

第二章 超高压生物处理的理论基础

第一节 超高压生物处理的物理学基础

超高压 (UHP) 又称高压 (HP), 因为它用流体介质传递压力所以又称作等静水压。我国一般将 100MPa 以上的压力称为超高压, 以示与 100MPa 以下的压力相区别。将生物材料(包括食品, 下同) 放入柔软的的塑料袋里, 密封后, 将其置于密闭的超高压容器中, 然后通过流体介质施加 100—1000Mpa 的压力, 改变生物材料的分子结构, 达到预定效果, 例如微生物灭活、蛋白质变性、淀粉糊化、细胞破碎、催化反应、加速提取、诱变育种、生物材料的超高压冷冻无损保藏等等, 这项技术称为超高压生物处理技术。

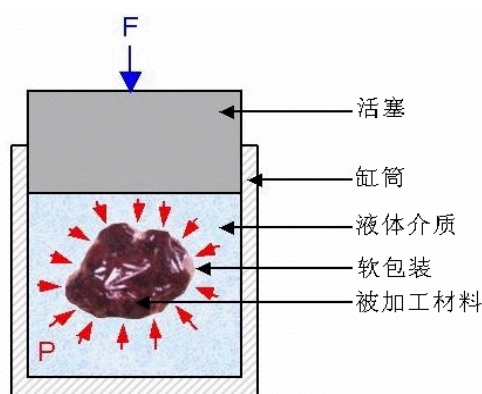


图 2-1 超高压生物处理示意图

超高压处理过程中依靠水、油或乙醇等液体介质传递压力, 被处理的生物材料和食品一般是液体或含水量足够大的材料, 所以应该对流体力学有一个基本概念。

1、液体的形态

物质存在的主要形态有固态、液态和气态。固态物质有一定的形状, 液态和气态物质的形状随着容器而变化, 因此又统称流体物质。

流体和固体的特性不同。从力学分析的意义上看固体既能承受压力, 也能承受拉力与抵抗拉伸变形。流体只能承受压力, 一般不能承受拉力与抵抗拉伸变形。

液体和气体也有区别。气体易于压缩; 而液体难于压缩; 液体有一定的体积, 存在一个自由液面; 气体具有膨胀的特性, 能充满任意形状的容器, 无一定的体积, 不存在自由液面。液体和气体的共同点是都具有易流动性, 即在任何微小切应力作用下都会发生变形或流动。正是因为液体易于流动, 所以能够形成等静压, 对生物材料进行均匀地施压和处理。

2、理想流体

理想流体是指既无粘性 ($\mu=0$) 又完全不可压缩 ($\rho=\text{const}$) 流体, 在运动时也不能抵抗剪切变形, 其质点连续地充满所占据的空间。为了便于分析和建立力学方程, 在研究时一般都把液体视为理想流体, 排除了分子运动的复杂性, 其物理量作为时空连续函数, 并利用连续函数这一数学工具来研究问题。特别是对于压力变化较小的系统, 多当作理想流体处理。

但是实际流体是有粘度的, 在运动时具有抵抗剪切变形的能力, 即存在摩擦力, 其粘度 $\mu \neq 0$ 。在超高压条件下液体的压缩性非常显著, 无论是在超高压设备的设计, 还是超高压加工时的工艺设计都是不能忽视的问题, 例如在室温条件下, 600MPa 时, 水的压缩率可达

14-15%。

3、帕斯卡（Pascal, Blaise）定律

帕斯卡对等静压工作原理做了如下论述，静止的理想流体，它的压力传递具有以下三个基本性质：

- 液体压力总是垂直于任何受作用的表面。
- 液体中各点的压力在所有的方向上都相等。
- 在密闭的容器中，加在静液体的一部分上的压力，以相等的强度传给流体的所有其它部分。

超高压处理生物材料基本遵循这样的原理，在施压的过程中，液体介质的压力被认为是均等的，被处理的生物材料的各个部位受力被认为近似均等。

4、压缩性

1) 压缩性 (compressibility)

作用在流体上的压力变化可引起流体的体积变化或密度变化，这一现象称为流体的可压缩性。液体的可压缩性是超高压生物处理得以实现的一个很重要的因素，也正是它具有压缩性，所以水分子与生物大分子之间产生相互作用，导致蛋白质变性或淀粉糊化，它直接影响超高压生物处理和加工的效果。

