影响。蔗糖分子的空间限制可能导致水分子集中在较小的区域内，因而水分子扩散运动的路径缩短，促进冰晶成长。因此，在各浓度蔗糖溶液当中，虽然 50 g/L 蔗糖溶液过冷温度较高，但其相变时间并非较长；而 5 g/L 与 100 g/L、150 g/L 蔗糖溶液过冷温度差异不显著，5 g/L 蔗糖溶液与后两者相变时间差异却显著。

2.2 静电场对葡萄糖溶液冰晶生长的影响

2.2.1 静电场对葡萄糖溶液冰核产生的影响

不同电场条件下不同浓度葡萄糖溶液过冷温度如图 7 所示。

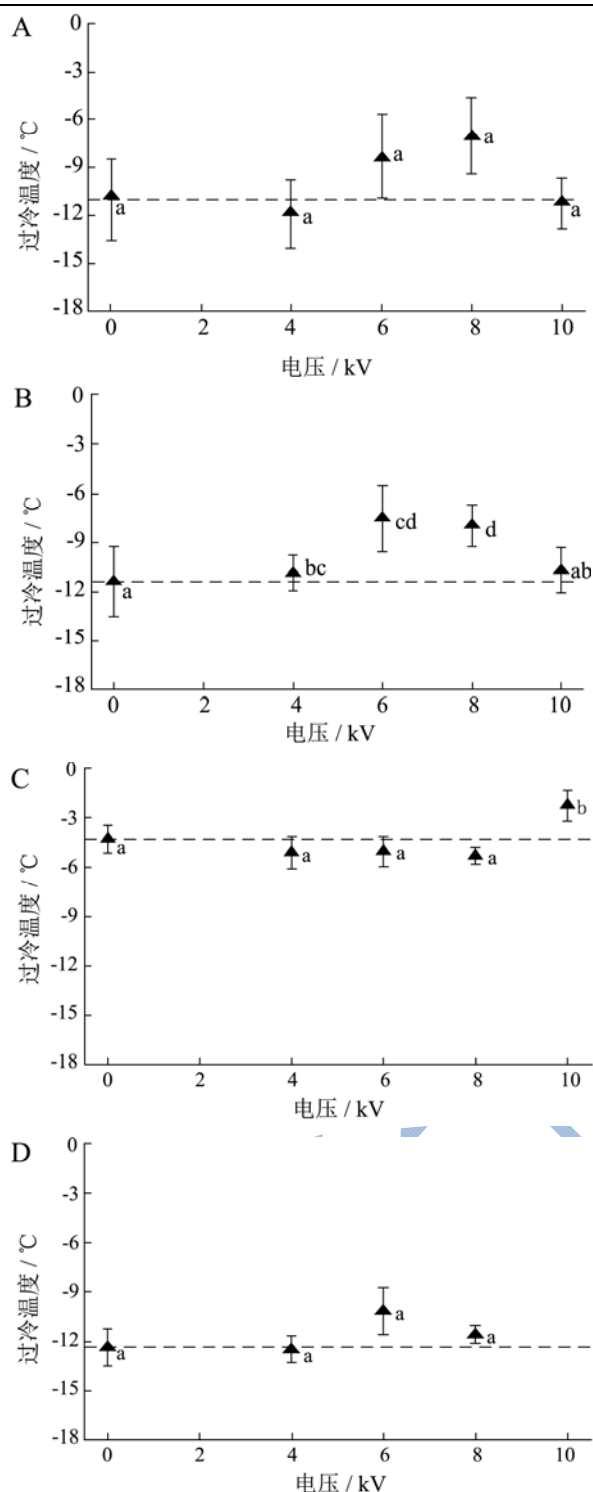


图7 静电场对不同浓度葡萄糖溶液过冷温度的影响

Fig.7 Influences of electrostatic field on supercooling temperature of different concentrations of glucose solution

注：图中不同小写字母表示不同电场条件下的差异显著 ($p < 0.05$)。A, 5 g/L 葡萄糖溶液; B, 50 g/L 葡萄糖溶液, C, 100 g/L 葡萄糖溶液; D, 150 g/L 葡萄糖溶液。

对于 5 g/L 和 50 g/L 葡萄糖溶液, 在低强度电场 (4 kV) 及高强度电场 (10 kV) 下, 过冷温度与无电场条件下过冷温度的差异不大; 而相对于无静电场条

