利用核磁共振对烧开水和冷冻水结构的研究*

李福志　张晓健　王占生　吕木坚

提要　烧开和冷冻是水最常见的两种热处理方式,经这两种处理方式处理后的水对于促进人体健康具有一定的作用。利用^{17}O核的核磁共振半高幅宽研究了纯水、自来水及矿物质溶液在烧开和冷冻后其团簇结构的变化。研究显示不同水样在烧开和冷冻后其^{17}O-NMR半高幅宽均会发生一定的变化,表明烧开和冷冻后水团簇发生了变化。通过对相变与温变过程中氢键变化的分析可以发现,烧开和冷冻后水的团簇结构可能处于暂时的热力学不稳定态。

关键词　烧开水　冷冻水　核磁共振　健康　水团簇

0　引言

冷冻和烧开是水最为常见的两种热处理方式。经这两种方式处理后的饮水的应用比较普遍,许多国家都习惯于饮用烧开后冷却到室温的凉开水,包括前苏联、日本、中国等。近年来的研究发现,长期饮用凉开水对于促进人体健康具有一定的作用。

日本医学家在一次老年病防治调查中发现,有460名65岁以上的老人,5年的时间里坚持每天清晨喝一杯凉开水,其中有82%的老人表现为面色红润,精神饱满,牙齿不松,每天能步行5 km,出现了神奇的益寿功效。

近年来,日本学者对早起喝一杯凉开水又重作了研究,认为人在通过一夜的睡眠之后肠胃道已被排空,饮用凉开水以后,凉开水可以被很快吸收进入血液循环,稀释血液,从而对体内各器官组织进行一次"内洗涤",增强肝脏的排泄功能,促进新陈代谢,加强免疫功能;另外通过血液稀释和扩张血管,有利于降低血压,预防脑溢血和心肌梗死。

日本的美容专家经过研究还发现,经常用凉开水洗涤皮肤,能够使皮肤细胞保持足够的水分而显得柔软、细腻、有光泽并富有弹性。研究表明,开水自然冷却至20～25 ℃时,水的性质会发生一定的变化,内聚力增大,分子之间的结合更加紧密等。这些物质与生物细胞内的水十分接近,有很大的"亲合性",从而使凉开水容易渗透到皮肤内。

与烧开处理相比,饮水的冷冻处理主要依赖于天然过程,如从自然界获得的雪水等。融水是指冰块融化以后,未超过35 ℃的水。日常生活中也可方便地制取融水,只要将饮水放入冰箱内结冻后再融化即可。近年来,雪水、融水的健康效应也开始引起人们的关注。

1959～1960年在前苏联的托木斯克工学院生物物理研究所进行了雪水和普通水的对照试验。试验结果表明[1]:雪水具有对抗一般衰老的作用,同时,雪水还可以提高动物的生育能力,促进农作物的生长,甚至改善病人的新陈代谢。

与雪水一样,融水的健康效应也一直受到人们的重视。欧洲国家流行着这样一句话:母乳是婴儿最好的食物,融水是成人最好的饮料。融水的最大特性就是能抗衰老。动物试验证明,衰老的原因之一是积累了大量损伤了的分子,而融水能产生持久的复壮效应。从另一个角度来说,融水是使生物体体温降低的最安全方法,体温降低有利于抗衰老。

当冰融化为水时,部分氢键断裂,冰的空旷结构遭到破坏,但水中仍保持许多氢键结合成的水分子小集团,但它们运动自由,组成可不断改变,这些水分子的小集团又称为水分子团簇(water cluster)[2]。它们靠氢键结合在一起,属于氢键团簇。这些团簇的形成对于水的性质具有重要的影响[3]。利用^{17}O-NMR半高幅宽可以反映出液态水团簇结构的平均相对大小。

1　试验目的和方法

1.1　试验目的

*国家自然科学基金(项目批准号:50078026)和清华大学基础研究基金资助。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

虽然长期以来人们就有饮用烧开后的凉开水或者融水的习惯,但对于烧开水或者冷冻水的健康效应还没有进行系统的研究,而对于烧开水和冷冻水的理化性质变化的研究则更少。由于烧开后水的化学组分变化不大,而冷冻后水的化学组分无变化,因此本研究将从微观结构的角度对烧开水和冷冻水进行研究。这将有利于从微观角度对这些热处理方式进行重新认识。

