

玻璃态蔗糖-氯化钠-水溶液蒸汽压实验研究

张绍志 牛骁 陈光明

(浙江大学制冷与低温研究所,杭州市 310027)

摘要: 玻璃态蔗糖-氯化钠-水溶液在食品冷冻保存、生物材料的低温保存/冻干保存中经常出现。本文针对玻璃态蔗糖-氯化钠-水溶液中水分的活度开展实验研究,测量了蔗糖质量分数74~77%、氯化钠质量分数0~8%范围内玻璃态溶液上方的水蒸气压。在-55~-45℃的温度范围内,随着温度和水分质量分数的增加,水分活度提高;在水分质量分数保持不变时,蔗糖质量分数增加使得水分活度提高。

关键词: 玻璃态溶液;蔗糖;水分活度;蒸汽压

Experimental study on the vapor pressures above vitrified sucrose-NaCl aqueous solutions

Zhang Shaozhi, Niu Xiao, Chen Guangming

(Refrigeration and Cryogenic Engineering Institute, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Abstract Sucrose-NaCl aqueous solutions in glass state are often encountered in freezing storage of foods, cryopreservation and lyophilization of biomaterials. The water activities in vitrified sucrose-NaCl solutions were investigated experimentally in this paper. The water vapor pressures above vitrified solutions in which the mass fraction of sucrose varied from 74% to 77%, and the mass fraction of NaCl varied from 0% to 8% were measured. In the temperature range of -55~-45℃, the water activity increases with the mass fraction of water and the temperature; while the mass fraction of water keeps constant, the water activity will increase with the mass fraction of sucrose.

Keywords cryopreservation, lyophilization, water vapor pressure, sucrose-NaCl aqueous solution

1. 引言

在食品的冷冻保存、生物材料的低温保存和冻干保存中,玻璃化转变是非常重要的现象。细胞内溶液形成玻璃态能最大程度减少细胞内部结构的受损程度。玻璃体中水分的活度反映了水分子在玻璃体中的存在状态,直接影响食品和生物材料的保存期限,同时,水分活度分布也影响着玻璃体中的水分迁移[1, 2]。在冷冻干燥的二次干燥阶段,玻璃体中的水分亦需部分脱除,这样才能在常温下也保持玻璃态[3, 4]。水分活度有多种测量方法,测量溶液上方水蒸汽分压被认为是最准确的一种方法[5]。

基金项目:浙江省文物局文物保护科技项目(NO2017008)资助

蔗糖是一种常见的低温保护剂和冻干保护剂，也是食品的重要成分。关于蔗糖、蔗糖溶液以及含有蔗糖的混合物的研究文献很多，其中包括玻璃态和水分活度的研究。Frank 曾对蔗糖溶液的玻璃化转变温度研究进行了全面的回顾，发现不同研究者测量得到的蔗糖以及蔗糖溶液的玻璃化转变温度有较的区别[6]。Starzak 归纳了蔗糖溶液的活度数据，覆盖了-15~150℃的温度范围，其中 0℃ 以下的数据是通过凝固点下降法间接计算得到的[7]。Inoue 和 Suzuki 研究了玻璃态蔗糖溶液的焓松弛现象，发现焓松弛活化能明显低于纯蔗糖的焓松弛活化能，这显示了分子流动性的增加[8]。Zobrist 等使用光学方法测量了蔗糖溶液中的水分扩散系数，发现在低温（203K）玻璃态下水分扩散非常慢（~10-24m²/s）[9]。本文作者曾针对质量分数 75%~79%的蔗糖溶液开展实验研究，测量了-60~-40℃温度范围内的表面蒸气压，并应用相关理论对实验数据进行了分析[10]。鉴于氯化钠是细胞内电解质的主要成分，本文将在前述基础上开展关于玻璃态蔗糖-氯化钠-水溶液的研究。

2. 材料与方法

2.1 实验装置及其验证

本文采用静态法来测量玻璃态蔗糖-氯化钠-水溶液的表面蒸气压。实验装置图如图 1 所示[11]。蒸气压测量装置由样本容器、温度与压力传感器、恒温浴和真空系统组成。用于装蔗糖-氯化钠-水溶液的样本容器其底部材料为传热系数较大的紫铜，以减少温度测点与容器内溶液的温度差。恒温槽的冷却介质为酒精，容积为 10L，工作温度区间为-40℃~80℃，温度波动可以控制在±0.1℃。温度测量使用铂电阻(Lakeshore, PTT-102-14L)，在 14~325K 的温度区间内测量不确定度≤25mK。压强测量使用电容薄膜真空计(INFICON, CDG025D)，量程为 1Torr(133.3Pa)，测量精度为读数的 0.15%。传感器输出信号均通过 Agilent 34970A 数据采集器采集至 PC 端。真空系统用来保证实验过程中较高的真空度(<10⁻⁴Pa)。容积为 10L 的缓冲容器用于减小系统微泄漏引起的误差。为了减少外界温度变化对测量的影响，实验于 25℃ 的空调环境中进行。