件, 较高强度电场 (6 kV 和 8 kV) 下 5 g/L、50 g/L 葡萄糖溶液的过冷温度分别上升了 2.77 °C 和 4.00 °C、3.84 °C 和 3.42 °C。因此, 较高强度静电场可促进 5 g/L 和 50 g/L 葡萄糖溶液冷冻过程的冰核产生。对于 100 g/L 和 150 g/L 葡萄糖溶液, 相对于无静电场条件, 电场条件为 10 kV 时, 100 g/L 葡萄糖溶液过冷温度上升了 2.00 °C; 而电场条件为 6 kV 时, 150 g/L 葡萄糖溶液过冷温度上升了 2.19 °C。因此, 高强度静电场促进 100 g/L 葡萄糖溶液冷冻过程的冰核产生, 较高强度静电场对 150 g/L 的冰核产生有促进影响。由于电场条件为 10 kV 时 150 g/L 葡萄糖溶液的试验过程总是出现局部放电现象, 因此无法测定溶液温度。

由于水分子间相互作用相当于 2×10^{10} V/m 局部电场的静电作用大小, 外电场强度小于此强度, 因此外加静电场不可能对水分子间相互作用有强烈的影响, 静电场对水分子只有偶极极化的作用。一方面, 糖-水氢键比水-水氢键强, 且水合层平均氢键强度也高于水合层外溶剂主体水的平均氢键强度^[22]; 另一方面, 葡萄糖溶液的分子动力学模拟研究表明, 葡萄糖分子对水合层外水分子的影响很小^[25], 因此可认为静电场只影响水合层外水分子, 且水合层外水分子不受水合层的影响。由此推断, 较高强度静电场对水合层外水分子的偶极极化作用可能促进冰核产生。

在 5 g/L 和 50 g/L 葡萄糖溶液中, 水合层对冰核产生的影响较小, 静电场的影响起主导作用, 较高强度静电场可促进溶液产生冰核; 而在 100 g/L 和 150 g/L 葡萄糖溶液中, 水合层对冰核产生的影响较大, 水合层的影响起主导作用。水合层的影响占主导, 导致需高强度电场才能促进冰核产生。但是 150 g/L 葡萄糖溶液中水合层有重叠, 水合层对冰核产生的促进影响减小, 静电场的影响相对增大。因此促进 100 g/L 葡萄糖溶液产生冰核的静电场强度相对较高, 而对 150 g/L 葡萄糖溶液产生冰核有促进影响的静电场强度相对较低。

2.2.2 静电场对葡萄糖溶液冰晶成长的影响

不同电场条件下不同浓度葡萄糖溶液相变时间如图 8 所示。在静电场下, 各浓度葡萄糖溶液相变时间与对应的过冷温度有关。电场条件为 6 kV 和 8 kV 时的 5 g/L 和 50 g/L 葡萄糖溶液、电场条件为 10 kV 时的 100 g/L 葡萄糖溶液以及电场条件为 6 kV 时的 150 g/L 葡萄糖溶液, 其过冷温度较高, 对应的相变时间也较长。但是过冷温度较低时, 相变时间不一定较短, 其原因是静电场抑制水分子扩散运动的影响^[26-28]。其中, 50 g/L 葡萄糖溶液相变时间变化相对特殊: 相对于无静电场条件, 电场条件为 6 kV 时过冷温

