

超声波在麦饭石水制备中的作用分析

冯萃敏¹, 王晓彤¹, 韩芳¹, 钱宏亮²

(1. 北京建筑大学 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 北京 100044;
2. 北京市市政工程设计研究总院, 北京 100037)

摘要: 为了研究超声波在麦饭石水制备过程中的作用,采用感应耦合电浆放射光谱仪(ICP-OES)记录不同时间普通接触池和超声波接触池水中麦饭石元素的溶出变化.实验结果表明:超声波对麦饭石中矿物元素的溶出有一定促进作用;麦饭石中矿物元素溶出的效果随超声波功率和频率的改变而发生变化;超声波功率对麦饭石中矿物元素溶出影响较大.

关键词: 麦饭石; 超声波; 矿物元素; 溶出

中图分类号: TQ 424.24; R 151.1 **文献标志码:** A

麦饭石是一种具有生物活性的药石.相关研究表明^[1-2],麦饭石水中含有多种人体健康必需的常量元素 K,Ca,Mg,Na,Mo,Cu 等和微量元素 Ga,Se,Li,V,Ge,Cr,Zn,Ni,Nb,Ta,Sn 等.麦饭石浸泡于水,可对水中常量元素和微量元素含量进行双向调节,使其达到人体需要的最佳平衡状态.麦饭石中含有适量的矿物质,可以改善水质、抑制细菌和吸附有机物质^[2-3],因此被广泛应用于食品行业^[3-7].食品生产领域一般采用将麦饭石静止浸泡于水中的方法制取麦饭石水,但静止浸泡麦饭石的操作导致矿物元素溶出时间过长^[3-4],增加了时间成本.为了加快麦饭石中矿物元素的溶出速率,国内外科研人员进行了大量的研究.研究表明,将麦饭石浸泡在醋溶液中,可大大提高矿物元素溶出速率,但醋溶液浸泡的方法又限制了矿物元素的推广使用^[3-7].因此,需要寻找一种加速麦饭石矿物元素溶出的物理方法.超声波是频率高于 20 kHz 的机械波,具有能量大、穿透性强的特点^[8].超声波技术已逐渐应用于水处理和生物化学等领域^[9].在水处理中,利用超声空化处理难降解的有机物和灭活微生物,已取得了一定研究成果^[9-10].本文将超声波用于促进麦饭石中有效元素的溶出,选取常量元素中的钙元素和微量元素中锶元素为代表,探究麦饭石中元素的溶出规律.

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

超声波促进麦饭石溶出装置图,如图 1 所示.图 1 中:接触池规格为 65 cm×50 cm×40 cm(长×宽×高).接触池,沧州中能机械有限公司;JU-5000 型超声波操作系统、超声波控制器,上海杰恩普公司;Optima 8000 型 ICP-OES 感应耦合电浆放射光谱仪,美国 PerkinElmer 公司.

中华麦饭石(粒径 0.5~1.0 cm),内蒙古奈曼旗华宝麦饭石系列产品有限公司;钙、锶标准品,中国计量科学研究院.麦饭石成分,如表 1 所示.表 1 中: w 为元素的质量比.



图 1 超声波促进麦饭石溶出装置图
Fig.1 Equipment diagram of ultrasonic promoting the digestion of elements from the medical stone

表 1 中华麦饭石主要成分

Tab. 1 Main component of Chinese medical stone

常量元素成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂
$w/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	68.17	13.78	4.51	1.87	1.28	4.04	3.53	0.09	0.15	1.02
稀有元素成分	Ba	Sr	Cr	Ce	Zn	Sn	Mo	La	Se	Be
$w/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	553.70	678.80	27.95	74.60	38.97	1.00	0.55	31.55	8.80	1.08

1.2 试验方法

文献研究^[1-2]可知,麦饭石中的元素种类繁多,分析每一种元素的溶出过程较难实现.因此,将钙元素作为常量元素溶出的检测指标,将锶元素作为微量元素溶出的检测指标,以充分表明麦饭石水中离子浓度变化.将麦饭石用纯水清洗至无浑浊备用.4 个装有超声波系统的接触池分别编号 A~D,各加纯水 50 L,按固液比 1:10 投加麦饭石.其中,A 为空白实验,在试验过程中不启用超声波系统.在超声波系统功率一定时,采用不同的超声波频率,利用感应耦合电浆放射光谱仪检测各接触池水中钙、锶元素质量浓度随时间的变化情况.保持超声波频率不变,采用不同的超声波系统功率,检测各接触池内水中钙、锶元素质量浓度随时间的变化情况.