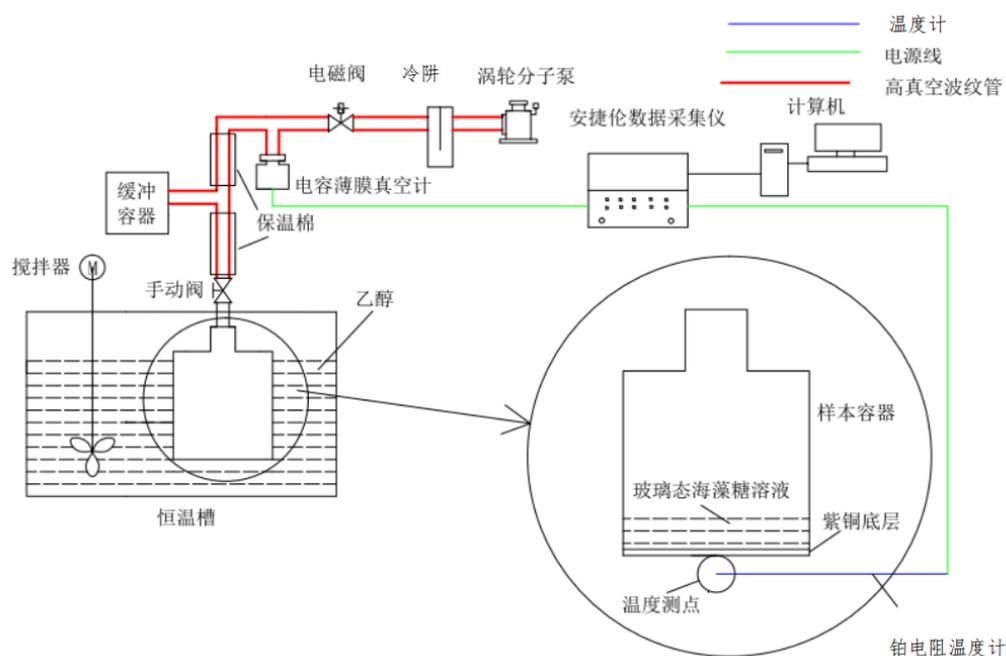


图 1 蒸气压测量装置原理图

为了验证实验装置的可靠性，测量了冰的蒸气压并与文献数据[12]进行了对比，结果如表 1 所示，与文献值的最大偏差为 0.88%，这说明本装置能够准确测量蒸气压。

2.2 材料准备

本文使用的蔗糖购自于阿拉丁试剂(S112226, 500g, 99%)，氯化钠购自于 NORMIC 试剂(分析纯 AR, 500g, 99.5%)。通过将无水蔗糖和氯化钠溶解于蒸馏水中制得蔗糖-氯化钠-水溶液，在磁力搅拌器中加热至 95℃直至完全溶解。加热过程中流失的水分采用二次补水的方式补偿，以保证浓度保持不变。本文配制的蔗糖-氯化钠-水溶液，其蔗糖质量分数设置为 74%~77%、氯化钠质量分数设置为 0%~8%。配置好的溶液采用液氮快速冷却，实现玻璃态。

表 1 所测冰的蒸气压与文献值的对照

t/℃	压力测量值/Pa	文献值/Pa	相对偏差
-51.17	3.38	3.41	-0.88%
-45.08	7.18	7.14	0.56%
-40.79	11.76	11.74	0.17%
-34.88	22.48	22.64	-0.71%
-30.12	37.50	37.54	-0.11%