1.2 分析仪器

试验在 Bruker 公司出品的 ARX 400 型 400 MHz 核磁共振波谱仪上进行,^{17}O 核的共振频率为 54.243 MHz。

1.3 试验水样

所选择的试验水样包括具有普遍代表性的自来水、水质具有可重复性的纯水和矿物质溶液配水。

烧开样品处理:将水样放在烧杯中,烧开后室温下冷却至常温。冷冻样品处理:将水样放在 - 25 ℃的冰箱中冷冻 12 h,取出,室温下放置至常温。冷冻和烧开后的样品在处理完毕后 6 h 内进行测量。

2 试验结果

自来水、纯水和矿物质溶液配水烧开及冷冻后的^{17}O - NMR半高幅宽结果见图 1。从图 1 中可以看出,纯水和自来水在烧开和冷冻后其^{17}O - NMR半高幅宽均变窄,说明两种热处理过程会对这两种水样的团簇结构产生影响。

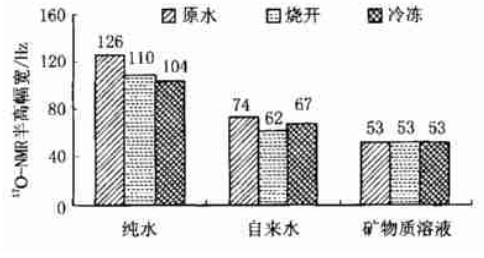

图 1 不同热处理后水团簇结构的变化

而所配制的矿物质溶液的^{17}O - NMR 半高幅宽在冷冻和烧开后均无变化。利用核磁共振去耦技术对这 3 个水样进行研究时可以发现(见图 2),核磁共振去耦后不同水样的^{17}O - NMR 半高幅宽值均为 51 Hz 左右,这是常温下水样^{17}O - NMR 半高幅宽值的极限。对于所配制的矿物质溶液,其^{17}O - NMR半高幅宽为 53 Hz,接近常温下水样^{17}O - NMR半高幅宽的极限值,因此水样经冷冻和烧开后再恢复到原来的状态,其^{17}O - NMR半高幅宽并没有发生进一步的变化。

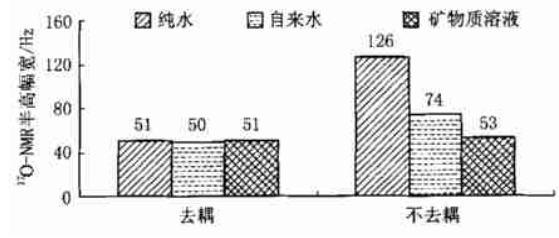

图 2 去耦和不去耦时不同水样的^{17}O - NMR 半高幅宽比较

3 结果讨论

要确定冷冻和烧开后水样团簇结构发生变化的原因,最重要的就是确定相变和温变过程中氢键的变化情况。

3.1 温度变化过程中氢键变化的情况

在液态水的温度由熔点向沸点过渡的过程中会伴随着氢键的断裂,由此导致水的一些性质发生了异常的变化。

3.1.1 饱和过程液态水密度的变化

图 3 给出了不同液体在熔点和沸点之间的密度曲线。为了进行直观的比较,对温度和密度均进行了归一化处理(最小值设为 0,最大值设为 1)。

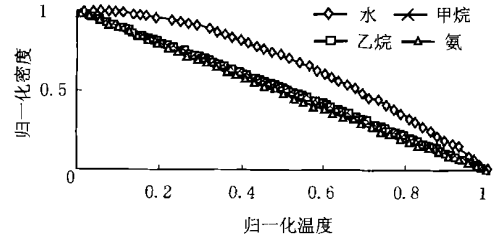

图 3 不同液体密度随温度的变化

从图 3 中可以看出,在熔点和沸点之间,甲烷和乙烷的密度基本是均匀降低的,即使是对于同样含有氢键的氨而言,其密度的变化也基本是均匀降低的。而在熔点和沸点之间水的密度随温度的变化则明显不同于其它液体。在低温下,水的密度随温度的变化要比其它液体密度随温度的变化缓慢得多,在 0～4 ℃之间还出现了密度升高的现象(见图 4)。随着温度的升高,水的密度随温度的变化加剧,接近沸点时水的密度随温度的变化梯度(绝对值)大于其它液体密度随温度的变化梯度(绝对值)(见图 5)。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