2) 体积压缩率 κ (coefficient of volume compressibility)

压缩性可用体积压缩率 κ 来量度。体积压缩率 κ 就是流体体积的相对缩小值与压强增值之比，即当压强增大一个单位值时，流体体积的相对减小值：

$$\kappa = -\frac{dV/V}{dp} = \frac{d\rho/\rho}{dp} \quad (2-1)$$

因为质量 m 不变， $dm = d(\rho V) = \rho dV + V d\rho = 0$,

$$-\frac{dV}{V} = \frac{d\rho}{\rho}$$

式中： ρ —密度

V —体积

3) 体积模量 K (bulk modulus of elasticity)

流体的压缩性在工程上往往用体积模量来表示，体积模量 K 是体积压缩率 κ 的倒数。

$$K = \frac{1}{\kappa} = -\frac{dp}{dV/V} = \frac{dp}{d\rho/\rho} \quad (2-2)$$

κ 与 K 随温度和压强而变化，但变化甚微。 p 为压力。

说明：a. K 越大，越不易被压缩，当 $K \rightarrow \infty$ 时，表示该流体绝对不可压缩

b. 流体的种类不同，其 κ 和 K 值不同。

c. 同一种流体的 κ 和 K 值随温度、压强的变化而变化。

d. 在一定温度和中等压强下，水的体积模量变化不大

一般工程设计中，水的 $K=2 \times 10^9$ Pa，说明 $\Delta p=1$ 个大气压时， $\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{20000}$ 。 Δp 不大的条件下，水的压缩性可忽略，相应的水的密度可视为常数。

5、生物材料的压缩温升

通过对流体的研究能最好地阐述压力对生物材料压缩的影响。水和乙烷是分别代表了两个不同的极性材料和非极性材料的典型实例。水的压缩性被认为小于大部分有机液体。水的

容积在 300MPa 时减少 10%，600MPa 时减少 15%。乙烷的容积在 300MPa 时减少 20%，600MPa 时减少 25%。

假如在绝热条件下进行压缩，如下的方程给出增加压力时温度的增量：

$$\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_s = \left(\frac{T}{C_p}\right) \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P = \frac{\alpha T}{\rho C_p} \quad (2-3)$$

在方程中， α 是热膨胀系数， ρ 是粘度， C_p 是系统的热容量。利用这一方程，水在 25℃ 时温度增加 2K/100MPa。乙烷在 18℃ 时温度增加 40K/100MPa。很显然，当压力降低时，温度以相同的数量级降低。在高温时，绝热压缩将会大幅提高其温度。

实验证明，不同的介质和高含水量的材料，受压力影响温升的幅度不同。表 2-1 是不同材料每升高 100MPa 温度升高的数据。

表 2-1——不同物质由于绝热压缩所引起的温度变化情况

不同材料在 25℃ 时	每 100MPa 产生的温度变化 °C
水	约为 3.0
马铃薯泥	约为 3.0
橙汁	约为 3.0
番茄色拉	约为 3.0
含脂量为 2% 的牛奶	约为 3.0
鲑鱼	约为 3.2
鸡肉	约为 4.5
水/乙二醇 (50/50)	4.8-3.7 以下
牛肉	约为 6.3
橄榄油	8.7-6.3 以下
酱油	9.1-6.2 以下

6、粘度

粘度也是影响超高压生物处理工艺参数的一个重要因素。

粘性是在运动的状态下，流体所产生的抵抗剪切变形的性质。粘性大小由粘度来量度。流体的粘度是由流动流体的内聚力和分子的动量交换所引起的。

影响粘度的因素很多，流体粘度 m 的数值随流体种类不同而不同，并随压强、温度变化而变化。一般相同条件下，液体的粘度大于气体的粘度。对常见的流体，如水、气体等， m 值随压强的变化不大，一般可忽略不计。温度是影响粘度的主要因素。当温度升高时，液体的粘度减小，气体的粘度增加。

液体的内聚力是产生粘度的主要因素，当温度升高，分子间距离增大，吸引力减小，因而使剪切变形速度所产生的切应力减小，所以 m 值减小。当压力提高时，液体的粘度会有所提高，例如纯水的压力提高到大约 600MPa 时，对粘度有一定的影响。而在同一压力区，乙烷的粘度会增加 10 倍。