2 结果与讨论

2.1 超声时间对矿物元素溶出的影响

超声波接触池与普通接触池水中,钙、锶的质量浓度随时间的变化,如图 2 所示.图 2 中: t 为时间; f 为频率; $\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{Sr})$ 分别为钙、锶的质量浓度.

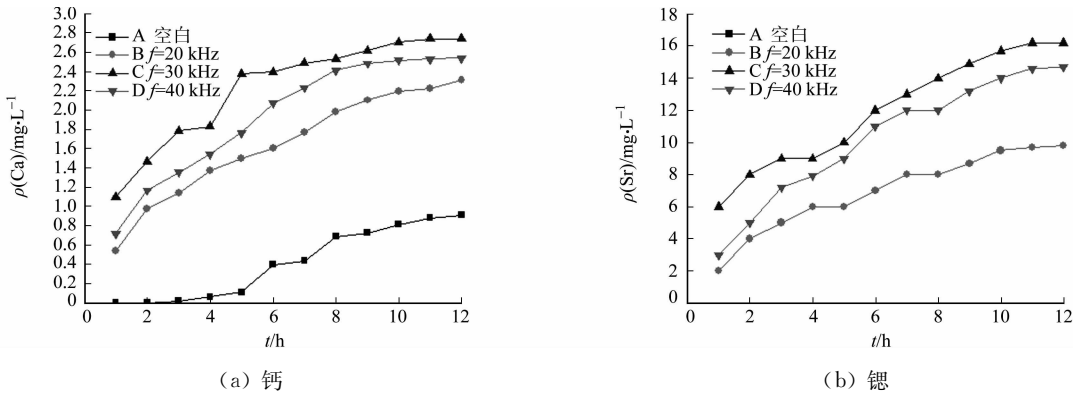


图 2 水中麦饭石溶出元素的质量浓度变化

Fig. 2 Mass concentration change of element leaching from the stone in water

由图 2 可知:当超声波功率一定(300 W)时,同一接触时间,超声波接触池内钙、锶的质量浓度始终大于普通接触池 A 内对应元素的质量浓度.由此可知,超声波作用于麦饭石可加速其矿物元素的溶出,且溶出量与接触时间呈正相关.这是因为在普通接触池内,麦饭石与水构成固液两相体系,麦饭石表面液层依靠扩散实现传质^[10],此时,界面效应起主要作用,远离固体表面的液体靠对流实现传质.因为接触时间 0~8 h 范围内,超声波作用效果相对明显,所以取 0~8 h 的数据进行分析.

在超声波接触池内,液体密度随超声波正压相位与负压相位交替变化而发生一定的改变^[8-10],如图 3 所示.由于正、负压的存在,超声波对水分子的拉伸作用导致分子间距离大于临界分子距离,水溶液因发生断裂形成小气泡^[11],继而长大成空化气泡.空化气泡与麦饭石界面摩擦,产生力的作用.空化气泡会随负压的加强而增大,当其不再处于超声场共振相位时,内部压强会减小甚至消失;当压强值无法支撑内部要求时,空化气泡崩溃^[12-14].气泡崩溃时,产生的微射流机械效应

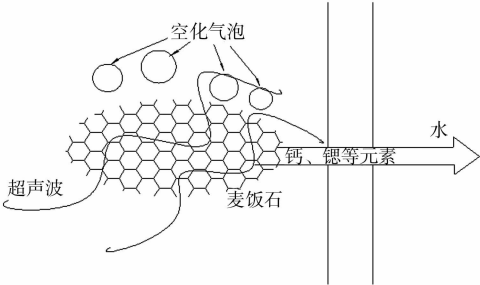


图 3 超声波作用后麦饭石界面传质

Fig. 3 Interfacial mass transfer of medical stone after ultrasonic

会对液-固界面产生冲击、剥蚀等作用. 图 3 中, 空化作用的气泡产生的机械效应会对麦饭石边界层进行表面清洗, 形成边界层空洞, 减薄颗粒边界层, 强化边界层内部扩散过程, 实现矿物元素在水中传质过程的加速进行. 因此, 在相同接触时间下, 超声波接触池 B~D 内麦饭石矿物元素的溶出速率比普通接触池 A 明显加快.

2.2 超声波功率对矿物元素溶出的影响

超声波接触池 B~D 中, 调整超声波频率分别为 20, 30, 40 kHz, 接触池的超声波功率(P)依次为 300, 400, 500, 600 W, 接触时间 8 h, 接触池中钙、锶元素的质量浓度随超声波功率的变化, 如图 4 所示.