度上升显著,但相变时间延长却不显著,这可能是 50 g/L 葡萄糖溶液中少量水合水分子对冰晶成长的促进影响与静电场的抑制影响相互竞争产生的结果。

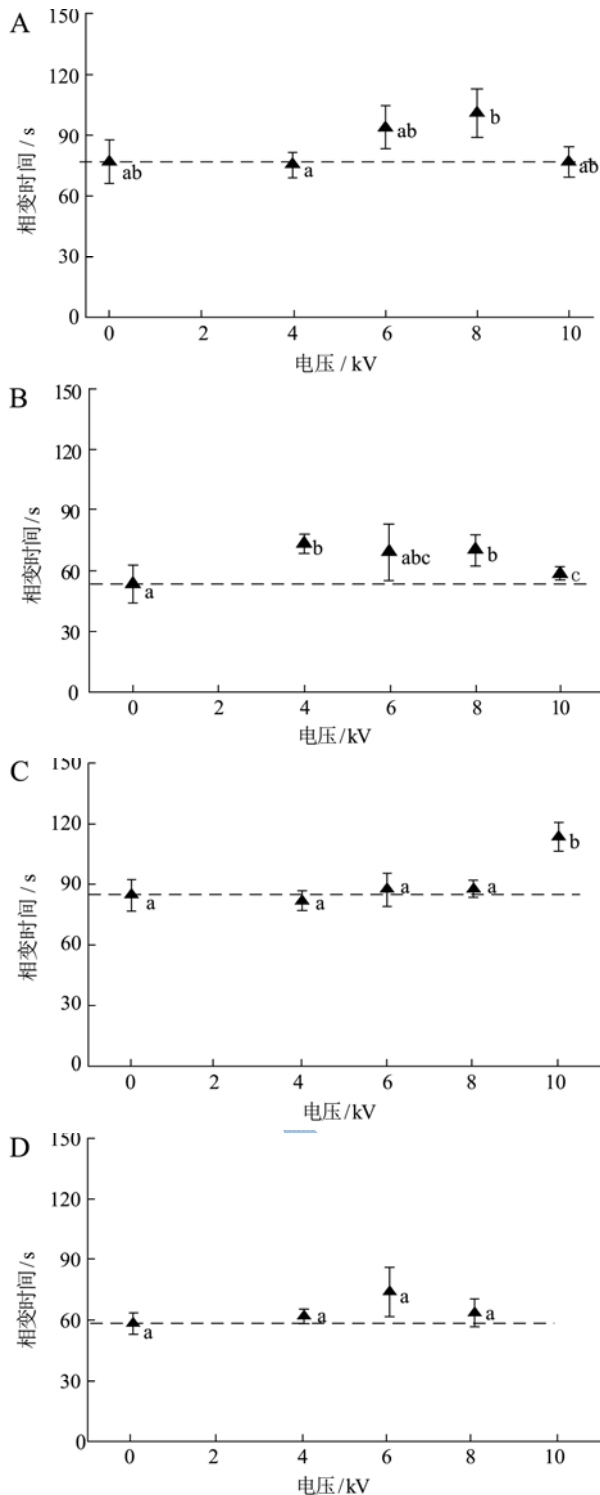


图8 静电场对不同浓度葡萄糖溶液相变时间的影响

Fig.8 Influences of electrostatic field on phase transformation time of different concentrations of glucose solution

注: 图中不同小写字母表示不同电场条件下的差异显著 ($p < 0.05$)。A, 5 g/L 葡萄糖溶液; B, 50 g/L 葡萄糖溶液, C, 100 g/L 葡萄糖溶液; D, 150 g/L 葡萄糖溶液。