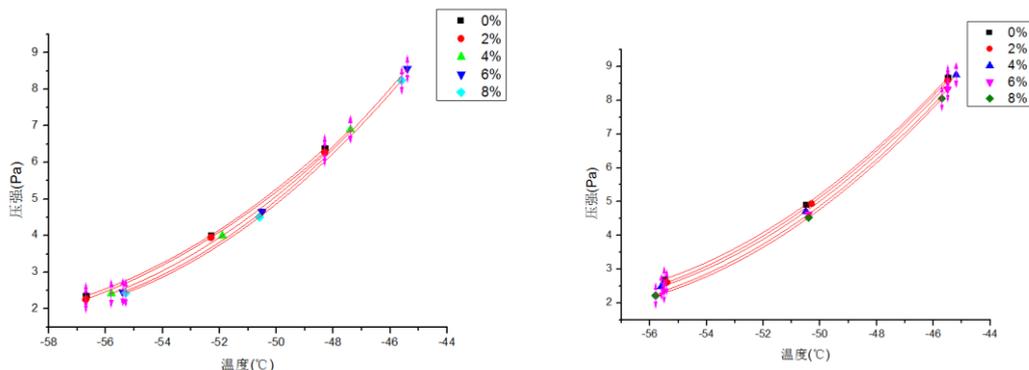
2.3 实验步骤

实验测量的温度范围设为-55℃~-45℃，以保证溶液温度始终低于其玻璃化转变温度。一般蒸气压测量前需对溶液进行多次冻融，以去除其中溶解的空气。本实验测量对象是处于亚稳态的玻璃态溶液，采用此方法会破坏玻璃态，因此将待测溶液加热至 95℃后迅速转移至预热处理过的样本容器，再迅速将样本容器浸入液氮。保持样品容器处在液氮温度下，打开手动阀和电磁阀，开启分子泵来除去容器内的杂质气体。随后将样本容器转移至恒温槽内。

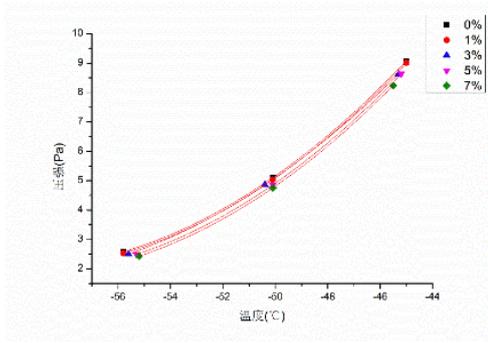
每次测量前，关闭样本容器与系统其余部分连接的手动阀，开启电磁阀将系统抽至极限真空，再关闭电磁阀，打开手动阀使样本容器与真空规相连。溶液上方的压力会逐渐升高，直至在 30 分钟内维持稳定不变，此时记录温度和压力数据代表一个数据点。对于每个测点至少重复测量三次，取平均值。

3. 结果与分析

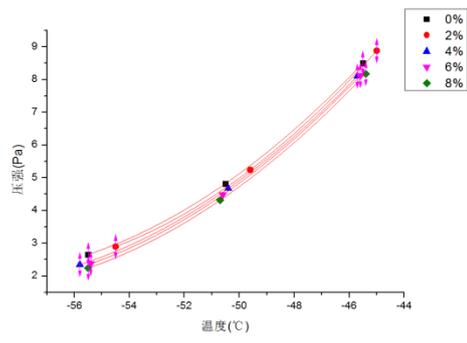
本文测量了蔗糖质量分数 74~77%、氯化钠质量分数 0~8%范围内玻璃态溶液上方的水蒸气压，结果如图 2 所示。可以看出，在蔗糖质量分数一定的条件下，随着氯化钠质量分数的升高，玻璃态蔗糖-氯化钠溶液的表面蒸气压逐渐降低。



(a) 蔗糖质量分数 74%



(b) 蔗糖质量分数 75%



(c) 蔗糖质量分数 76%

图 2 不同溶液配方下表面蒸气压随温度变化情况

(d) 蔗糖质量分数 77%

为了获得水分的活度，需要计算同一温度下过冷水的饱和蒸气压，本文采用了 Murphy 和 Koop 推荐的计算式：

$$\ln(p_0) = 54.842763 - 6763.22/T - 4.210\ln(T) + \tanh[0.0415(T - 218.8)] * (53.878 - 1331.22/T - 9.44523\ln(T) + 0.014025T) \quad (1)$$

该式适用温度范围 123~332K[13]。图 3 给出了温度为-51℃、水分质量分数为 19%时，含有不同质量分数蔗糖溶液对应的水分活度。随着蔗糖质量分数的增加，水分活度亦有所提高。图 4 给出了温度-51℃、氯化钠质量分数 4%时，含有不同质量分数蔗糖的溶液对应的水分活度。可以看出，水分活度随蔗糖质量分数增加或水分质量分数的减少而减少。在其它溶液组成和温度条件下也能观察到类似现象。温度的影响如图 5 所示，水分活度随温度升高而升高。