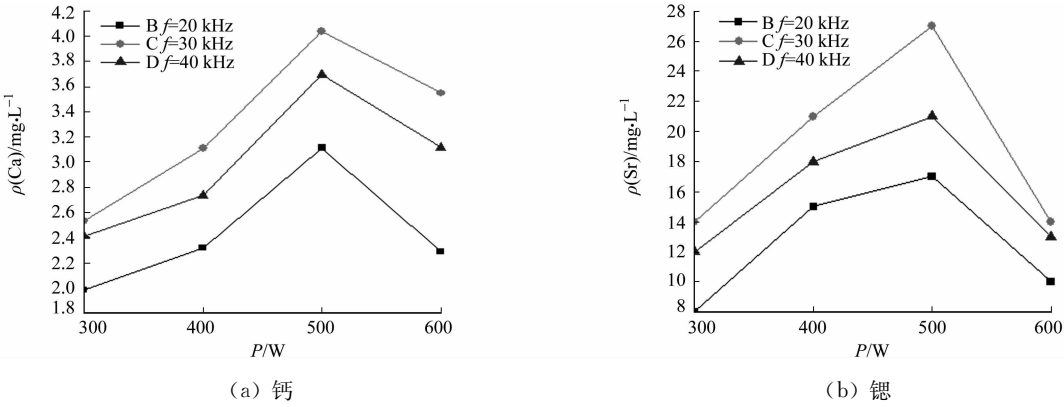


图 4 超声波功率对麦饭石有效元素溶出的影响

Fig. 4 Effect of ultrasonic power on effective element dissolution from the medical stone

由图 4 可知: 当超声波功率为 300~500 W 时, 麦饭石元素的溶出作用随功率的增大而增强; 当超声波功率为 500~600 W 时, 超声波对麦饭石元素的溶出作用随功率的增大而减弱. 因此, 选择超声波功率为 500 W, 此时, 超声波对麦饭石中元素溶出的促进作用最强.

超声波功率对麦饭石中元素溶出的影响与超声波空化效应有关. 空化效应产生的空化气泡以非线性形式在水中震荡, 空化气泡震荡过程中与麦饭石间有切应力的作用^[13-14]. 当声密度为 11~18.2 W·cm⁻³ 时, 因超声波功率越高, 空化气泡能量越高, 水泡在摩擦冲击麦饭石界面的时候作用力越大, 因此对麦饭石元素溶出的促进作用越明显; 当声密度上升到 21.8 W·cm⁻³ 后, 空化气泡产量过多, 过量的空化气泡间也容易摩擦碰撞^[15], 过多空化气泡使超声波发生散射作用, 造成能量浪费, 空化趋于饱和; 同时, 空化气泡所负载能量较大, 极易破裂^[14], 一些空化泡未与麦饭石界面发生作用便破裂消失, 所以超声波功率增大到一定值后, 对麦饭石元素的溶出作用减弱.

2.3 超声波频率对矿物元素溶出的影响

选择超声波功率为 300 W, 分别以不同频率作用于麦饭石, 接触时间 8 h, 接触池水中钙、锶元素质量浓度的变化, 如图 5 所示. 由图 5 可知: 当超声波频率为 20~30 kHz 时, 随着频率增大, 麦饭石中矿物元素溶出效果越明显; 当超声频率增大到 30 kHz 后, 超声波对麦饭石中元素溶出的作用明显减弱.

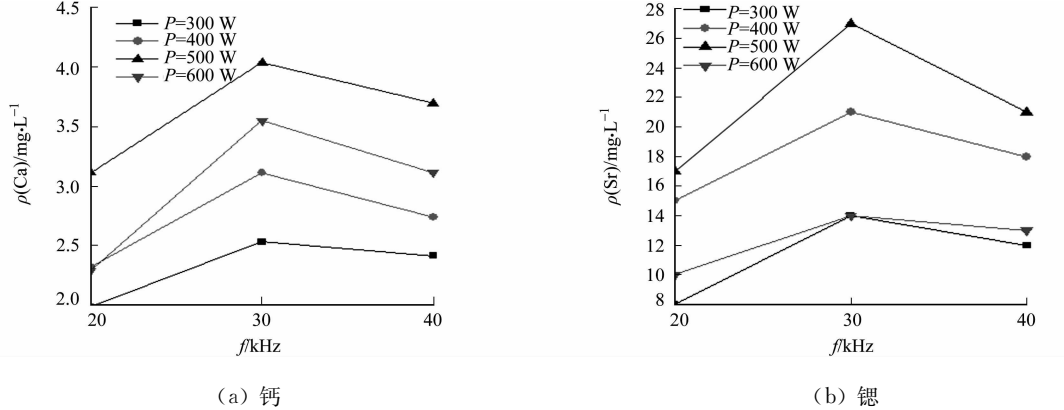


图 5 超声波频率对麦饭石有效元素溶出的影响

Fig. 5 Effect of ultrasonic frequency on the effective element dissolution from the medical stone