气体分子间距离大，内聚力很小，所以粘度主要是由气体分子运动动量交换的结果所引起的。温度升高，分子运动加快，动量交换频繁，所以 m 值增加。

7. 牛顿内摩擦定律

牛顿内摩擦定律表明，液体运动时，相邻液层间所产生的切应力与剪切变形的速率成正

比。即

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} = \mu \frac{d\theta}{dt} \quad (2-4)$$

τ —粘性切应力，是单位面积上的内摩擦力。

du —流层速度差

dy —流层的间距

$d\theta$ —剪切变形的角度

dt —剪切变形的时间

流体的切应力与剪切变形速率 du/dy ，或角变形率 $d\theta/dt$ 成正比。流体区别于固体的重要特性：固体的切应力与角变形的大小成正比。流体的切应力与动力粘度 μ 成正比。对于平衡流体 $du/dy=0$ ，对于理想流体 $\mu=0$ ，所以均不产生切应力，即 $t=0$ 。

8、牛顿流体、非牛顿流体

牛顿流体 (newtonian fluids) 是指任一点上的剪应力都同剪切变形速率呈线性函数关系的流体，即遵循牛顿内摩擦定律的流体称为牛顿流体。不符合上述条件的均称为非牛顿流体。式 2-4 是判断流体类型的数学模型，满足不同的条件则呈现不同的特性。图 2-2 是不同流体的特性曲线示意图，表 2-2 给出了判定不同流体的特征参数和实例。

$$\tau = \tau_0 + \mu \left(\frac{du}{dy} \right)^n \quad (2-5)$$

- 流体 {
- 1. 宾汉型流体: $\tau_0 \neq 0, n=1, \mu = \text{const}$
 - 2. 假(伪)塑性流体: $\tau_0 = 0, n < 1$
 - 3. 牛顿流体: $\tau_0 = 0, n=1, \mu = \text{const}$
 - 4. 膨胀流体: $\tau_0 = 0, n > 1$
 - 5. 理想流体: $\tau_0 = 0, \mu = 0$

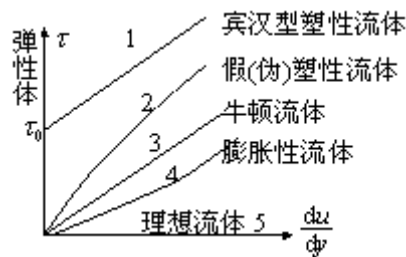


图 2-2 流体的类型及特性曲线示意图

表 2-2 流体的分类及其判定条件

流体类别	定义	$\tau = \tau_0 + \mu \left(\frac{du}{dy} \right)^n$	实例
理想流体	无粘性及完全不可压缩的一种假想流体	$\mu = 0, \tau_0 = 0, \tau = 0$	

实际流体	牛顿流体		有粘性、可压缩的流体 $\mu \neq 0$	满足牛顿内摩擦定律	水、果汁、牛奶、汽油、煤油、甲苯、乙醇等
	非牛顿流体	宾汉型塑性流体		$\tau_0 \neq 0, \mu = \text{Const}, n = 1$	浓缩果汁、果酱、牙膏、血浆等
		假塑性流体		$\tau_0 = 0, \mu \neq 0, n < 1$	橡胶、油漆、尼龙等
		膨胀性流体		$\tau_0 = 0, \mu \neq 0, n > 1$	生面团、浓淀粉糊

9、超高压条件下水的特性 (chp004)

水在超高压条件下的各种物理现象是超高压技术工作者必须了解的知识。不仅超高压最常用的介质是水或水溶液，而且被处理的生物材料本身都含有大量的水分。

首先应该了解，水在超高压条件下是可以压缩的。图 2-3 是各种不同温度下，0-800MPa 压力对水的体积的影响。在 20℃，压力升到 800MPa 时压缩体积可达 17%。