2.3 静电场对蔗糖溶液冰晶生长的影响

2.3.1 静电场对蔗糖溶液冰核产生的影响

不同电场条件下不同浓度蔗糖溶液过冷温度如图9所示。

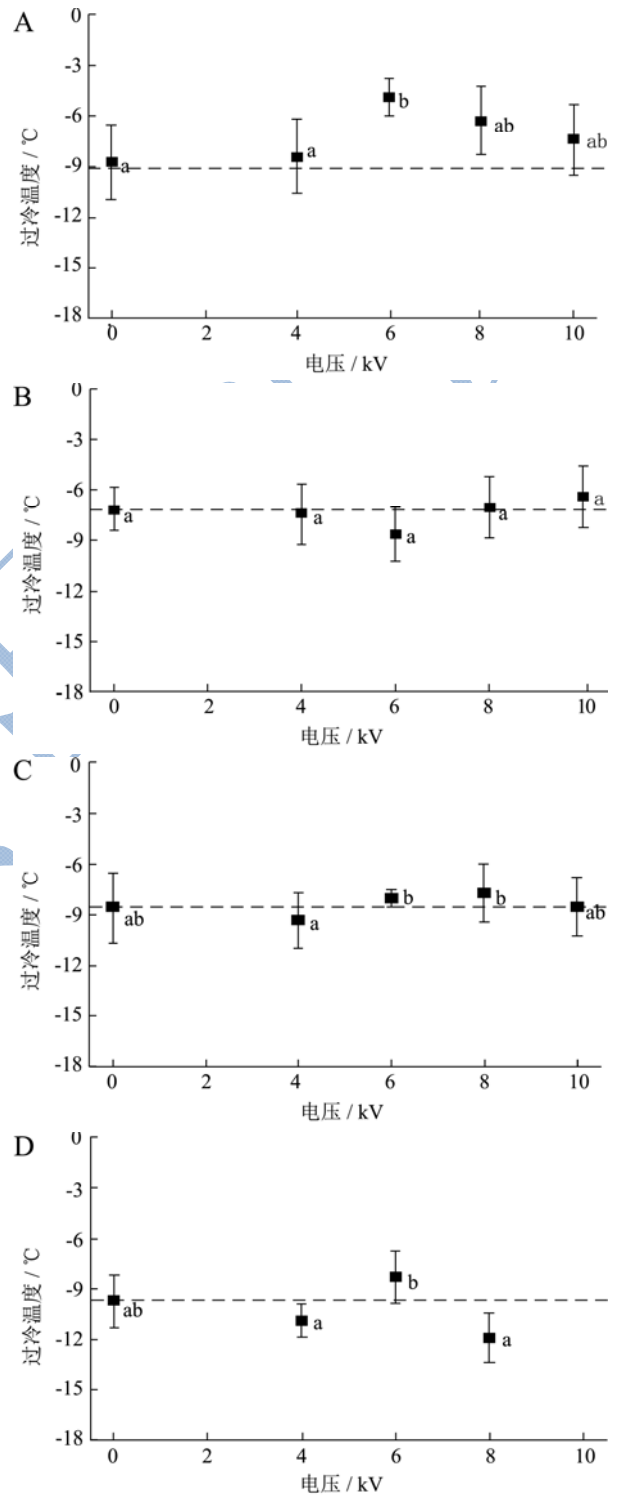


图9 静电场对不同浓度蔗糖溶液过冷温度的影响

Fig.9 Influences of electrostatic field on supercooling temperature of different concentrations of sucrose solution

注: 图中不同小写字母表示不同电场条件下的差异显著

($p < 0.05$)。A, 5 g/L 葡萄糖溶液; B, 50 g/L 葡萄糖溶液, C, 100 g/L 葡萄糖溶液; D, 150 g/L 葡萄糖溶液。

对于 5 g/L 蔗糖溶液, 低强度电场 (4 kV) 及高强度电场 (10 kV) 下过冷温度与无电场条件下过冷温度的差异不大; 而相对于无静电场条件, 较高强度电场 (6 kV 和 8 kV) 下过冷温度分别上升了 3.86 °C 和 2.45 °C。因此, 较高强度静电场可促进 5 g/L 蔗糖溶液产生冰核。对于 50 g/L 和 100 g/L 蔗糖溶液, 相对于无静电场条件, 各电场条件下过冷温度差异不显著, 静电场对冰核产生的影响不显著。对于 150 g/L 蔗糖溶液, 相对于无静电场条件, 仅当电场条件为 6 kV 时过冷温度上升了 1.45 °C。与 5 g/L 蔗糖溶液过冷温度变化的情况有些相似, 较高强度静电场下 150 g/L 蔗糖溶液过冷温度稍有上升, 较高强度静电场可能对 150 g/L 蔗糖溶液产生冰核有促进的影响。由于电场条件为 10 kV 时 150 g/L 蔗糖溶液的试验过程总是出现局部放电现象, 因此无法测定溶液温度。

在 5 g/L 蔗糖溶液中, 水合层对冰核产生的影响较小, 静电场的影响起主导作用, 较高强度静电场可促进溶液产生冰核; 而在 50 g/L 和 100 g/L 蔗糖溶液中, 水合水分子数量较多, 水合层的影响起主导作用。与 50 g/L 蔗糖溶液相比, 100 g/L 蔗糖溶液中水合层重叠导致水合层的影响减小, 导致电场条件为 6 kV 和 8 kV 时, 100 g/L 蔗糖溶液过冷温度比无静电场条件的稍微高一点, 而 50 g/L 蔗糖溶液过冷温度并没有上升。在 150 g/L 蔗糖溶液中, 水合层促进冰核产生的影响减小, 以及蔗糖分子的空间限制, 导致较高强度静电场对水合层外水分子的偶极化作用可能促进冰核产生。