由于超声波作用于麦饭石后,空化气泡与麦饭石之间产生冲击,强化边界层扩散传质,但超声波产生空化气泡量与超声波频率有关,即超声波频率加大后,超声气泡与麦饭石冲击的概率变大,因此,气泡量与加快扩散传质呈正相关^[15]. 所以,当超声波频率为 30 kHz 时,对矿物元素溶出的促进效果比频率 20 kHz 强. 但是,随着超声波频率的增大,产生气泡量增多,气泡间会破擦碰撞^[14],导致部分气泡未与麦饭石作用便消失;另一方面,受声密度控制,气泡产生量越多,则气泡所含有的能量相对越少^[15-16],其对麦饭石的冲击作用亦会相对减弱. 因此,超声波频率增大到 30 kHz 后,对麦饭石中元素的溶出效果反而减弱了.

2.5 影响因子分析

采用双因素方差分析法^[17],分析超声波频率(因素 A)和超声波功率(因素 B)对麦饭石有效元素溶出的影响,如表 2 所示. 表 2 中: A₁, A₂, A₃ 分别对应频率 20, 30, 40 kHz; B₁, B₂, B₃ 分别对应功率 300, 400, 500 W; 各行之和计为 T_i; 各列之和计为 T_j. 计算各偏差平方和, 并进行双因素偏差分析.

总偏差平方和 S_T 为

$$S_T = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 x_{i,j}^2 - \frac{T_{i,j}^2}{3 \times 3} = 32.46 - 29.7 = 2.76.$$

通过计算因素 A 和因素 B 偏差平方和 S_A, S_B, 进而可求误差平方和 S_E 为

$$S_A = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 T_i^2 - \frac{T_{i,j}^2}{3 \times 3} = 30.48 - 29.7 = 0.78,$$

$$S_B = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 T_j^2 - \frac{T_{i,j}^2}{3 \times 3} = 31.4 - 29.7 = 1.7,$$

$$S_E = S_T - S_A - S_B = 2.76 - 0.78 - 1.7 = 0.27.$$

偏差平方和自由度分别为 f_T=8, f_A=2, f_B=4, 由此得出平均偏差平方和为

$$\bar{S}_A = \frac{S_A}{f_A} = \frac{0.78}{2} = 0.39, \quad \bar{S}_B = \frac{S_B}{f_B} = \frac{1.7}{2} = 0.85, \quad \bar{S}_E = \frac{S_E}{f_E} = \frac{0.27}{4} = 0.067.$$

由偏差平方和分别计算 F_A, F_B 为

$$F_A = \frac{\bar{S}_A}{\bar{S}_E} = \frac{0.39}{0.067} = 5.8, \quad F_B = \frac{\bar{S}_B}{\bar{S}_E} = \frac{0.85}{0.067} = 12.69.$$

根据显著性水平 α=0.05 和 α=0.01, 自由度 n₁=f_A, n₂=f_B, 并由 F 分布表^[18], 查出临界值, 并根据临界值判定因素影响的显著性. 当 F_A≤F_{0.05}(f_A, f_B) 时, 认为因素 A 对实验结果无统计学意义; 当 F_{0.05}(f_A, f_E)≤F_A≤F_{0.01}(f_A, f_E) 时, 认为因素 A 对实验结果有一般统计学意义; 当 F_A≥F_{0.01}(f_A, f_E) 时, 因素 A 对实验结果有高度统计学意义. 因素 B 同样进行显著性检验.

查表可得, F_{0.01}(2, 4)=18.00, F_{0.05}(2, 4)=6.94. 而 F_A=5.8<6.94, F_B=18.0>12.69>6.94.

虽然超声波功率和频率均是影响麦饭石中矿物元素溶出的因素, 但通过双因素分析可知, 超声波功率对麦饭石中元素溶出的影响比频率影响效果更显著.

3 结论

1) 采用不同功率和不同频率的超声波处理麦饭石. 超声波作用麦饭石后, 其元素溶出过程与麦饭石自然溶出过程相似, 但超声波作用后的麦饭石元素溶出速率明显提高, 且随着作用麦饭石的超声波工况的改变, 麦饭石元素溶出效果不同.

2) 当超声波功率一定、频率为 20~30 kHz 时, 超声波对麦饭石元素的溶出随频率的增加而增强; 当频率为 30~40 kHz 时, 随超声波频率的增加, 麦饭石元素的溶出反而下降.