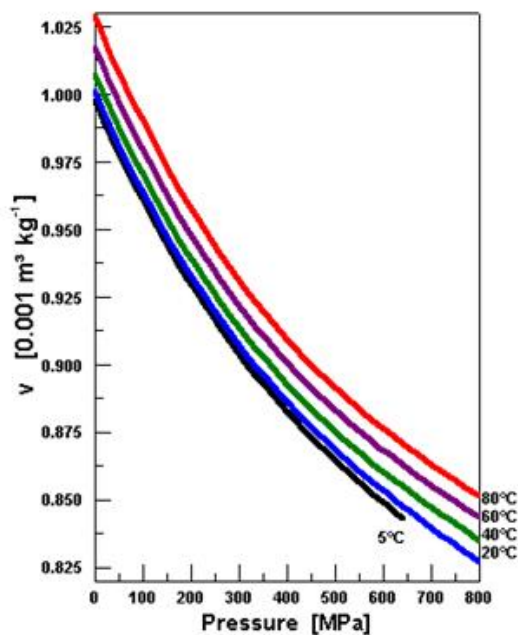


图 2-3 水的体积变化与压力的关系

水在压缩过程中需要克服分子间的摩擦力而做功，这些功以压缩能的形式储存在被压缩的水中，一旦外力撤销，被压缩形成的内能会瞬间释放出来，这不仅会对被处理的生物材料产生影响，而且会对设备系统产生冲击，损坏机件或系统。图 2-4 是每公斤水在 20℃时，施加 800MPa 的力所做的功约为 55 kJ/kg。

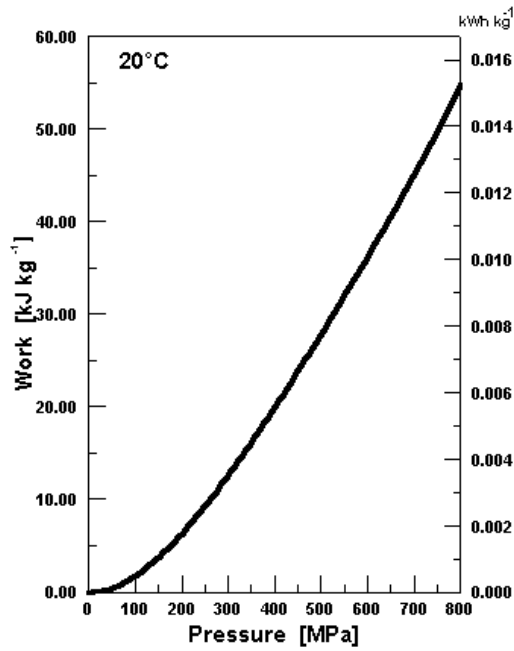


图 2-4 压缩需要作的功

在加压过程中，随着压力的升高，介质被压缩，将会使温度升高，一般认为在绝热条件下，对 20 °C 的水每施加 100MPa 会提高 3 °C，增加到 800 MPa，温度会升高 21-22°C。随着水的初始温度的提高，其温度受压力的影响越大。当水的初始温度为 80°C 时，若压力升到 800 MPa，温度能提高约 35 °C。图 2-5 是压力对介质温升的影响。但是，卸压后介质的压力会瞬间降低，理论上回到初始温度。但是由于实际上设备的导热和散热作用，温度恢复将会有一定的误差。

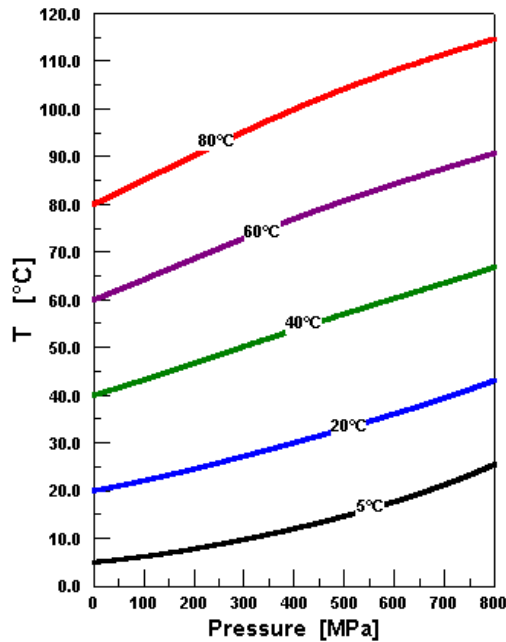


图 2-5 压力对水介质温度的影响

例如在 1 °C 的水中加压到 600MPa，卸压后被加工材料表面会出现一层薄薄的冰壳。这是因为加压时介质温升，通过容器的金属将热量散发一部分，卸压的一瞬间热量来不及传导