2.3.2 静电场对蔗糖溶液冰晶成长的影响

不同电场条件下不同浓度蔗糖溶液相变时间如图 10 所示。

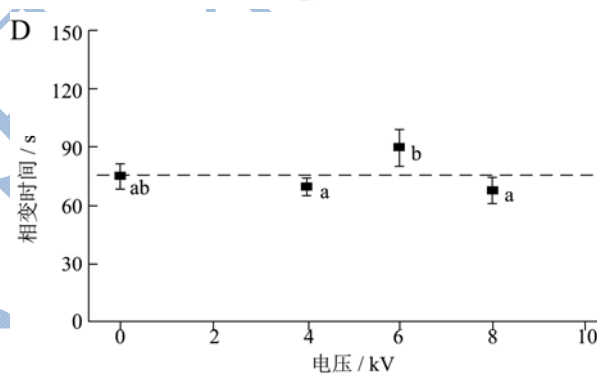
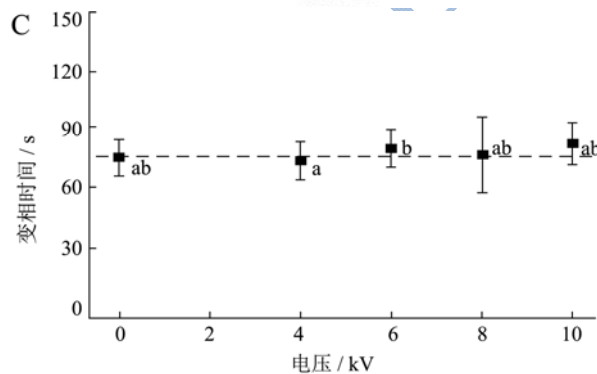
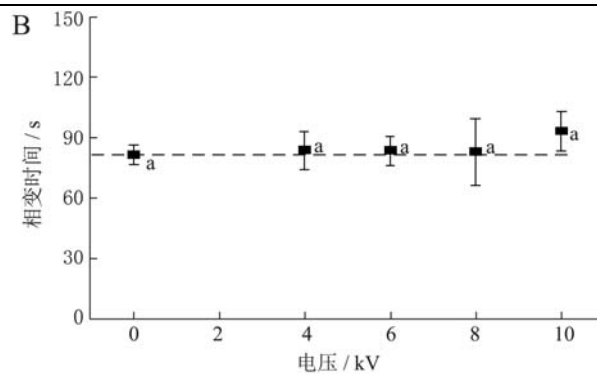
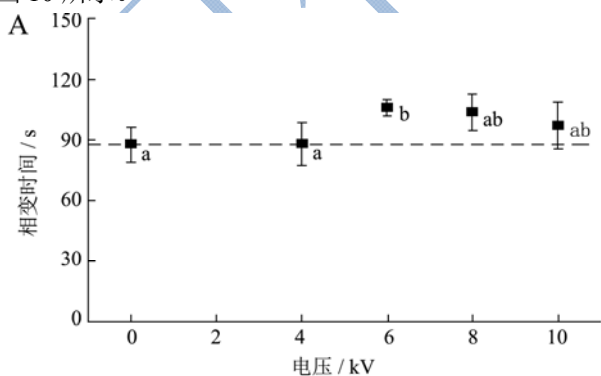


图 10 静电场对不同浓度蔗糖溶液相变时间的影响

Fig.10 Influences of electrostatic field on phase transformation time of different concentrations of sucrose solution

注: 图中不同小写字母表示不同电场条件下的差异显著 ($p < 0.05$)。A, 5 g/L 葡萄糖溶液; B, 50 g/L 葡萄糖溶液, C, 100 g/L 葡萄糖溶液; D, 150 g/L 葡萄糖溶液。

电场条件为 6 kV 和 8 kV 时的 5 g/L 蔗糖溶液以及电场条件为 6 kV 时的 150 g/L 蔗糖溶液, 其过冷温度较高, 对应的相变时间也较长。但是过冷温度较低时, 相变时间不一定较短, 其原因是静电场抑制水分子扩散运动的影响, 导致冰晶成长被抑制。静电场强度越高, 其抑制冰晶成长的影响越大, 因此电场条件为 10 kV 时各浓度蔗糖溶液相变时间都有一定程度的相对延长。