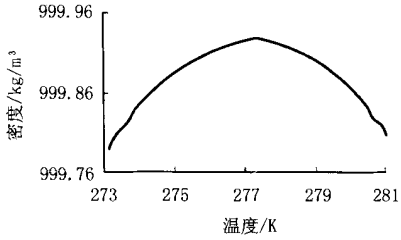

图 4　低温饱和过程中液态水的密度

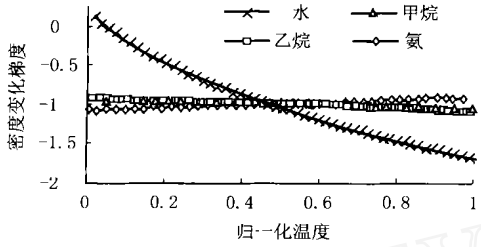

图 5　温度升高时不同液体的密度变化梯度

在温度升高的过程中,热运动的加强会使水分子具有更大的打破氢键的能力。氢键的减少会导致液态水晶格结构的坍塌。一般认为低温时液态水中存在类冰态结构,而氢键的断裂会导致类冰态结构的减少甚至消失。由于类冰态的密度要相应低于小团簇的密度,因此在低温时,由于氢键的坍塌所导致的类冰态的减少会抵消一部分由于温度升高、体积膨胀所带来的密度降低,使水在低温时的密度变化相对于其它液体而言要缓慢得多,甚至在 0～4 ℃之间还出现了密度升高的现象。

接近沸点时,液态水中的类冰态结构已经消失或接近消失,由于类冰态的坍塌所导致的密度变化缓慢的现象也随之消失。反之,由于氢键的断裂会导致密度较大的团簇转化为密度较小的团簇,从而加剧了液态水密度随温度的变化。

3.1.2　饱和过程液态水比热容的变化

图 6 给出了液态水的定压比热容 C_p 和定容比热容 C_v。从图 6 中可以看出,在熔点和沸点之间,液态水的 C_p 变化不大,而高温下的 C_v 则要明显低于低温下的 C_v。

对于一般液体而言,液相和固相的比热容相差不大。例如苯的 $C_{P液} = 1.03 \times C_{P固}$。从水的三相的比热容可以看出(见表 1),气相和固相的比热容相差不大,而液相的比热容要比气相和固相高出很多。这是因为在气相和固相中,氢键的数目不随温

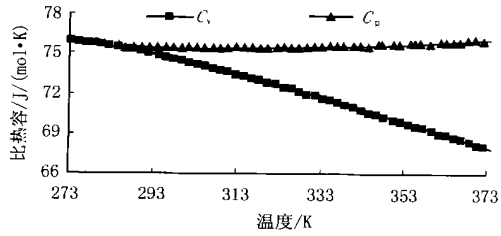

图 6　液态水的比热容

表 1　水的三相的比热容

相　　态	气相	液相	固相
比热容/J/(mol·K)	37.46	76.02	37.65

度变化,而在液相中,温度的升高会导致氢键的断裂,因而就需要为氢键的断裂提供大量的能量。

根据一般液体比热容的规律和一定的假设,可以计算在整个液态范围内氢键断裂的大体情况:

假设:①液相的比热容比气相和固相多出的部分是由于氢键的断裂所导致的比热容的增加;②在熔点和沸点之间温度范围内氢键的断裂是均匀的。

根据以上假设,在熔点和沸点之间由于氢键的断裂所导致的液态水的比热容的增加量约为:

$$76.02 - \frac{37.46 + 37.65}{2} = 38.46\ \mathrm{J/(mol \cdot K)} \qquad (1)$$

氢键的键能按 23.3 kJ/mol 进行计算。由此可计算出氢键的断裂数与最大可能的氢键数目(在冰中为了使每一个 H 都参加形成氢键,水分子搭成四面体骨架结构,每个氧原子周围有两个较近的共价键氢原子和两个较远的氢键氢原子。也就是说,每一个水分子都同时作为氢键的双供体和氢键的双受体,此时凝聚相中的氢键数目就是最大可能的氢键数目,在每摩尔的水分子中形成 2 mol 的氢键)的比值为:

$$\frac{38.46\ \mathrm{J/(mol \cdot K)}}{23.3\ \mathrm{kJ/mol} \times 2} = 8.2 \times 10^{-4}\ \mathrm{K}^{-1} \qquad (2)$$

即温度每升高 1 K(℃),水中断裂的氢键数目占最大可能的氢键数目的 0.082 %左右。因此在熔点和沸点之间断裂的氢键数目约为最大可能数的 8.2 %左右。在烧开处理中,水样从常温被加热到沸点温度附近,而后又冷却到常温,在此过程中会发生大量氢键的断裂和重组。当水样在宏观上恢复到原