补充，故产生上述现象。

在超高压压力作用下，不仅流体密度提高，而且 pH 值也发生变化（见图 2-6），水的粘度也会发生变化，但是这些变化是可逆的，一旦压力消失 pH 值和粘度即恢复原状。水果果汁通常是酸性的，在 500MPa 处理 pH 值会发生向偏酸的方向改变一个单位。

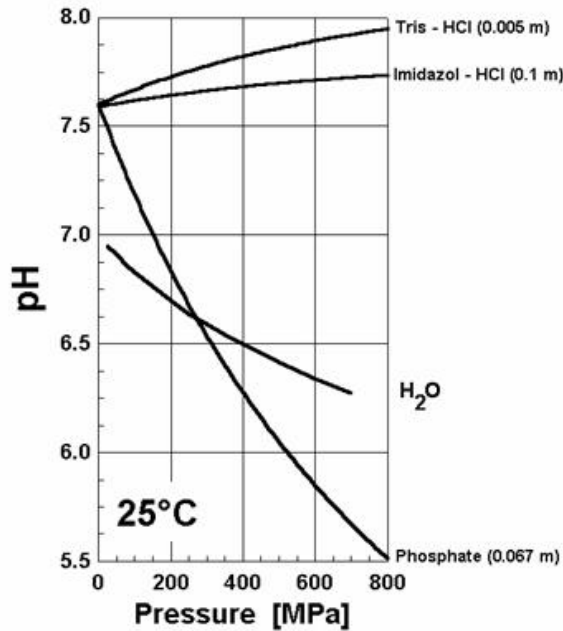


图 2-6 压力对 pH 值的影响

最后，水在超高压条件下固-液相的转变呈现一种非常重要的特性，它是超高压冷冻技术依据的基本原理。

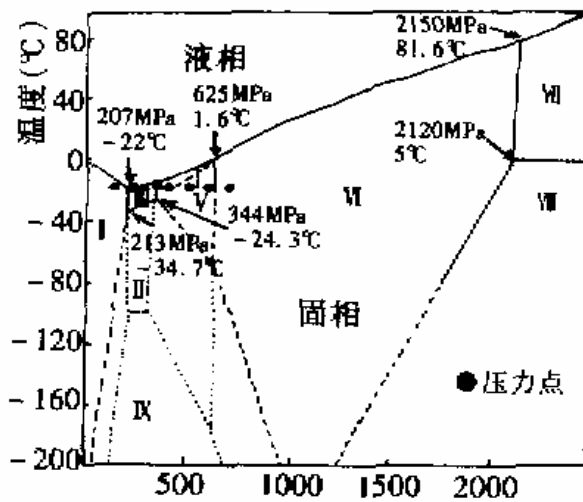


图2-7 水的固液相线图

图2-7表示了随着温度和压力的改变，水和冰的状态变化图。

我们常见的冰是常压下I区的冰；它是唯一比水轻的冰；在 I 区形成的冰结晶为一个水

分子周围有4个水分子存在，形成四面体结构，是分子间间隙较大的结晶，密度较低约为 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ ，它能漂浮漂浮在水上。水和冰I的溶解曲线是随着压力的上升而下降。即在约 207MPa 以内随着压力的增大、水的结冻温度下降。即在 200MPa 作用下，水的冰点为 -22°C ，即在 -22°C 以上仍不结冰。利用这一特性，可进行生物材料的低温不冻结保藏和冻结食品的解冻。

而其它区在高压下形成冰的密度较大，结晶构造也复杂，II区的密度为 $1.14\text{g}/\text{cm}^3$ ，III区的密度为 $1.23\text{g}/\text{cm}^3$ ，V区的密度约为 $1.31\text{g}/\text{cm}^3$ ，II、III、V区冰的密度之所以大，是因为氢键结合的长度与结合角有的增大、有的减少、并产生扭曲变形，所以II、III、V区是扭曲变形的冰晶体。冰VI是形成晶体间的间隙减小的双键结构。冰IV是形成晶体间的间隙被挤小，但还没有结合的一种结构。冰VII、VIII区的密度最大($1.50\text{g}/\text{cm}^3$)。

从图2-7可以看出在 625MPa 的压力条件下，水在 1.6°C 即可结冰。 2200MPa 以上，水在 82°C 仍能结冰，形成一种热冰。所以，在选择超高压介质时，特别是超过 670MPa 以上的压力时，因为水容易结冰，故应该选择冰点较低的介质，避免操作过程产生高压冰，影响超高压处理工艺的进行。