3 结论

3.1 葡萄糖溶液浓度影响冰核产生和冰晶生长。随着葡萄糖浓度增加,过冷温度呈现非单调的变化,这与葡萄糖分子的水合层有关。在5 g/L、50 g/L、100 g/L和150 g/L葡萄糖溶液当中,100 g/L葡萄糖溶液的过冷温度最高。葡萄糖溶液相变时间与浓度的关系是多极值的。葡萄糖溶液浓度高于50 g/L时,相变时间在一定程度上延长。相对于葡萄糖溶液,蔗糖溶液浓度对冰核产生的影响较不显著。随着溶液浓度增加,蔗糖溶液相变时间缩短。

3.2 对于5 g/L、50 g/L和150 g/L葡萄糖溶液、5 g/L和150 g/L的蔗糖溶液,在较高强度静电场下其过冷温度上升,静电场影响可促进冰核产生,但具体电场强度与溶液的种类和浓度有关。电场条件为6 kV和8 kV时,静电场对5 g/L、50 g/L葡萄糖溶液和5 g/L蔗糖溶液有促进冰核产生的影响。当电场条件为6 kV时,其中5 g/L蔗糖溶液过冷温度上升程度最大,上升了3.86 °C;当电场条件为8 kV时,其中5 g/L葡萄糖溶液过冷温度上升程度最大,上升了4.00 °C。电场条件为6 kV时,静电场可能对150 g/L葡萄糖溶液和蔗糖溶液产生冰核有促进的影响。对于100 g/L葡萄糖溶液、50 g/L和100 g/L蔗糖溶液,静电场对冰核产生的影响不显著。

3.3 静电场对葡萄糖溶液和蔗糖溶液的冰晶成长都有不同程度的抑制影响,使得相变时间有所延长。电场强度越高,静电场对冰晶成长抑制的影响越大。

3.4 本实验结果反映了冷冻过程中静电场对0.5%、5%、10%、15%葡萄糖溶液和蔗糖溶液冰晶生长的影响规律,表明通过冷冻条件与物料糖含量的控制,静电场可以对冰晶生长产生积极影响,对食品在静电场下冷冻规律的研究有一定的参考和借鉴意义。

参考文献

- [1] 李志新,胡松青,陈玲,等.食品冷冻理论和技术的进展[J].食品工业科技,2007,28(6):223-225
LI Zhi-xin, HU Song-qing, CHEN Ling, et al. Research progress of theories and technology for food freezing [J]. Science and Technology of Food Industry, 2007, 28(6): 223-225
- [2] 张钟,江潮.食品冷冻技术的研究进展[J].包装与食品机械,2014,32(1):65-68
ZHANG Zhong, JIANG Chao. Research progress of freezing technique in foods [J]. Packaging and Food Machinery, 2014, 32(1): 65-68
- [3] 赵金红,胡锐,刘冰,等.几种冷冻新技术对食品冻结过程中冰晶形成的影响[J].食品与机械,2012,28(6):241-245
ZHAO Jin-hong, HU Rui, LIU Bing, et al. Effect of novel freezing technologies on ice crystals during food freezing [J]. Food and Machinery, 2012, 28(6): 241-245
- [4] 杜春华,郑诗礼,徐红彬,等.物理场强化溶液结晶研究进展[J].现代化工,2006,26:88-91
DU Chun-hua, ZHENG Shi-li, XU Hong-bin, et al. Advances in physical fields used to enhance solution crystallization [J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26: 88-91
- [5] 朱立贤,罗欣.新技术在食品冷冻过程中的应用[J].食品与发酵工业,2009,35(6):145-150
ZHU Li-xian, LUO Xin. Application of new technologies in frozen food processing [J]. Food and Fermentation Industries, 2009, 35(6): 145-150
- [6] Sun W, Xu X B, Zhang H, et al. Effects of dipole polarization of water molecules on ice formation under an electrostatic field [J]. Cryobiology, 2008, 56: 93-99
- [7] Orłowska M, Havet M, Le-Bail A. Controlled ice nucleation under high voltage DC electrostatic field conditions [J]. Food Research International, 2009, 42(7): 879-884
- [8] Stan C A, Tang S K Y, Bishop K J M, et al. Externally applied electric fields up to 1.6×10^5 V/m do not affect the homogeneous nucleation of ice in supercooled water [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(5): 1089-1097
- [9] 孙伟,徐晓斌,张宏,等.电场作用下水分子转向极化和离子扰动对生物溶液相变过程的影响[J].低温工程,2007,4:19-23
SUN Wei, XU Xiao-bin, ZHANG Hong, et al. Effect of dipole polarization of water molecule and ion disturbing on phase transformation of biologic solution under electric field [J]. Cryogenics, 2007, 4: 19-23
- [10] SB/T 10423-2007,速冻汤圆[S]
- [11] SB/T 10014-2008,冷冻饮品 雪泥[S]
- [12] SB/T 10015-2008,冷冻饮品 雪糕[S]
- [13] SB/T 10016-2008,冷冻饮品 冰棍[S]
- [14] Havet M, Orłowska M, Le-Bail A. Ice nucleation under high DC electrostatic field conditions [EB/OL]. BFE, 2009
- [15] Chen C, Li W Z, Song Y C, et al. Formation of water and glucose clusters by hydrogen bonds in glucose aqueous solutions [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2012, 984(5): 85-92
- [16] Lupi L, Comez L, Paolantoni M, et al. Hydration and aggregation in mono- and disaccharide aqueous solutions by gigahertz-to-terahertz light scattering and molecular