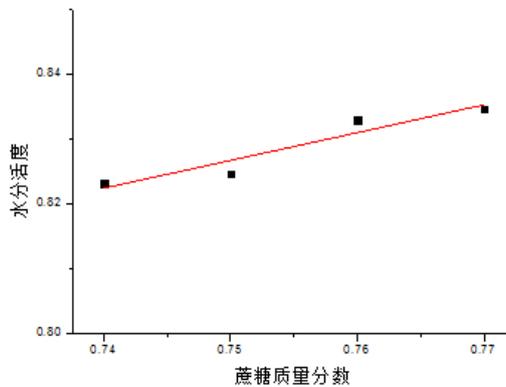


图 3 温度-51℃、水分质量分数 19%时不同蔗糖质量分数溶液的水分活度

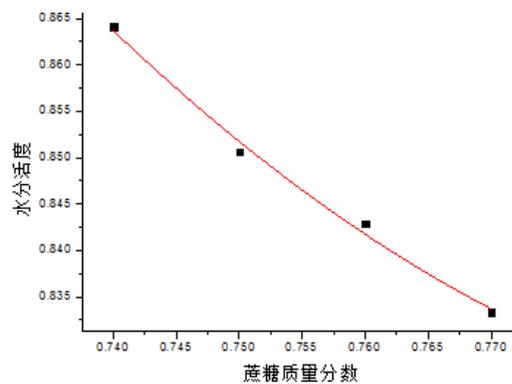


图 4 温度为-51℃，氯化钠质量分数为 4%时不同蔗糖质量分数溶液的水分活度

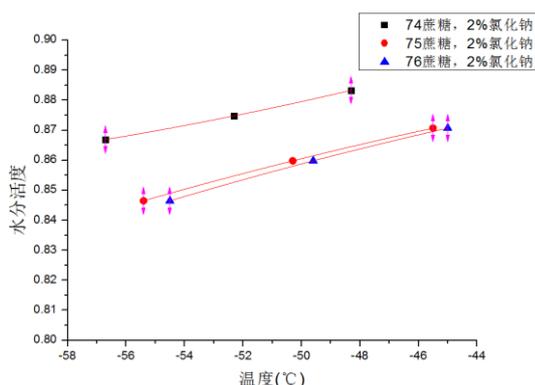


图 5 温度对水分活度的影响

4. 结论

关于玻璃态溶液热物理性质的研究对于食品和生物材料的保存具有基础性价值。本文应用静态法测量了玻璃态蔗糖-氯化钠-水溶液的表面蒸气压,并据此计算了玻璃态溶液中的水分活度,探讨了溶液组成和温度对水分活度的影响。蔗糖是天然/加工食品的重要成分之一,也是生物材料低温/冻干保存中常用的保护剂,本文实测的表面蒸气压数据能为玻璃态蔗糖-氯化钠-水溶液性质的物理建模提供基础资料。关于低温玻璃体中水分活度的理论工作仍有待进一步开展。

参考文献

- [1]. S.S. Sablani, S. Kasapis, M.S. Rahman, Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability, *Journal of Food Engineering*, 2007, 78(1): 266–271
- [2]. M. Anese, I. Shtylla, D. Torreggiani, E. Maltini, Water activity and viscosity--relations with glass transition temperatures in model food systems, *Thermochimica Acta*, 1996, 275(1): 131-137
- [3]. 华泽钊. 冷冻干燥新技术[M]. 科学出版社, 2006.
- [4]. T. Kodama, M. Takeuchi, N. Wakiyama, K. Terada, Optimization of secondary drying condition for desired residual water content in a lyophilized product using a novel simulation program for pharmaceutical lyophilization, *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, 469(1): 59–66
- [5]. T. P. Labaza, U. Acott, S. R. Tatini and R.Y. Lee, Water activity determination: a collaborative study of different methods, *Journal of Food Science*, 1976, 41(4): 910-917
- [6]. Frank, G., Measurement analysis of glass transition temperature for sucrose and trehalose aqueous solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2007. 36: p. 1279-1285
- [7]. Starzak, M. and M. Mathlouthi, Temperature dependence of water activity in aqueous solutions of sucrose. *Food Chemistry*, 2006. 96(3): p. 346-370.
- [8]. C. Inoue, T. Suzuki, Enthalpy relaxation of freeze concentrated sucrose–water glass, *Cryobiology*, 2006, 52(1): 83–89
- [9]. Zobrist, B., et al., Ultra-slow water diffusion in aqueous sucrose glasses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. 13(8): p. 3514-3526.
- [10]. Shaozhi Zhang, Yu Peng, Bo Wang and Guangming Chen, Vapor Pressures above the vitrified sucrose solution at low temperatures, *CryoLetters*, 2015, 36 (1): 60-67

- [11]. 彭彧. 玻璃态蔗糖溶液的蒸汽压研究[D]. 浙江大学, 2015
- [12]. Hyland. R. W, Wexler. A. Formulations for the thermodynamic properties of the saturated phases of H₂O from 173.15 K To 473.15 K. ASHRAE Transactions, 1983, 89(5):500-519.
- [13]. Murphy, D.M. and T. Koop, Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 2005. 131(608): p. 1539-1565.