3) 当超声波频率一定、功率为 300~500 W 时, 超声波对麦饭石中元素的溶出随超声波功率增大而增强; 当功率 500~600 W 时, 超声波对麦饭石元素的溶出随功率增大而减小.

4) 综上, 超声波功率和频率对麦饭石中矿物元素的溶出均有一定影响, 通过双因素方差分析可知,

表 2 钙元素溶出质量浓度表

Tab. 2 Mass concentration table of Calcium element mg · L⁻¹

因素 A	因素 B			T _i
	B ₁	B ₂	B ₃	
A ₁	1.10	1.30	2.35	4.75
A ₂	1.80	1.90	3.00	6.70
A ₃	1.30	1.70	1.90	4.90
T _j	4.20	4.90	7.25	16.35

超声波功率对麦饭石元素溶出的影响更具统计学意义. 因此,在食品饮料生产中,可优先考虑调节超声波功率为 500 W 左右,以达到矿物元素的最高溶出效果.

参考文献:

[1] 李娟,张盼月,高英,等. 麦饭石的理化性能及其在水质优化中的应用[J]. 环境科学与技术,2008,31(10):63-66.
[2] 王维清,冯启明,袁昌来. 一种新型无机抗菌剂载体: 麦饭石[J]. 中国矿业,2005,14(1):41-44.
[3] 谭杰,蒋惠娟. 麦饭石矿化水及其在发酵酒中的应用[J]. 食品科学,2003,24(3):95-99.
[4] 李增新,王国明,高华,等. 壳聚糖-麦饭石澄清保健食醋新工艺[J]. 食品科学,2007,28(7):192-194.
[5] 施安辉,单宝龙,徐启民,等. 酸枣麦饭石醋的研制[J]. 中国调味品,2006(5):29-33.
[6] LIU Xiaohua,FU Jianxia,LI Li,et al. Leaching mineral elements from chinese maifan-stone[J]. Advanced Materials Research,2009,58:69-75.
[7] SHANG Liming,MENG Jiaguang,REN Cailing. Design and knitting technology of maifan stone fiber knitted fabrics [J]. Advanced Materials Research,2012,503/504:223-227.
[8] 闫怡新,刘红. 低强度超声波强化污水生物处理机制[J]. 环境科学,2006,27(4):647-650.
[9] 聂国庆,吴耀国. 超声技术在水处理中主要影响因素的研究进展[J]. 水处理信息报导,2008(6):46-47.
[10] 阁方方,杨艳玲,李星,等. 超声波作用条件对微生物灭活效能的影响[J]. 水处理技术,2014,40(10):20-23.
[11] 马空军,贾殿赠,孙文磊,等. 相界面上超声空化气泡聚并,滑移促进的传质[J]. 声学技术,2009,28(6):742-746.
[12] 焦庆斌. 超声强化液固传质动力学模型与硅中阶梯光栅湿法刻蚀技术研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2014:28-36.
[13] 李忠红,尚玉红,蔡梅. 光纤药物溶出度实时测定仪监测维 C 银翘片的溶出度[J]. 中国药品标准,2007,8(4):55-60.
[14] 黄湘兰,林军. 尼美舒利片溶出度测定方法的研究[J]. 广东药学,2005,15(1):16-18.
[15] 李坚斌,李琳,陈玲,等. 超声波作用马铃薯淀粉糊的流变学特性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2006,34(3):90-93.
[16] 冯磊,李润东. 超声波预处理对牛粪厌氧消化的影响[J]. 环境污染与防治,2012,34(7):40-44.
[17] 吴俊奇,李燕城. 水处理试验设计与技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2015:260-274.

Analysis of the Effect of Ultrasonic on the Preparation
of Medical Stone Water

FENG Cuimin¹, WANG Xiaotong¹,
HAN Fang¹, QIAN Hongliang²

(1. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment,
Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;
2. Beijing Municipal Engineering Design and Research Institute, Beijing 100037, China)

Abstract: In order to investigate the effect of ultrasonic on the preparation process of medical stone water, the concentrations of two elements in the ordinary contact pool and the ultrasonic contact pool of the water were recorded by the inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES) at different times. The experiment results show that ultrasonic has a certain role in promoting the mineral elements dissolution from the medical stone. The promoting effect of ultrasonic on the elements from the medical stone is changed with different conditions such as ultrasonic power and frequency. Further analysis indicates that the ultrasonic power has a larger effect on the dissolution of mineral elements in medical stone.

Keywords: medical stone; ultrasonic; mineral elements; dissolution