- dynamics simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(51): 14760-14767
- [17] Fioretto D, Comez L, Corezzi S, et al. Solvent sharing models for non-interacting solute molecules: the case of glucose and trehalose water solutions [J]. *Food Biophysics*, 2013, 8(3): 177-182
- [18] Te J A, Tan M L, Ichiye T. Solvation of glucose, trehalose, and sucrose by the soft sticky dipole-quadrupole-octupole watermodel [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 91(4-6): 218-223
- [19] Sidebottom D L, Tran T D. Universal patterns of equilibrium cluster growth in aqueous sugars observed by dynamic light scattering [J]. *Physical Review E*, 2010, 82(5): 2821-2829
- [20] Smith L J, Price D L, Chowdhuri Z, et al. Molecular dynamics of glucose in solution: a quasielastic neutron scattering study [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(8): 3527-3530
- [21] Venable R M, Hatcher E, Guvench O, et al. Comparing simulated and experimental translation and rotation constants: range of validity for viscosity scaling [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(39): 12501-12507
- [22] Lee S L, Debenedetti P G, Errington J R. A computational study of hydration, solution structure, and dynamics in dilute carbohydrate solutions [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(20): 204511
- [23] 周国辉,刘成梅,万婕,等.分子动力学模拟水分对小分子糖玻璃态转变温度及扩散性质的影响[J].*现代食品科技*,2014,30(9):154-160
- ZHOU Guo-hui, LIU Cheng-mei, WAN Jie, et al. Effect of moisture content on glass transition temperature and diffusion propertise of low-molecular-weight sugars by molecular dynamics simulation [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(9): 154-160
- [24] 刘东红,叶兴乾,吴昭同.超声波对糖溶液物化特性的研究[J].*中国食品学报*,2005,5(4):11-16
- LIU Dong-hong, YE Xing-qian, WU Zhao-tong. Studies on the physicochemical properties of sugar solutions by ultrasonic wave. [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2005, 5(4): 11-16
- [25] Mason P E, Neilson G W, Enderby J E, et al. Structure of aqueous glucose solutions as determined by neutron diffraction with isotopic substitution experiments and molecular dynamics calculations [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(27): 13104-13111
- [26] Jung D H, Yang J H, Jhon M S. The effect of an external electric field on the structure of liquid water using molecular dynamics simulations [J]. *Chemical Physics*, 1999, 244(2-3): 331-337
- [27] Sun W, Chen Z, Huang S Y. Effect of an external electric field on liquid water using molecular dynamics simulation with a flexible potential [J]. *Journal of Shanghai University (English Edition)*, 2006, 10(3): 268-273
- [28] Li D, Jia G Z. Dielectric properties of SPC/E and TIP4P under the static electric field and microwave field [J]. *Physica A*, 2016, 449: 348-356