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

来的温度后,微观结构上并没有立刻达到平衡,可能需要一个较长的热力学稳定过程,因此在短时间内水样的^{17}O - NMR 半高幅宽出现了变窄的情况。

3.2 相变过程中氢键变化的情况

冰的熔化热(6.05 kJ/mol)相对于其升华热(51.0 kJ/mol)和水的蒸发热(40.63 kJ/mol,100 ℃)来说都比较小,这是因为冰在融化时只有一小部分氢键断裂,而升华时需要完全破坏冰中的氢键。而在沸点时液态水中依然存在相当数量的氢键,因而水的蒸发热大。

熔点时液态水中的氢键数目可以通过冰的熔化热计算得到。根据已有数据,冰的熔化热为 6.05 kJ/mol,氢键键能为 23.3 kJ/mol。以 $C(a)$ 表示阿佛加德罗常数,$K(I)$ 表示冰的熔化热,$K(H)$ 代表氢键键能,假定熔化热全部由氢键断裂所引起,则:

$$K(I) = \frac{K(H)\ X}{C(a)} \tag{3}$$

式中 X ——每摩尔的水分子中断裂的氢键个数,个/mol。

根据式(3),得到:

$$X = \frac{K(I)}{K(H)} C(a) \tag{4}$$

由于冰中每摩尔水分子中氢键的数目为 $2C(a)$ 个,因此在冰融化时,氢键断裂的比例为:

$$\frac{X}{2C(a)} = \frac{\frac{K(I)}{K(H)} C(a)}{2C(a)} = \frac{K(I)}{2K(H)} \tag{5}$$

将 $K(I) = 6.05$ kJ/mol, $K(H) = 23.3$ kJ/mol 代入式(5)中,得到:

$$\frac{X}{2C(a)} \times 100\ \% = 13\ \% \tag{6}$$

即如果假定熔化热全部由氢键断裂所引起的话,在 0 ℃冰融化成为水的过程中,约有 13 %的氢键断裂。实际上,由于在固-液相变的过程中体积减小会释放一部分能量,因此实际的氢键断裂比例可能要大于 13 %。这与文献报道的结果基本一致。

根据文献报道,在 0 ℃的液态水中,氢键的数目为最大可能的氢键数目的 85 %左右,即使在沸点附近,水中的氢键数目仍为最大可能氢键数目的 75 %左右。根据定压比热容计算出的液态水在熔点和沸点之间断裂的氢键数目约为最大可能数的 8.2 %左右。这两个结果基本一致。

在固-液相变的过程中,根据上面的计算和文献报道,约有 15 %的氢键断裂,其数量超过了在熔点和沸点之间整个液态范围内氢键断裂的数量。因此在冷冻处理过程中必然伴随着大量氢键的断裂和重组。与烧开处理一样,当水样在宏观上恢复到原来的温度后,微观结构上并没有立刻达到平衡,可能需要一个较长的热力学稳定过程,因此在短时间内水样的^{17}O - NMR 半高幅宽出现了变化。

4 结论

烧开水和冷冻水在热处理的过程中会发生大量氢键的断裂和重组,当水在宏观上温度恢复到室温以后,微观上团簇结构可能需要一个长时间的热力学稳定过程。因此烧开和冷冻后水的团簇结构会发生一定变化。这可能是烧开水和冷冻水具有一定健康效应的原因。

参考文献

1 B M 穆哈切夫著."生命"之水. 罗宁译. 北京:科学出版社,1982

2 王广厚. 团簇物理学. 物理,1995,24(1):13～19

3 周公度. 结构和物性. 北京:高等教育出版社,1993

○作者通讯处:100084 清华大学环境科学与工程系

电话:13601067443

E-mail:lifuzhi97@mails.tsinghua.edu.cn

吕木坚 100871 北京大学化学学院分析中心

收稿日期:2002-9-27

简易自动喷水灭火系统规定在沪出台

上海市出台了《简易自动喷水灭火系统设计、施工、维护技术规定》。它有利于提高城市建筑抗御火灾的能力,有效地预防群死群伤事故的发生,保护人们生命财产的安全。

简易自动喷水灭火系统是指由 K 系数为 80,115 的快速响应或 K 系数为 80 的标准响应喷头、管道及供水设施组成的自动喷水灭火系统。该规定用于三层及三层以上的老式砖木结构住宅楼;建筑高度低于 24 m、面积不大于 500 m^2 的歌舞、娱乐、游艺、放映场所的改建工程;200 m^2 以下的易燃易爆化学物品、塑料、纸张、木材、布匹等可燃物集中的经销商店、仓库;国家法律法规和技术标准规定设置自动喷水灭火系统范围以外的地下空间等较重要的场所。

(杨 琦)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net